

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés

Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement
Option : Biotechnologie

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle à USTHB et
Magister en Génie de l'Environnement à l'ENP

Intitulé :

**Valorisation d'un rejet riche en sels
et en protéines par deux techniques
membranaires**

Présentée par :

BENSADALLAH Leila

Sous la direction de : MAMERI Nabil Professeur ENP
GRIB Hocine Professeur ENP

Soutenue publiquement le 26/11/2017

Composition du jury :

Président :	MOHELLEBI	Faroudja	Professeur	ENP
Examineurs :	ABDESSEMED	Djamel	Professeur	USTHB
	TALEB	Ahmed	Professeur	USTHB
	DROUCHE	Madani	Professeur	ENP
	BENMAILI	Aicha	Professeur	USTHB
Invité :	ICALAMENE	Nassim	Chef d'Unité	Institut Pasteur

ENP 2017

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés

Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement
Option : Biotechnologie

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle à USTHB et
Magister en Génie de l'Environnement à l'ENP

Intitulé :

**Valorisation d'un rejet riche en sels
et en protéines par deux techniques
membranaires**

Présentée par :

BENSADALLAH Leila

Sous la direction de : MAMERI Nabil Professeur ENP
GRIB Hocine Professeur ENP

Soutenue publiquement le 26/11/2017

Composition du jury :

Président :	MOHELLEBI	Faroudja	Professeur	ENP
Examineurs :	ABDESSEMED	Djamel	Professeur	USTHB
	TALEB	Ahmed	Professeur	USTHB
	DROUCHE	Madani	Professeur	ENP
	BENMAILI	Aicha	Professeur	USTHB
Invité :	ICHALAMENE	Nassim	Chef d'Unité	Institut Pasteur

ENP 2017

Dédicaces

A la mémoire de mes grands-parents paternel et maternel.

Si je peux aujourd'hui présenter ce travail, c'est avant tout grâce au soutien, à l'appui et aux encouragements, sans cesse prodigués par mes parents tout au long de mes études. Aucun mot ne saurait exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à votre égard.

A mes très chers frères

A ma belle-sœur et à ma nièce

A ma tante Zahra et à mes oncles

A toute ma famille

A tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés du Département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP).

J'aimerais remercier par ces quelques lignes toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont permis à cette thèse d'avoir lieu, tant d'un point de vue Humain que Scientifique.

Tout d'abord, un Grand Merci à mes parents qui ont su supporter mes hauts et mes bas, mes sauts d'humeur pendant toutes ces années d'études.

Le travail d'une thèse n'étant possible sans un encadrement, mes vifs remerciements, ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mes deux encadreurs, Monsieur MAMERI Nabil et Monsieur GRIB Hocine, Professeurs à l'Ecole Nationale Polytechnique qui ont dirigé cette thèse. La pleine confiance qu'ils m'ont accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Je voudrais aussi les remercier pour leur présence lorsque les problèmes se présentaient, pour le temps qu'ils m'ont consacré, pour leurs encouragements qui m'ont été très utiles et la patience avec laquelle ils ont accompagné mon travail tout le long de cette thèse.

J'aimerais remercier Madame MOHELLEBI Faroudja, Professeur à l'ENP du grand honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. Veuillez trouver ici, le témoignage de ma reconnaissance et de mon respect.

Je voudrais également remercier Madame BENSMAILI Aicha et Messieurs ABDESSEMED Djamel et TALEB Ahmed, Professeurs à l'USTHB, Monsieur DROUCHE Madani, Professeur à l'ENP, de m'avoir honoré d'accepter de siéger dans ce jury et de porter un œil critique sur le présent mémoire. Veuillez trouver ici l'expression de notre estime et de notre considération.

Il m'est agréable de témoigner toute mon estime et ma reconnaissance à Monsieur ICHALAMENE Nassim, Chef d'Unité à l'Institut Pasteur de m'avoir accueillie au sein du laboratoire Venin de l'Institut Pasteur d'Alger et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être parmi notre jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame H. Salah (ex chef de service) et Monsieur Nouas, chef de service Venin de l'institut Pasteur d'Alger.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur A.MOUZAOUI, Madame N. AREZKI, Melle F. LORARI, Mme K. BOUHADIDA, Monsieur M. DEBABHA et Monsieur D. BOUFNAR, du laboratoire Venin de l'Institut Pasteur d'Alger de m'avoir aidée tout le long de ce travail.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont également à Messieurs LARBES et T. AHMED ZAID Professeurs à l'ENP ainsi que H. LOUNICI Professeur à l'Université de Bouira pour leurs aides précieuses.

Un Grand Merci à la Responsable, Ami SALAH et à tous le personnel de la Bibliothèque de l'ENP chacun par son nom ainsi que les bibliothécaires de l'U.S.T.H.B qui ont toujours été disponibles pour m'aider.

Je voudrais remercier également toutes les personnes des Laboratoires du département Génie de l'Environnement ainsi que Laboratoire Hydraulique de l'institut Génie Civil de l'USTHB surtout D. HANK, L. DJEKOUNE et C. DRAIFI pour leurs aides, leurs conseils précieux et leur présence à mes côtés.

Je remercie également D. LAOUAR, R. BENOUGHLIS, D. ICHADADENE laborantins de l'ENP ainsi que H. BOUAM secrétaire du département pour leurs aides.

Je tiens à remercier également le chef des agents ainsi que tous les agents de sécurité de l'ENP.

A la fin une pieuse pensée à ceux qui m'ont aidée et qui nous ont quitté Monsieur SAADA, Monsieur HADJADJ et Monsieur KECILI de l'ENP.

المخلص

هدفنا من خلال هذه الدراسة هو استرداد أجزاء الملح والبروتينات من نفايات سائلة صادرة عن إنتاج مصل مضاد لسلم العقرب. لقد تم في البداية تثبيت المعاملات الهيدروديناميكية الأمثل و دراسة تأثير pH الوسط من الترشيح الفائق, ثم استخدمنا محلول اصطناعي من كبريتات الأمونيوم من أجل دراسة تأثير المعاملات التجريبية للكهروديايز وهي: التركيز في الحجرة المخففة و في الحجرة المركزة فضلا عن التيار الكهربائي.

استخدام المخطط التجريبي لإنشاء نموذج رياضي يفسر بطريقة بسيطة وفعالة النتائج التجريبية.

كلمات المفتاح: كبريتات الأمونيوم, الكهروديايز, الترشيح الفائق, المصل مضاد لسلم العقرب.

Abstract

The objective of this study is the recovery of the saline and protein fractions of the waste water resulting from the manufacture of anti-scorpionic serum. We, first, optimized the hydrodynamic parameters as well as the study of the influence of the pH on the waste water during the ultrafiltration.

Then, we used a synthetic solution of ammonium sulphate in order to optimize the experimental parameters of the electro dialysis, namely: the initial concentration in the compartments concentrates and dilutes as well as the intensity of current applied.

The use of a complete factorial plan with interactions allowed to establish a mathematical model which explains in a simple and effective way the experimental results.

Key words: Ammonium Sulfate, Electro dialysis, Ultrafiltration, anti-scorpionic serum.

Résumé

L'objectif de cette étude est la récupération des fractions saline et protéique d'un rejet issu de la fabrication de sérum anti-scorpionique. Nous avons, dans un premier temps, optimisé les paramètres hydrodynamiques ainsi que l'étude de l'influence du pH du rejet lors de l'ultrafiltration du rejet.

Ensuite, nous avons 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 concentrât et diluât ainsi que l'intensité de courant appliquée.

L'utilisation d'un plan factoriel complet avec interactions a permis d'établir un modèle mathématique qui explique d'une façon simple et efficace les résultats expérimentaux.

Mots clés : Sulfates d'ammonium, Electro dialyse, Ultrafiltration, Sérum anti-scorpionique.

Abréviations :

δ	<i>Epaisseur de la couche limite (cm)</i>
ΔP	<i>pression transmembranaire (bar)</i>
η	<i>viscosité dynamique du solvant (Pa. s)</i>
K	<i>Coût global (DA par m^3)</i>
$K_c A$	<i>Coût d'investissement, proportionnel à la surface de la membrane A</i>
$K_p Q_v \Delta P_f$	<i>Coût de l'énergie liée aux pertes de charge (ΔP_f)</i>
C	<i>Concentration dans la solution du circuit de déminéralisation (ég.g.L⁻¹)</i>
C_0	<i>Concentration à l'interface (ég.g.L⁻¹)</i>
C_M	<i>Concentration à la membrane (ég.g.L⁻¹)</i>
C_p	<i>Concentration du perméat (g.L⁻¹)</i>
D	<i>Coefficient de diffusion (cm²/s)</i>
F	<i>Constante de Faraday (96500 C/Eq)</i>
i	<i>Densité de courant (mA/cm²)</i>
I	<i>Intensité traversant les cellules (A)</i>
J	<i>flux de solvant (L.h⁻¹.m⁻²)</i>
J_c	<i>densité de flux (L.h⁻¹.m⁻²)</i>
J_D	<i>Flux de diffusion de soluté (L.h⁻¹.m⁻²)</i>
$K_p Q_w \Delta P$	<i>Coût d'énergie liée au flux de perméat</i>
L_p	<i>Perméabilité de la membrane (L.h⁻¹.m⁻². bar⁻¹)</i>
N	<i>Nombre de cellules</i>
$Q_{eq(\text{théorique})}$	<i>Quantité théorique d'équivalents transportés</i>
Q_v	<i>Débit de recirculation (m³.s⁻¹)</i>
Q_w	<i>Débit du perméat (m³.s⁻¹)</i>
R_m	<i>résistance hydraulique (m⁻¹)</i>
SAS	<i>Sérum antiscorpionique</i>
\bar{t}	<i>Nombre de transport du contre-ion dans la membrane</i>
t	<i>Nombre de transport du même ion dans la solution</i>
FCV	<i>Facteur de concentration volumique (Volume initial / Volume du rétentat)</i>

Liste des figures :

Figure 1	Mise en œuvre de filtrations	28
Figure 2	Représentation schématique de la polarisation de concentration	29
Figure 3	Principe de l'exclusion de Donnan	34
Figure 4	Courbe intensité/potentiel	36
Figure 5	Environnement du système	40
Figure 6	Représentation schématique du procédé d'ultrafiltration	47
Figure 7	Vue éclatée du pilote de laboratoire P1.....	48
Figure 8	Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression pour différentes vitesses de recirculation	51
Figure 9	Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat	52
Figure 10	Variation des pertes de charge en fonction du débit de recirculation	53
Figure 11	Variation du cout global de l'opération en fonction de la vitesse de recirculation pour différentes pressions opératoires	54
Figure 12	Evolution du flux de perméat au cours du temps pour l'essai de concentration	55
Figure 13	Evolution du taux de rejet observé en fonction du temps	56
Figure 14	Evolution de la concentration en protéines dans le perméat	57
Figure 15	Evolution du taux de rejet en fonction de la pression appliquée	58
Figure 16	Evolution du flux de perméat en fonction du temps	59
Figure 17	Evolution du flux en fonction du FCV	60
Figure 18	Courbe solvant avant et après UF	61
Figure 19	Détermination du courant limite	64
Figure 20	Evolution de la concentration en SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales du diluât	65
Figure 21	Evolution de la concentration en NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales du diluât.....	65
Figure 22	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales du concentrât.....	66
Figure 23	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales du concentrât.....	66
Figure 24	Evolution du potentiel en fonction du temps pour trois concentrations initiales différentes, dans le compartiment concentrât.....	67
Figure 25	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués	69
Figure 26	Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction d temps, pour différents courants appliqués	69
Figure 27	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.....	70
Figure 28	Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différents courants appliqués.....	70
Figure 29	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentrât, en fonction des intensités de courant, pour trois temps différents	71
Figure 30	: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	72
Figure 31	: Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	73
Figure 32	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	73
Figure 33	Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.....	74
Figure 34	Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentrât, en fonction des concentrations initiales du compartiment diluât, pour trois temps différents.....	75
Figure 35	Evolution de la concentration des ions sulfates, avec et sans chlorures dans le compartiment diluât.....	76
Figure 36	Evolution de la concentration des ions sulfates, avec et sans chlorures dans le compartiment concentrât	76

Figure 37	Evolution de la concentration des ions sulfates et chlorures en fonction du temps dans le compartiment diluât	77
Figure 38	Evolution de la concentration des ions ammonium d'une solution avec et sans sodium dans le compartiment diluât.....	78
Figure 39	Evolution du volume dans le compartiment concentrât en fonction du temps.....	79
Figure 40	Evolution de la conductivité en fonction du temps, dans les compartiments concentrât et diluât	80
Figure 41	Evolution de la concentration des ions SO_4^{2-} dans les compartiments concentrât et diluât en fonction du temps.....	81
Figure 42	Les essais du plan factoriel complet « 2^3 ».....	85
Figure 43	Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées	86
Figure 44	Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 et X_3	88
Figure 45	Profileur de prévision	88
Figure 46	Variation de la conductivité et de la concentration des ions NH_4^+ dans les compartiments concentrât (a) et diluât (b) en fonction du temps	89
Figure 47	Courbe d'étalonnage SO_4^{2-}	105
Figure 48	Courbe d'étalonnage NH_4^+	106
Figure 49	Courbe d'étalonnage protéines.....	107

Liste des tableaux :

Tableau n° 1	Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées	48
Tableau n° 2	Caractérisation du rejet issu de la production du sérum antiscorpionique.....	50
Tableau n° 3	Les niveaux de variation des facteurs	82
Tableau n° 4	Résultats des essais du plan factoriel.....	83
Tableau n° 5	Estimation des coefficients	85
Tableau n° 6	Analyse de la variance.....	87

Sommaire

	Abréviations	
	Liste des figures	
	Liste des tableaux	
I	INTRODUCTION	13
	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	16
II.1	Epidémiologie du scorpionisme	16
II.2	Présentation du scorpion	16
II.3	Envenimations scorpioniques et traitement	17
II.4	Production du sérum antiscorpionique	17
II.5	Définition de la pollution	19
II.6	Origine des eaux usées	19
II.7	Polluants présents dans l'eau	20
II.8	Conséquences environnementales	21
II.9	Valorisation du rejet issu de la production de SAS	23
II.9.1	Principaux domaines d'utilisation des sulfates d'ammonium	23
II.9.2	Choix du procédé de valorisation	24
II.9.3	Valorisation d'effluents par des technologies propres	24
III	PRESENTATION DES PROCEDES MEMBRANAIRES	25
III.1	Généralités et définition	25
III.2	L'ultrafiltration	25
III.2.1	Les différents types de membranes	26
III.2.2	Caractéristiques des membranes	26
III.2.2.1	Seuil de coupure	26
III.2.2.2	Sélectivité d'une membrane ou taux de rétention	27
III.2.2.3	Perméabilité d'une membrane	27
III.2.2.4	Résistance d'une membrane	27
III.2.3	Les différents modes de filtration	28
III.2.4	Limitations du procédé d'ultrafiltration	28
III.2.4.1	Polarisation de concentration	28
III.2.4.2	Colmatage	29
III.2.5	Aspect technico-économique	30
III.2.6	Les principales applications de l'ultrafiltration	31
III.3	L'électrodialyse	31
III.3.1	Membranes d'électrodialyse	32
III.3.2	Phénomènes de transport	32
III.3.2.1	Potentiel de Donnan et exclusion ionique	33
III.3.2.2	Polarisation de concentration et courant limite	34
III.3.2.3	Rendement faradique	37
III.3.2.4	Osmose et électro-osmose	37
III.3.3	Les principales applications de l'électrodialyse	37
III.4	Traitement des effluents contenant des ions sulfates et ammonium	38
IV	PLANIFICATION EXPERIMENTALE	39
IV.1	Historique	39
IV.2	A quoi sert un plan d'expérience ?	39
IV.3	Définitions	40
IV.3.1	Les différents types de facteurs	41
IV.3.2	Réponse	41

