



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement



Unité de Recherche Ingénierie et Environnement

## Projet de Fin d'Etudes

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

Thème

# VALORISATION D'UN REJET DE PRODUCTION DE SERUM ANTISCORPIONIQUE PAR ELECTRODIALYSE

Présenté par : *LABOUIZ SALAH EDDINE*

*Soutenu le 22/06/2015 devant le jury composé de :*

Président :	Pr. N. MAMERI	ENP.
Examinatrice :	Pr. N. ABDI	ENP
Promoteur :	Pr. H. GRIB	ENP.
Co-promotrice :	M <sup>lle</sup> . L. BENSADALLAH	UMBB.

Promotion juin 2015

# *Dédicaces*

*A mes Parents et grands-parents*

*A mon frère*

*A mes sœurs Souad et Sana*

*A mes tentes, oncles et cousins*

*A toutes les personnes chères à mon cœur*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche Ingénierie et Environnement (URIE) de l'Ecole Nationale Polytechnique et a été effectué sous la direction de Monsieur H. GRIB, professeur à L'ENP.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur H.GRIB ., directeur de mémoire thèse qui m'a encadré et a suivi de près le travail, sans oublier tous ses précieux encouragement.*

*Je remercie Mlle BENSADALLAH. Maitre Assistante à l'Université de Boumerdes, et Co-promotrice de thèse avec laquelle le travail et l'acharnement avaient un autre gout sa disponibilité et sa gentillesse m'ont été d'une aide précieuse.*

*Je remercie Madame Hamida et Madame chemlal.*

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

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

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

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

## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
<u>I.1 CARACTERISTIQUES DU SCORPION :</u> .....	4
<u>I.2 CLASSIFICATION :</u> .....	4
<u>I.3 LE VENIN :</u> .....	5
<u>I.4 LE SCORPIONISME :</u> .....	5
<u>I.5 ASPECTS CLINIQUES:</u> .....	5
<u>I.6 LE TRAITEMENT:</u> .....	7
<u>VIII UNITES DU SERVICE DE L'INSTITUT PASTEUR D'ALGERIE:</u> .....	7
<u>VIII .2 La ponction :</u> .....	9
<u>VIII .6 Quantité annuelle d'un rejet issu de la production de SAS :</u> .....	9
<u>VIII .7 Pollution par l'ammonium :</u> .....	9
<u>VIII .8 Pollution par les sulfates :</u> .....	10
<u>PRINCIPAUX DOMAINES D'UTILISATION DES SULFATES D'AMMONIUM :</u> .....	11
<b><u>II.1 PRESENTATION GENERALE DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE :</u></b> .....	<b>13</b>
<b><u>II.2 MODES DE FONCTIONNEMENTS :</u></b> .....	<b>13</b>
<u>II.2.1 LA FILTRATION TANGENTIELLE :</u> .....	13
<u>II.2.2 FILTRATION FRONTALE :</u> .....	14
<b><u>II.3 PROCEDES MEMBRANAIRES :</u></b> .....	<b>15</b>
<u>II.3.1 PROCEDES MEMBRANAIRES A GRADIENT DE PRESSION :</u> .....	15
<b><u>II.3.2 ULTRAFILTRATION</u></b> .....	<b>16</b>
<b><u>II.3 PROCEDE MEMBRANAIRE AVEC UN CHAMP ELECTRIQUE :</u></b> .....	<b>17</b>

<b>II.3.1 ÉLECTRODIALYSE:</b> .....	<b>17</b>
<u>II.3.2.1 CO-ION ET CONTRE-ION :</u> .....	19
<u>II.3.2.2 MEMBRANE DE L'ÉLECTRODIALYSE :</u> .....	19
<i>a) Membrane neutre :</i> .....	19
<i>b) membranes perméselective :</i> .....	19
<i>c) Membranes homopolaires :</i> .....	21
<i>d) Les membranes bipolaires :</i> .....	21
<u>II.3.2.3 PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT :</u> .....	21
<i>a) Courant limite :</i> .....	21
<u>B) POLARISATION DE CONCENTRATION:</u> .....	23
<i>c) Exclusion de Donnan:</i> .....	23
<i>d) Le rendement faradique :</i> .....	23
<b>II.3.2.4 LES PRINCIPALES APPLICATIONS:</b> .....	<b>24</b>
<b>II.3.3 CRITÈRES TECHNIQUE-ÉCONOMIQUES:</b> .....	<b>25</b>
<b>III-1 MATÉRIELS ET MÉTHODES :</b> .....	<b>27</b>
<u>III-1-1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL:</u> .....	27
<u>ÉLECTRODIALYSE:</u> .....	27
<u>III-1-3 MÉTHODES D'ANALYSE :</u> .....	29
<u>III-1-4 CARACTÉRISTIQUE DU REJET :</u> .....	31
<b>III-2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :</b> .....	<b>31</b>
<u>III-2-1 ESSAIS SUR L'ÉLECTRODIALYSE :</u> .....	31
<u>III-2-1.1 Effet du pH sur le procédé ED:</u> .....	31

<i>III-2-1 .2Influence de pH sur la différence de potentiel :</i> .....	33
<i>III-2-1 .3 Effet de pH sur la conductivité :</i> .....	35
<i>III-2-1.4 Etude de la migration de Na<sup>+</sup> , K<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> :</i> .....	37
<i>a) L'évolution du calcium :</i> .....	38
<i>b) Evolution de l'ion potassium :</i> .....	39
<i>c) Evolution de la concentration en Na<sup>+</sup> :</i> .....	41
<b>III-2-1.4 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES IONS AMMONIUM :</b> .....	42
<b>III-2-1 .5 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES SULFATES :</b> .....	44
<b>III-1-2 APPLICATIONS SUR UN REJET REEL :</b> .....	45
<b>Références bibliographique .....</b>	<b>52</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>58</b>

Liste des figures

- FIGURE 1: SCHEMA REPRESENTATIF D'UNE FILTRATION TANGENTIELLE. 14**
- FIGURE 2: SCHEMA REPRESENTATIF D'UNE FILTRATION FRONTALE. 14**
- FIGURE 3: SITUATION DES TECHNIQUES DE SEPARATION PAR MEMBRANE EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES RETENUES. 16**
- FIGURE 5: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN ELECTRODIALYSEUR 18**
- FIGURE 6: GRADIENT DE CONCENTRATION DANS LES COUCHES LIMITEES AUX INTERFACES MEMBRANE/SOLUTION EN PRESENCE D'UN COURANT ELECTRIQUE 22**
- TABLEAU 1: MATERIELS UTILISES POUR ED 27**
- FIGURE 7 : VUE ECLATEE DU PILOTE DE LABORATOIRE P 28**
- TABLEAU 2: CARACTERISTIQUES D'UN REJET ISSU DE LA PRODUCTION DE SERUM ANTISCORPIONIQUE 31**
- FIGURE 8: EVOLUTION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR UN PHI=9. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110GL<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18GL<sup>-1</sup> 32**
- FIGURE 9: EVOLUTION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR UN PHI=6,85. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110GL<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18GL<sup>-1</sup> 32**
- POUR PH<sub>i</sub>=3 : 33**
- FIGURE 10: EVOLUTION DU PH EN FONCTION DU TEMPS POUR UN PHI=9. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110G.L<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18G.L<sup>-1</sup> 33**
- FIGURE 11: EVOLUTION DU POTENTIEL EN FONCTION DU TEMPS. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D= 110G.L<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18GL<sup>-1</sup> 34**
- FIGURE 12: EVOLUTION DE POTENTIEL EN FONCTION DU PH 35**
- FIGURE 13: EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DU TEMPS DANS LE DILUAT. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110G.L<sup>-1</sup>,  $[(NH_4)_2SO_4]$ , E=18G.L<sup>-1</sup> 36**
- FIGURE 14: EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DU TEMPS DANS LE CONCENTRAT. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110G.L<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18G.L<sup>-1</sup> 36**
- FIGURE 15: EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE DANS LE DILUAT EN FONCTION DE PH INITIALE. 37**
- FIGURE 16: VARIATION DE LA CONCENTRATION DE CA<sup>2+</sup> DANS LE CONCENTRAT EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES VALEURS DE PH INITIAL. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110G.L<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18G.L<sup>-1</sup> 38**
- FIGURE 17: VARIATION DE LA CONCENTRATION DE CALCIUM DANS LE DILUAT EN FONCTION DE TEMPS A DIFFERENTES VALEURS DE PH INITIAL. I=0,8A  $[(NH_4)_2SO_4]$ , D=110G.L<sup>-1</sup>,  $[(NA)_2SO_4]$ , E=18G.L<sup>-1</sup> 39**

- FIGURE 18: VARIATION DE LA CONCENTRATION DE POTASSIUM DANS LE CONCENTRAT EN FONCTION DE TEMPS A DIFFERENTES VALEURS DE PH INITIAL.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110GL^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18GL^{-1}$  40
- FIGURE 19: VARIATION DE LA CONCENTRATION DE CALCIUM DANS LE CONCENTRAT EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES VALEURS DE PH INITIAL.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110GL^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18GL^{-1}$  40
- FIGURE 20: VARIATION DE LA CONCENTRATION DE SODIUM DANS LE CONCENTRAT EN FONCTION DE TEMPS A DIFFERENTES VALEURS DE PH INITIAL.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110G.L^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18GL^{-1}$  41
- FIGURE 21: VARIATION DE LA CONCENTRATION DE SODIUM DANS LE DILUAT EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES VALEURS DE PH INITIAL.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110GL^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18GL^{-1}$  42
- FIGURE 22: VARIATION DE LA CONCENTRATION D'AMMONIUM EN FONCTION DE TEMPS EN PRESENCE DES CATIONS ( $NA^+$ ,  $K^+$  ET  $CA^{2+}$ ) A DIFFERENTE VALEURS DE PH.  $I=0,8$ ,  $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110G.L^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18G.L^{-1}$  43
- FIGURE 23: VARIATION DE LA CONCENTRATION D'AMMONIUM EN FONCTION DE PH EN PRESENCE DES CATIONS ( $NA^+$ ,  $K^+$  ET  $CA^{2+}$ ).  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110GL^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18GL^{-1}$  43
- FIGURE 24: VARIATION DE LA CONCENTRATION DES SULFATES EN FONCTION DE PH EN PRESENCE DES CATIONS ( $NA^+$ ,  $K^+$  ET  $CA^{2+}$ ).  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110G.L^{-1}$ ,  $[(NA)_2SO_4]$ ,  $E=18G.L^{-1}$  44
- FIGURE 26:EVOLUTION DE PH EN FONCTION DU TEMPS 46
- FIGURE 29: EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DU TEMPS, DANS LE COMPARTIMENT CONCENTRAT.  $I=0,8A$   $[(NA_2)2SO4]E=15GL-1$ ,  $[(NH4)2SO4]C=18GL-1$  48
- FIGURE 30: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS D'AMMONIUM AU COURS DE LA DEMINERALISATION DU REJET.  $I=0,8A$   $[(NA_2)2SO4]E=15GL-1$ ,  $[(NH4)2SO4]C=18GL-1$  48
- FIGURE 31: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS D'AMMONIUM AU COURS DE LA DEMINERALISATION DU REJET.  $I=0,8A$   $[(NA_2)2SO4]E=15GL-1$ ,  $[(NH4)2SO4]C=18GL-1$  49

# INTRODUCTION

La protection de l'environnement consiste à prendre des mesures pour limiter ou supprimer l'impact négatif des activités de l'Homme sur son environnement. La connaissance scientifique du fonctionnement global de la planète est très récente. Ce n'est que vers la fin du XIXe siècle que les théories nécessaires ont pu se constituer. Il a fallu presque un siècle de plus pour découvrir que les activités humaines avaient un impact non seulement significatif sur cet environnement, mais qu'il risquait d'être définitif. [1,2]

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 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 [3].

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

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

Ce modeste travail contient deux chapitres :

❖ Dans le premier chapitre, on parlera des scorpions leur mode de vie, leur venin et de la production de sérum antiscorpionique, et enfin on caractérisera le rejet sur lequel on va travailler,

❖ Le second chapitre va porter sur la présentation des différentes techniques membranaires,

❖ le troisième et dernier chapitre sera consacré à la partie expérimentale.

# CHAPITRE I: LE SCORPIONISME

## I.1 Caractéristiques du scorpion :

On distingue plusieurs espèces de scorpions. Ils diffèrent par leur grandeur, leur couleur, et les lieux qu'ils habitent. On les trouve fréquemment dans les pays chauds, tels que l'Espagne, l'Italie, l'Algérie. Les scorpions sont armés à leur partie postérieure, d'un poignard qui distille le poison dans les plaies qu'ils font. C'est une arme défensive des plus terribles. Ils se nourrissent de vers, de mouches, d'herbes [1].

Leur activité est essentiellement nocturne et crépusculaire. Les scorpions sont des prédateurs essentiellement insectivores. Ils se nourrissent uniquement de proies vivantes qu'ils paralysent à l'aide de leur venin ou maintiennent solidement entre leurs pinces (appelées pédipalpes). Ils utilisent toutefois leur venin avec parcimonie, le stock mettant deux semaines à se reconstituer. La piqûre de l'aiguillon caudal, très douloureuse, produit des accidents qui peuvent devenir mortels pour l'homme, surtout quand il s'agit des grands *Androctonus* d'Afrique et *Centruroides* d'Amérique du Sud.

## I.2 Classification :

Les scorpions font partie du vaste embranchement des arthropodes caractérisé par l'existence d'un exosquelette chitineux articulé. Ils appartiennent, comme les araignées et les acariens, au sous-embranchement des Chélicérates et comptent, avec les espèces africaines du genre *Pandinus*, les représentants les plus grands des arthropodes terrestres. L'ordre des scorpions est numériquement peu important, environ 1500 espèces, toutes venimeuses. Un petit nombre d'entre elles est dangereux pour l'homme



et sur le continent africain, elles appartiennent toutes à la famille des buthidés .Sans doute à cause de leur importance médicale, ces espèces sont aussi les mieux connues, qu'il s'agisse de leur comportement, de leur biologie ou de la composition de leurs venins [3].

### **I.3 Le venin :**

Plus d'un million de personnes sont piquées chaque année par un scorpion, le nombre de décès s'élevant à un peu plus de 3000, mais les données sont très vraisemblablement sous-estimées car les piqûres sont loin d'être toutes inventoriées et les décès surviennent souvent en dehors de toute prise en charge médicale [3].

### **I.4 Le scorpionisme : [6,7]**

Dans un petit nombre de cas, le pronostic vital peut être engagé chez les enfants ou les jeunes adolescents. La douleur faisant suite à la piqûre, intense et persistante, restera souvent le seul symptôme. L'apparition de signes digestifs au bout de quelques heures (dans 5% des cas) marque l'entrée du patient dans une forme grave de l'envenimation, qui peut dès lors se compliquer de signes pulmonaires et cardiovasculaires (troubles du rythme, hypotension). Le décès peut survenir à bref délai dans un tableau de collapsus cardiocirculatoire (dans 1 à 2%des cas, en l'absence de traitement). L'évolution est rapide, et passé vingt-quatre heures, le malade récupèrera rapidement et sans séquelles.

### **I.5 Aspects cliniques: [8-10]**

L'évolution de l'envenimation est rapide, après une phase de latence d'une à deux heures pendant lesquelles le seul signe clinique est la vive douleur manifestée par le patient. On peut distinguer trois stades de gravité croissante.

**❖ Grade I ou piqûre simple sans envenimation (85% des cas):**

Caractérisée par la présence **d'un ou de plusieurs signes locaux** (douleur, rougeur, oedème, engourdissement..) sans aucun signe général. La douleur est localisée, très violente et peut durer 24 h.

**❖ Grade II : envenimation**

La présence du venin dans la circulation générale se manifeste par des **signes généraux** (hyperthermie ou hypothermie, frissons, nausées, douleurs abdominales, ballonnement abdominal, diarrhée, rétention d'urines, ...). **Les signes prédictifs de gravité** (priapisme, vomissements, hypersudation, fièvre > 39°C) annoncent l'évolution imminente vers le stade III. Une élévation de la pression artérielle systémique est fréquente, **il est prudent de ne pas la traiter** car elle est transitoire et cède rapidement la place à l'hypotension et l'état de choc.

**❖ Grade III : caractérisée par les signes de détresse vitale (3% environ):**

- **La défaillance cardio-circulatoire** est fréquemment la cause du décès. Elle se manifeste par un collapsus cardiovasculaire ou un état de choc. On peut observer à ce stade une tachycardie, des troubles du rythme ou de conduction et même une élévation de troponine (par myocardite). Ces perturbations hémodynamiques profondes, sont liées à une décharge très intense de catécholamines rendant compte de la vasoconstriction intense, l'élévation de la pression artérielle et de la dysfonction ventriculaire gauche initiale.
- **Insuffisance respiratoire aiguë** : polypnée, cyanose, encombrement bronchique, et à l'extrême un œdème aigu du poumon cardiogénique (OAP).

- **Signes neurologiques** : c'est une souffrance cérébrale secondaire à l'hypoxie et pouvant se manifester par l'agitation, l'irritabilité, les fasciculations, l'obnubilation, les convulsions, modifications pupillaires puis s'installe un coma de profondeur variable.

### **I.6 Le traitement:** [11]

En raison du caractère imprévisible et brutal des défaillances cardio-pulmonaires et neurologiques, tout patient susceptible de développer une envenimation grave, et tout spécialement l'enfant ou le jeune adolescent, doit être pris en charge dès que possible dans une unité de soins intensifs.

La sérothérapie, traitement spécifique, est à mettre en oeuvre impérativement devant toute piqûre potentiellement grave, chez tout sujet jeune de moins de seize ans, lorsque le scorpion responsable est identifié comme dangereux ou dans l'ignorance de l'espèce à laquelle appartient le scorpion responsable de la piqûre, en particulier dans une région connue pour héberger une ou des espèces dangereuses.

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.

### **VIII 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.

Le service des sérums thérapeutiques est constitué de trois unités:

#### **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.

**VIII .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. 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.

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*

### **VIII .2 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).

### **VIII .6 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 riche en protéine et sulfates d'ammonium.

### **VIII .7 Pollution par l'ammonium : [14]**

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.

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.

L'eutrophisation entraîne également les nuisances suivantes :

- 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.

### **VIII .8 Pollution par les sulfates : [13,12]**

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. La présence de fortes concentrations en sulfates dans l'eau provoque la formation de gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) : sulfate de calcium hydraté, qui est faiblement soluble (7 g/l dans les conditions normales) et qui diminue la possibilité d'utilisation de cette

eau dans les processus industrielles. De plus, ces ions peuvent migrer à travers le sol et contaminent les nappes phréatiques.

**Principaux domaines d'utilisation des sulfates d'ammonium :****a- Précipitation des protéines par le sulfate d'ammonium :**

Beaucoup de protéines, peuvent être purifiées par précipitation au sulfate d'ammonium concentré, il s'agit d'une solution saturée à 100% obtenue en dissolvant environ 800g de sulfate d'ammonium dans un litre d'eau distillée à 20°C, et en ajustant le pH de cette solution à 7,5 [15].

**b- Agriculture : [17]**

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

Le sulfate d'ammonium est l'engrais solide le plus important utilisé dans le monde. Sa production annuelle dépasse, aux Etats-Unis, par exemple, les 2 millions de tonnes [17].

L'institut pasteur d'Alger rejette des quantités importantes de rejet riche en protéines et en sulfate d'ammonium d'où la nécessité d'un traitement l'utilisation des techniques membranaires telle que l'ED pour la récupération des sels et l'UF pour les protéines s'avèrent intéressantes.

# **CHAPITRE II: PROCÉDÉS MEMBRANAIRES**

## II.1 Présentation générale de la filtration membranaire : [12]

Une **filtration sur membrane** est un procédé de séparation physique se déroulant en phase liquide. Le but est de purifier, fractionner ou concentrer des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant au travers d'une membrane.

Afin de permettre à la suspension de traverser le filtre, il est nécessaire de fournir une certaine énergie. Le gradient de pression impose de part et d'autre des faces d'une membrane joue ce rôle d'énergie car au final une pression n'est autre que l'énergie transférée au fluide par unité de volume.

## II.2 Modes de fonctionnements : [13]

La filtration membranaire peut être réalisée selon deux modes de fonctionnement principaux. Le mode frontal (dead-end) ou la filtration tangentielle (cross-flow). Ces deux modes opératoires correspondent à des approches et des applications différentes.

### II.2.1 La filtration tangentielle : [14]

Le principe consiste à faire circuler le liquide à filtrer parallèlement à une membrane poreuse. Sous l'action de la pression, le liquide passe au travers de la membrane et se clarifie. Le flux tangentiel crée des turbulences qui limitent l'accumulation de particules à la surface de la membrane et retardent ainsi son colmatage.

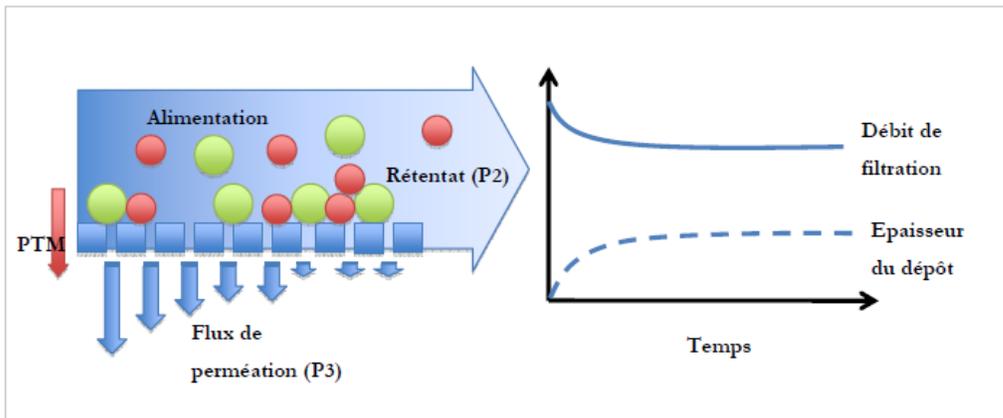


Figure 1: Schéma représentatif d'une filtration tangentielle.

## II.2.2 Filtration frontale : [15]

La plus simple à mettre en œuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane. Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire.

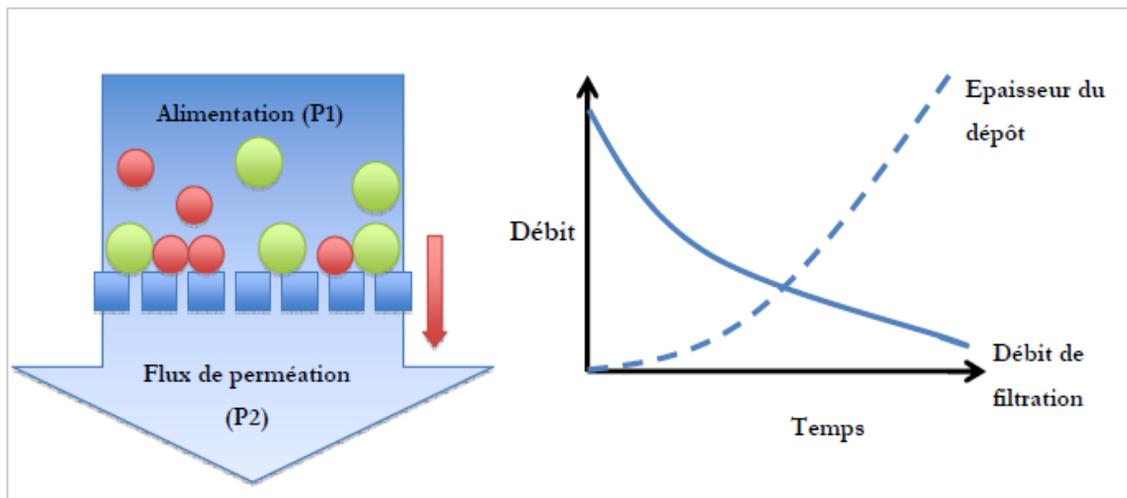


Figure 2: Schéma représentatif d'une filtration frontale.

La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle.

### II.3 Procédés membranaires : [16]

Les procédés à membrane sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide.

Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre de membrane permselectives. Une membrane permselective est une barrière mince qui sous l'effet d'une force agissante arrête ou laisse passer des substances entre les deux milieux qu'elle sépare.

La force agissante peut être :

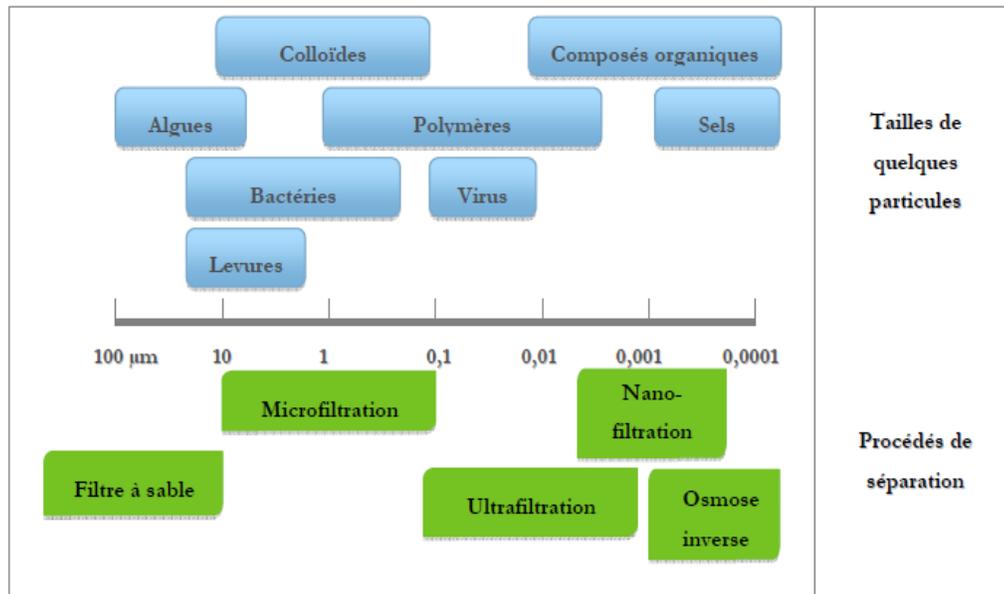
- a) Un gradient de pression : osmose inverse (OI), nano filtration (NF), Ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF),
- b) Un gradient de potentiel électrique : électrodialyse (ED),
- c) Un gradient de concentration (dialyse).

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristique des substances à séparer, de celle de la membrane (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique ...) et des conditions hydrodynamique.

#### II.3.1 Procédés membranaires à gradient de pression : [17,20]

Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle peuvent être définies comme des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes **permselectives** sous l'action d'un gradient de pression.

On peut, dans une première approche, considérer ces procédés comme des procédés de **filtration en milieu liquide** qui utilisent des membranes dont les diamètres de pores diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration puis à la nanofiltration et enfin à l'osmose inverse.



**Figure 3:** Situation des techniques de séparation par membrane en fonction de la taille des particules retenues.

Les procédés membranaires, utilisés depuis quelques années dans l'industrie (agroalimentaire, peinture, dessalement...), tendent à se développer actuellement dans le traitement des eaux [18].

### II.3.2 Ultrafiltration

Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. La séparation dépend principalement de la taille mais aussi de la forme des solutés. Les molécules de taille supérieure à la taille des pores de la membrane vont être retenues par cette dernière, alors que les petites molécules (et le solvant) vont pouvoir librement traverser la membrane. Le flux de solvant à travers la membrane est directement proportionnel à la pression appliquée, qui est généralement comprise entre 1 et 10 bars. [28]

#### II.3.2.1 Membrane de l'ultrafiltration:

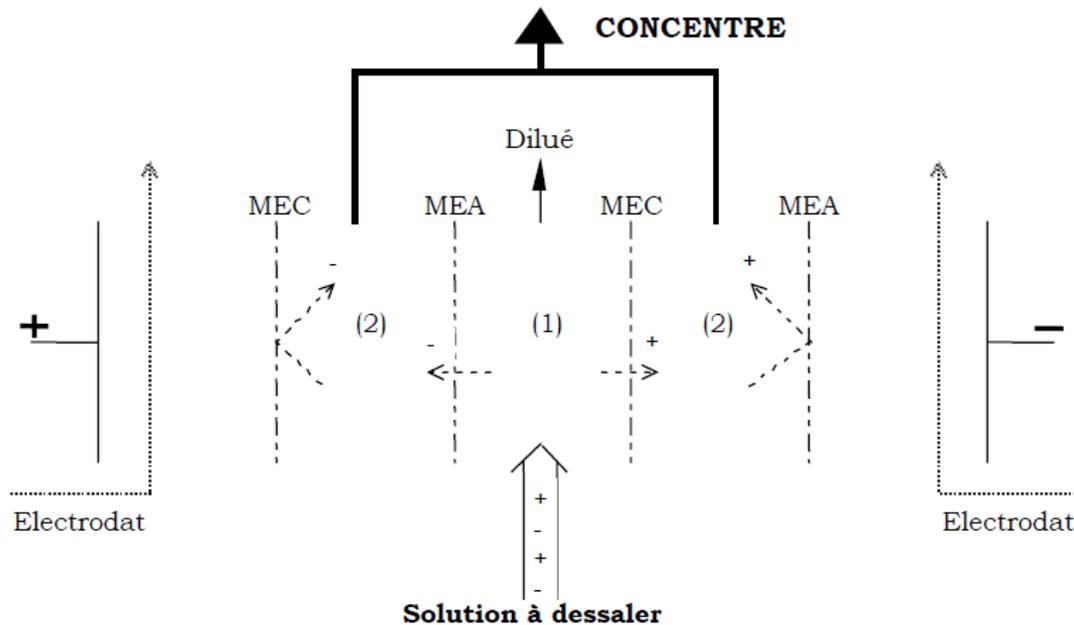
En ultrafiltration, les membranes les plus utilisées sont obtenues par inversion de phase. Les polycondensats aromatiques ainsi que les membranes minérales en zircone sont très utilisées [31]. Les membranes de MF peuvent être réalisées avec des matériaux organiques ou minéraux. Les premières membranes d'UF et de MF commercialisées étaient en nitrate ou en acétate de cellulose [33]. Les caractéristiques des membranes, qui dépendent de leur utilisation, doivent répondre aux exigences suivantes : [29]

- ❖ Efficacité de séparation: seuil de coupure et diamètre des pores
- ❖ Débit de perméation élevé: ce qui induit une diminution des pertes de charge par augmentation de la porosité et diminution de l'épaisseur de la membrane.
- ❖ Résistances mécaniques, chimiques et thermiques élevées: entraîne la possibilité de nettoyages efficaces, économiques et simples.

### **II.3 Procédé membranaire avec un champ électrique :**

#### **II.3.1 Électrodialyse:**

L'ÉD est un procédé membranaire de séparation électrochimique par lequel des espèces ioniques (chargées électriquement) sont transportées d'une solution à une autre en traversant une ou plusieurs membranes de permselectivité différente. La force de passage est une différence de potentiel électrique. L'ÉD est étroitement liée aux propriétés de l'électrolyse, c'est-à-dire aux réactions de dissociation, au déplacement des ions par l'attraction de leurs charges et aux réactions redox aux électrodes lorsqu'un courant direct est appliqué. Le principe général de l'ÉD est donc fondé sur les possibilités qu'offrent les membranes de transférer sélectivement, sous champ électrique, certains ions [45].



**Figure 4:** Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique  $i$ , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée «diluât») tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (concentré). Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le dilué. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules. [46]

### II.3.2.1 Co-ion et contre-ion : [47]

Les ions avec une charge égale aux groupes fixés (co-ions) seront repoussés de la membrane par répulsion électrostatique, tandis que les ions de charge opposée (contre-ions) seront attirés par les groupes ioniques fixes et traverseront la membrane sous l'influence du potentiel électrique appliqué lors du procédé d'Électrodialyse.

### II.3.2.2 Membrane de l'électrodialyse :

#### a) Membrane neutre : [48]

Les membranes neutres sont retenues uniquement à cause de leurs propriétés filtrantes puisque théoriquement leur charge électrique est nulle. La dimension des pores est comprise entre 1nm-50mm.

#### b) membranes permselective : [49]

- ❖ **La sélectivité** d'une membrane échangeuse d'ion dépend de nombre de transport de l'ion dans cette membrane par rapport de son nombre de transport dans la solution. On dit une membrane est cationique (-) lorsque le nombre de transport des cations est très grand par rapport à leur nombre de transport dans la solution, dans le cas des anions il s'agit d'une membrane anionique (+).

Les membranes perméables aux cations possèdent des groupements chargés négativement forts [sulfonique :  $\text{SO}_3^-$ ] ou bien, faibles [carboxylique :  $-\text{COO}^-$ ], tandis que les membranes perméables aux anions possèdent des groupements chargés positivement forts [ammonium quaternaire :  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ] ou faibles. Les contre-ions (ions dont la charge électrique a un signe opposé à celui des sites fixés) de ces groupements peuvent se déplacer quasi librement dans la solution et dans la membrane, tandis que les Co-ions (ions dont la

charge électrique est de même signe que celle des sites fixés) sont repoussés électrostatiquement et, par conséquent, exclus de la membrane.