IV.3.3	Niveaux d'un facteur	41
IV.3.4	Fonction désirabilité	42
IV.4	Etude d'un phénomène	42
IV.4.1	Méthode traditionnelle	42
IV.4.2	Méthode des plans d'expériences	42
IV.5	Plans factoriels complets.....	43
	PARTIE EXPERIMENTALE	44
V	MATERIEL ET METHODES	46
V.1	Méthodes d'analyse	46
V.2	Techniques à membranes	47
V.2.1	Ultrafiltration	47
V.2.2	Electrodialyse	47
VI	RESULTATS ET DISCUSSION	50
VI.1	Caractéristiques de l'échantillon	50
VI.2	L'Ultrafiltration.....	50
VI.2.1	Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat avec recirculation...	51
VI.2.2	Bilan économique	52
VI.2.3	Essai de concentration du rejet.....	55
VI.2.4	Influence du pH sur le flux du perméat	58
VI.2.5	Régénération des membranes	60
VI.3	L'Electrodialyse.....	63
VI.3.1	Détermination du courant limite.....	63
VI.3.2	Optimisation des paramètres d'électrodialyse.....	64
VI.3.3	Influence du transport d'eau sur le procédé	78
VI.4	Application sur un rejet.....	80
VI.5	Modélisation par les plans d'expériences	82
VI.5.1	Construction de la matrice d'expérience.....	83
VI.5.2	Test de Fisher (Analyse de la variance):	87
VI.5.3	Optimisation	87
VI.5.4	Application sur un rejet réel	89
VII	CONCLUSION	91
VIII	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94
IX	ANNEXES	104

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

Pendant de nombreuses années, la planète a été considérée, d'une part, comme un réservoir inépuisable de matières premières et, d'autre part, comme une destination habituelle pour les déchets domestiques, industriels et agricoles pouvant constituer un risque pour l'homme et l'environnement. La nécessité d'adopter une gestion économe des ressources afin de réduire la pollution, de préserver les ressources naturelles mais aussi de permettre aux industriels de réaliser des gains économiques et ce, dans l'objectif d'un développement durable est apparue dans les années 60 par l'observation de graves problèmes d'eau, de pollution atmosphérique et la prise de conscience du public face aux problèmes environnementaux [1].

Aujourd'hui, plus que jamais, un site industriel ancien ou nouveau doit gérer ses différentes composantes environnementales pour satisfaire à la réglementation existante et doit aussi s'engager dans un cycle d'amélioration continue et de prévention de la pollution et du risque technologique comme sanitaire qui satisfasse en permanence aux évolutions réglementaires et aux attentes du milieu local [2].

En Algérie, la production de sérum antiscorpionique est assez importante [3], vu le taux élevé d'envenimations scorpioniques (49574 cas de piqûres et 68 cas de décès) [4]. L'effluent engendré par cette production est riche en sels (en particulier les sulfates d'ammonium) et en protéines. Ce rejet peut avoir un impact colossal sur les différents milieux récepteurs.

Quel que soit le secteur d'application, la rigueur croissante des législations sur le rejet des effluents nécessite de mettre en pratique des techniques de traitement adaptées et offrant la possibilité d'un recyclage de certains produits ainsi que la réutilisation des eaux épurées en usage spécifique [5].

Les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent, dans ce cadre, un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides en vue d'un objectif «zéro déchet» [6].

Les techniques membranaires n'ont réellement pris leur essor dans le monde industriel qu'au cours des années 70 et suscitent depuis d'importants efforts de recherche et de développement [5]. En effet, plusieurs caractéristiques rendent ces techniques particulièrement séduisantes. Dans de nombreux cas, elles sont plus efficaces et plus économiques en termes de consommation d'énergie que les techniques de séparation conventionnelles (distillation, recristallisation, extraction par solvant...). Effectuées, la plupart du temps, à température ambiante, elles permettent de traiter des constituants

thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physico-chimiques ou biochimiques. Ces procédés sont de plus en plus appliqués dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles, production d'eau potable, protection de l'environnement, etc [7].

Le travail présenté dans ce document s'appuie sur la valorisation d'un rejet, issu de la production d'un sérum antiscorpionique (SAS) provenant de l'Institut Pasteur d'Alger, par deux techniques membranaires à savoir l'électrodialyse et l'ultrafiltration.

Le plan de la thèse s'articulera autour de deux grands chapitres:

- Le premier chapitre de notre étude est une synthèse bibliographique ou sont successivement abordés : des généralités sur le sérum antiscorpionique, sa production ainsi que le rejet issu de cette dernière, des notions sur la pollution et ces origines, les techniques membranaires et leurs applications.
- Le deuxième chapitre, divisé en 3 étapes, comporte la partie expérimentale:
 - La première décrit le matériel et les méthodes utilisés lors de nos manipulations,
 - La deuxième partie est consacrée aux résultats et discussion sur:
 - a) L'optimisation des paramètres hydrodynamiques de l'ultrafiltration et l'étude de l'influence du pH sur le procédé.
 - b) L'optimisation des différents paramètres expérimentaux d'électrodialyse.
 - c) Et l'application des plans d'expériences pour optimiser l'opération de concentration du sulfate d'ammonium par le biais de l'électrodialyse. Les paramètres opératoires étudiés sont le pH, le débit du diluât ainsi que la concentration initiale dans le compartiment concentrât.
 - Dans la troisième partie, nous présentons l'essai sur un rejet réel ;

Nous terminons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives pouvant être proposées à l'issue de ce travail.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

II. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. Epidémiologie du scorpionisme

Les envenimations scorpioniques représentent un problème de santé publique et une vraie menace dans plusieurs pays du monde, en particulier, au centre et au sud de l'Amérique, au nord de l'Afrique, au moyen Orient et en Inde [8]. Le nombre annuel de piqûres de scorpion dépasse 1,2 millions menant à plus de 3250 décès (0,27 %) [9].

En Algérie, les envenimations scorpioniques sont considérées comme étant un véritable problème de santé publique et demeurent un vrai cauchemar pour les populations du Sud. Plus particulièrement pendant les grandes chaleurs qui voient le nombre de victimes accroître considérablement. Chaque année, et sur 50.000 envenimations scorpioniques, près d'une centaine de personnes meurent en raison notamment d'un retard dans l'administration du sérum anti-scorpionique (608 morts entre 2002 et 2010) [10]. Juillet et août sont les mois où le nombre de décès représente plus de la moitié du taux annuel et cela à cause de l'accroissement de l'activité du scorpion sous l'effet de la chaleur. Le moment où les morsures sont les plus répandues, c'est entre 6h et 12h et aussi entre 18h et 00h le soir [11].

II.2. Présentation du scorpion

Près de 1500 espèces de scorpions sont décrites à travers le monde dont quelques-unes seulement sont dangereuses pour l'homme. Parmi elles, deux sont endémiques en Algérie. Elles sont responsables d'une morbidité élevée [4] :

Androctonus australis est un grand scorpion brun pouvant atteindre jusqu'à 10 cm dont certaines parties sont plus sombres (les pinces et les derniers anneaux de la queue), sa queue est épaisse. C'est l'espèce la plus dangereuse, son venin est puissant et contient 6 toxines.

Buthus occitanus est un scorpion de taille moyenne (4 à 7 cm), de teinte claire, les pinces et les pattes sont plus claires et sa queue est grêle. Les toxines identifiées sont au nombre de 13. Son aire de distribution est étendue et sa dangerosité est variable.

Les scorpions sont des animaux lucifuges se réfugiant dans des gîtes divers et variables selon les régions (sous des pierres, dans des crevasses du sol, dans des terriers, sous les écorces ou dans l'humus). Ils peuvent aussi gîter au voisinage ou dans les habitations en se

cachant dans les anfractuosités sombres des murailles et les décombres. Ce sont des animaux essentiellement nocturnes et particulièrement actifs pendant la saison chaude. Leur venin est l'une des substances toxiques dont l'action est la plus rapide, d'où la précocité de la symptomatologie [4].

II.3 Envenimations scorpioniques et traitement

Les venins de scorpion sont des mélanges complexes de protéines qui, chacune possèdent une action biologique très spécifique. Ils contiennent des enzymes à action lytique, des molécules participant à des réactions allergiques et en priorité des neurotoxines, molécules perturbant la conduction du message nerveux en se fixant sur un site au niveau d'un canal ionique ou d'un récepteur synaptique. Les canaux ioniques sont des macromolécules transmembranaires essentielles impliquées dans la plupart des processus physiologiques tels que: la signalisation neuronale, la contraction musculaire, la propriété pacemaker cardiaque, la sécrétion hormonale ainsi que la prolifération lymphocytaire [12, 13].

La sérothérapie, fondée sur les propriétés antitoxiques du sérum des animaux immunisés, est le seul traitement spécifique de lutte contre les envenimations scorpioniques. Elle repose sur l'administration d'anticorps spécifiques qui ont pour effet de complexer, extraire et éliminer les molécules toxiques qui sont à l'origine de troubles graves et mortels [14 -17].

Néanmoins, au vu de certains effets et signes cliniques observés après envenimation, le traitement symptomatique est important et ne saurait être négligé [18].

II.4 Production du sérum antiscorpionique

Le Laboratoire des Sérums Thérapeutiques demeure à ce jour l'unique producteur de sérums antivenimeux en Algérie. A ce titre, il joue un rôle essentiel dans les programmes nationaux de lutte contre les envenimations scorpionique et ophidienne [3]. L'activité du Laboratoire des Sérums Thérapeutiques se décline en trois axes :

- L'extraction et le contrôle des venins (Dely Brahim et Annexe de Kouba) ;
- La production et le contrôle des plasmas équins bruts (Dely Brahim et Annexe de Kouba) ;
- La production et le contrôle in-process des sérums thérapeutiques (Annexe du Hamma).

a- Description général du procédé

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

En général, c'est le cheval qui est utilisé, du fait de la quantité importante de sérum que l'on peut recueillir, ainsi que pour sa haute résistance au venin comparé aux autres animaux. Les chevaux sont ensuite ponctionnés et le sérum contenant les anticorps antitoxiques est séparé par coagulation du sang.

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.

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

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

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

b- Quantité annuelle de rejet issu de la production du sérum antiscorpionique (SAS)

La quantité de SAS purifiée produite à partir de 60L de sérum sanguin brut est estimée à environ 4 litres, la quantité de SAS purifiée produite annuellement est :

Ampoules de 10mL mises sur le marché : 50.000

Volume envoyé en répartition: 500 litres

Soit environ 1000L de sérum purifié. On en déduit alors la quantité de rejet générée à 14.000L. Cette quantité est importante du point de vue pollution et de l'impact qu'elle peut engendrer.

II.5 Définition de la pollution

C'est une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques [19].

Sous le terme général pollution sont regroupés à l'heure actuelle, les effets nocifs qui résultent de l'action de facteurs *altérage* qu'on qualifie de polluants, quelle que soit la nature de ceux-ci. Ces polluants sont tous des sous-produits organiques et inorganiques des activités humaines. Ils ont existé depuis des siècles, mais leur nocivité ne s'est exercée qu'à partir du moment où leur production massive a excédé les capacités de destruction et de recyclage des organismes décomposeurs présents dans tout écosystème [19].

Toute substance rejetée dans l'environnement, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, se répartit entre les différents réservoirs: sol, air et eau [19].

L'eau, compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de déchets; ainsi polluée, elle devient un vecteur de pollution [19].

II.6 Origine des eaux usées

Suivant l'origine et la qualité des substances polluantes, on distingue quatre catégories d'eaux usées [20]:

a- Eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et d'eaux de toilette chargées de matières organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires.

b- Eaux pluviales

Les eaux de pluie ruissellent dans les rues où sont accumulés des polluants, des poussières, des débris, des suies de combustion et des hydrocarbures rejetés par les véhicules. Ces eaux, collectées avec les eaux usées puis déversées dans les canalisations d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, sont souvent drainées directement vers les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique.

c- Eaux agricoles

L'agriculture est une source de pollution non négligeable des eaux car elle utilise les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité, telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matière azotée ou phosphatée des nappes les plus superficielles et des cours d'eaux.

d- Eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphatées, elles sont chargées en différentes substances chimiques telles que : les graisses, les hydrocarbures, les métaux, les matières radioactives, les acides et les bases.

II.7 Polluants présents dans l'eau [19]

On distingue plusieurs catégories de polluants :

- les matières en suspensions (MES),
- les acides et alcalis,
- les matières inhibitrices (pesticides, mercure, plomb...),
- les déchets solides,
- les détergents,
- les matières colorantes,
- le changement de température,
- les matières organiques,
- les sels minéraux.

Les déchets industriels, agricoles et domestiques, en raison du développement rapide de la technologie et de l'urbanisation, sont rejetés dans l'environnement. En général, ce sont les ressources en eau les plus proches comme les rivières, les lacs et les mers qui sont les plus contaminées. La présence d'un excès d'azote et de sulfate provoque la pollution de l'environnement.

II.8 Conséquences environnementales

a- Pollution par l'ammonium

L'azote est considéré comme second polluant des eaux après le carbone et avant le phosphore [21]. La pollution azotée est le déversement abusif, direct ou indirect par l'homme, d'impuretés dérivées de l'azote dans l'atmosphère, dans les eaux naturelles et souterraines. Son introduction accrue dans les différents milieux récepteurs est préjudiciable à la santé humaine, nuisible aux ressources biologiques terrestres telles que les ressources aquatiques et à l'ensemble des écosystèmes naturels. Dans la plupart des rejets liquides et solides de ces activités potentielles de nuisance de l'environnement, l'azote existe sous deux formes bien connues [22] :

- la forme organique non oxydée et peu soluble, (N-organique)
- la forme minérale et soluble azote ammoniacal (NH_3 ou NH_4^+), nitrite (NO_2^-), nitrate (NO_3^-)

La présence en excès de ces éléments dans la nature provoque de sérieux problèmes. On note généralement que :

- Une teneur en ammoniac de l'ordre de 0.02 mg L^{-1} est toxique pour la vie piscicole [22].
- Une charge importante ($\approx 50 \text{ mg L}^{-1}$) de NO_3^- est susceptible de provoquer la méthémoglobinémie chez le nourrisson (par réduction du nitrate en nitrite et oxydation du fer ferreux de l'hémoglobine en fer ferrique) [22].
- La présence de l'ammonium dans les eaux peut engendrer aussi la corrosion des conduites, la diminution de l'efficacité du traitement de désinfection au chlore et le développement de microorganismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables. Elle peut donc révéler l'existence d'une décomposition de matières organiques dans le milieu, ce qui constitue un indice de pollution des nappes phréatiques [21].
- L'ammoniac NH_3 et l'ammonium NH_4^+ sont en équilibre chimique. L'augmentation de la température et/ou du pH provoque une production de plus en plus importante d'ammoniac qui est toxique pour les poissons et pour l'homme. Si l'ammonium est disponible en excès, la forme ammoniacale 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. S'il est ingéré, il induit l'inflammation des parois de la bouche, de l'œsophage et de l'estomac [21].

- la nitrification est un processus de consommation d'oxygène : une mole d'ammonium oxydé consomme deux moles d'oxygène [23].
- les rejets d'azote et de phosphore dans les milieux aquatiques peuvent provoquer le développement excessif d'organismes végétaux dans les eaux de surfaces, conduisant à des phénomènes d'eutrophisation que l'on observe dans les eaux continentales ainsi que dans les eaux marines littorales [24]. L'eutrophisation ou hyper fertilisation des eaux conduit à la désoxygénation des eaux et par conséquent à la disparition d'un nombre considérable d'espèces allant jusqu'à la destruction d'écosystèmes aquatiques et à l'émission de substances toxiques par des micro algues marines et continentales pouvant conduire à des troubles souvent mortels pour la faune et la flore [25].

Les nuisances de l'eutrophisation peuvent se résumer en quatre points [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.

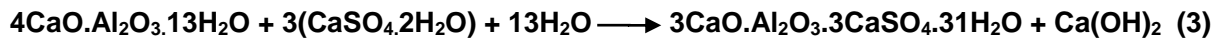
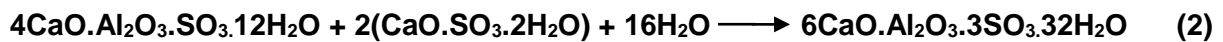
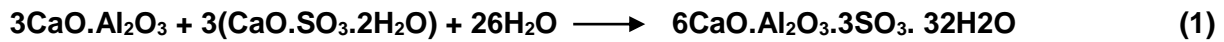
Elle débute donc par une prolifération anormale d'algues et se termine par l'asphyxie et la destruction de l'ensemble de l'écosystème.

Le passage des composés azotés (ammoniaque, aérosols de nitrate, protoxyde d'azote, etc) du sol vers l'atmosphère conduit à de sérieux problèmes pour la santé de l'homme ainsi que pour l'environnement (brouillard et pluie acides) [21].

b- Pollution par les sulfates

Les sulfates sont classés comme étant l'une des menaces majeures pour la durabilité des matériaux à base de ciment. Lorsque le béton est en contact avec ses ions des réactions chimiques se produisent dans le matériau, ce qui peut conduire, à la fissuration, l'écaillage et à la perte des propriétés mécaniques de ce dernier [26, 27].

Les ions sulfates peuvent réagir avec les aluminates tricalciques du ciment ou avec l'aluminate de tétracalcium hydraté pour former de l'ettringite. La réaction commence dans les zones les plus proches des surfaces exposées. Les différentes espèces peuvent réagir avec les ions sulfates selon les réactions chimiques suivantes [26] :



La présence de fortes concentrations en sulfates dans l'eau provoque la déformation de béton préparé par cette eau à cause de la formation de gypse, d'où la diminution de la possibilité d'utilisation cette eau dans les processus industriels. L'eau hypersulfatée présente un gout inacceptable et sa consommation provoque des diarrhées chez les consommateurs [28].

Des études ont également montré que dans certains contextes météorologiques, les ions sulfates solubles dans l'eau, peuvent se retrouver dans l'atmosphère (sous forme de H_2S) et vice versa, et former par la suite des pluies acides [29].

II.9 Valorisation du rejet issu de la production de SAS

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

II.9.1. Principaux domaines d'utilisation des sulfates d'ammonium

a- Précipitation des protéines par le sulfate d'ammonium

Le « salting out » est à la base des méthodes les plus courantes de purification des protéines. En amenant la concentration en sel d'une solution contenant un mélange de protéines à une valeur tout juste inférieure à celle pour laquelle la protéine désirée précipite, on élimine de la solution beaucoup de protéines indésirables. Puis, après avoir filtré ou centrifugé les protéines précipitées, on augmente la concentration en sel de la solution restante afin de précipiter la protéine recherchée. Par ce procédé, on peut purifier et concentrer de façon significative de grandes quantités de la protéine. Le sulfate d'ammonium est le sel le plus utilisé pour purifier les protéines par exclusion, car sa très grande solubilité ($514,8 \text{ g L}^{-1}$ dans l'eau à 0°C , 764 g L^{-1} à 25°C) permet de préparer des solutions à forces ioniques élevées [30].

b- Agriculture

Bon nombre de composés ammoniacaux sont importants dans l'agriculture, en particulier comme engrais. Dans certains 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.

II.9.2 Choix du procédé de valorisation

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution [31].

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

II.9.3 Valorisation d'effluents par des technologies propres

Les techniques employées pour le traitement d'effluents sont la floculation, les traitements chimiques et biologiques et les techniques à membranes. Certaines ne répondent pas au double objectif : dépollution et valorisation. La floculation génère des boues qui doivent être traitées à leur tour. Les traitements biologiques dégradent la matière, fermant la porte à la plupart des valorisations. Les traitements physico-chimiques sont susceptibles de générer des résidus toxiques encore plus difficiles à traiter que les effluents de départ [6].

Les procédés basés sur les séparations par membrane permettent de coupler dépollution et valorisation. Ils représentent un ensemble assez diversifié de techniques utilisées pour clarifier, purifier, concentrer, fractionner et séparer divers composants à partir d'un fluide [6].

III. PRESENTATION DES PROCÉDES MEMBRANAIRES

Les procédés de filtration membranaire ont su démontrer leur efficacité dans le domaine du traitement des eaux domestiques et industrielles. Ces procédés novateurs s'inscrivent dans le contexte socio-économique actuel soucieux d'une économie des ressources naturelles et d'une protection de l'environnement. En effet, en plus de permettre un traitement poussé des effluents sans recourir à une utilisation excessive de produits chimiques, les procédés de filtration membranaire offrent la possibilité de diminuer les rejets en augmentant les taux de recyclage au sein d'une chaîne d'opération [5].

III.1. Généralités et définitions

Les procédés à membranes sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules des espèces ioniques en solution et/ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide [32]. Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre de membranes perméables.

Une membrane perméable est une barrière qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare et qui en interdit d'autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d'autres [33].

La force agissante peut être [32] :

- **Un gradient de concentration** : dialyse,
- **Un gradient de pression**: osmose inverse (OI), nanofiltration (NF), ultrafiltration (UF), microfiltration(MF),
- **Un gradient de potentiel électrique** : électrodialyse (ED).

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, des caractéristiques de la membrane (dimensions, forme, nature chimique, état physique, charge électrique, etc.) et des conditions hydrodynamiques de travail [32].

III. 2. Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique de séparation par membranes semi perméables sélectionnant, en phase liquide homogène, les molécules par leur taille et par leur forme. La phase traversant la membrane est alors appelée perméat, tandis que la phase retenue par la membrane est appelée retentât. Les molécules dont la masse moléculaire dépasse 1000, voire 10000 Daltons sont retenues par les membranes d'ultrafiltration. La porosité de ses dernières est de l'ordre de 10^{-3} à $2 \cdot 10^{-2}$ μm [34].

III.2.1. Différents types de membranes

On peut distinguer trois grands types de membranes [34] :

- **Les membranes cellulosiques** : c'est le premier type de membrane fabriqué. L'acétate de cellulose permet d'obtenir des membranes très sélectives à très haute perméabilité et mais c'est un produit sensible à l'hydrolyse chimique, ce qui limite son utilisation à des températures maximales de l'ordre de 30 à 50°C sous des pH de 3 à 8. Il peut être dégradé par certains microorganismes.
- **Les membranes en polymère organique** : de nombreuses membranes organiques ont été mises au point (les polysulfones, les polyacrylonitriles, les polyamides aromatiques, etc.). Leurs résistances thermiques et chimiques dépendent du polymère utilisé.
- **Les membranes minérales** : c'est le type de membranes apparu le plus récemment sur le marché. On peut citer les membranes en oxyde de zirconium qui supportent les pH de 1 à 14 et des températures allant jusqu'à 300°C et les membranes en alumine qui résistent à des températures élevées et peuvent être stérilisées à la vapeur.

III.2.2. Caractéristiques des membranes

III.2.2.1. Seuil de coupure

En ultrafiltration, le seuil de coupure est défini par la masse molaire de la plus petite macromolécule arrêtée par la membrane dans des conditions opératoires données (90 ou 95% selon les fabricants).

En fait, les molécules ont des formes variées, fluctuantes et ne s'assimilent pas à des sphères, de sorte qu'il est possible que des espèces de masses moléculaires inférieures au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masses moléculaires supérieures puissent la traverser [32].

III.2.2.2. Sélectivité d'une membrane ou taux de rétention

Pour un soluté donné, dont la concentration dans le fluide à traiter est C_0 et la concentration dans le perméat est C_p , on définit le taux de rétention (taux de rejet) par la relation [32] :

$$TR=1-C_p/C_0 \quad (4)$$

III.2.2.3. Perméabilité d'une membrane [35]

La perméabilité hydraulique (L_p) est une grandeur caractéristique fondamentale des membranes. Elle est indépendante des conditions de pression et de vitesse dans lesquelles sont effectuées les mesures. Elle est déterminée expérimentalement par la mesure du flux obtenu suite à la filtration de l'eau.

La perméabilité de la membrane est définie en fonction de son épaisseur, du nombre de pores par unité de surface et du rayon de ces derniers. En pratique, la loi de Darcy (équation 5) est applicable et sera utilisée pour permettre de s'affranchir des approximations sur le diamètre des pores, tout en définissant les caractéristiques globales de la membrane : perméabilité ou résistance hydraulique à l'écoulement. Le flux de solvant (J) pur à travers une membrane est directement proportionnel à la pression transmembranaire (ΔP) appliquée:

$$J= L_p\Delta P \quad (5)$$

III.2.2.4. Résistance d'une membrane [35]

La résistance hydraulique (R_m) est une caractéristique intrinsèque de la membrane et ne dépend ni de la composition de la solution mère ni de la pression appliquée. Elle est donnée par la relation suivante:

$$R_m= 1/ L_p\eta \quad (6)$$

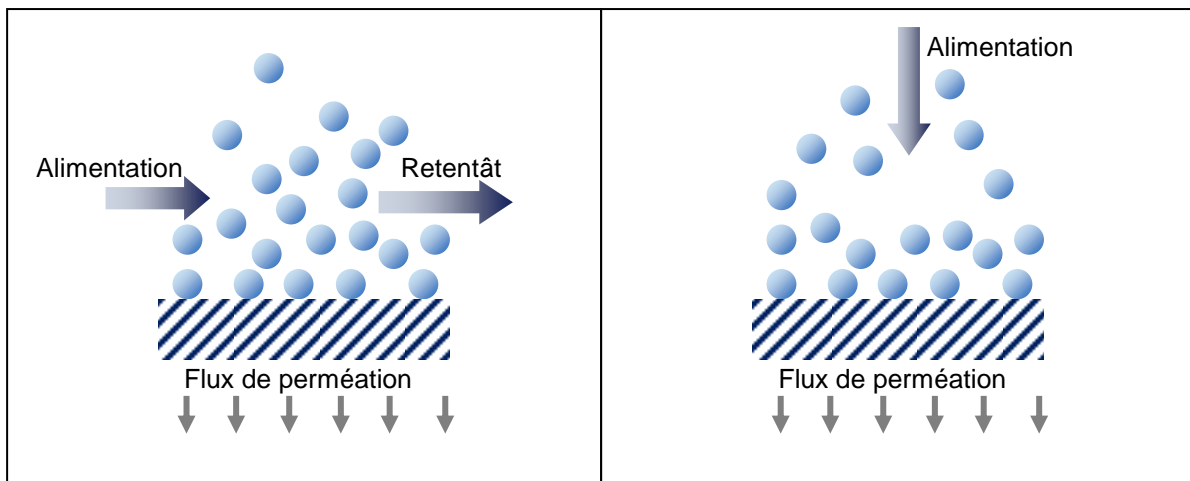
Avec η la viscosité dynamique du solvant (Pa. s).

III.2.3. Différents modes de filtration [36]

On distingue deux types de filtration, selon que le gradient de pression est appliqué de manière frontale ou tangentielle.

Lors de filtrations menées en mode tangential (Figure 1.a), le fluide circule parallèlement à la membrane entraînant ainsi un cisaillement qui permet de limiter l'accumulation de matière. Ce mode opératoire peut permettre de produire de façon continue.

En mode frontal (Figure 1 b), la filtration s'effectue perpendiculairement à la surface de la membrane : ainsi, toute la matière, entrant dans le module de filtration et retenue par la membrane, s'accumule à sa surface. De ce fait, ce mode de fonctionnement implique un état continuellement transitoire et nécessite une mise en œuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage).



a) *Tangentielle*

b) *Frontale*

Figure 1: Mise en œuvre de filtrations

III.2.4. Limitations du procédé d'ultrafiltration

Deux phénomènes principaux limitent le transfert de matière à travers les membranes : la polarisation de la concentration et le colmatage.

III.2.4.1. Polarisation de concentration [37]

La polarisation de concentration fait référence à l'accumulation de matière (espèces retenues ou partiellement retenues) sous forme solubilisée ou dispersée en surface de la membrane sous l'effet de la pression appliquée (figure 2).

Le débit de perméation induit un phénomène de convection qui entraîne la solution vers la surface de la membrane, créant ainsi une densité de flux J_C . Les espèces retenues ou partiellement retenues s'accumulent alors à l'interface de la membrane et de la solution, entraînant une augmentation de concentration dans une zone que l'on nommera couche limite, d'épaisseur δ . Cette augmentation de concentration localisée engendre un flux de diffusion de soluté J_D , antagoniste à J_C , pour tendre vers l'équilibre des concentrations.

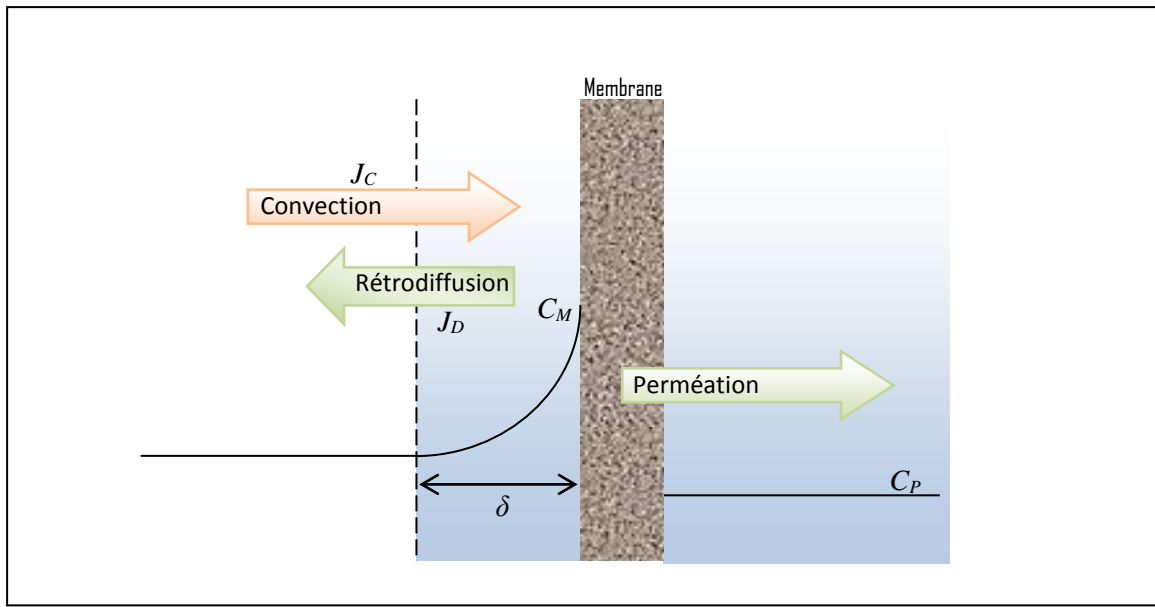


Figure 2 : Représentation schématique de la polarisation de concentration

III.2.4.2. Colmatage

Les petites particules et les macromolécules peuvent être soit retenues à l'intérieur de la membrane et bloquer certains pores, soit être adsorbées sur la surface externe des micropores ou s'y déposer en formant un gel ou un dépôt. Il en résulte un phénomène de colmatage qui se traduit par une baisse du débit de perméat [32].