- ❖ **La perméabilité** d'une membrane chargée est la fraction des charges électriques transportée par un ion et qui est exprimé par le **nombre de transport**  $t_{iM}$  d'un ion dans la membrane. Il dépend à la fois de la charge électrique de l'ion et de celle des sites fixés dans la membrane qui modifient sa mobilité au sein de la membrane [50].

$$t_{iM} = \frac{u_{iM} z_{iM} C_{iM}}{\sum u_{iM} z_{iM} C_{iM}}$$

avec  $C_{iM}$  concentration de l'ion dans la membrane,  
 $z_{iM}$  charge de l'ion,  
 $u_{iM}$  mobilité ionique dans la membrane,  
 $\sum u_{iM} z_{iM} C_{iM}$  somme des termes  $u_{iM} z_{iM} C_{iM}$  pour tous les ions mobiles présents dans la membrane

- ❖ **La capacité d'échange d'une membrane** est le nombre de groupements chargés par unité de masse de membrane sèche : elle varie de 1 à 5 mEq.g<sup>-1</sup> [51].
- ❖ **L'épaisseur**  $e$  des membranes actuelles est comprise entre 50 et 500 nm.
- ❖ **Le diamètre des pores** d'une membrane échangeuse d'ions dépend de son mode de confection. En principe, elle ne doit comporter que des micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm. [52]
- ❖ **La résistance surfacique**  $R_{SM}$  des membranes permet de tenir compte de la conductivité  $\sigma_M$  et de l'épaisseur  $e$  de la membrane.
- ❖ Le **taux de gonflement** exprime l'accroissement de volume de la membrane humide par rapport à la membrane sèche. Les MEI contiennent des espèces hydrophiles (sites fonctionnels, contre-ions et co-ions). Au contact d'une solution aqueuse, une certaine quantité d'eau va pénétrer dans la membrane à cause de son affinité avec les groupes hydrophiles et provoquer son gonflement. Ce **gonflement** est d'autant plus important que la membrane est chargée et qu'elle est moins réticulée. Lorsque le taux de

gonflement est grand peut provoquer la destruction de la membrane (diminution de la résistance mécanique).

- ❖ **La résistance à l'éclatement** précise la pression limite à laquelle peut résister la membrane.

### c) Membranes homopolaires : [53]

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions. Les membranes échangeuses de cations ou cationiques (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_2^-$  et  $\text{AsSO}_3^{2-}$ , tandis que les membranes échangeuses d'anions ou anioniques, (MEA) ne portent que des sites chargés positivement tels que  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{RNH}_2^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}^+$ ,  $\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $\text{R}_3\text{P}^+$ ,  $\text{R}_2\text{S}^+$ .

### d) Les membranes bipolaires : [54]

Les membranes bipolaires sont des membranes à 2 couches accolées, l'une anionique et l'autre cationique. Dans un champ électrique, à cause des migrations des ions, la région étroite entre les deux couches reste appauvrie en ions de sel et l'eau se dissocie (production de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ ) pour transporter de l'électricité. Ex d'application: production de la soude et de l'acide sulfurique à partir du sulfate de soude.

## II.3.2.3 Phénomènes de transport :

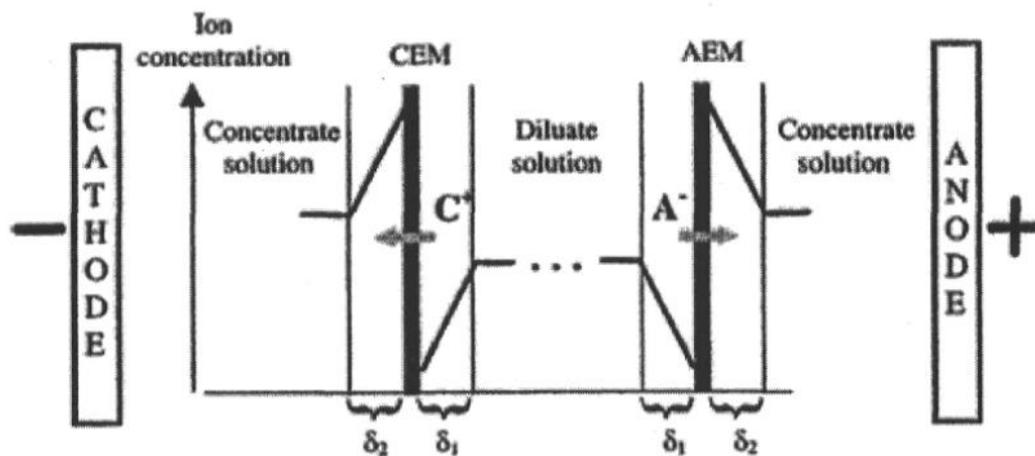
### a) Courant limite : [49,48]

La sélectivité des membranes d'ED et la migration des espèces ioniques en fonction de leur charge induisent un phénomène de concentration de polarisation. C'est-à-dire que suite à l'application d'une différence de potentiel, un gradient de concentration se crée entre le centre des compartiments et l'interface avec les membranes, comme présenté à la Figure 10.

La concentration ionique diminue aux interfaces diluât-MEC et diluât-MEA puisque les ions quittent la solution alors qu'elle augmente aux interfaces concentrât-MEC et concentrât-MEA puisque les ions entrent dans ces solutions. L'augmentation de la valeur de voltage augmente la vitesse de migration des ions et amplifie ce gradient, mais lorsque la concentration à l'interface membrane-diluât atteint une valeur presque nulle, la densité de courant limite est atteinte. Au-delà de cette valeur, la quantité de contre-ions pouvant transporter les électrons n'est pas suffisante ce qui donne lieu à la dissociation des molécules d'eau pour.

La production de protons et d'hydroxyles aux interfaces membranaires implique alors des changements de pH dans les solutions circulant dans la cellule. Pour minimiser ou éviter ce phénomène, il est habituel de travailler à une valeur de voltage de 80% celle du courant limite.

Ce phénomène a un impact majeur sur l'efficacité du procédé, la consommation énergétique de même que la migration des espèces chargées.



**Figure 5:** Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique

**b) Polarisation de concentration: [53,55]**

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

En absence de courant, la concentration dans la solution est uniforme par contre si on applique un courant électrique le nombre de transport du cation ( $t_+$ ) dans la MEC est supérieur au nombre de transport des anions en solution.

Il se produit alors, au voisinage des interfaces, un abaissement de concentration en électrolyte du côté du diluât et une augmentation de la concentration du côté du concentrât c'est la polarisation primaire.

**c) Exclusion de Donnan: [40,51]**

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électro-neutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui le premier a analysé ce comportement spécifique des MEI.

**d) Le rendement faradique : [51]**

Le rendement faradique est défini comme la fraction du courant effectivement transportée par les ions migrant du diluât vers le concentrât. Il est égal au rapport du nombre d'équivalent réellement transférés sur le nombre d'équivalent théorique :

$$\eta = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théorique}}}$$
$$Q_{\text{théorique}} = \left( \int_0^t I dt \right) / F$$

Dans le cas où l'intensité du courant est constante, la quantité de courant est mesurée par la relation suivante :

$$Q_{\text{théorique}} = It / F$$

Où F est la constante de Faraday, qui vaut 96485,3 C/mol.

Le rendement faradique, compris entre 0 et 1, permet de quantifier l'efficacité de l'électrodialyse. Une valeur égale à 1 signifie en effet que le courant débité dans le système sert entièrement au transport des ions.

#### II.3.2.4 Les principales applications:

- ❖ **Application au dessalement:** L'électrodialyse est utilisée pour le dessalement d'eau de mer. [30]
  
- ❖ **L'agro-alimentaire:** déminéralisation et désacidification des lactosérums, jus de fruits et des solutions sucrées. [33,52]
  
- ❖ **Traitement et épuration** des eaux industrielles polluées plus précisément celles qui sont contiennent des polluants chimiques.

### II.3.3 Critères technico-économiques: [27]

L'étude technico-économique d'un procédé est fondée sur trois critères qui sont à la fois indissociable et indépendantes :

**Critères de sélectivité et de choix de membranes** : avec la membrane choisie, on doit pouvoir effectuer le type de séparation désiré pour obtenir des perméats et/ou des rétentats dont les compositions se rapprochent au mieux de celles définies dans le cahier des charges du procédé. La sélectivité garantit la qualité du produit recherché mais s'obtient souvent au détriment du flux;

**Le choix des modules et le rendement de l'installation** : avec le procédé de séparation membranaire mis en place, on doit pouvoir réaliser la séparation désirée avec des coûts d'investissement et de fonctionnement plus faibles qu'avec des techniques concurrentes;

**La tenue dans le temps et la régénération des membranes** : avec un même module et une même membrane, il faut pouvoir répéter les cycles de production le plus grand nombre de fois possible. Les membranes doivent être régénérées à leur état initial par des cycles de lavage qui permettent d'éviter les pertes de performance et d'augmenter leur durée de vie.

**CHAPITRE III :**  
**PARTIE EXPÉRIMENTALE**

Le présent travail a pour objectif de récupérer les sulfates d'ammoniums à partir d'un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique en utilisant une technique membranaire à savoir l'électrodialyse.

Notre but est d'étudier l'influence de pH sur ED, ainsi l'influence des ions potassium et calcium sur le procédé.

### III-1 Matériels et méthodes :

#### III-1-1 Dispositif expérimental:

##### Électrodialyse:

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 1.

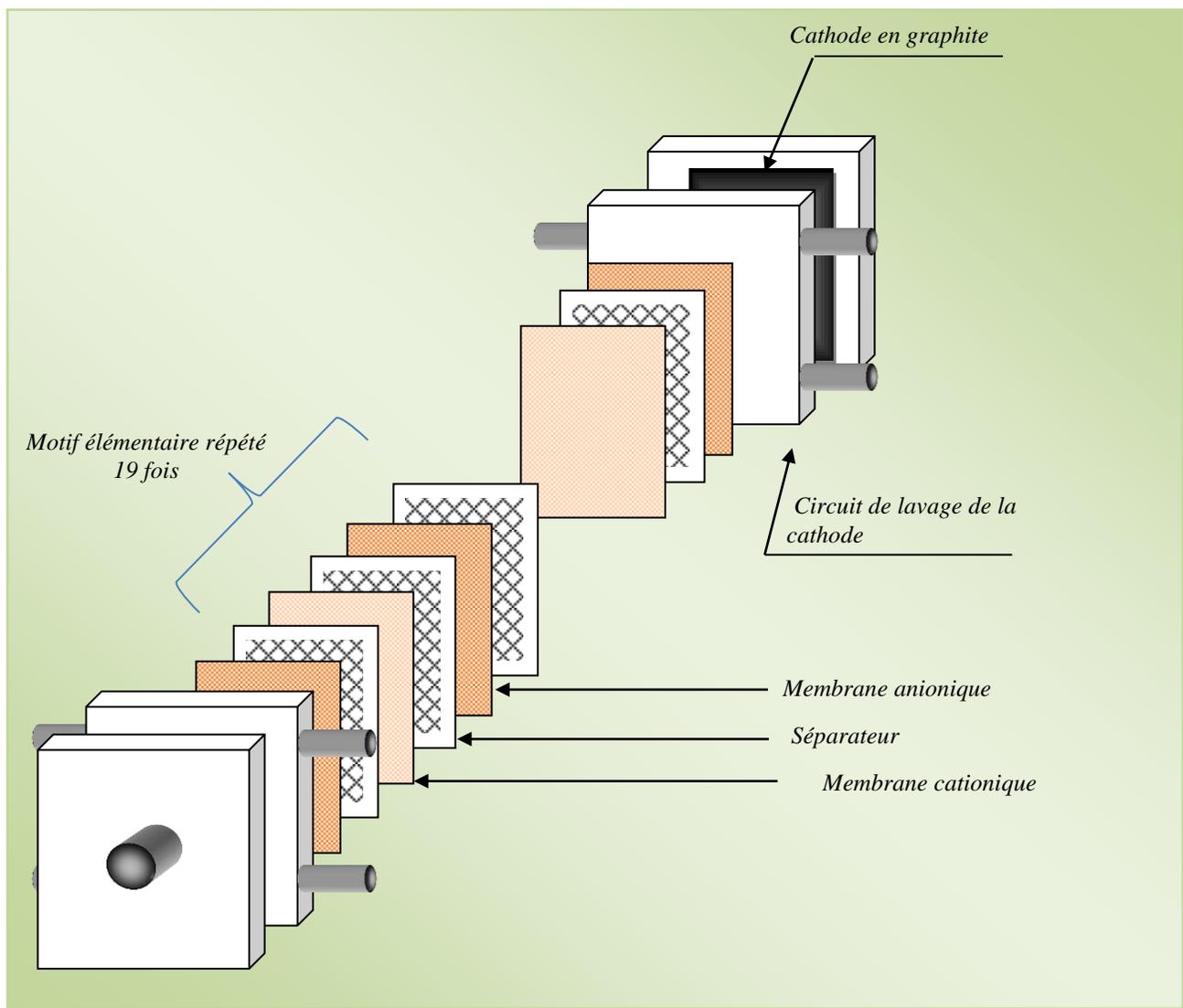
**Tableau 1:** Matériels utilisés pour ED

Matériels	Type
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 6. 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  $69 \text{ cm}^2$ . Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite munies d'un circuit de rinçage.

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 6 :** Vue éclatée du pilote de laboratoire P

**III-1-3 Méthodes d'analyse :**

- Les ions ammonium sont dosés par colorimétrie à l'aide de la méthode de Nessler. (Annexe 1)
- Les ions sulfates sont analysés par la méthode turbidimétrique. (Annexe 2)
- Le spectrophotomètre utilisé pour le dosage de ces deux ions est de type Spectrump\_2000.
- Les ions  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  sont dosés par spectrophotomètre à flamme.
- Les protéines sont dosées par la méthode de Bradford.

**❖ Produits utilisés :**

- Sulfate d'ammonium  $(NH_4)_2SO_4$
- Sulfate de sodium  $Na_2SO_4$ .
- Chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ .
- Sulfate de potassium  $K_2SO_4$ .
- Hydroxyde d'ammonium  $H_2SO_4$ .

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

**III-1-4 Caractéristique du rejet :****Tableau 2:** *Caractéristiques d'un rejet issu de la production de sérum antiscorpionique*

Elements	Teneur (g/L)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	83
Na <sup>+</sup>	1,5
Ca <sup>+</sup>	0,2
K <sup>+</sup>	0,1
Protéines	14,5
pH	6,88

**III-2 Résultats et discussions :****III-2-1 Essais sur l'électrodialyse :**

Nos essais ont été effectués sur une eau synthétique de sulfate d'ammonium. Le pH de la solution est ajusté en utilisant des solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>OH pour des pH acide et pH basique respectivement.

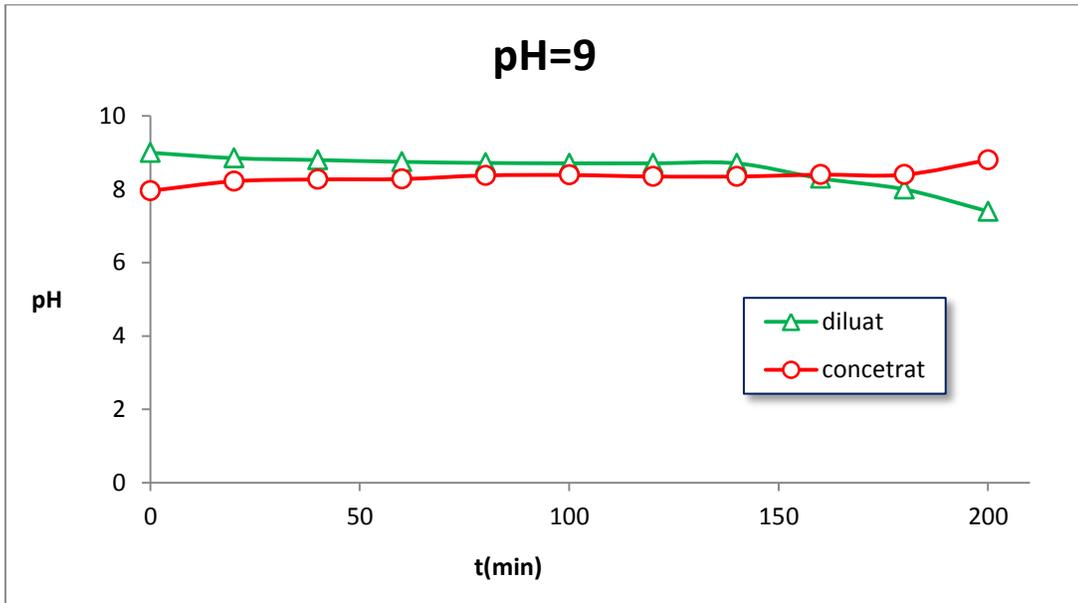
Pour toutes les manipulations, nous avons fixé les paramètres opératoires suivants: [53]

- ❖ Intensité de courant appliquée : 0,8 A
- ❖ Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le compartiment diluât: 110gL<sup>-1</sup>
- ❖ Concentration initiale de sulfate d'ammonium dans le compartiment concentrât: 18 gL<sup>-1</sup>