Pour éliminer le colmatage, la mise en œuvre d'actions hydrauliques voire chimiques sera nécessaire.

a- Module à hydrodynamique améliorée

Pour des suspensions très colmatantes et/ou très visqueuses, des techniques présentant une hydrodynamique ont été développées. Ces techniques sont relativement onéreuses mais présentent un gain important en terme hydrodynamique comme les disques rotatifs ou les systèmes vibrants. Ces techniques sont utilisées industriellement, par exemple, pour le traitement de la pâte à papier [38].

b- Nettoyage par contre-pression

Cette procédure consiste à employer une pression dirigée du perméat vers le circuit de concentrât. Un volume contrôlé de perméat traverse la membrane en sens inverse et, dans de nombreux cas, élimine une partie des dépôts. L'efficacité de ce nettoyage dépend beaucoup d'une part du type de dépôt, et d'autre part, de la fréquence et de l'amplitude des impulsions de la pression appliquée à contre-courant.

Il faut noter que cette procédure ne peut être utilisée que lorsqu'il y a une bonne liaison mécanique entre la membrane et son support. C'est le cas en particulier des membranes minérales et de certaines membranes fibres creuses [39].

c- Nettoyage chimique

Le nettoyage chimique doit être envisagé lorsque les techniques précédentes sont inefficaces et/ou que la perméabilité a été réduite de façon importante par rapport à la valeur de référence. Les nettoyages chimiques peuvent être à base d'acide (particulièrement efficaces pour la dissolution de précipités minéraux), de base (pour éliminer graisses et protéines) et de détergent (pour augmenter la mouillabilité des surfaces et la solubilisation des produits colmatants). L'efficacité du nettoyage peut être améliorée à chaud. Il faut cependant vérifier l'innocuité de ces agents par rapport aux membranes et aux autres éléments du procédé. Pour des matériaux peu tolérants aux réactifs chimiques comme l'acétate de cellulose, un nettoyage enzymatique peut être envisagé [38].

III.2.5. Aspect technico-économique

Le coût d'une technique industrielle est un élément capital, qui permet de la situer par rapport à ses concurrentes. L'optimisation de ce coût en fonction des principales variables permet d'estimer le prix de revient du traitement par rapport à la rentabilité de l'opération.

L'estimation du coût de l'opération d'ultrafiltration, en tenant compte de la consommation de l'énergie électrique, du prix et de la durée de vie des membranes est donnée par la relation suivante [40] :

$$K = K_c A + K_p Q_v \Delta P_f + K_p Q_w \Delta P \quad (7)$$

Avec :

- K:**..... Coût global (DA par m³),
- K_cA:** Coût d'investissement, proportionnel à la surface de la membrane A,
- K_pQ_vΔP_f:** Coût de l'énergie liée aux pertes de charge (ΔP_f),
- Q_v:** Débit de recirculation (m³ s⁻¹),
- Q_w:** Débit du perméat (m³ s⁻¹),
- K_pQ_wΔP:** Coût d'énergie liée au flux de perméat.

Le coefficient K_p est lié au prix de l'énergie électrique. Le coefficient K_c est fonction de la durée de vie et du coût de la membrane.

La relation (7) peut être réarrangée en termes de coût global par m^3 (K/Q_w) :

$$K/Q_w = K_p \cdot \Delta P + K_c/J_v (1 + (K_p/K_o) Q_v \Delta P_f) \quad (8)$$

Les valeurs de $K_o(K_cA)$ et K_p , sont respectivement de $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ DA m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [42] et $4,47 \cdot 10^{-7} \text{ DAJ}^{-1}$.

III.2.6. Principales applications de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration intervient dans des domaines très divers, tels que:

Les industries agro-alimentaires ou la récupération des protéines d'origine animale par l'ultrafiltration dans les effluents a été étudiée par de nombreux chercheurs [41-45].

Les industries textiles dont le procédé d'ultrafiltration peut être utilisé pour le traitement des effluents de ces industries. En effet, V. Buscio et al [46], ont eu un abattement de plus de 60% de la DCO avec possibilité de réutilisation du perméat de ces industries. J.M. Arnal et al [47] ont utilisé ce procédé comme un prétraitement précédant la nanofiltration et l'osmose inverse pour le traitement des effluents des usines de textiles.

La biotechnologie ou l'ultrafiltration est utilisée pour concentrer les acides aminés, les acides organiques, les vitamines, les antibiotiques, et les vaccins [48], ou bien pour la production des sucres réducteurs si elle est couplée à une hydrolyse enzymatique [49].

III.3. Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes telles que les sels, acides ou bases, sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution ionisée est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode, en traversant respectivement les membranes cationiques (MEC) et anioniques (MEA). Grâce à une disposition alternée des membranes, les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membranes anioniques, et réciproquement ; il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments de même parité (concentrât) et une diminution dans les compartiments adjacents [48].

III.3.1 Membranes d'électrodialyse

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes échangeuses d'ions qui se présentent sous la forme de feuilles dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,8 mm [50]. Du point de vue propriétés, on distingue deux types de membranes [50] :

- les membranes échangeuses de cations qui sont perméables uniquement aux cations et dont le groupement fonctionnel est en général un groupement acide sulfonique (SO_3^-),
- les membranes échangeuses d'anions qui sont perméables aux anions et dont le groupement fonctionnel est un groupement ammonium quaternaire (NR_3^+).

Du point de vue fabrication, les membranes échangeuses d'ions se classent en deux grandes familles: les membranes hétérogènes et homogènes. La première catégorie regroupe des membranes constituées d'une matrice polymère fonctionnalisée par des groupements ioniques. Ces membranes peuvent être obtenues à partir de résines échangeuses d'ions de très fine granulométrie mélangées à un liant (chlorure de polyvinyle, polyéthylène, etc.) pour former un gel qui est enduit sur une trame (polyester, polyacrylonitrile, etc.). Le principal inconvénient de ces membranes est que le liant utilisé lors de la conception est un isolant électrique, ce qui a pour conséquence de conférer à ces membranes une importante résistance électrique. Pour cette raison, il est plus fréquent de rencontrer des membranes homogènes. Ces membranes peuvent être obtenues par polycondensation d'un monomère échangeur d'ions ou par copolymérisation de deux monomères, dont au moins l'un d'eux est un échangeur d'ions. Une autre méthode consiste à insérer chimiquement des groupes ionisés dans un polymère filmogène. Il existe trois modes de préparation pour ces membranes: méthode chimique, méthode radiochimique et méthode photochimique [51].

Les membranes doivent posséder les qualités principales suivantes [50] :

- très grande sélectivité ionique,
- faible résistance électrique,
- bonne résistance mécanique.

III.3.2 Phénomènes de transport

Différentes approches peuvent être utilisées pour décrire le transfert de matière en électrodialyse. Il s'agit essentiellement de l'approche thermodynamique, reposant sur la description des équilibres entre les phases (matériau membranaire et solution électrolytique)

et de l'approche cinétique intégrant la convection forcée due à l'application d'un gradient de potentiel électrique [52].

III.3.2.1 Potentiel de Donnan et exclusion ionique

L'approche de Donnan permet de décrire, dans les conditions d'équilibre, le partage des espèces entre les deux phases constituées par la membrane et la solution d'électrolyte. C'est une approche thermodynamique [52].

La perméabilité sélective pour un type d'ion est en grande partie la résultante d'un phénomène de répulsions électrostatiques. En effet, pour une membrane échangeuse de cations, les anions fixés sur la matrice sont en équilibre avec les cations mobiles (ou contre-ions), afin d'assurer l'électroneutralité membranaire en dehors de toute application de potentiel électrique. De ce fait, les anions libres présents dans l'électrolyte, ou co-ions, sont presque totalement rejetés de la membrane. Du fait de la concentration des charges fixes négatives plus importantes dans la membrane et de l'attraction en direction de la cathode, les cations vont traverser la membrane de site en site contribuant à une concentration plus élevée en cations dans la membrane que dans la solution adjacente. En revanche, la concentration des co-ions sera plus importante en solution que dans la membrane du fait de l'exclusion de Donnan (figure 3 a). Une différence de concentration apparaît alors vis-à-vis des anions et des cations entre la membrane (riche en cations) et la solution adjacente (riche en anions) (Figure 3 b). L'exclusion ionique ainsi créée va engendrer une différence de potentiel (DDP) électrique entre la membrane et la solution adjacente, appelée potentiel de Donnan (Figure 3 c). Puisque l'électroneutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient contrecarrer le gradient de concentration. Un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre. Ce phénomène d'exclusion de Donnan est à l'origine de la perméabilité sélective des membranes. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique autorisant un passage sélectif aux cations (MEC) ou aux anions (MEA) [51].

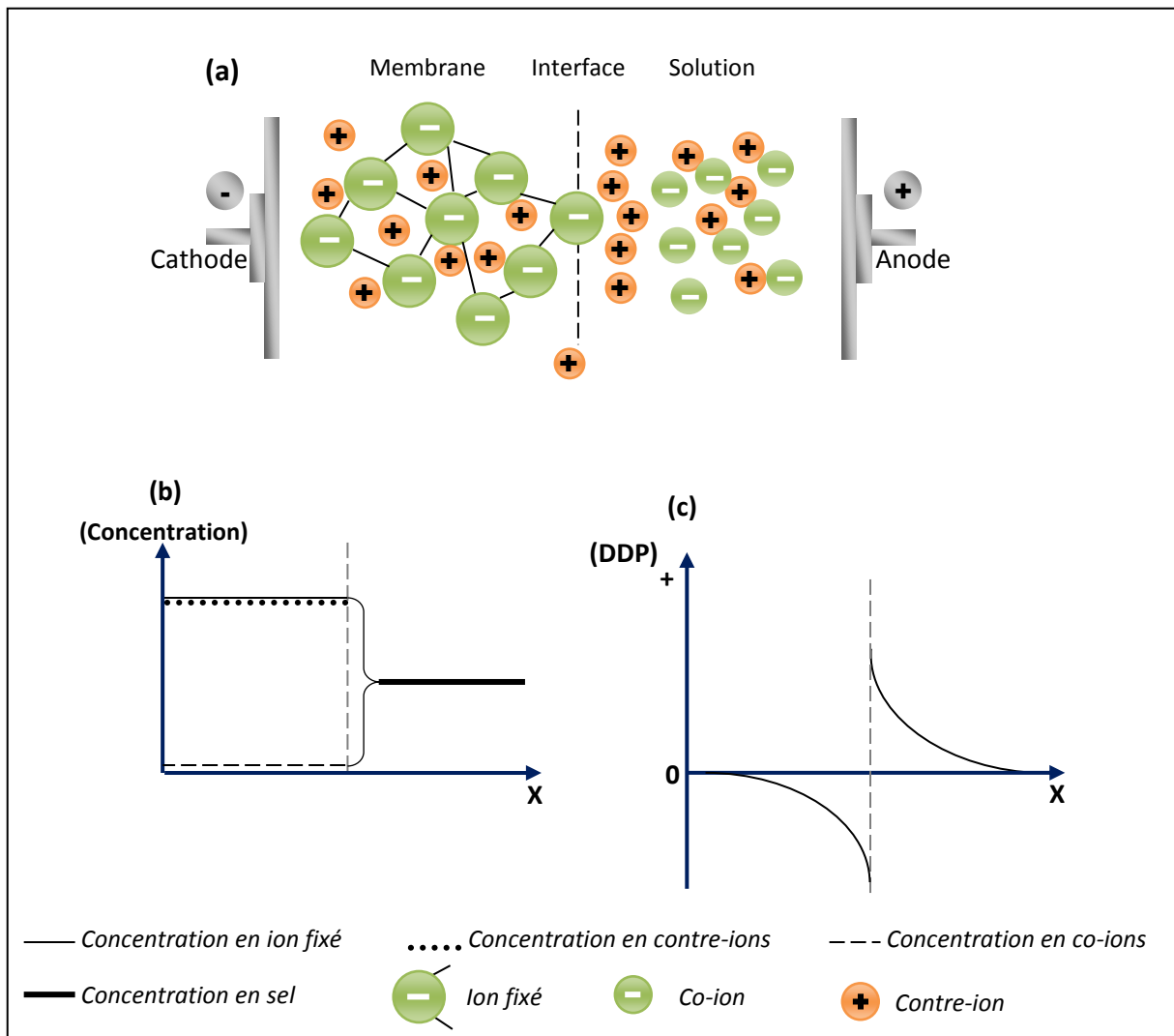


Figure 3: Principe de l'exclusion de Donnan (a). Profils de concentration (b) et de potentiel à l'interface membrane solution (c).

III.3.2.2. Polarisation de concentration et courant limite

Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les systèmes opérant un transfert de matière sélectif à travers une interface. Dans le cas de l'électrodialyse, il provient de la différence de mobilité des ions au sein de la solution électrolytique et dans la membrane échangeuse d'ions [52].

Si on admet qu'à l'état stationnaire, le profil de concentration dans la couche limite est linéaire et que le transport au sein de cette couche est uniquement régi par la loi de diffusion (première loi de Fick), le flux d'appauvrissement dans le diluât, dû aux différences des

nombre de transport de l'ion dans la solution et dans la membrane est égal au flux de diffusion [50] ce qui est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{D(C-C_0)}{\delta} = \frac{(\bar{t} - t) i}{F} \quad (9)$$

Avec :

- i**:..... Densité de courant (mA cm⁻²)
- t** : Nombre de transport du contre-ion dans la membrane
- t**: Nombre de transport du même ion dans la solution
- F**: Constante de Faraday =96500 C/eq.g
- D**: Coefficient de diffusion (cm² s⁻¹)
- δ**: Epaisseur de la couche limite (cm)
- C**:..... Concentration dans la solution du circuit de déminéralisation (ég.g.L⁻¹)
- C₀**:..... Concentration à l'interface (ég.g.L⁻¹).

Quand la concentration à l'interface membrane-solution s'annule, un courant limite (**i_{lim}**) dont la valeur découle immédiatement de l'expression précédente, s'établit :

$$i_{lim} = \frac{DCF}{\delta(\bar{t} - t)} \quad (10)$$

En introduisant le coefficient de transfert de matière **K**, nous obtenons l'équation suivante :

$$i_{lim} = K \frac{CF}{(\bar{t} - t)} \quad (11)$$

Avec :

$$K = D/\delta \text{ (m s}^{-1}\text{)}$$

Nous constatons que la densité de courant limite dépend des caractéristiques de l'espèce (coefficient de diffusion et nombre de transport) et de sa concentration, des propriétés de sélectivité de la membrane (qui fixent la différence entre les nombres de transport) et des conditions hydrodynamiques dans le compartiment (qui déterminent la valeur du coefficient de transfert **K**). L'allure générale de la courbe donnant la variation de l'intensité débitée dans le système en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes est représentée sur la figure 4. On constate trois zones distinctes dans le sens des potentiels croissants. Dans une première zone, l'intensité varie linéairement avec le potentiel : le système suit donc la loi d'Ohm, et la résistance électrique, constante, est égale à l'inverse de la pente de la droite. Dans une deuxième zone, l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente et devient

égale à l'intensité limite définie précédemment. Enfin, dans une troisième zone, l'intensité croît avec le potentiel. Ce phénomène de «dépassement» du courant limite est communément attribué à la dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- et au transport du courant par les ions ainsi produits [52].

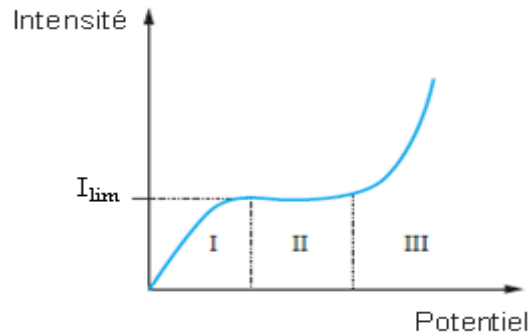


Figure 4 : *Courbe intensité/potentiel*

Pour être efficace, c'est-à-dire permettre uniquement la migration des espèces chargées à travers les membranes, l'électrodialyse conventionnelle doit être réalisée dans des conditions de densités de courant inférieures à I_{lim} . Si bien que pour s'en assurer, on travaille régulièrement à 80% de sa valeur [51].

Les conséquences de la polarisation sont d'une importance capitale [50] :

- Formation, au voisinage des membranes, de couches de faibles concentrations qui augmentent la résistance électrique, et par la même la consommation d'énergie,
- Transport du courant par les ions H^+ et OH^- de l'eau, d'où diminution du rendement Faradique,
- Variations locales de pH.

L'équation (8) qui donne l'expression théorique de i_{lim} , n'est pas utilisée dans la pratique, puisqu'elle requiert la connaissance de divers paramètres difficilement accessibles. Dans des conditions fixées, i_{lim} est donc déterminée expérimentalement. Une première méthode consiste à tracer la courbe de polarisation (figure 4) et à déterminer la valeur de l'intensité correspondant au plateau [52].

III.3.2.3. Rendement faradique

Un équivalent se définit comme la charge électrique portée par une mole de composé ionique monovalent. C'est ainsi qu'une mole de cation monovalent et une mole de cation divalent vont correspondre à un et deux équivalents, respectivement. Il est possible de déterminer la quantité théorique d'équivalents transportés du diluât vers le concentrât. Cette valeur est proportionnelle au nombre de cellules comprises dans l'empilement, à l'intensité du courant et au temps de traitement comme le montre l'équation ci-dessous [51] :

$$Q_{\text{eq(théorique)}} = \frac{NIt}{F} \quad (12)$$

Néanmoins, la quantité d'équivalents réellement transportés dans la pratique est inférieure à celle calculée à partir de l'équation (9), du fait de l'imparfaite sélectivité des membranes et de l'existence de « courts-circuits » électriques au sein de l'empilement ainsi qu'à l'extérieur. On définit alors le rendement faradique (η_F) par l'équation suivante [51] :

$$\eta_F = \frac{Q_{\text{eq(réel)}}}{Q_{\text{eq(théorique)}}} \quad (13)$$

III.3.2.4. Osmose et électro-osmose

L'existence d'un gradient de concentration de part et d'autre des membranes est à l'origine d'un flux de diffusion, dirigé dans le sens des concentrations décroissantes, c'est-à-dire du concentrât vers le diluât. Simultanément, un flux de solvant s'établit dans le sens des concentrations croissantes, c'est-à-dire du diluât vers le concentrât : c'est le phénomène d'osmose. Enfin, les espèces chargées migrant sous l'effet du courant entraînent avec elles un cortège de molécules d'eau de solvation. Ce cotransport de solvant est appelé « électro-osmose ».

III.3.3. Principales applications de l'électrodialyse

Les procédés électromembranaires sont régulièrement utilisés dans l'industrie car ils permettent de résoudre un certain nombre de problèmes. Ils peuvent s'appliquer dans :

- **Les industries agro-alimentaires** pour la séparation et la concentration des acides aminés [53], pour la production de la vitamine C [54], pour la désacidification des jus de fruits [55, 56], pour la séparation des caséines du lait bovin [57].
- **Le traitement des eaux** pour la dénitrification des eaux [58], pour le dessalement des effluents salins afin de pouvoir les traiter biologiquement [59].

- **La production d'eau potable** pour la défluoruration des eaux [60, 61], et pour la déminéralisation des eaux saumâtres [62].

III.4. Traitement des effluents contenant des ions sulfates et ammonium

Le traitement des effluents contenant des NH_4^+ et des SO_4^{2-} a été étudié par plusieurs auteurs.

Le traitement d'un effluent contenant du nitrate d'ammonium par l'électrodialyse à membrane bipolaire a été étudié par M. A. Ben Ali [63]. Cette technique lui a permis de régénérer l'acide et la base conjuguée du sel traité (acide nitrique et ammoniac).

V. Berberi [64] a étudié la récupération de l'acide sulfurique ainsi que de l'ammoniac en combinant l'hydrolyse acide de la cellulose, pour la production de l'éthanol après hydrolyse du glucose par les levures, avec l'électrodialyse et la pyrolyse.

Les ions ammonium peuvent être éliminés par adsorption sur des argiles minérales [65, 66] ou bien sur du charbon actif [67].

Les eaux usées issues des usines de fabrication des antibiotiques sont difficiles à traiter en raison des résidus d'antibiotiques toxiques et de leur forte salinité. H. Lu et al [68] ont fait une étude sur une eau synthétique contenant du sérum-albumine bovine (BSA), des ions SO_4^{2-} et de la pénicilline en combinant l'électrodialyse et l'ultrafiltration. Ils ont pu séparer les ions sulfate de la pénicilline et ont estimé, que pour une production de capacité de 1000 tonnes par an d'antibiotiques, le processus de ED-UF peut être en mesure de récupérer, chaque année, 203 tonnes de pénicilline.

Dans la synthèse industrielle du D- α -p-hydroxyphénylglycine, la séparation d'acides aminés est effectuée par précipitation. Au cours de ce processus, une liqueur-mère est produite avec une teneur élevée en sels (phosphates et sulfates) et en acides aminés. L'élimination de cette liqueur mère provoque non seulement un problème environnemental en raison de sa forte salinité et sa DCO élevée, mais aussi une perte économique en raison du prix élevé des acides aminés. Pour éviter ce problème, V. Montiel et al [69] ont utilisé l'électrodialyse. Grâce à cette technique, ils ont éliminé 70% des sels et récupéré 85% des acides aminés.

IV. PLANIFICATION EXPERIMENTALE :

A l'époque actuelle bon nombre de procédés de fabrication ou d'expériences en laboratoire deviennent de plus en plus complexes car ils dépendent d'un grand nombre de variables difficiles à régler intuitivement [70].

Seule la réalisation d'expériences va permettre d'appréhender et de modéliser de tels phénomènes complexes. Si ces expériences sont effectuées sans une méthodologie rigoureuse, il est fort probable qu'elles vont soit conduire à des impasses (modèle impossible à ajuster, résultats incohérents, etc) soit à des résultats de qualité décevante. C'est pourquoi la méthode des plans d'expériences est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche [70].

IV.1. Historique

Les méthodes rigoureuses d'expérimentation, basées sur l'utilisation des plans d'expériences, sont dues aux travaux de Sir Ronald Fisher (1890-1962). Ce brillant mathématicien, très productif dans le domaine de la statistique, a été amené à s'intéresser aux techniques d'expérimentation suite à son emploi, en 1919, à la « Rothamsted Experimental Station », centre de recherche agronomique situé au nord de Londres. Il cherche alors à augmenter les rendements agricoles en combinant divers types d'engrais, de variétés végétales, de méthodes de cultures, de types de sols, etc... Face à l'impossibilité de réaliser la totalité des expériences il proposa des configurations expérimentales basées sur des modèles statistiques rigoureux. Ceci constitue le point de départ de la méthode théorique des plans d'expériences [70].

IV.2. A quoi sert un plan d'expériences ?

Dans toutes les entreprises, et quel que soit le secteur d'activité, le technicien ou l'ingénieur est amené à comprendre comment réagit un système en fonction des différents facteurs (Figure 5) qui sont susceptibles de le modifier. Pour vérifier l'évolution du processus, il mesure une réponse, et, à partir de différents essais, il va tenter d'établir des relations de cause à effet entre la (ou les) réponse (s) et les différents facteurs [71].

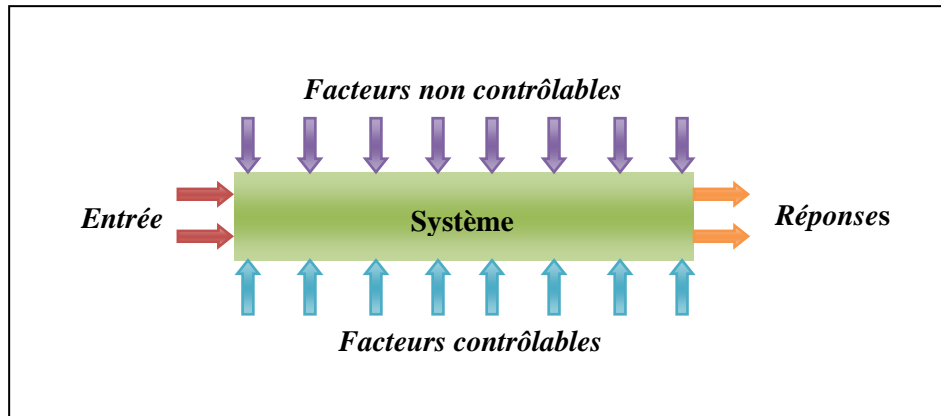


Figure 5: Environnement du système

Parmi les facteurs, nous distinguons :

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (choix d'un matériau, d'une pression...),
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment des choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...),
- les facteurs d'entrées telles que la matière première dans un processus de fabrication.

Il n'est pas simple de réaliser de telles relations entre réponses et facteurs, surtout s'il existe des interactions entre les facteurs. Les plans d'expériences permettent de réaliser ce type de relations, en minimisant le nombre d'expériences tout en maximisant la précision du résultat [71].

IV.3. Définitions

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

IV.3.1. Différents types de facteurs

Un facteur est une variable ou un état qui agit sur le système étudié [71]. La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs [72] :

a- Facteurs continus : La pression est un exemple de facteur continu. Dans un intervalle de pression donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Il en est de même d'une longueur, d'une concentration ou d'une température. Les valeurs prises par les facteurs continus sont donc représentées par des nombres continus.

b- Facteurs discrets : Au contraire, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques: on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets.

c- Facteurs ordonnables : Il s'agit de facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit, ou encore premier, deuxième, troisième et quatrième.

d- Facteurs booléens : Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir, etc.

IV.3.2. Réponse

La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système. La réponse peut être de type quantitatif ou qualitatif. Les réponses quantitatives sont en général plus faciles à traiter [71].

IV.3.3. Niveaux d'un facteur

Les niveaux d'un facteur indiquent les valeurs que prend ce facteur au cours des essais [71]. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le *niveau bas*. La borne supérieure est le *niveau haut* [72].

IV.3.4. Fonction désirabilité

Cette fonction a été proposée par Harrington en 1965, puis par Derringer et Suich en 1980. Elle figure dans de nombreux logiciels de plans d'expériences. Elle varie de 0 à 1, la valeur 1 correspond à une satisfaction maximale et la valeur 0 à un refus complet [73].

IV.4. Etude d'un phénomène

Les essais de mise au point d'un procédé visent à trouver les paramètres expérimentaux (ou facteurs) permettant d'obtenir les performances désirées. Ces essais peuvent être réalisés suivant deux méthodes d'expérimentation :

IV.4.1. Méthode traditionnelle

La démarche habituelle est de modifier un seul paramètre à la fois : On fixe le niveau de toutes les variables sauf une et on mesure la réponse de la variable non fixée en fonction de plusieurs valeurs. Finalement, on peut établir une courbe montrant l'évolution de la réponse en fonction de la variable. Pour étudier les autres variables, il faut recommencer ce type d'expérience pour chacune. Le nombre d'expériences nécessaire dans ce cas est égal au (nombre de niveaux testés par variable)^{nombre de facteurs}, soit $26 = 64$ pour 2 niveaux testés pour 6 facteurs. Le nombre d'expériences devenant très vite prohibitif, il faut souvent envisager de réduire soit le nombre de niveaux, soit le nombre de facteurs, au détriment de la précision de l'étude [74].

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle n'est pas fiable. En effet, elle suppose que les effets des facteurs sont toujours indépendants les uns des autres et qu'il n'y a jamais de perturbation durant les essais. Plus exactement, chaque valeur de chacun des paramètres n'est testée que dans une seule configuration des autres paramètres. Cette méthode excluant la possibilité que plusieurs facteurs puissent interagir.

IV.4.2. Méthode des plans d'expériences

Pour résoudre ce problème, il ne faut plus raisonner par tâtonnement. Il faut adopter une démarche rigoureuse dans l'établissement et la conduite des essais. La méthode des plans d'expériences apporte cette démarche. Cette méthode consiste à établir un plan d'expérimentation comportant le minimum d'expériences compte tenu des résultats souhaités tout en apportant le maximum de précision dans les résultats [71].

Un plan d'expérience 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 [71].

Dans un plan d'expérience, plusieurs facteurs sont modifiés d'une expérience à l'autre selon une règle précise. Cette particularité permet d'obtenir la meilleure précision possible dans les résultats [71].

Afin de subvenir aux besoins que peut rencontrer l'expérimentateur pour mener son étude, différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

- plans factoriels complets,
- plans centrés composites,
- plans fractionnaires,
- plans de mélanges.

IV.5. Plans factoriels complets

La réalisation d'un plan d'expériences peut être simple ou très compliquée suivant le nombre de facteurs étudiés et les hypothèses formulées.

L'étude d'un plan complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. 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.

Pour 2 facteurs à 2 niveaux (2^2), le nombre de combinaisons possibles comporte : $2 * 2 = 2^2 = 4$ configurations. Le plan complet utilise 4 expériences [71].

Pour un plan factoriel 2^k , la matrice d'essais comporte « k » colonne et « 2^k » ligne :

- Première colonne (premier facteur) : alternance de « -1 » et « +1 » (1 par 1) ;
- Deuxième colonne (deuxième facteur) : alternance de « -1 » et « +1 » (2 par 2) ;
- Troisième colonne (troisième facteur) : alternance de « -1 » et « +1 » (3 par 3) ;
- « k » ième colonne (facteur k) : alternance de « -1 » et « +1 » (2^{k-1} par 2^{k-1}).

Pour ce type de plan, il faut calculer k effets principaux, $2^k - k - 1$ interactions et 1 moyenne.

PARTIE EXPERIMENTALE

MATERIEL ET METHODES

Le but de ce travail consiste à étudier la possibilité de récupérer les sulfates d'ammonium à partir d'un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique, en utilisant deux techniques membranaires : l'électrodialyse et l'ultrafiltration. Pour ce faire, nous avons effectué l'optimisation des paramètres expérimentaux de l'électrodialyse à savoir la densité de courant, la concentration initiale en sel dans les compartiments concentrât et diluât et l'influence des ions chlorures et sodium sur le procédé d'électrodialyse. L'étude de l'influence de la pression transmembranaire, de la vitesse de recirculation et du pH sur le procédé d'ultrafiltration a été réalisée. Les conditions optimales obtenues ont été appliquées sur le rejet.