**III-2-1 .1 Effet du pH sur le procédé ED:**

Dans cette partie, trois pH ont été choisi pH=3, pH=6,23 et pH=9

❖ Pour un  $pH_i=9$

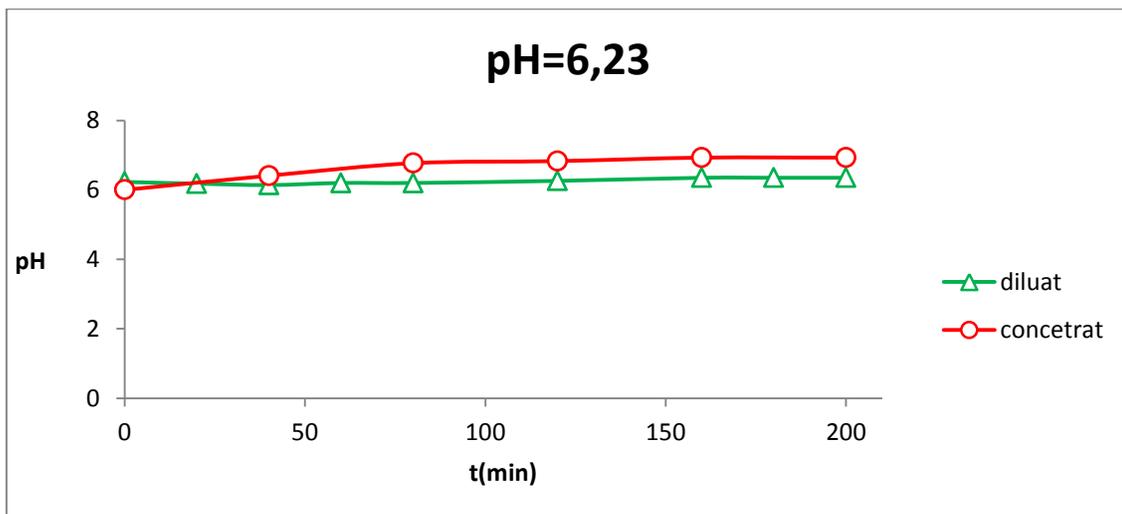


**Figure 7:** Evolution du pH en fonction du temps pour un  $pH_i=9$ .  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110gL^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18gL^{-1}$

Nous avons constaté que le pH dans les compartiments Diluât et Concentrât reste constant durant toute la manipulation et ceci montre que le pH n'a pas d'influence

❖ Pour un  $pH_i = 6,23$  :

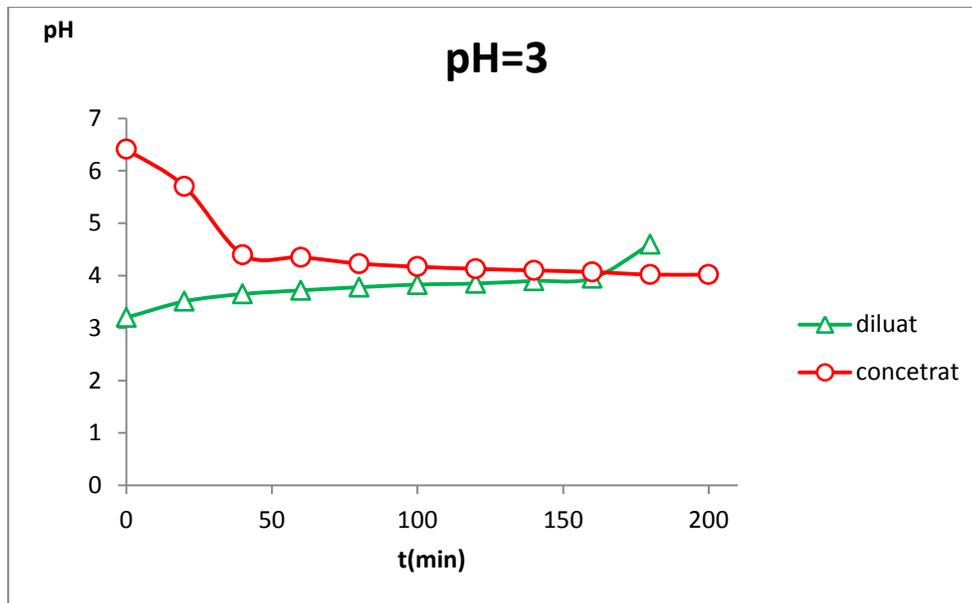
Nous remarquons que le pH dans le Diluât diminue légèrement pour se stabiliser à 6, alors que dans le Concentrât, il a légèrement augmenté.



**Figure 8:** Evolution du pH en fonction du temps pour un  $pH_i=6,23$ .  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110gL^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18gL^{-1}$

Pour  $pH_i=3$  :

Le pH dans le Diluât croît pour se stabiliser après 40min alors que dans le concentrât, il diminue fortement pour passer de 6,1 à 4 pendant la même période. Après 40 minutes, il se stabilise. Ceci peut s'expliquer par l'électro-migration des ions  $H^+$  qui se déplacent du compartiment Diluât vers le compartiment Concentrât et provoquent l'augmentation du pH dans le Diluât et la diminution dans le Concentrât.



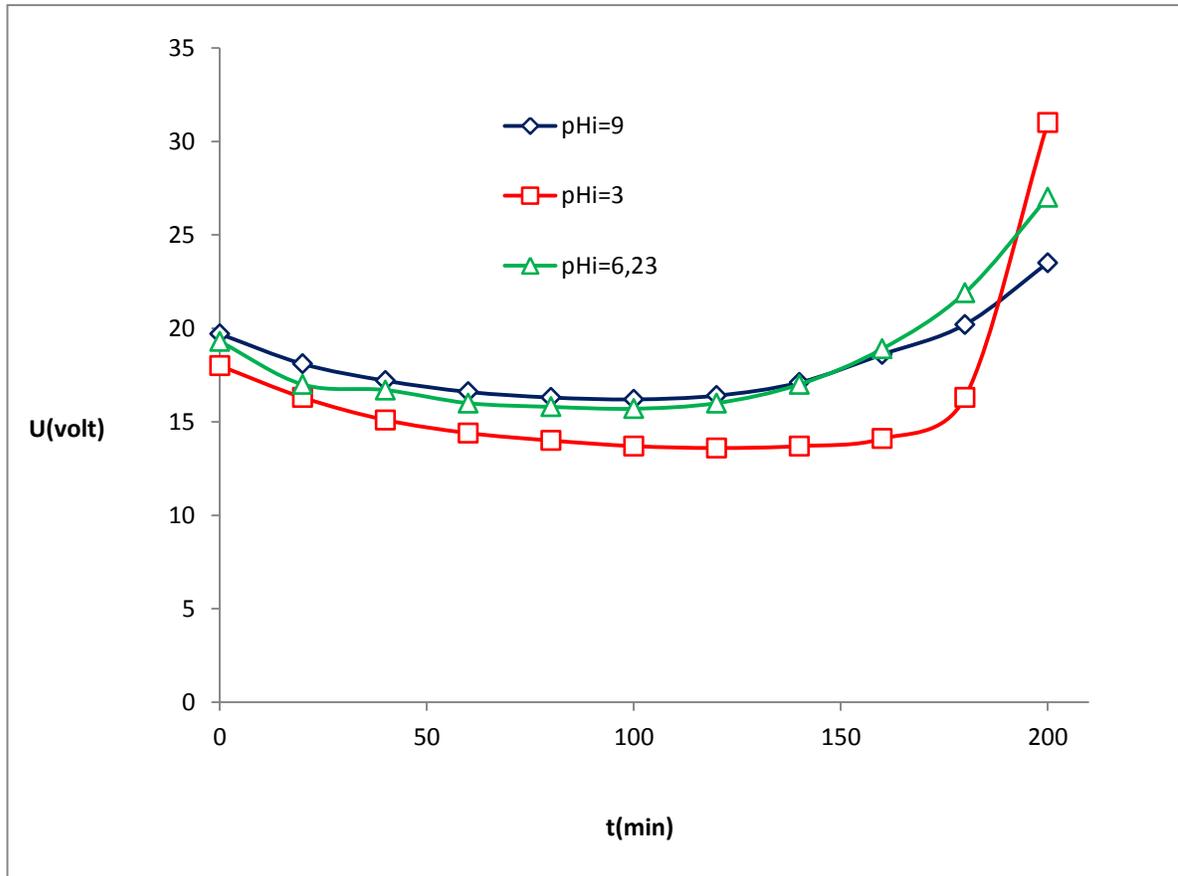
**Figure 9:** Evolution du pH en fonction du temps pour un  $pH_i=9$ .  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110g.L^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18g.L^{-1}$

L'établissement de l'équilibre dans le compartiment Diluât est dû au fait que tous les ions  $H^+$  se trouvant dans le Diluât ont migré vers le Concentrât et que les ions qui migrent après n'ont pas une grande influence sur le pH.

### III-2-1 .2Influence de pH sur la différence de potentiel :

Le potentiel est l'une des plus importantes variable affectant la vitesse de migration des ions. L'étude de ce paramètre est donc d'une grande utilité. Pour ce faire, nous avons maintenu constant le long de l'expérience la densité de courant et sur ce fait, le potentiel change.

Nous avons tracé sur la figure 11, l'évolution du potentiel en fonction du temps à différentes valeurs de pH.

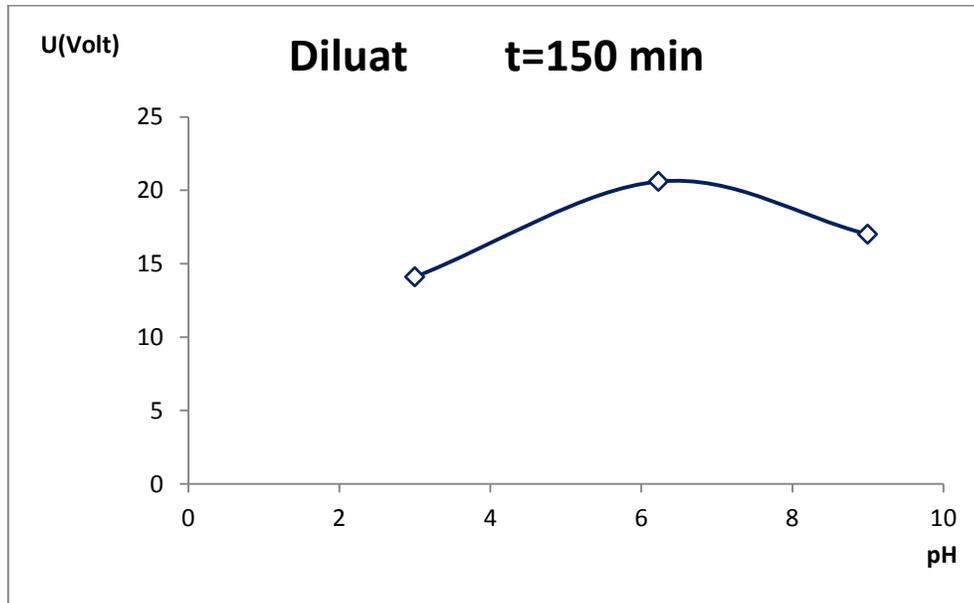


**Figure 10:** Evolution du potentiel en fonction du temps.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110g.L^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18g.L^{-1}$

Les trois courbes ont la même allure pour les différents pH et présentent un minimum entre 140 à 160 minutes puis augmentent pour atteindre une valeur maximale à 200 minutes. La diminution du potentiel est dû à la migration des ions du compartiment Diluât vers le Concentrât, ce qui fait augmenter la résistivité de la solution dans le Diluât [33].

Pour mieux voir l'influence du pH sur la différence de potentiel, nous avons tracé l'évolution du potentiel en fonction de pH; à t=150 min.

Le pH affecte les caractéristiques chimiques des solutions, il détermine la teneur en ions d'oxonium et en ions hydroxyde. Ces deux derniers sont très électro-polaires, leur présence engendre le phénomène de compétition. [33]



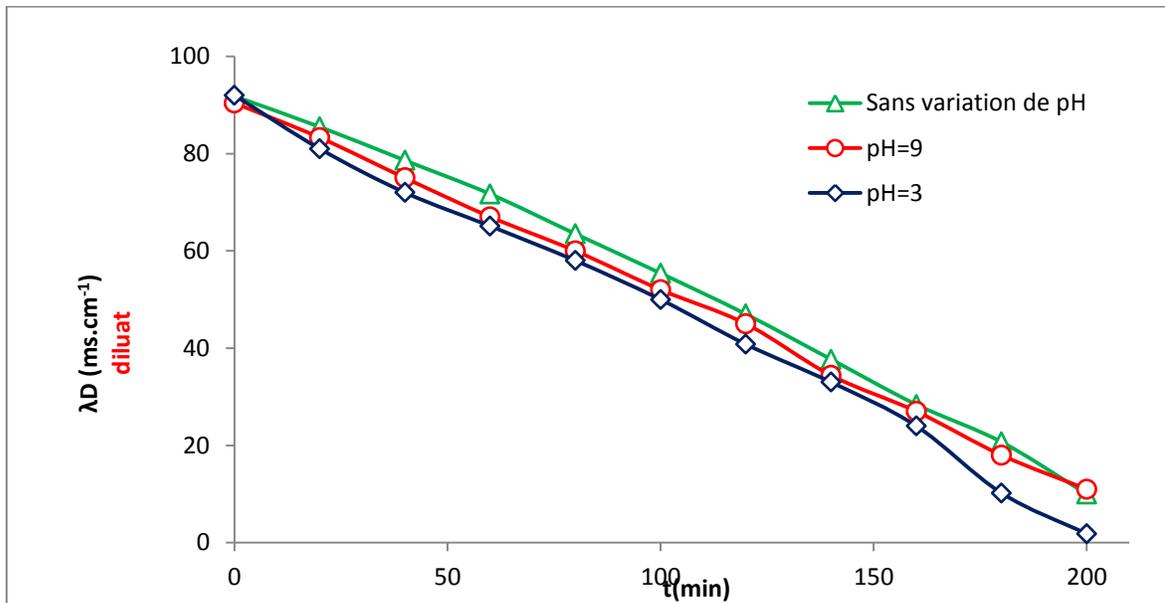
**Figure 11:** Evolution de potentiel en fonction du pH

Nous remarquons que la différence de potentiel est minimale lorsque le pH s'éloigne de 7 et elle est maximale pour un pH=6,23 (Sans ajustement de pH) ceci est expliqué par la présence des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  pour les pH acides et basiques respectivement et qui ont une mobilité supérieure à la moyenne ce qui limite la résistance du courant électrique et par conséquent, la différence de potentiel diminue. [33]

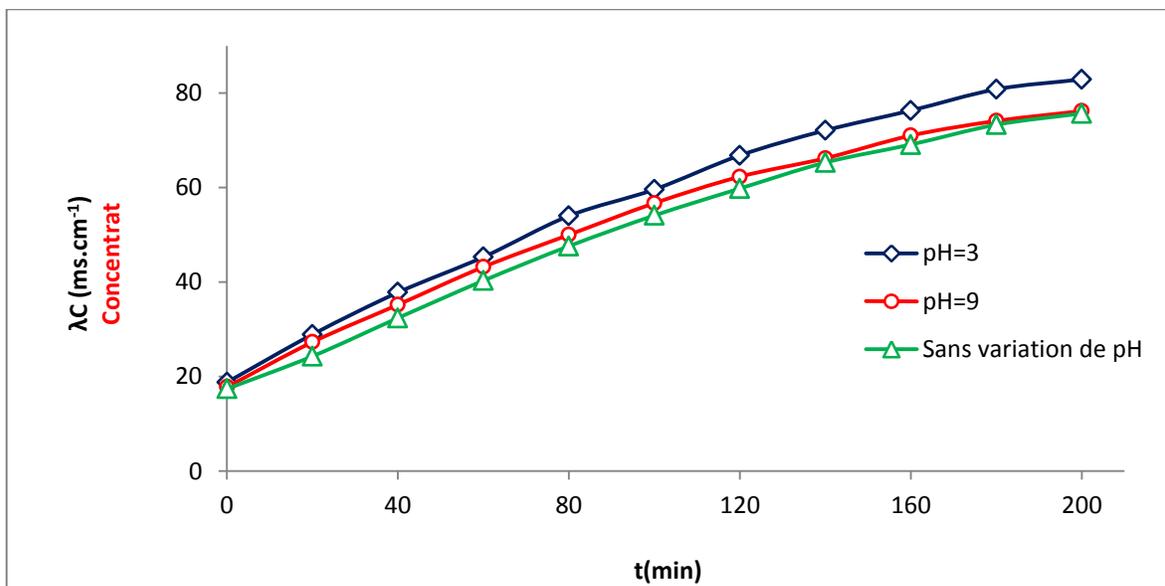
### III-2-1 .3 Effet de pH sur la conductivité :

D'une manière générale, les substances peuvent être transportées de 3 façons différentes:

- ❖ **Migration** : transport des ions sous l'influence d'un champ électrique appliqué.
- ❖ **Diffusion** : mode de transport dû à des différences de concentrations dans la solution, dans ce cas, il s'établit un gradient de concentration.
- ❖ **Convection** : processus de transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes ou les ions sont entraînés par le mouvement d'ensemble du fluide

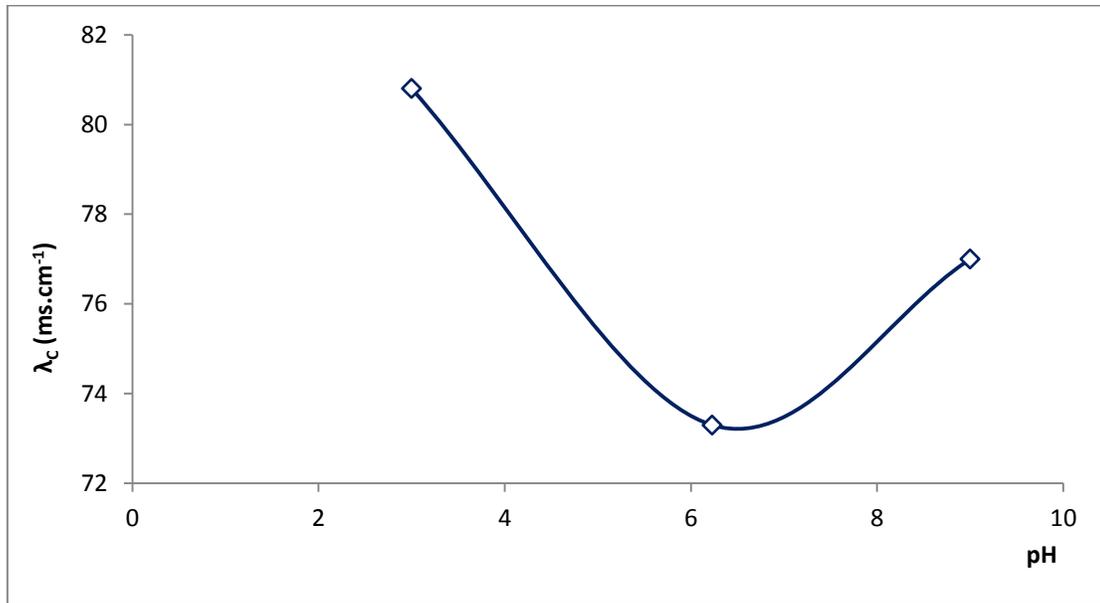


**Figure 12:** Evolution de la conductivité en fonction du temps dans le diluât.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110g.l^{-1}$ ,  $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $E=18g.l$



**Figure 13:** Evolution de la conductivité en fonction du temps dans le concentrat.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110g.l^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18g.l^{-1}$

Les figures 13 et 14 montrent que la conductivité diminue pour les trois pH dans le compartiment diluât pour atteindre des valeurs minimales après 200 minutes et augmente dans le concentrât, ceci vaut dire que le compartiment diluât est totalement déminéralisé à cause de la migration des ions.