La dernière partie de cette étude consiste à appliquer la méthode des plans d'expériences au procédé d'électrodialyse afin de trouver un modèle mathématique liant la grandeur d'intérêt Y et les variables opératoires.

L'ensemble de ces objectifs tracés a été atteint en utilisant du matériel et des méthodes expérimentales que nous présenterons ci-après.

V- MATERIEL ET METHODES

V.1. Méthodes d'analyses

- Les ions ammonium sont dosés par colorimétrie à l'aide de la méthode de Nessler [75].
- Les ions sulfates sont analysés par une méthode turbidimétrique [75].
- Le spectrophotomètre utilisé pour le dosage de ces deux ions est de type Spectrum sp_2000, France.
- Les ions chlorure sont dosés chimiquement selon la méthode de MOHR (AFNOR NF T 90014) [75].
- Le dosage du sodium et du potassium est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme type OSK 6562 – OGAWA SEIKI CO.LTD Japon.
- La concentration des protéines solubles a été déterminée en utilisant la méthode de Bradford [76].

V.2. Techniques à membranes

V.2.1. Ultrafiltration

Les essais d'ultrafiltration ont été réalisés sur un pilote de la firme Gamma Filtration, modèle Microlab 130S, équipé d'une membrane minérale type Ceraver P19-40 en oxyde de zirconium, avec un diamètre moyen de pores de 500 Å et un seuil de coupure de 10000 Da. Le module d'ultrafiltration renferme un support en oxyde d'aluminium multicanaux ayant un diamètre moyen de pore égal à 15µm. La surface utile de la membrane est de 0,2 m².

L'optimisation des paramètres hydrodynamiques (pression transmembranaire et la vitesse de recirculation) a été faite avec recirculation du perméat (Figure 6 (a)). L'étude de la concentration des protéines a été faite sans recirculation du perméat (Figure 6 (b)).

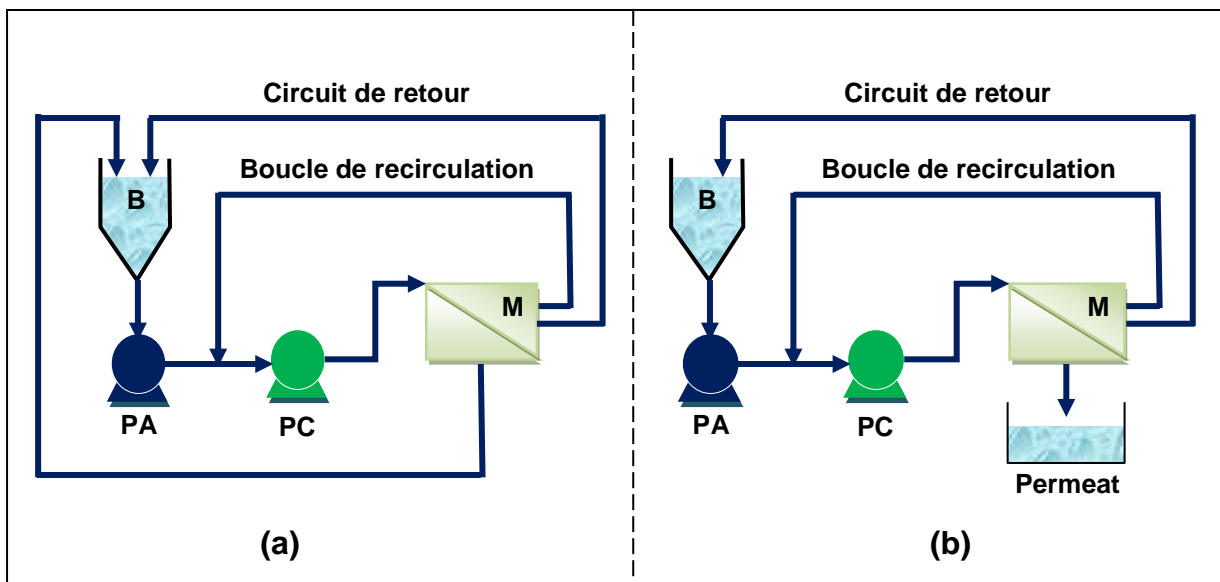


Figure 6: Représentation schématique du procédé d'ultrafiltration

(a) Ultrafiltration avec recirculation du perméat. (b) Ultrafiltration sans recirculation du perméat. **B:** Bac d'alimentation; **PC:** Pompe de recirculation; **PA:** Pompe d'alimentation; **M:** Module d'ultrafiltration

V.2.2. Electrodialyse

Nos essais ont été réalisés sur un électrodialyseur pilote de laboratoire de type P1 (à deux compartiments), modèle Aqualyseur de la société Corning, France. La vue éclatée de cet appareil est représentée par la figure 7. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques et de 20 membranes cationiques. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau n°1. La surface utile de chaque membrane est de 69 cm². Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite. Dans tous les compartiments, la circulation

des solutions est en circuit fermé, par l'utilisation des pompes de marque Seibec 38600 et Fontaine M15 France.

L'alimentation électrique est assurée par un générateur type Matrix MPS-3010L-1, France. Le suivi de la conductivité globale dans les compartiments diluât et concentrât s'effectue avec des conductimètres de type HANNA HI8733.

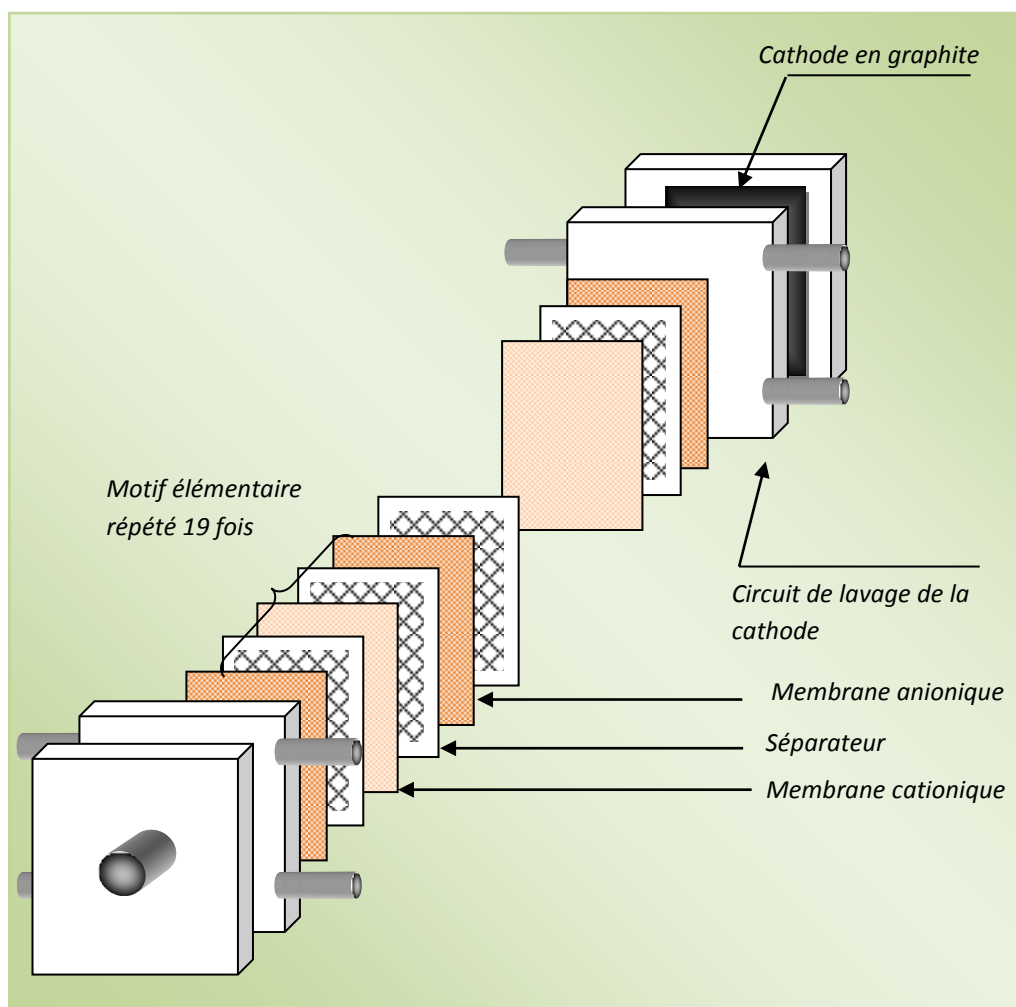


Figure 7: Vue éclatée du pilote de laboratoire P1

Tableau n° 1: Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées.

Code	Fabriquant	Marque	Type	R ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	C_E (még g ⁻¹)	e (μm)
AMV	Asahi Glass	Selemion	MEA	2	1,2	110-150
CMV	Asahi Glass	Selemion	MEC	2,7	2,4	110-150

RESULTATS ET DISCUSSION

VI. RESULTATS ET DISCUSSION

VI.1. Caractéristiques moyennes de l'échantillon

Les caractéristiques du rejet sont données dans le tableau n° 2.

Tableau n° 2: Caractérisation du rejet issu de la production du sérum antiscorpionique

Eléments	Teneurs (g L ⁻¹)
SO ₄ ²⁻	80
NH ₄ ⁺	76
Ca ²⁺	6
Na ⁺	1,6
K ⁺	0,03
Cl ⁻	2,5
Protéines	18
pH	6,7

VI.2. Ultrafiltration

Le rejet visqueux, de couleur jaune, contient des protéines et d'autres substances en plus des sels. Ces substances peuvent influencer négativement sur l'électrodialyseur 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, en une ultrafiltration pour concentrer les protéines et récupérer le perméat riche en sels.

Les critères d'efficacité du procédé d'ultrafiltration sont le flux de perméation, J_v , qui représente le débit de perméat par unité de surface de la membrane et le taux de rejet, R , qui caractérise la sélectivité de la membrane vis à vis d'une espèce. L'efficacité du procédé est donc fonction de plusieurs groupes de paramètres [77] :

- Les propriétés de la membrane par l'intermédiaire de sa perméabilité, de son seuil de coupure ou de sa distribution de taille des pores et de sa géométrie (membrane plane, fibre creuse . . .),
- Les conditions opératoires qui sont principalement la différence de pression transmembranaire qui va jouer sur le flux de perméation et le débit tangentiel qui va modifier les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface,
- Les propriétés de la solution traitée : concentration, taille des solutés,
- L'environnement du soluté (force ionique, pH....).

Pour optimiser le procédé d'UF, nous avons étudié l'influence des paramètres hydrodynamiques puis évalué le coût optimal de l'opération et enfin l'effet du pH sur le processus.

VI.2.1. Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat avec recirculation du perméat

L'influence de la pression transmembranaire et de la vitesse de recirculation sur le flux du perméat a été étudiée avec recirculation du perméat (Figure 6 (a)). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

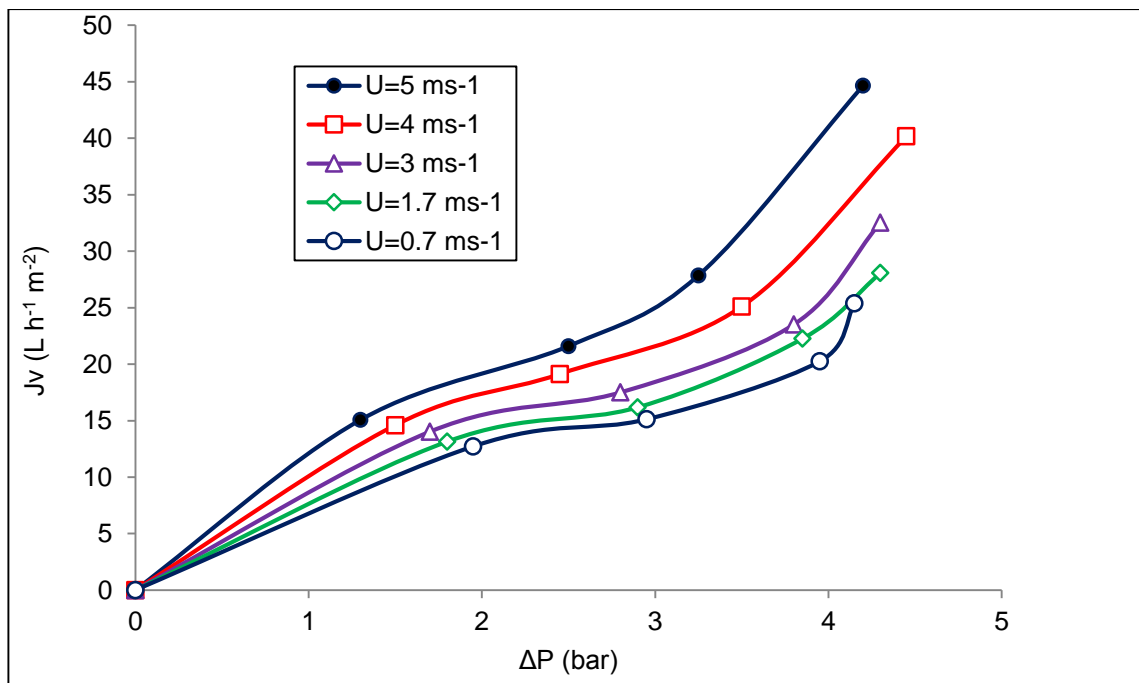


Figure 8 : Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression pour différentes vitesses de recirculation.

Nous remarquons que les résultats obtenus sont pratiquement similaires pour les vitesses allant de 0,7 à 3 m s⁻¹. En effet dans cet intervalle, l'accroissement du flux de perméat est faible (figure 9). Par contre, au-delà de 3 m s⁻¹, nous constatons qu'à partir d'une pression égale à 4 bars, l'augmentation du flux est plus importante (le passage de U=4 m s⁻¹ à U=5 m s⁻¹ a permis une augmentation du flux de perméat de 32 à 41 L h⁻¹ m⁻² (figure 9)).

Ce résultat peut être expliqué par le phénomène de polarisation qui conduit à la formation d'une couche limite au voisinage de la surface de la membrane qui freine le débit du perméat pour des vitesses inférieures ou égales à 3 m s⁻¹. Pour des vitesses supérieures à celle-ci (augmentation de la turbulence), cette couche devient moins importante (le matériel

déposé sur la membrane est délogé) puisque les forces de cisaillement sont élevées [78, 79].

D'après C. Taddei [80], l'augmentation de la vitesse tangentielle (à ΔP donnée) entraîne un accroissement des débits d'ultrafiltration mais diminue la rétention en protéines et la résistance hydraulique.