**Figure 14:** Evolution de la conductivité dans le diluât en fonction de pH initiale.

Nous remarquons que la conductivité de la solution présente un minimum à  $\text{pH} = 7$ , par contre en s'éloignant de ce pH, elle atteint des valeurs plus élevées. Cela est expliqué par le fait qu'à des pH acide et basique, la solution est riche en ion oxonium et hydroxyde ayant une grande mobilité ce qui induit à l'augmentation de la conductivité.

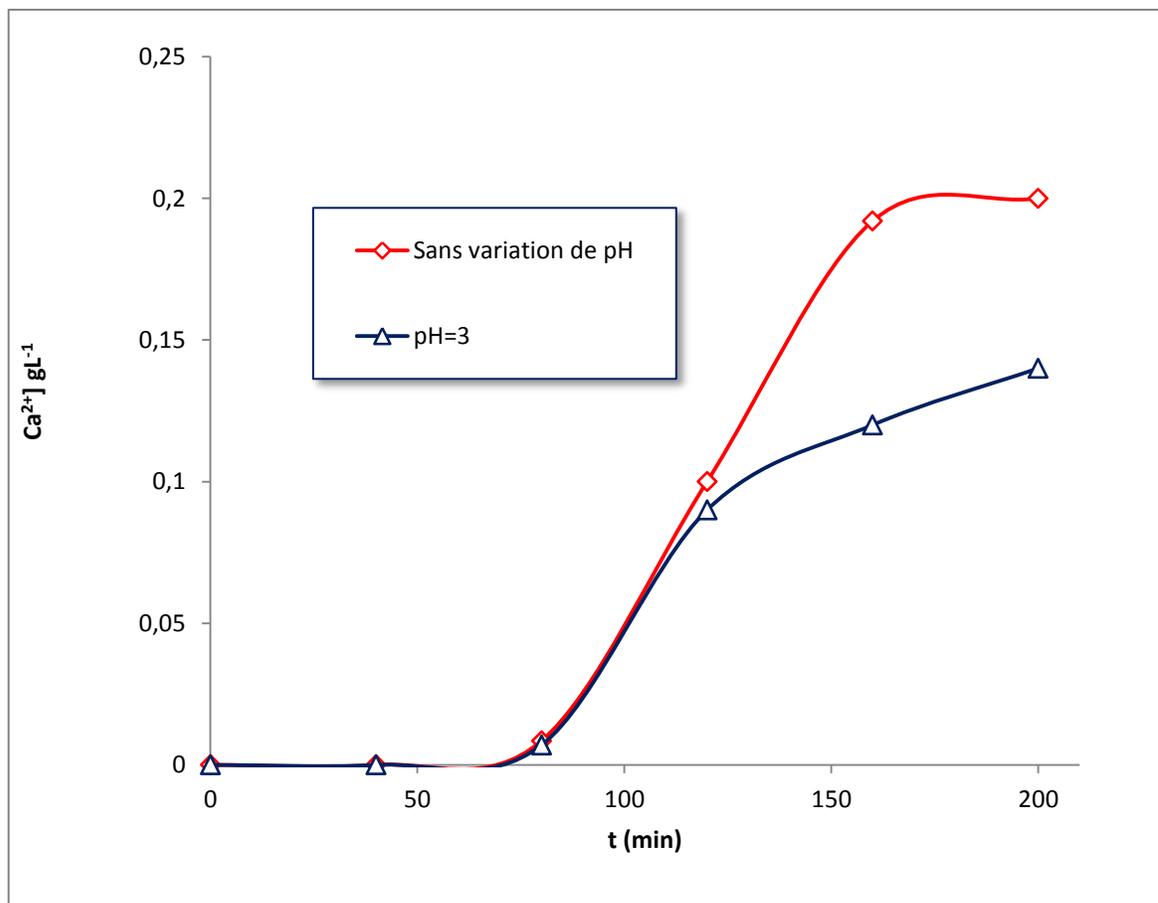
#### III-2-1.4 Etude de la migration de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ et $\text{Ca}^{2+}$ :

Le but de cette partie est d'étudier la migration des cations et leur influence sur la migration des ions ammonium à différentes valeurs de pH, pour cela nous avons réalisé notre travail sur une solution synthétique et nous avons ajusté le pH à l'aide de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

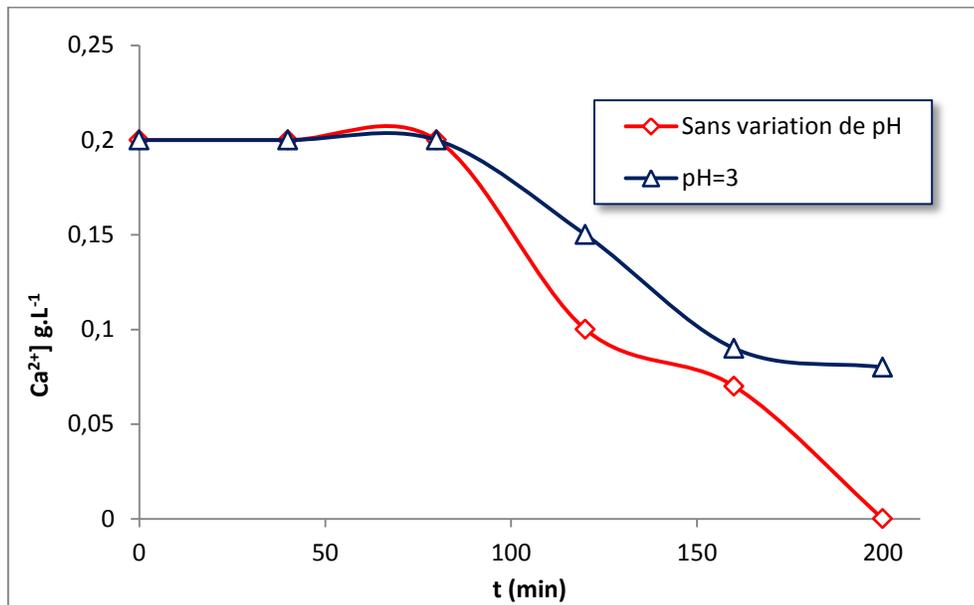
Les Membranes échangeuses d'ions utilisées dans ce travail n'étant pas sélectives au type d'ions étudié où elles présentent une permselectivité vis-à-vis de tout type d'ions. En effet, les ions autres que  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  présents dans la solution peuvent traverser la membrane et les concurrencer lors de leur électro-migration.

#### a) L'évolution du calcium :

Pour étudier l'effet des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sur le procédé, nous avons effectué une expérience où nous avons fixé la concentration initiale dans le compartiment diluât à 0,2 g/L.



**Figure 15:** Variation de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le concentrât en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial.  $I=0,8\text{A}$  [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ],  $D=110\text{g.l}^{-1}$ , [ $(\text{Na})_2\text{SO}_4$ ],  $E=18\text{g.l}^{-1}$



**Figure 16:** Variation de la concentration de calcium dans le diluât en fonction de temps à différentes valeurs de pH initial.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110g.L^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18g.L^{-1}$

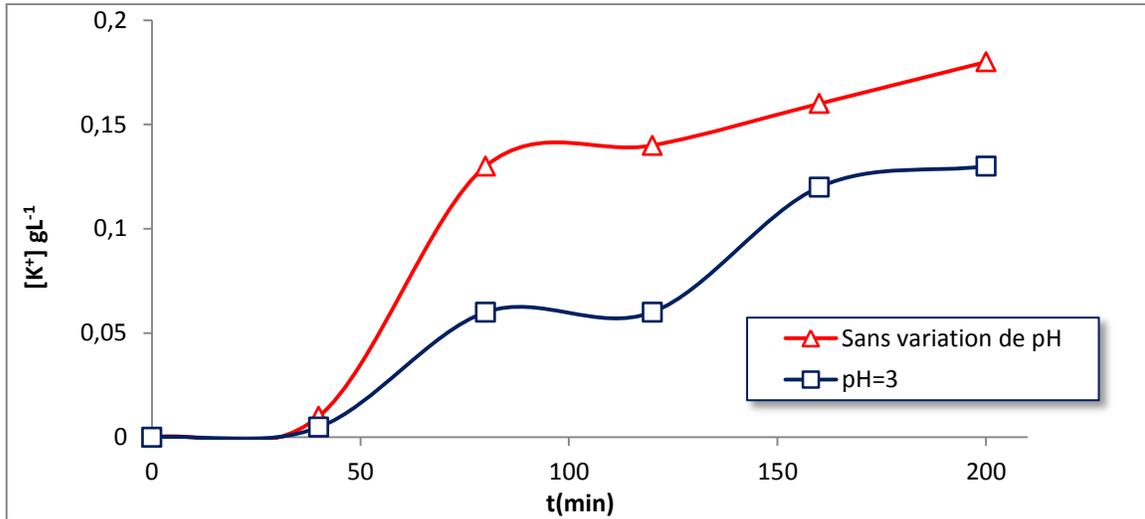
Nous remarquons que les courbes ont la même allure et nous constatons que la concentration en calcium est constante dans le compartiment diluât et elle reste nulle dans le concentrât pour les quatre-vingt premières minutes, pour commencer à décroître dans le Diluât et à augmenter dans le Concentrât.

L'évolution de la concentration de calcium est très importante lorsqu'on ne change pas le pH initial et elle atteint une concentration de 0,2 g dans le compartiment Concentrât alors qu'elle s'annule dans le Diluât après 180 minutes. En revanche, elle est moins importante pour un  $pH_i=3$ , ceci est expliqué par le fait à pH faible, la solution est riche en ions d'oxonium qui ont une grande mobilité, ce qui inhibe temporairement la mobilité de calcium. [46]

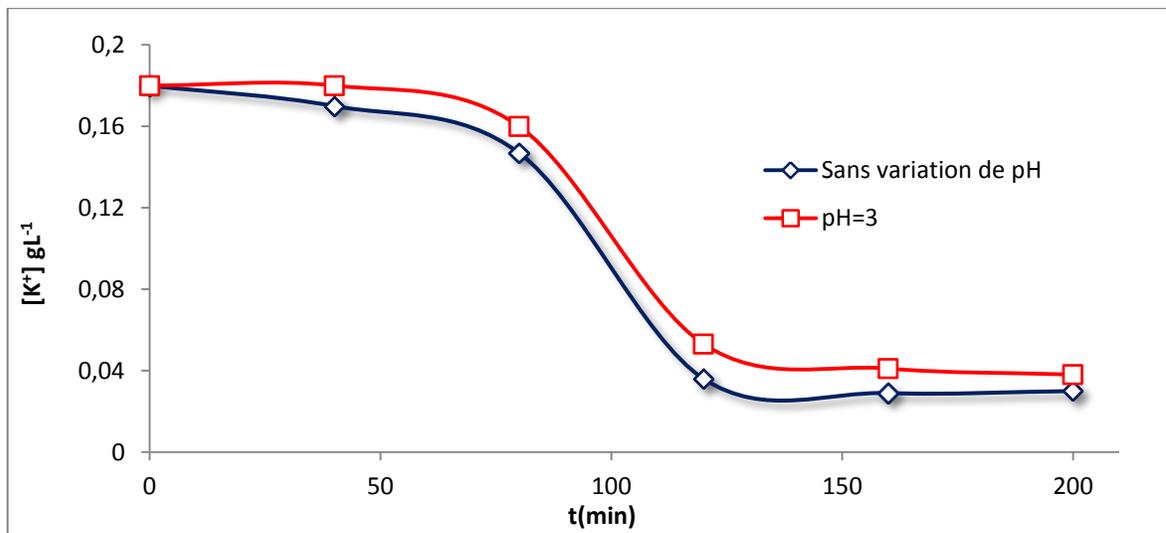
#### b) Evolution de l'ion potassium :

Pour étudier l'effet des ions  $K^+$  sur le procédé, nous avons effectué une expérience où nous avons fixé la concentration initiale dans le compartiment Diluât à 0,2 g/L.

La concentration en potassium est constante durant les quarante premières minutes pour croître dans le Concentrât et décroître dans le Diluât entre 60-80 minutes où l'on enregistre migration importante des ions  $K^+$  du Diluât vers le Concentrât.



**Figure 17:** Variation de la concentration de potassium dans le concentrât en fonction de temps à différentes valeurs de pH initial.  $I=0,8A [(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110gL^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18gL^{-1}$



**Figure 18:** Variation de la concentration de calcium dans le concentrât en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial.  $I=0,8A [(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110gL^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18gL^{-1}$

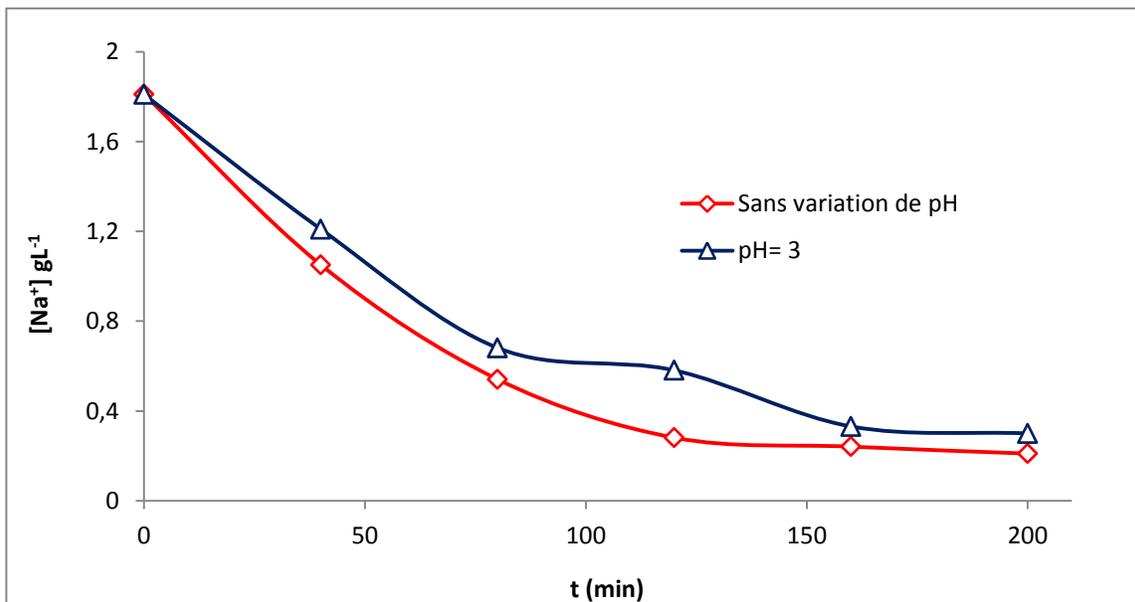
Après 130 minutes, la concentration en  $K^+$  atteint les valeurs minimales et maximales respectivement dans le Diluât et le Concentrât pour les différents pH. L'évolution de la concentration en  $K^+$  est plus importante à  $pH=6,23$  qu'à  $pH=3$ .