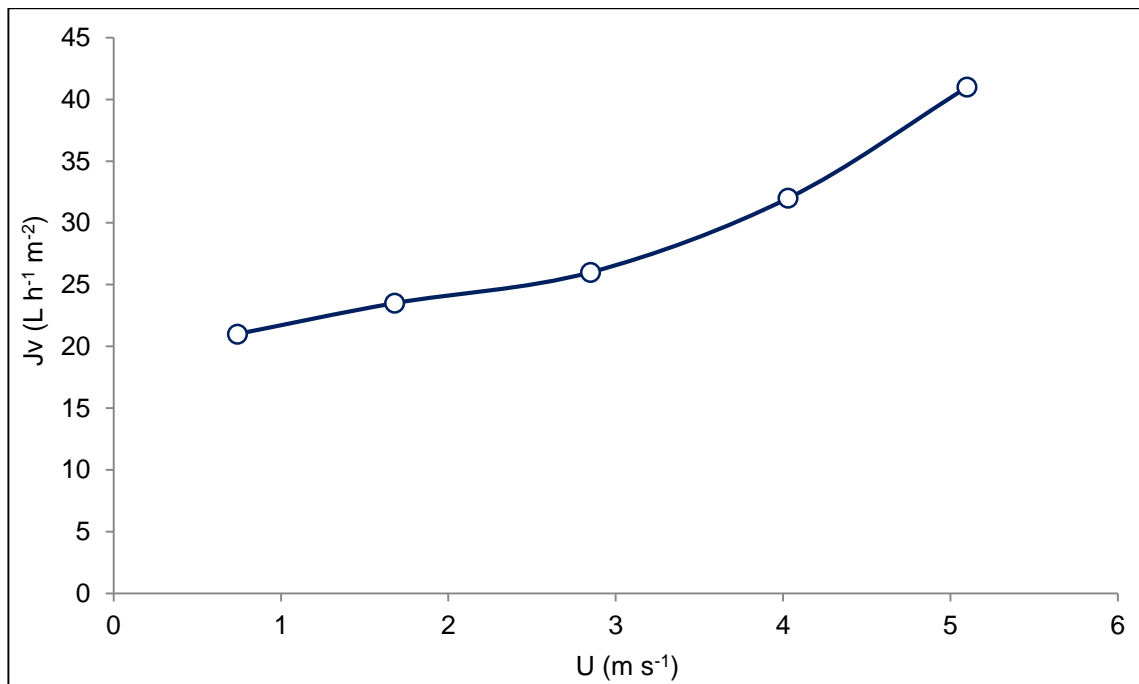


Figure 9 : Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat ($\Delta P=4$ bar)

VI.2.2. Bilan économique

Vu que le flux de perméat est le paramètre caractérisant la performance de l'ultrafiltration, un certain nombre de paramètres expérimentaux doivent être pris en considération pour définir les conditions optimales d'ultrafiltration. La perte de charge ΔP_f est un paramètre important pour quantifier l'efficacité du procédé.

La courbe donnant l'évolution de ΔP_f en fonction du débit de recirculation est présentée sur la figure 10.

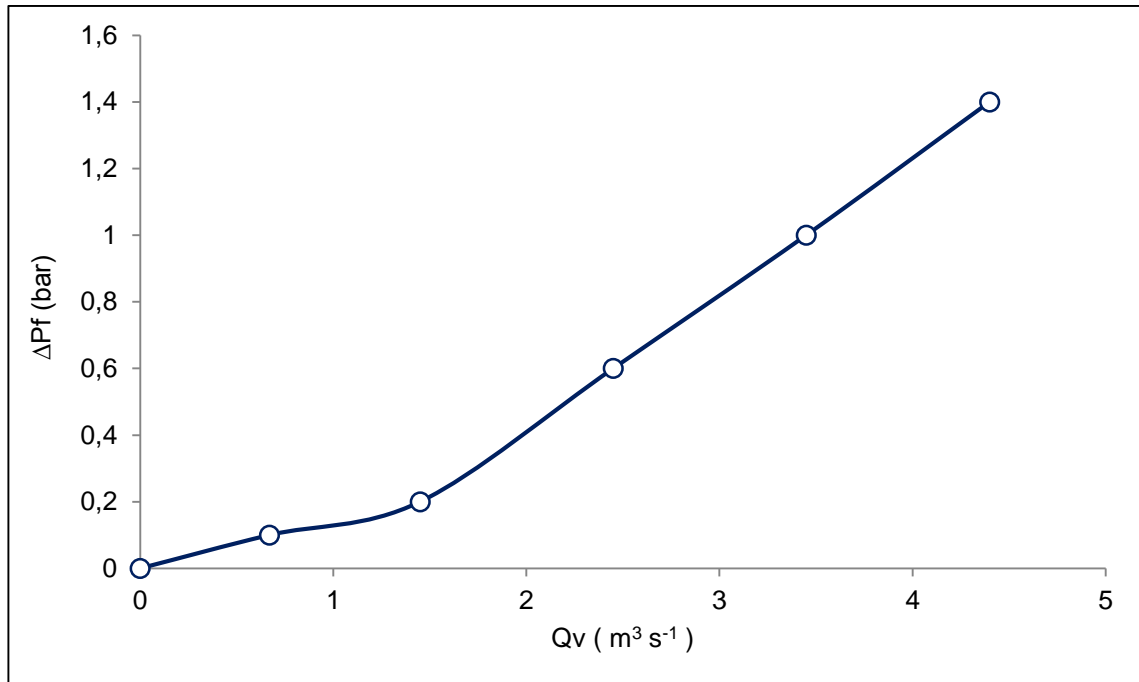


Figure 10: Variation des pertes de charge en fonction du débit de recirculation

Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de recirculation engendre une augmentation des pertes de charge dans le module d'ultrafiltration. En effet, l'élévation de la vitesse augmente la turbulence, ce qui entraîne des frottements accrus entre les molécules de l'effluent à traiter et la membrane. De ce fait, des pertes d'énergie supplémentaires sont induites. Ces dernières se traduisent par une élévation de la température. L'augmentation de ces paramètres diminue l'efficacité du procédé.

Dans le but de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de la cellule d'ultrafiltration, la relation (8) est utilisée.

$$K/Q_w = K_p \cdot \Delta P + K_c/J_v (1 + (K_p/K_o) Q_v \Delta P_f) \quad (8)$$

Pour une surface de la membrane A et pour une concentration C_0 de la solution à traiter, nous varierons le débit de recirculation Q_v et la pression transmembranaire ΔP .

Autrement dit, nous étudierons l'influence de la pression appliquée ΔP et de la vitesse de recirculation U sur le coût opératoire de l'opération d'ultrafiltration.

Pour une valeur de ΔP donnée, la courbe $K/Q_w = F(Q_v)$ passe par un minimum. En changeant ΔP , nous obtenons un faisceau de courbes.

Les courbes donnant l'évolution du coût K/Q_w en fonction de la vitesse de recirculation sont représentées sur la figure 11.

Ces courbes nous permettent de déterminer les conditions optimales [81].

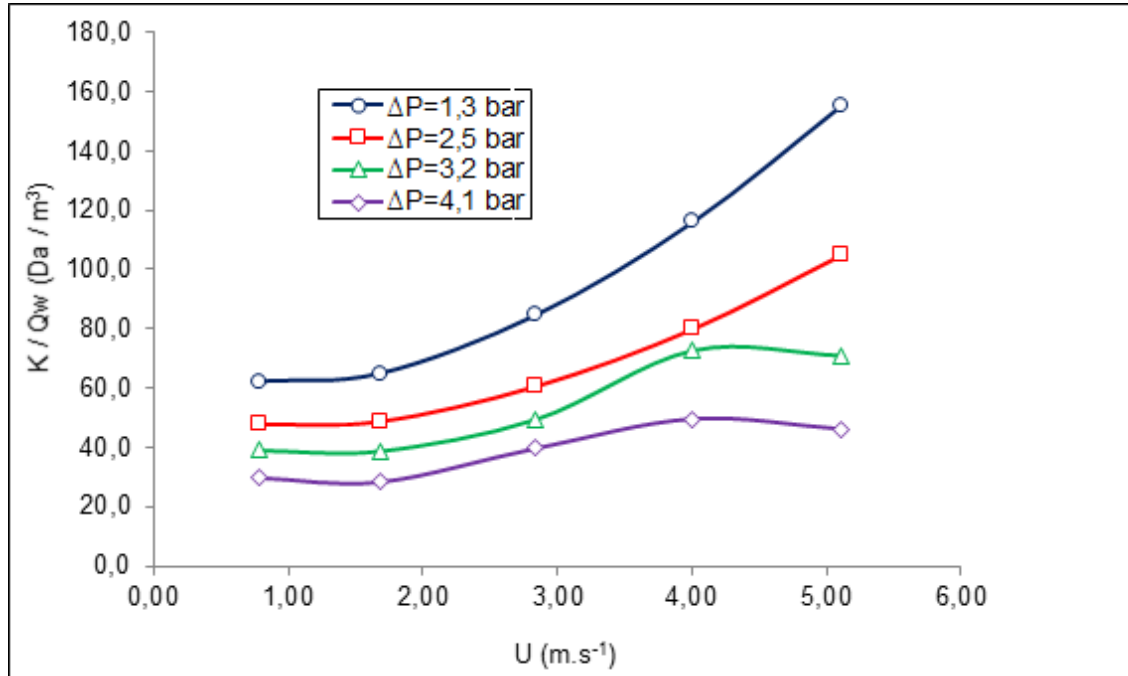


Figure 11: Variation du coût global de l'opération en fonction de la vitesse de recirculation pour différentes pressions opératoires.

Nous remarquons, d'après les résultats obtenus, que la courbe à $\Delta P=4,1$ bars se situe en dessous de toutes les courbes. Les coûts, pour les pressions de 1,3, 2,5 et 3,2 bars, sont plus importants que ceux obtenus à $\Delta P=4,1$ bars.

Nous constatons que pour l'ensemble des pressions transmembranaires utilisées, le coût total de l'opération d'ultrafiltration est de plus en plus élevé au fur et à mesure que la vitesse de recirculation U augmente au-delà de la vitesse $U=1,7$ m.s⁻¹.

Les meilleures performances économiques correspondent à la pression optimale de fonctionnement $\Delta P=4,1$ bars et à la vitesse optimale de $U=1,7$ m.s⁻¹.

Le coût opératoire optimum est évalué à 28 Da.m⁻³ pour un flux de perméat de 28 L h⁻¹ m⁻².

VI.2.3. Essai de concentration du rejet

Une fois, les conditions opératoires optimales déduites du bilan économique, nous nous sommes intéressés à l'essai de concentration.

L'essai de concentration se fait sans recirculation de perméat sous les conditions optimales de pression et de vitesse suivantes : $\Delta P=4,1$ bars et $U=1,7$ m s⁻¹.

Nous étudierons de ce fait l'évolution du flux de perméat en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 12.

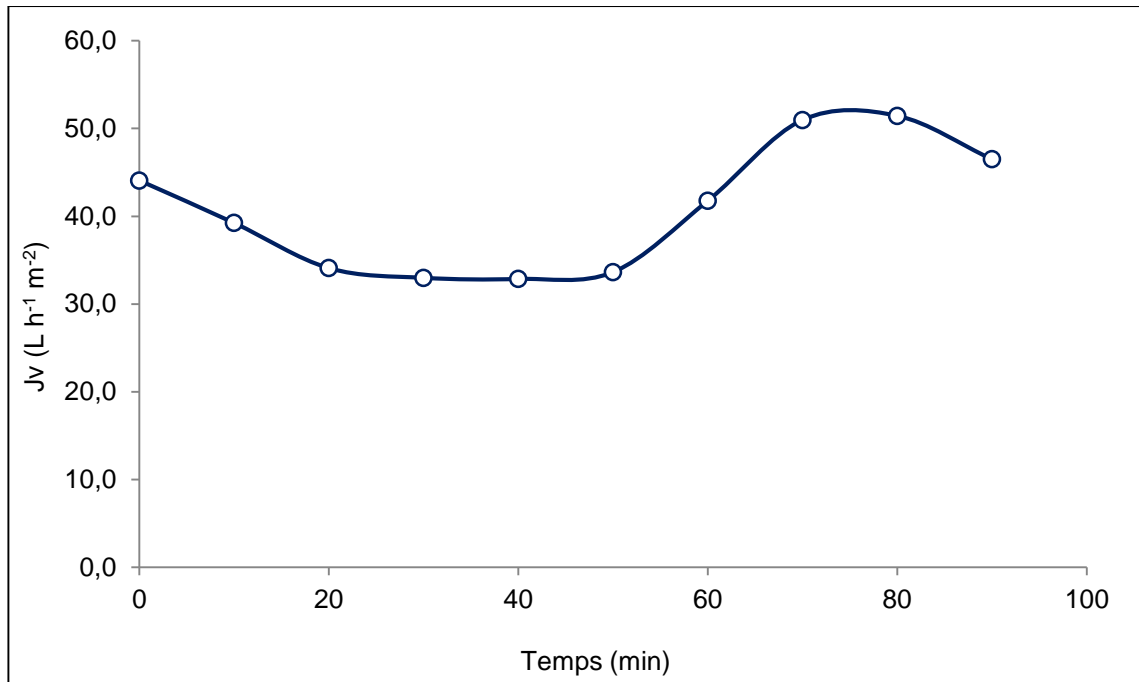


Figure 12: Evolution du flux de perméat au cours du temps pour l'essai de concentration $\Delta P=4,1$ bars et $U=1,7$ m s⁻¹

D'après cette figure, nous pouvons distinguer trois parties :

La première partie où nous constatons une diminution du flux de perméat qui peut être expliquée par l'action combinée de l'adsorption sur les membranes d'ultrafiltration et la formation de la couche de polarisation à la surface des membranes [41]. Ceci induit la réduction de la capacité de transfert de la matière.

La seconde partie où, après vingt minutes de traitement, nous remarquons une constance dans le flux de perméat. Cela est dû à la formation d'une membrane dynamique [41].

La troisième partie où nous assistons à une augmentation du flux de perméat, lorsque la force ionique augmente au niveau de la membrane (due à l'accumulation des ions au niveau de la couche de polarisation). Les interactions électrostatiques répulsives diminuant, le taux de rejet observé décroît [82] (figure 13). Les travaux de F. Nau [83] cité par [78], ont montré que l'augmentation de la force ionique du milieu permettait d'améliorer la perméation de peptides initialement retenus par la membrane.

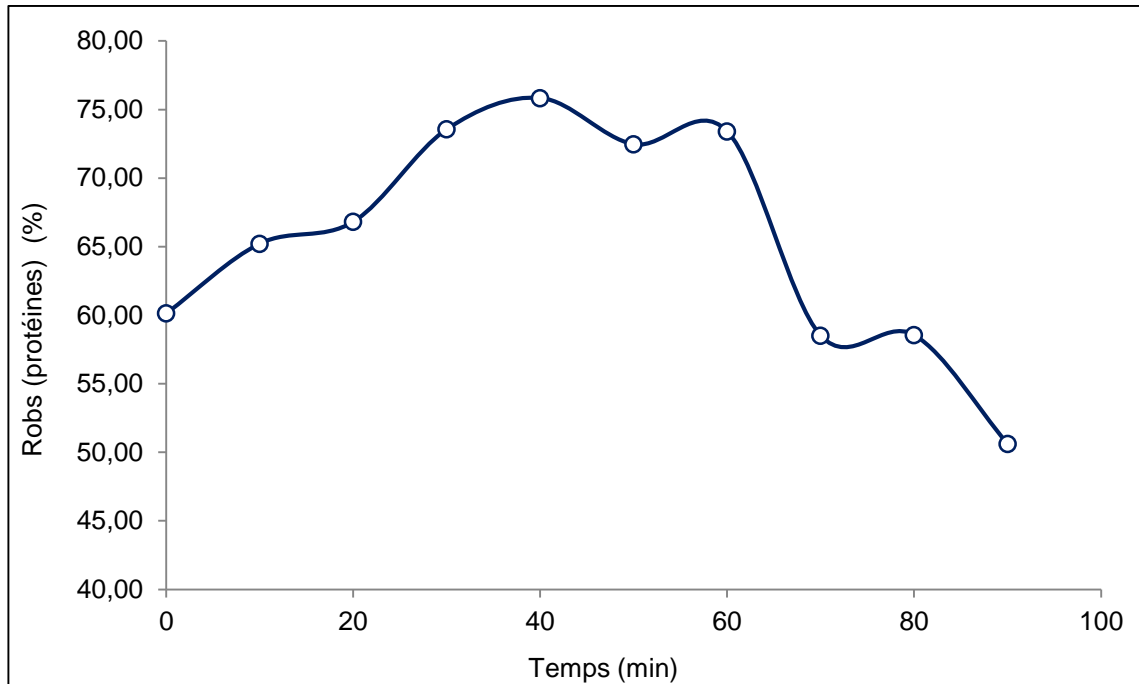


Figure 13: Evolution du taux de rejet observé en fonction du temps
 $\Delta P=4,1$ bars et $U=1,7$ m s⁻¹

La courbe donnant l'évolution de la concentration des protéines dans le perméat est donnée sur la figure 14. La détection de protéines dans le perméat est due d'après P. Del Hoyo [84] aux protéines de faibles poids moléculaires qui traversent la membrane.