Nous pouvons expliquer cela par le fait que la mobilité des ions  $H_3O^+$  inhibent par leurs grandes mobilité la migration des ions  $K^+$  ce qui explique ce palier, dès que les ions  $H_3O^+$  sont passés, laissent place autres ions pour migrer.

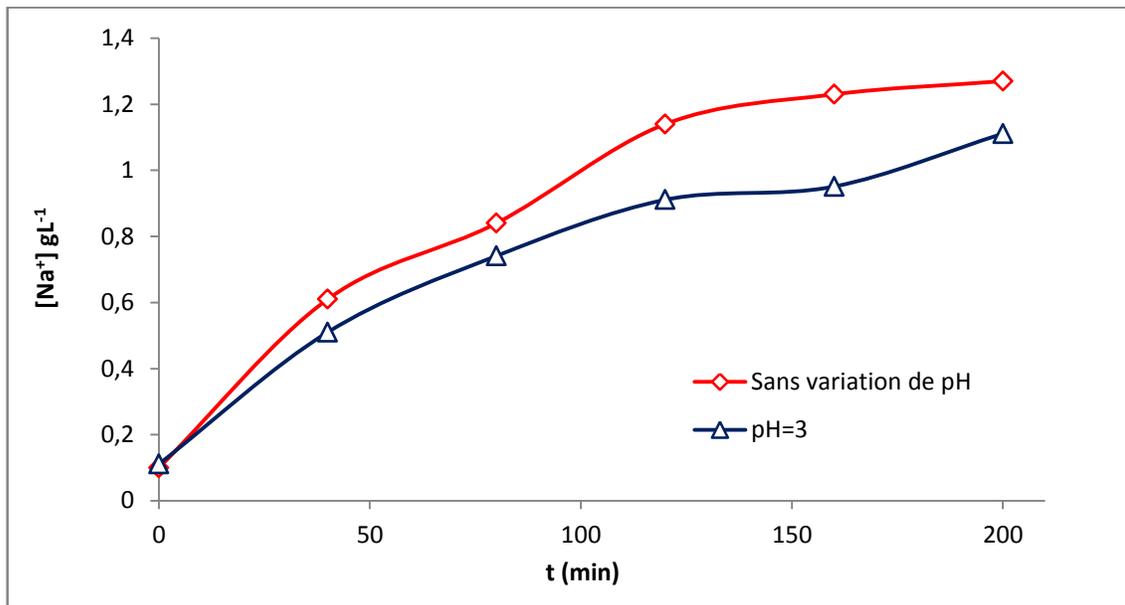
### C) Evolution de la concentration en $Na^+$ :

Pour étudier l'effet des ions  $Na^+$  sur le procédé, nous avons effectué une expérience où nous avons fixé la concentration initiale dans le compartiment Diluât à 2 g/L,

L'évolution de la concentration en  $Na^+$  est très importante dès le démarrage de la manipulation ceci est due à sa grande mobilité. [33] Nous avons remarqué que la concentration dans le Diluât diminue alors qu'elle augmente dans le Concentrât.



**Figure 19:** Variation de la concentration de sodium dans le concentrât en fonction de temps à différentes valeurs de pH initial.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110g.L^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18g.L^{-1}$



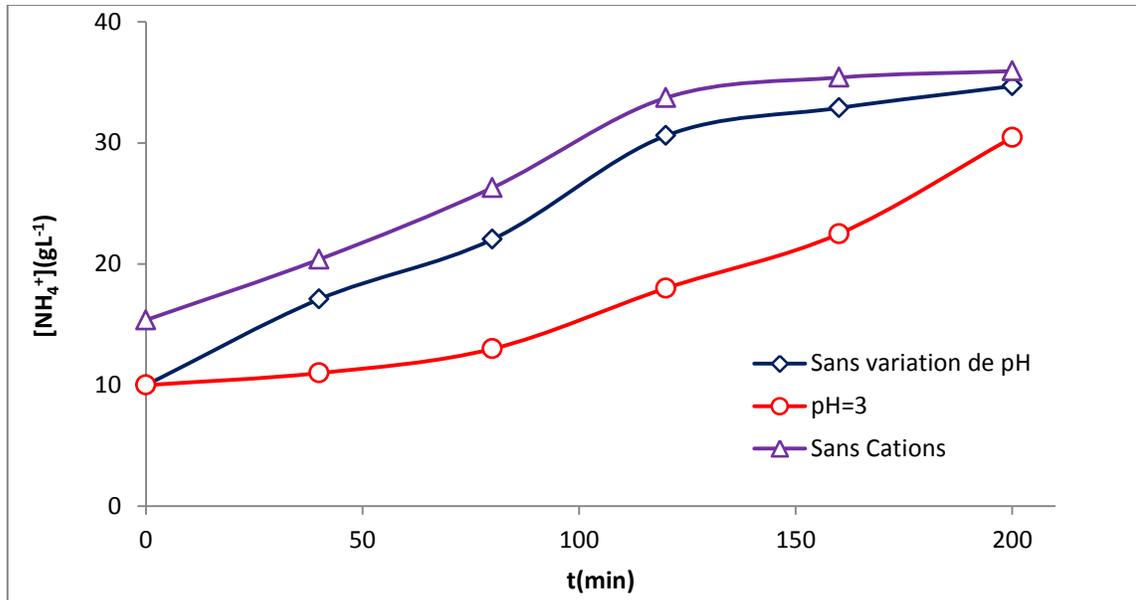
**Figure 20:** Variation de la concentration de sodium dans le diluât en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial.  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D=110gL^{-1}$ ,  $[(Na)_2SO_4]$ ,  $E=18gL^{-1}$

D'après les figures 20 et 21, nous remarquons que le sodium migre en premier suivi du potassium et enfin du calcium qui vient en dernier. Ceci revient aux caractéristiques de l'électro-polarité des ions qui affectent leur mobilité.

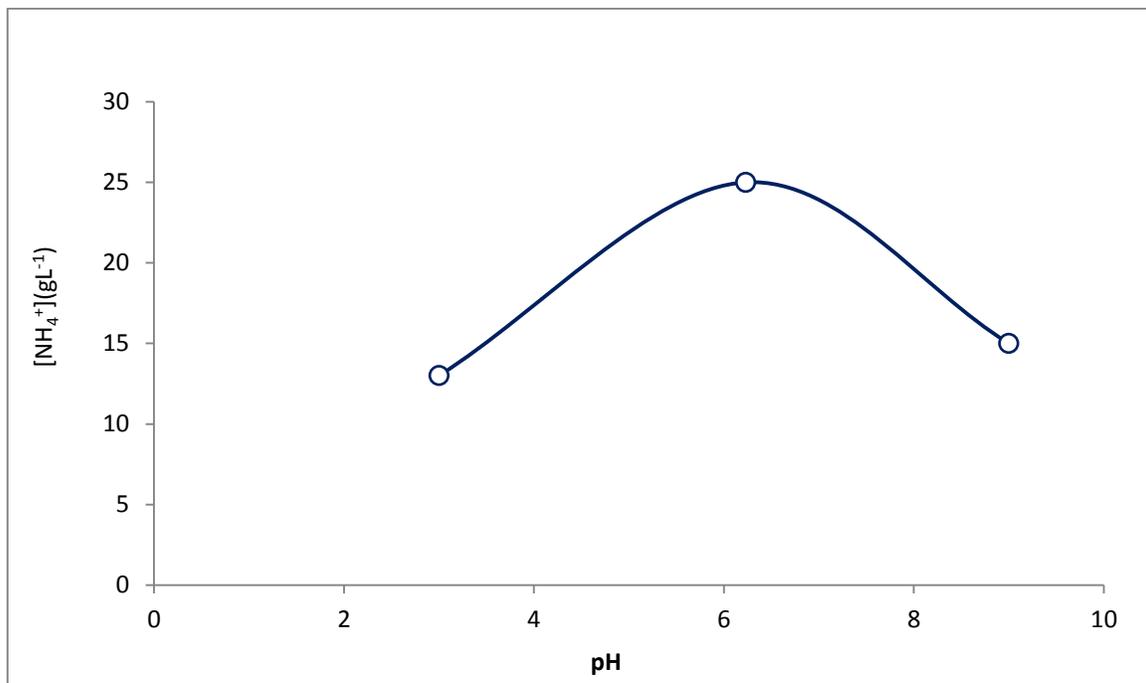
### III-2-1.4 Evolution de la concentration des ions ammonium :

Nous observons sur la figure n°22 qu'en présence des ions sodium, potassium et calcium, la vitesse de décroissement des ions  $NH_4^+$  dans le compartiment concentrât est ralenti par rapport à l'essai sans ajout des cations. Cela prouve que ces derniers influent sur la migration des ions  $NH_4^+$ . Cela être expliqué par le fait que les cations ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $K^+$ ) sont plus mobiles donc, migrent en premiers. Nous remarquons également d'après cette figure, pour la solution dont son pH n'a pas changé, qu'au bout de 140 minutes, la déminéralisation de la solution est atteinte. En variant le pH, il faut plus de 200 minutes pour déminéraliser la même quantité de  $(NH_4)_2SO_4$ . Ceci peut être compréhensible, vu la grande mobilité des ions

oxonium par rapport aux ions ammonium du fait qu'ils passent en premier, et c'est seulement après leur migration que les ions ammonium commencent vraiment à se déplacer.



**Figure 21:** Variation de la concentration d'ammonium en fonction de temps en présence des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) à différentes valeurs de pH.  $I=0,8$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ,  $D=110\text{g.L}^{-1}$ ,  $[(\text{Na})_2\text{SO}_4]$ ,  $E=18\text{g.L}^{-1}$



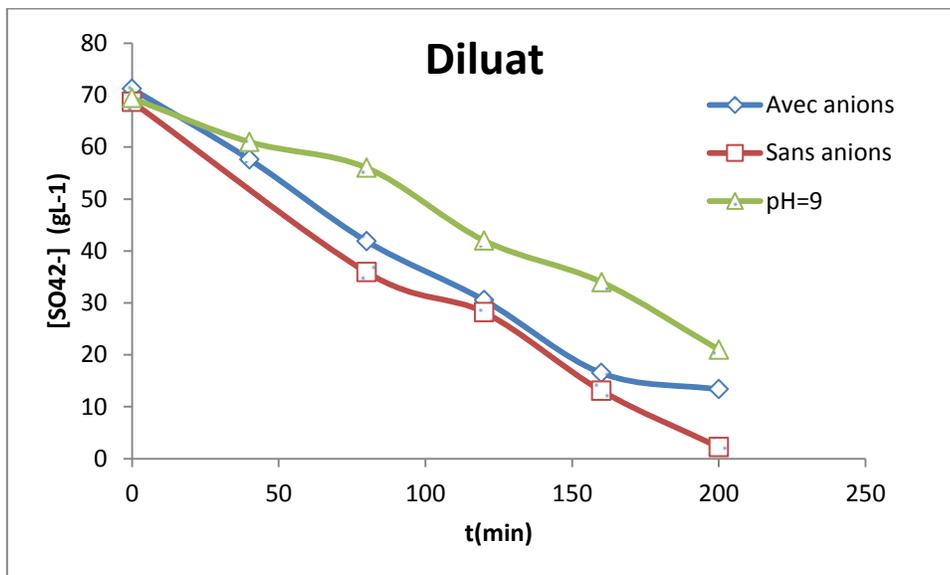
**Figure 22:** Variation de la concentration d'ammonium en fonction de pH en présence des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ).  $I=0,8\text{A}$   $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ,  $D=110\text{g.L}^{-1}$ ,  $[(\text{Na})_2\text{SO}_4]$ ,  $E=18\text{g.L}^{-1}$

La figure n°23 donne l'évolution de la concentration d'ammonium en fonction du pH à  $t=150$  min. La courbe présente un optimum ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ) à  $\text{pH}=7$ , par contre elle possède des valeurs inférieures pour des pH acides ou basiques. Ceci est expliqué par la compétition qui a lieu entre les ions qui présente dans la solution notamment  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,... qui ont une grande mobilité, avec les ions d'ammonium.

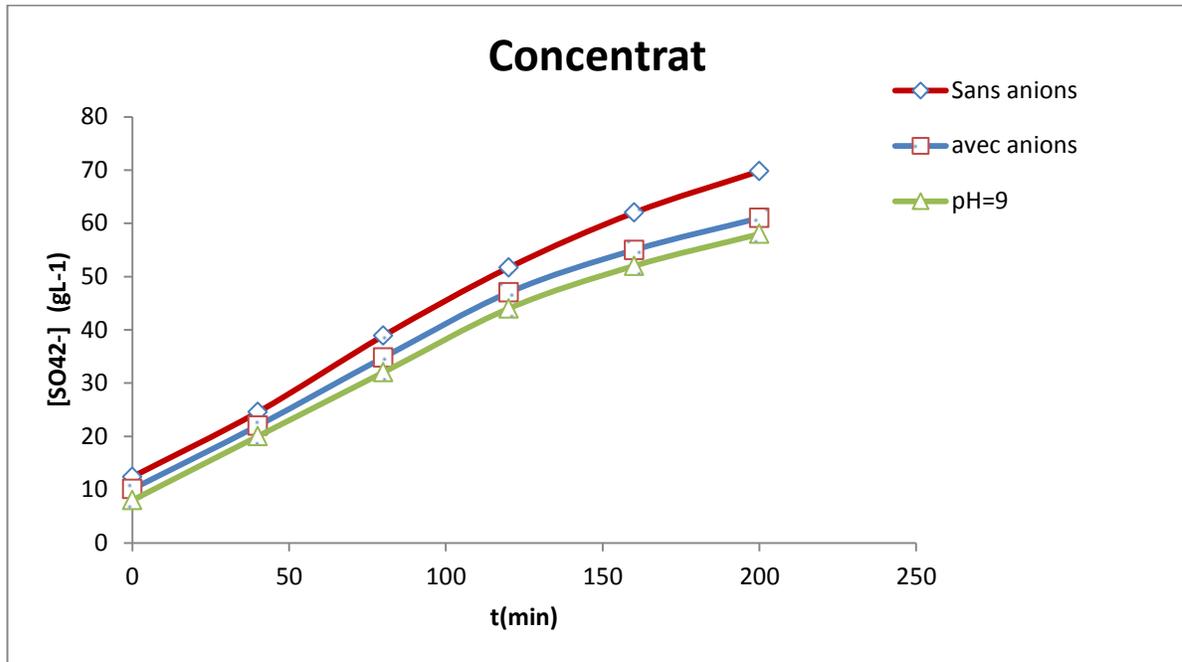
### III-2-1 .5 Evolution de la concentration des sulfates :

Les figures n°24 et 25 montrent qu'en présence des cations de sodium, potassium et de calcium, la migration des ions de  $\text{SO}_4^{2-}$ , dans le compartiment concentrât et diluât est ralenti par rapport à l'essai sans ajout des cations.

Nous remarquons, d'après les figures 24 et 25, qu'au bout de 140 minutes de traitement, la déminéralisation de la solution des sulfates, alors que, en ajoutant des cations, il faut plus de 200 minutes pour déminéraliser la même quantité de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ceci peut être expliqué par la présence d'une compétition entre les ions de sulfates et les cations. Ceux-ci ont une grande mobilité qui leur permette de migrer en premiers.



**Figure 23:** Variation de la concentration des sulfates en fonction de pH en présence des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ).  $I=0,8A$  [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ],  $D=110\text{g.L}^{-1}$ , [ $(\text{Na})_2\text{SO}_4$ ],  $E=18\text{g.L}^{-1}$



**Figure 24:** Variation de la concentration des sulfates en fonction du pH en présence des cations ( $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ ).  $I=0,8A$   $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $D= 110g \cdot l^{-1}$ ,  $[(NH_4)_2SO_4]$ ,  $E=18g \cdot l^{-1}$

### III-1-2 Applications sur un rejet réel :

Le rejet utilisé est un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique, qui a été prélevé à partir de l'unité de production (service venin) de l'institut Pasteur d'Alger.

Le rejet, de couleur jaune, visqueux, contient des protéines, des pigments et d'autres substances. Tous ces paramètres peuvent influencer négativement sur l'electrodialyseur en colmatant ses membranes, d'où la nécessité d'un prétraitement qui consiste en premier lieu en une préfiltration du rejet, puis en second lieu, à une ultrafiltration avec une pression transmembranaire de 4,1 bar.

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

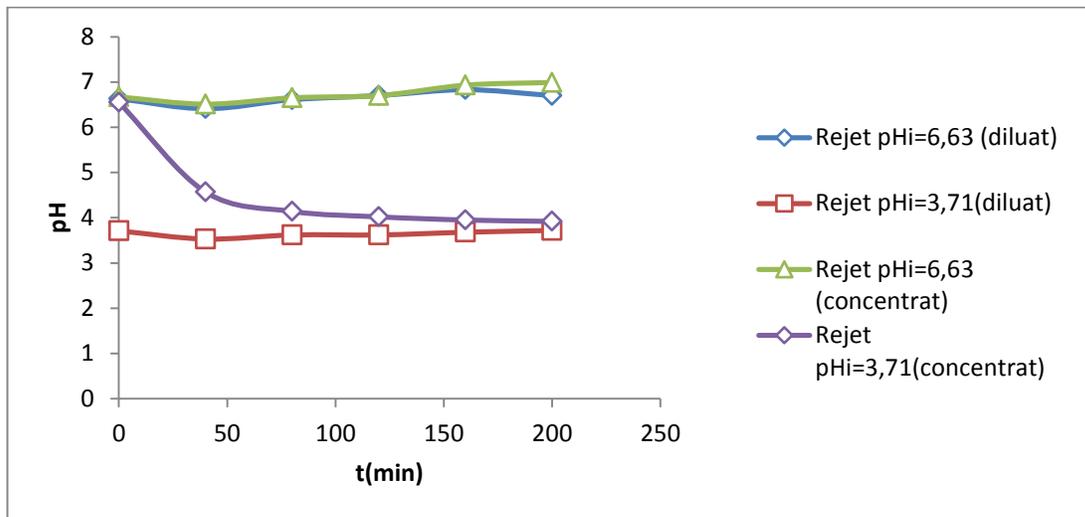


Figure 25: Evolution de pH en fonction du temps

D’après la figure 26 on remarque que dans ou le rejet est de pHi=6,63 l’évolution du pH dans le compartiment concentrât et diluât est quasi-nulle et les deux courbes sont superposée.

Pour le cas ou le pHi=3,71, le pH reste constant dans le diluât par contre, le pH dans le concentrât il décroît de pH=6,63 à pH=4,1 pour les 80 premières minutes , ceci est dû à la migration des ions d’oxonium de compartiment diluât vers le compartiment concentrât.

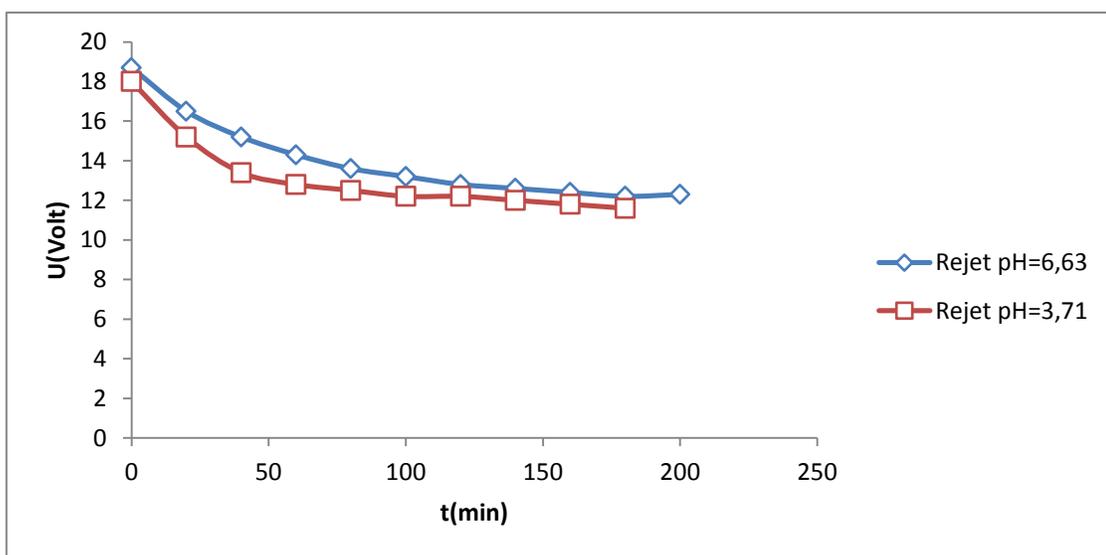


Figure 26: Evolution du potentiel en fonction du temps

D'après la figure 27 pour les deux pH, dès le début du traitement le potentiel diminue à cause de la migration des ions ensuite elle se stabilise après 120 minutes de traitement à cause de la déminéralisation du rejet.

La valeur du potentiel est approximativement égale à tous point pour les deux courbe, ce qui signifie que du point de vue énergétique, il n'y a pas de différence entre ces deux pH. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le rejet est riche en ions.

Les figures 28 et 29 montrent que la conductivité dans le compartiment concentrât augmente tandis que dans le compartiment diluât diminue de façon linéaire en fonction du temps, et ceci pour les deux pH. On remarque aussi pour déminéraliser le rejet il faut un temps supérieur à 200 min. D'après ces deux figures on remarque que les deux courbes sont pratiquement superposées, malgré que le rejet dont le pH=3,71 est riche en ion d'oxonium. Ceci peut être expliqué par le fait que le rejet est riche en protéines présente non seulement un obstacle sur le chemin de migration des ions mais aussi elle contribue considérablement dans le colmatage de la membrane.

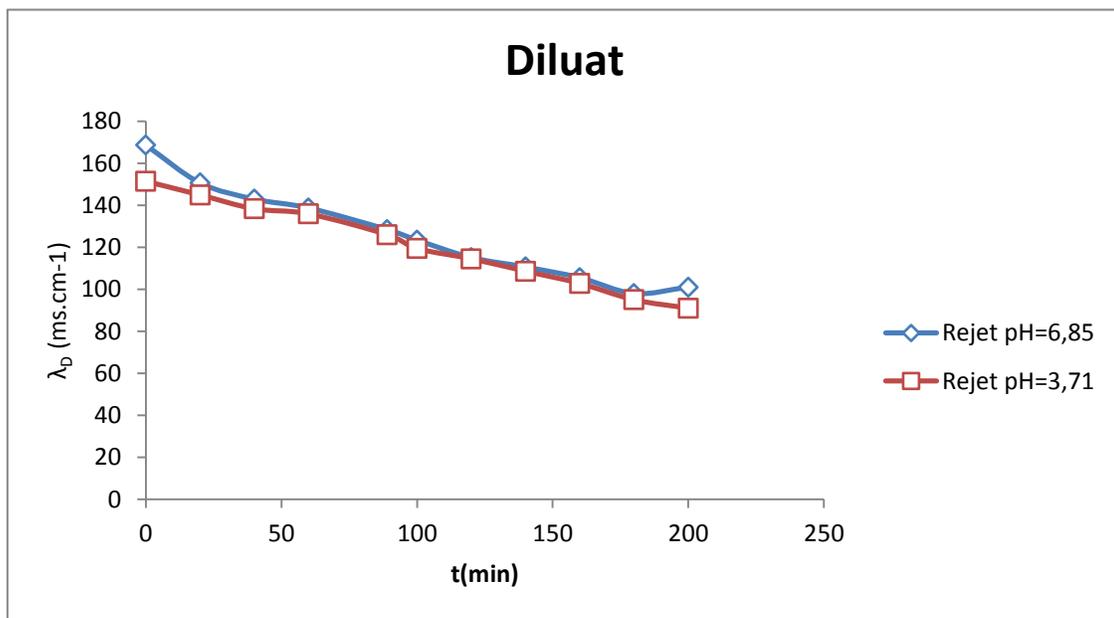
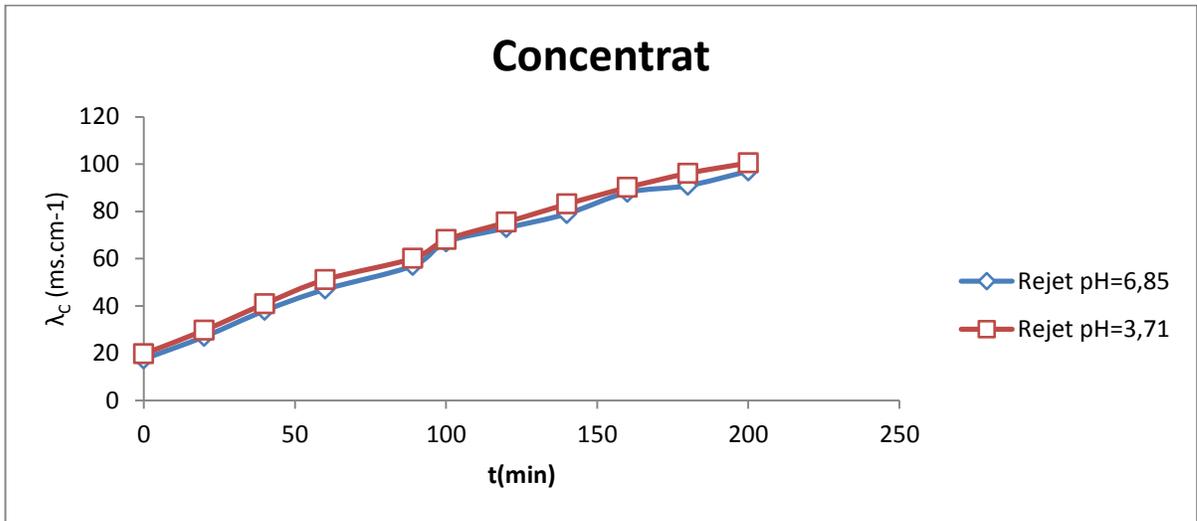
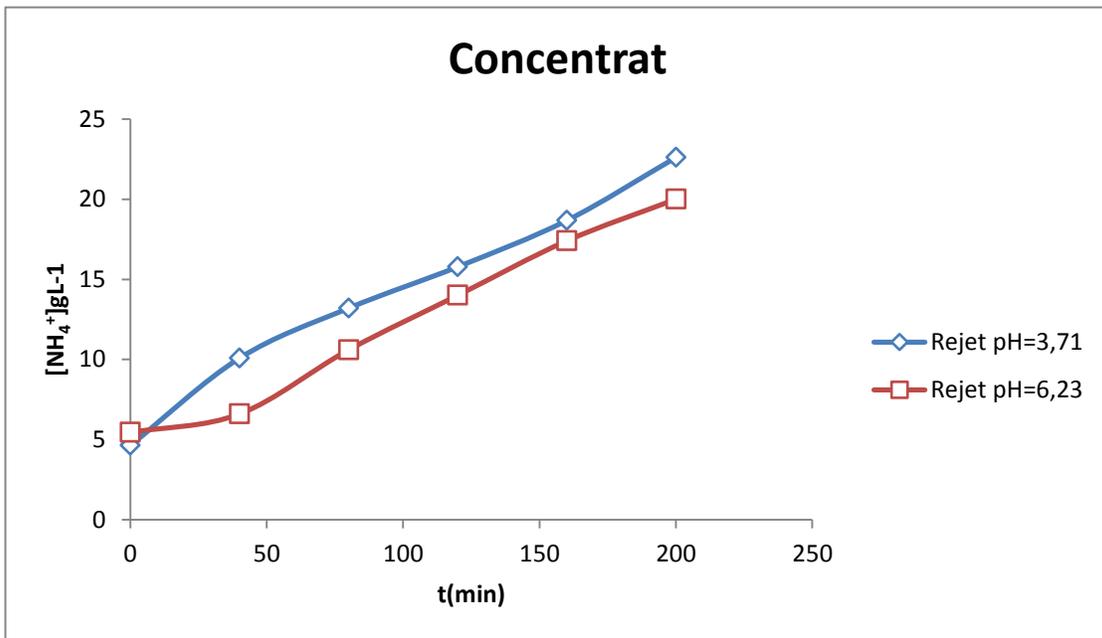


Figure 27: Evolution de la conductivité en fonction du temps, dans le compartiment diluât +).  $I=0,8A$

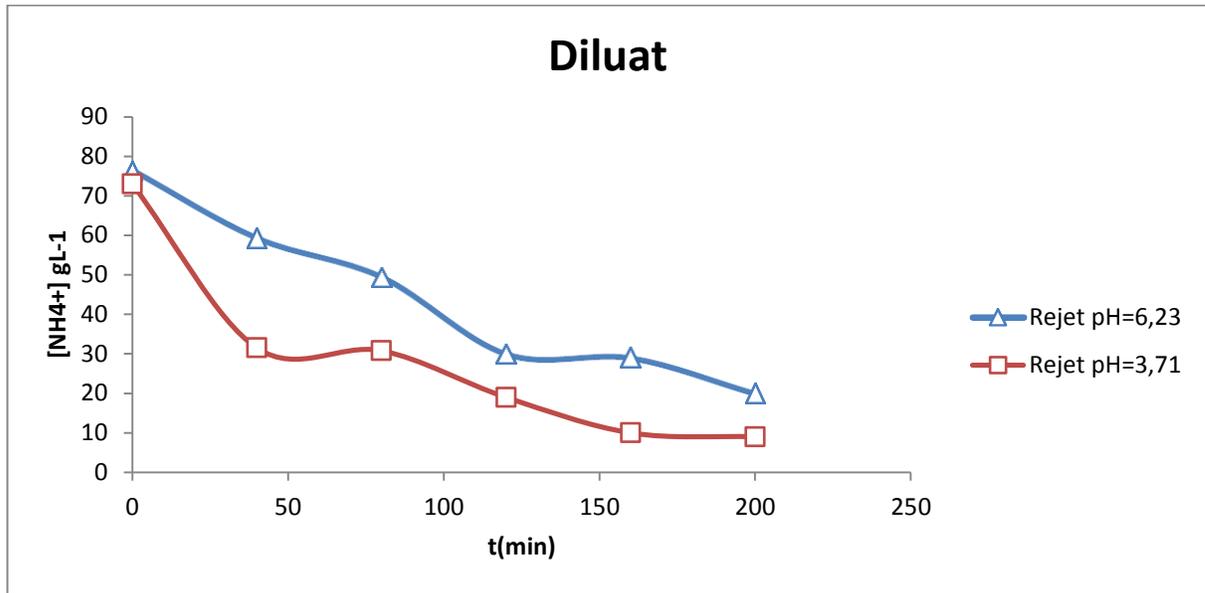
$[(Na_2)2SO_4]E= 15gL^{-1}$  ,  $[(NH_4)2SO_4]c=18gL^{-1}$



**Figure 28:** Evolution de la conductivité en fonction du temps, dans le compartiment concentrât.  $I=0,8A$   
 $[(Na_2)2SO_4]E= 15gL^{-1}$  ,  $[(NH_4)2SO_4]c=18gL^{-1}$



**Figure 29:** Evolution de la concentration en ions d'ammonium au cours de la déminéralisation du rejet.  
 $I=0,8A$   $[(Na_2)2SO_4]E= 15gL^{-1}$  ,  $[(NH_4)2SO_4]c=18gL^{-1}$



**Figure 30:** Evolution de la concentration en ions d'ammonium au cours de la déminéralisation du rejet.  
 $I=0,8A$   $[(Na_2)2SO_4]E= 15gL^{-1}$  ,  $[(NH_4)2SO_4]c=18gL^{-1}$

Nous observons, d'après les figures 30 et 31 que la disparition quasi-totale de tous les ions  $NH_4^+$  du compartiment diluât pour un  $pHi=3,71$ . Ceci est confirmé par le rendement d'extraction qui est de 87,6%. Par contre, le rendement de récupération de ces ions dans le compartiment concentrât est de 72,75%.

Pour un  $pHi=6,85$  le rendement d'extraction (73,77%) est moins intéressant que pour  $pHi=3,71$  par contre le rendement de récupération des  $NH_4^+$  pour un  $pHi=6,85$  (80%) est meilleur que celui pour un  $pHi=6,85$  ;

# **CONCLUSION**

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

Concernant l'influence des cations sur le traitement, nous avons observé que cations influent considérablement sur la migration des ions sulfates et les d'ammonium. Pour le pH nous avons remarqué que les ions d'oxonium influent sur les ions d'ammonium et les ions d'hydroxyde influent sur les sulfates.

Les travaux menés au cours de cette étude ont donc permis de mettre en évidence la capacité du procédé à membrane, à savoir l'électrodialyse et l'ultrafiltration.

En perspective, on peut envisager d'étudier l'influence d'un pH en augmentant les valeurs de pH pour bien illustrer son influence sur le procédé. Aussi, il serait intéressant de prévoir plusieurs régénérations du compartiment diluât.

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

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. Bayer.** Histoire des animaux. HAMBURG. NOUYELLE. 1977.
- [2] **M.R. Warburg, G.A. Polis.** Behavioral responses rhythms and activity patterns. Stanford junior. 1990.
- [3] **J.HEURTAULT, GOYFFONM, R.STOCKMANN.** La fonction venimeuse et les venins. Annales Institut Pasteur Actualités, 1999, 10, 147-60.
- [4]**M. JUNQUA, M.VACHON.** Les arachnides venimeux et leurs venins. État actuel des recherches. Acad R Sc Outre-Mer, 17, p 1-136, 1968.
- [5] **R.RODRIGUEZ DE LA VEGA, D.POSSANI.** Overview of scorpion toxins specific for Na<sup>+</sup> channels and related peptides biodiversity , structure-function relationships and evolution. Toxicon46, P 831-844.
- [6] **L. Ouanes-Besbes, F. Dachraoui, N. Nciri, I. Ouanes, M. Fkih Hassen,S. Marghli, S. ElAtrous, F. Abroug.** Envenimation scorpionique grave vers un traitement à la carte de la défaillance circulatoire Treatment of circulatory failure consecutive to severe scorpion envenomation. Réanimation17, p 676-680, 2008, (2005).
- [7] **M.Goyffon.** Scorpion stings in sub-Saharan Africa. Med Trop, 67, p 439-446, 2007.
- [8] **M.GOYFFON, M. VACHON , N.BROGLIO .** Epidemiological and clinical characteristics of the scorpion envenomation in Tunisia. Toxicon, 20, p 337-344, 1982.
- [9] **M.GOYFFON.** Le scorpionisme. Rev franç Lab, 2002, 34,p 41-80.
- [10] **Asmae. Khattabia, Rachida. Soulaymani-Bencheikha, Sanae. Achourb, Louis-Rachid. Salmie.** Classification of clinical consequences of scorpion stings consensus development. Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene105, p 364 - 369, 2011.

[11] **J. Amal, A. Fatani Amany, E. Ahmed, M. Rabab, Q. Abdel-Halim, A. Nozha, R. Abdoon, Q. Amal.** Comparative study between the protective effects of Saudi and Egyptian antivenoms, alone or in combination with ion channel modulators, against deleterious actions of *Leiurus quinquestriatus* scorpion venom. *Toxicon*, 55, P773-786, 2010.

[12] **A. Philippe, M. Philippe, Q. Francis.** Micro et ultrafiltration Conduite des essais pilotes traitement des eaux et effluents. CFM, 2002.

[13] **C. Christel.** Filtration membranaire (OI, NF, UF) Caractérisation des membranes. Technique de l'ingénieur, J2792, 2006.

[14] **K. Khelidja.** Elaboration de supports membranaires à base d'argile Algérienne et étude comparative de membrane minérales en ultrafiltration, thèse de doctorat, université M'Hamed Bougara-Boumerdas, Boumerdas, 2005.

[15] **E. Benjamin.** Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.

[16] **J. Christophe Remigy.** Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, Technique de l'ingénieur, W 4090, 2007.

[17] **A. MAUREL.** Techniques séparatives à membranes Considérations théoriques, Technique de l'ingénieur, J 2 790, 2007.

[18] **C. Mustapha.** Etude De La Complexation Des Cations Métalliques En Vue De Leur Séparation Par Un procédé Membranaire, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Constantine, 2008.

[19] **A. Pierre.** Séparation par membrane dans l'industrie alimentaire, Technique de l'ingénieur, p2645, 2004.

[20] **U. Merten .** Transport Properties of osmotic membranes in: Desalination by reverse osmosis. Merten U. Cambridge, MA, MIT Press: 15-54, cité par Williams 1999.

[21] **L. Harris.** Influence of gel layer rheology on microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration flux of wheat starch effluent. *Membr. Sci.* p29-97. 1986.

[22] **J.Higgins.** J.Short . Demineralization by electrodialysis of permeates derived from ultrafiltration of wheys and skim milk. J Dairy Sci. Technol., 15, 277-288. 1980.

[23]**S. Hong .** M.Elimelech. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes », Membr. Sci, 132, 159-181, 1997.

[24] **J.Howell.** Sub-critical flux operation of microfiltration and nanofiltration, J. Membr. Sci. 107, 165-171, 1995.

[25] **M.Howie.** Reverse osmosis, ultrafiltration decrease milk transportation costs. Feedstuffs, 71,33-88, (1999).

[26] **A.ETTORI.** Vieillessement chimique de membranes d'osmose inverse, thèse de doctorat, l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2011.

[27] **C. SAGNE.** Etude Des Mécanismes De Transfert De Molécules Organiques En Osmose Inverse Application Au Recyclage Des Condensats Issus De La Concentration Des Vinasses De Distilleries, thèse de doctorat, l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech), paris, 2008.

[28] **K. Hatim.** Traitement des solutions modèle du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, thèse de doctorat, université de Mohammed 5, Rebat, 2008.

[29] **R.McGinnis.** *Chemistry of the beet and processing materials* in: Beet-sugar technology. Denver, Beet Sugar Development Foundation: 25-63,2002.

[30] **A.MAUREL,** Osmose inverse et ultrafiltration Considérations théoriques, Technique de l'ingénieur, 2015, J2790.

[31] **R. Jeantet.**Nanofiltration de liquides laitiers. Thèse de Doctorat, ENSA, Rennes, 139, 1995.

[32] **S. Mambaye Lo.** Rétention Des Ions Métalliques Par Complexation Ultrafiltration: Application Au Cadmium, thèse de doctorat, Faculté de science et technique, DAKAR, 1994.

[33] **M. Julie.** Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes/application à la caractérisation in situ d'un dépôt particulaire en UF frontale en lien avec les performances du procédé, thèse de doctorat, INSA Toulouse, Toulouse, 2007.

[34] **M. Hichour, F. Persin, J. sandeaux, J. Molénat, C. Gavanch.** Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse, Revue des sciences de l'eau, 1999, 12, p 671-688. Article

[35] **D. Sylvie.** Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol Application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau, sér Pédol, 25, p 213-225,1991.

[36] **G. Azzeddine.** Caractérisation Des Membranes D'électrodialyse Au Contact De Solutions De Métaux Lourds, thèse Magister, université de Badji Mohtar, Annaba, 2005.

[37] **J. Glover F.A. Muir.** Application of reverse osmosis to the manufacture of dried whole milk and skim milk J. Dairy. Research, 46, p 663-672, (1979).

[38] **A. Rémy.** Séparations électrochimiques Électrodialyse, Technique de l'ingénieur, PE 1 825, 2007.

[39] **MEYER (K.) et STRAUSS (W.).** Permeability of membranes. VI The passage of the electric current through selective membrane (Membranes Perméables). VI Le passage du courant microimpuretés d'une suspension d'oxalate ,de néodyme). Zh Anal. Khim. 29 , p. 66, 1974.

[40] **BUNZL (K.) et SANSONI (B.).** Characterisation of ion and redox exchanges materials. I. Ion exchange capacity (Caractérisation des matériaux échangeurs d'ions et redox. 1. Capacité d'échange). Chem. Ing. Techn. 47, p. 925, 1975.

[41] **IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).** – Reporting physisorption data (Comment rendre compte des données de physisorption). Pure and Appl. Chem. 57, p. 603, 1985.

[42] **J. Valérie.** Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1999.

[43] **LU. Wei.** Etude de l'échange d'ion modulé électriquement : Application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules, Thèse de doctorat, université de Nancy, Nancy, 2010.

[44] **P.JEAN FRANÇOIS.** Etude Du Fractionnement D'un Hydrolysate Trypsique Lactoglobuline Par Électrodialyse Avec Membrane D'ultrafiltration, Thèse de doctorat, Université Laval, Laval, 2007.

[45] **B.Hanae.** Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, Thèse de doctorat, Université libre de bruxelles, bruxelles, 2008.

[46] **L. Samia.** Valorisation des rejets industriels laitiers par des techniques membranaires, Thèse de doctorat, Université de boumerdes, boumerdes, 2009.

[47] **E. Iritani, S.Tachi, T. Murase,** Influence of protein adsorption on flow microfiltration membrane, Physicochemical and Engineering Aspects, 89, p 15-22, 1994.

[48] **C. Lapointe.** Science et technologie du lait, Fondation de technologie laitière du Québec, 2002.

[49] **H. Girault,** Electrochimie physique et analytique, presses polytechniques, 2007.

[50] **R.Silbermann,** Mondes en développement, Librairie Droz, 2008.

[51] **A.Rémy.** Electrodialyse, Technique de l'ingénieur,p 1800, 1980.

[52] **I.Wenten, A. Rasmaussen,** Membrane cleaning after beer clarification. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> international conference on Engineering of Membrane processes (italie), Elsevier Science Publishing co, avril 1990.

[53]**L.Ryme Dudja.** Récupération des sulfates d'ammonium issus d'un rejet de production de sérum par électrodialyse, Thèse d'ingénieur, Ecole Nationale Polytechnique,Alger, 2011.

# ANNEXES

## **Annexe 1 : Dosage des sulfates par méthode turbidimétrique**

### **Principe :**

- ❖ Cette méthode est basée sur le fait que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) pour former ( $\text{BaSO}_4$ ).

### **Réactifs :**

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

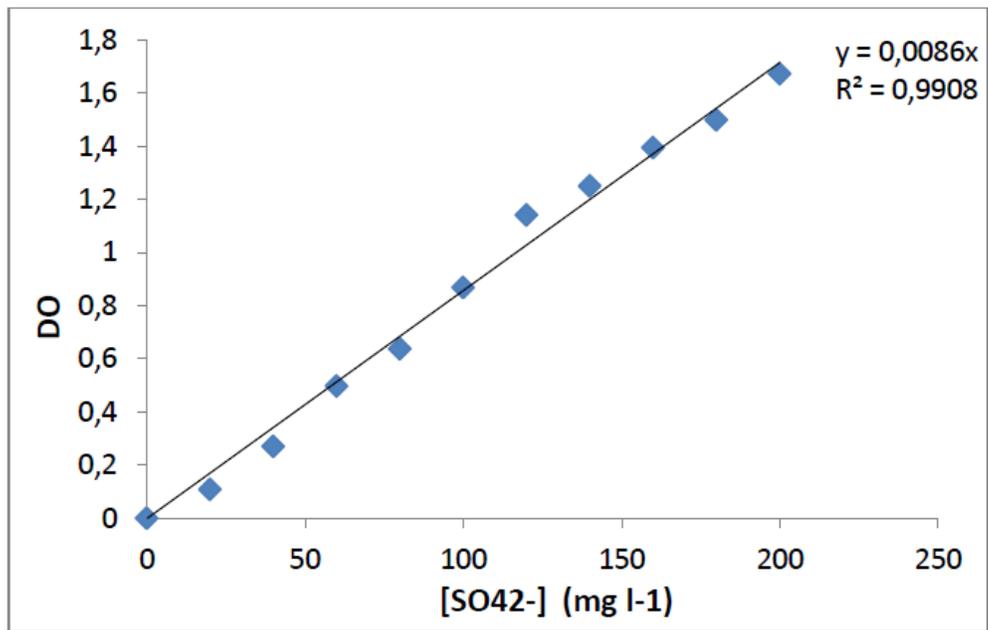
### **Préparation de la solution stabilisante :**

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  $\text{KNO}_3$  et 20ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$ (99%) dans 500ml d'eau distillée puis compléter à 1L.

### **Mode opératoire :**

- ❖ Ajouter 2 ml de solution stabilisante et agiter.
- ❖ Rajouter 0,04 g de chlorure de baryum, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule du photomètre.
- ❖ Attendre 3 à 4 minutes pour effectuer la lecture sur le photomètre à  $\lambda = 420 \text{ nm}$ .

**Essai à blanc :** sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum.



*Courbe d'étalonnage  $SO_4^{2-}$*

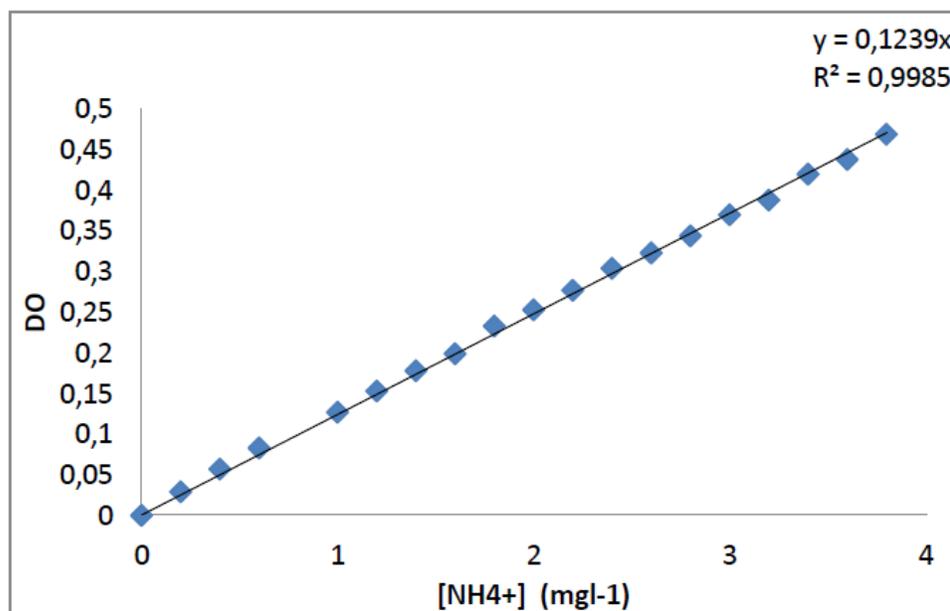
## Annexe 2 : Dosage des ions ammonium par la méthode de NESSLER

### 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  $\text{NH}_4^+$ , la teneur en azote ammoniacal présente de l'échantillon.

### Courbe d'étalonnage



Courbe d'étalonnage  $\text{NH}_4^+$

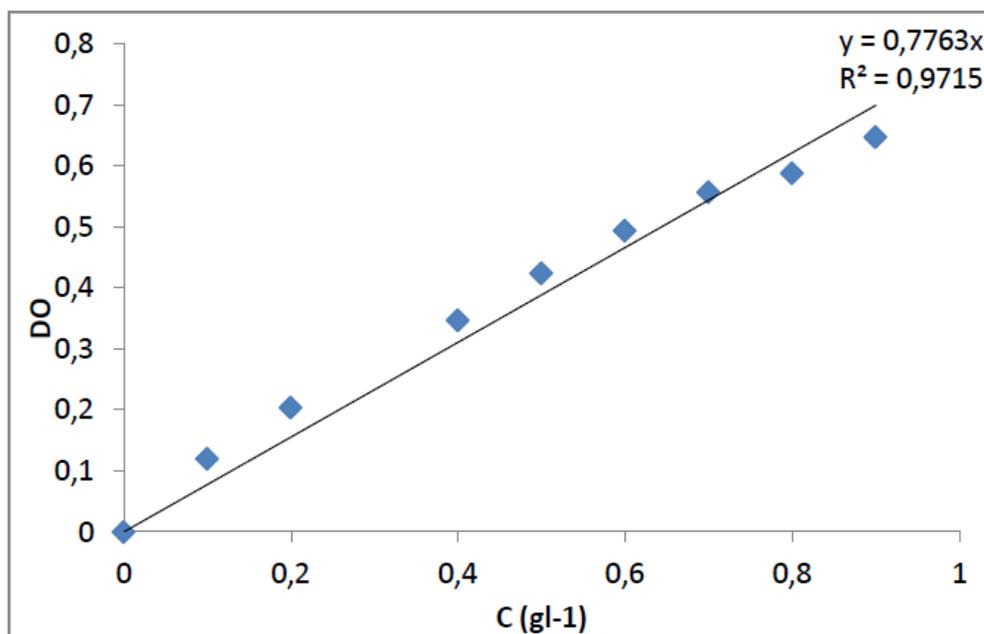
### Annexe 3: Mesure de la teneur en protéines

#### 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<sup>-1</sup>.

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*

الهدف من هذا العمل هو تحسين درجة الحموضة لاسترداد كبريتات الأمونيوم من بقايا إنتاج مصل مضاد لسم العقرب، وذلك باستخدام الكهرودياليز و الترشيح الفائق. ويخصص الجزء 1 على إجراء مجموعة من التجارب لتحسين درجة الحموضة لإزالة البروتين عن طريق الترشيح الفائق ونرى تأثير اختلاف الفرق . في الضغط  $\Delta P$  قبل وبعد الترشيح. بينما يخصص الجزء 2 تحديد القيم المثلى لدرجة الحموضة للكهرودياليز بإستعمال محلول مصطنع لكبريتات لأمونيوم و دراسة تأثير الكاتيونات على الهجرة الكهربائية لشوارد الأمونيوم .

كلمات مفتاحية: الكهرودياليز, مصل مضاد لسم العقرب, لشوارد الأمونيوم, الترشيح الفائق, القيم المثلى لدرجة الحموضة

#### Résumé :

Le but de ce travail est d'optimiser le pH pour la récupération des sulfates d'ammonium, issus d'un rejet de production de sérums antiscorpionique, en utilisant l'électrodialyse. La 1<sup>ère</sup> partie est consacrée à l'optimisation de pH pour l'élimination des protéines par l'ultrafiltration et voir l'influence de variation de la différence de pression  $\Delta P$  avant et après la filtration. Tandis que la 2<sup>ème</sup> partie est consacrée à l'optimisation de pH l'un des paramètres de l'électrodialyse sur une solution synthétique ainsi est étudié l'influence des cations qui se trouvent dans le rejet réel sur l'électro-migration des ions d'ammonium.

Mots clés : électrodialyse, sérum antiscorpionique, sulfate d'ammonium, valorisation, ultrafiltration, optimisation de pH.

#### Abstract :

The aim of this work is to optimize the pH for the recovery of ammonium sulphate, from a rejection of antivenom serums production, using electrodialysis. The 1st part is devoted to the pH optimization for protein removal by ultrafiltration and sees the influence of variation of the difference  $\Delta P$  pressure before and after filtration. While the 2nd part is devoted to the pH optimization of the parameters of electrodialysis on a synthetic solution and is studying the influence of cations that are in the actual release of the electro-migration of ions ammonium.

Key words: Electrodialysis, antiscorpionic serum, ammonium sulfate, valorization, Ultrafiltration, pH optimization.