L'augmentation de la concentration des protéines dans le perméat engendre une diminution du taux de rejet.

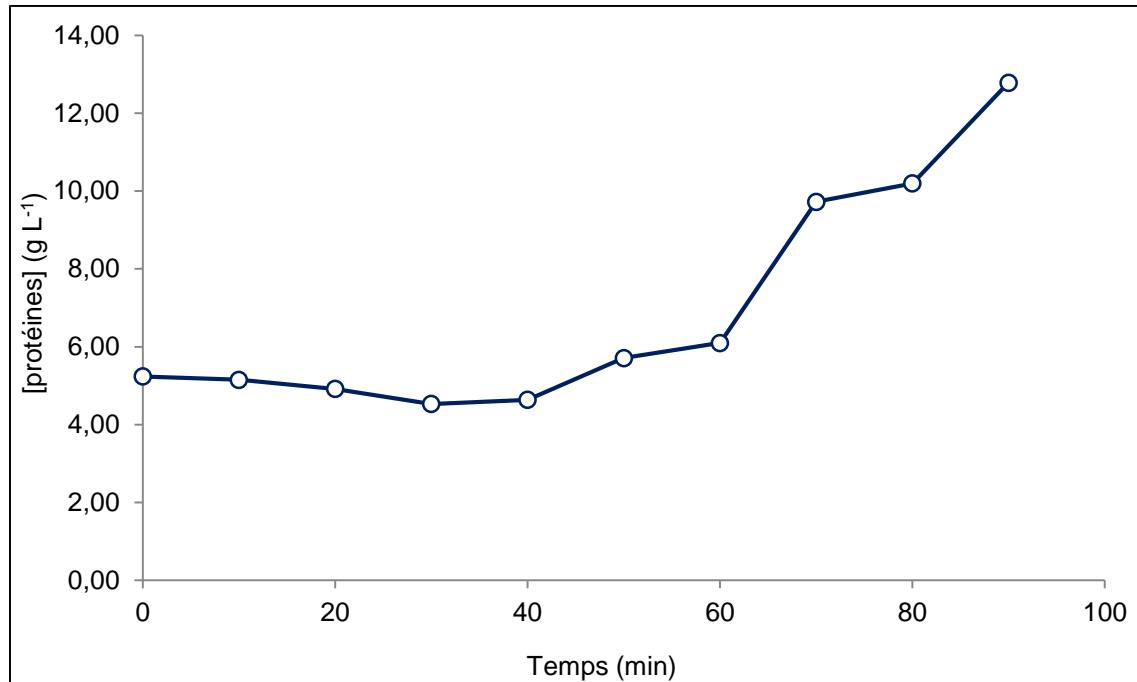


Figure 14 : Evolution de la concentration en protéines dans le perméat $\Delta P=4,1$ bars et $U=1,7$ m s⁻¹

L'évolution du taux de rejet en fonction de la pression appliquée ΔP (figure 15), pour une concentration initiale de 15,2 g L⁻¹ et un débit de recirculation de 1,45 m³ h⁻¹, montre que ce dernier varie légèrement pour des pressions allant de 1 à 4 bars. Au-delà, la diminution est importante (de 78 % à 61%). Ce résultat confirme le bon choix d'opter pour une pression transmembranaire de $\Delta P=4,1$ bars en termes d'efficacité de la rétention des protéines et de leur séparation par rapport au sel sulfate d'ammonium à concentrer par électrodialyse.

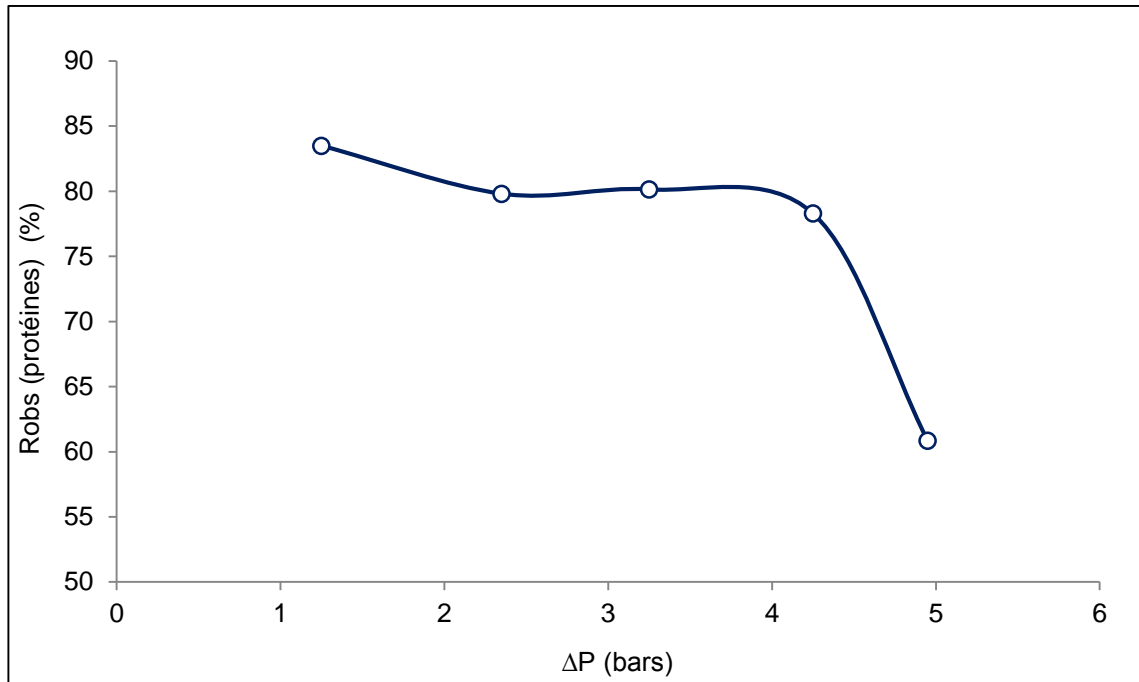


Figure 15 : Evolution du taux de rejet en fonction de la pression appliquée
 $U=1,7 \text{ m s}^{-1}$

VI.2.4. Influence du pH sur le flux du perméat

Pour des raisons de degré d'hydratation et de polarisation des molécules de protéines, le pH joue un rôle important dans les procédés à membranes en influençant le flux de perméat [85].

En effet, il est connu qu'une charge électrique nette importante augmente la dispersion d'une protéine et diminue la tendance à la déposition. Or, cette charge électrique nette augmente lorsque le pH du milieu qui les contient s'écarte, dans un sens ou dans l'autre, du point isoélectrique de la protéine. De plus, une charge électrique importante favorise une puissante enveloppe d'hydratation, ce qui a tendance à stabiliser la molécule vis-à-vis de la précipitation [85].

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps, pour différentes valeurs du pH, est donnée par la figure 16.

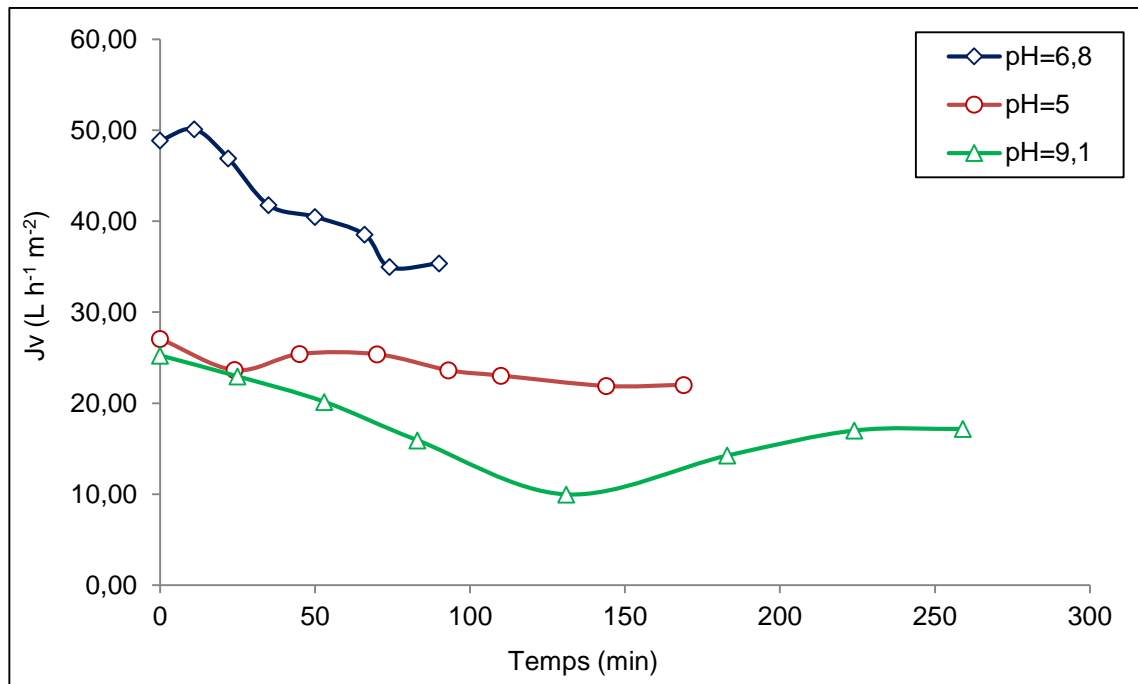


Figure 16: Evolution du flux de perméat en fonction du temps
 $\Delta P = 4,1$ bar et $U = 1,7$ m s⁻¹

Nous constatons que le plus faible flux de perméat est obtenu pour une valeur du pH égale à 9,1. D'après la bibliographie [86, 87], pour des pH basiques, le flux de perméat augmente puisqu'ils existent des phénomènes de répulsions électrostatiques entre la membrane d'ultrafiltration fabriquée à base de zirconium (ZrO_2) qui a une charge négative et les protéines qui sont chargées négativement. Le point isoélectrique de ses membranes est de 6,5 [88] et le PI de l'albumine, principale protéine du plasma sanguin, est de 5 [89]. Dans notre étude, le cas est différent. Ceci est probablement dû à une surconcentration des sels (surtout les sulfates d'ammonium) à l'interface de la membrane (polarisation de concentration) qui favorise la précipitation des protéines d'où la diminution du flux de perméat comparé aux autres valeurs du pH. Des résultats similaires ont été obtenus par J. Lee et al [90].

Pour un pH de 5, la variation du flux de perméat en fonction du temps est minimale. D'après [87, 91, 92], l'adsorption des protéines est maximale au point isoélectrique. A ce pH, le degré d'hydratation des protéines est minimal ceci est analogue à une précipitation des protéines [91]. D'après Y. Mukai et al [93], à un pH égal ou proche du pH_i , la porosité de la couche formée (gâteau) possède un minimum alors que la résistance spécifique a un maximum.

Pour un pH égal à 6,8 (proche du PI de la membrane), la diminution du flux est due à la formation d'une couche de polarisation sur la surface de la membrane [41].

Les courbes donnant l'évolution du flux en fonction du facteur de concentration volumique, pour différentes valeurs du pH, sont données sur la figure 17.

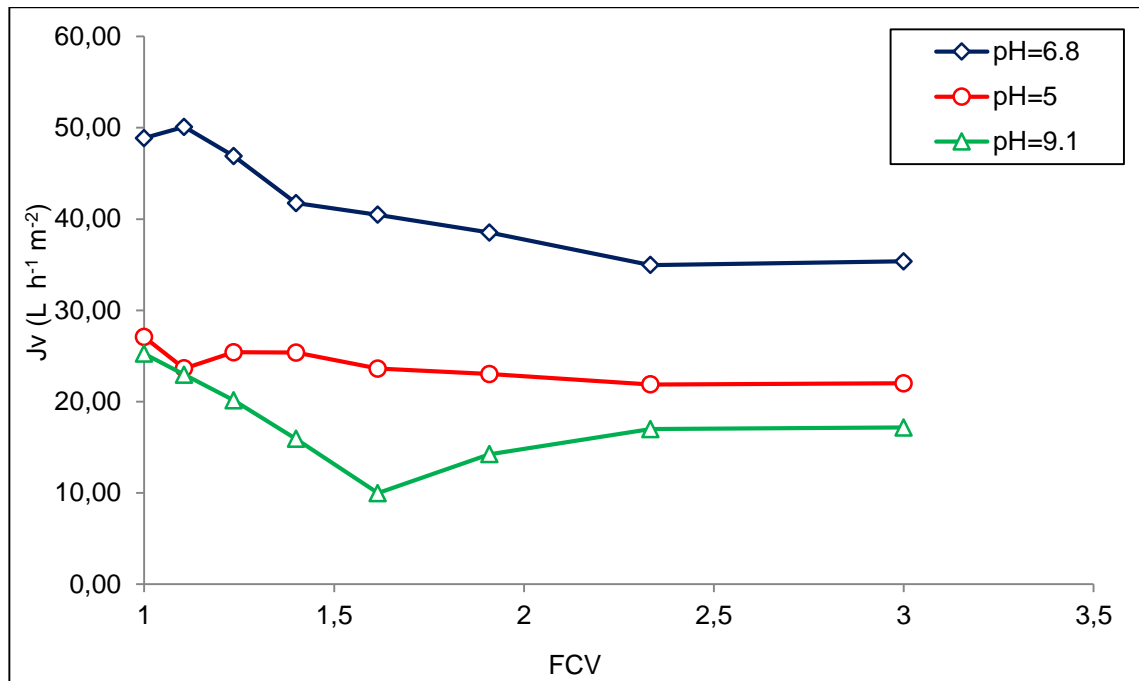


Figure 17: Evolution du flux en fonction du FCV ($\Delta P=4,1$ bars et $U=1,7$ m s⁻¹)

D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'il y a diminution temporelle du flux, pour les trois pH étudiés, avec l'accroissement de la concentration. Cela met en évidence un colmatage progressif et inévitable de la membrane [94]. D'après C. Baldasso [95], l'accumulation des protéines au niveau de la couche de polarisation augmente son épaisseur et par conséquent sa résistance à la perméation.

VI.2.5. Régénération des membranes

Pour mieux voir l'effet du colmatage sur le processus, nous avons déterminé la perméabilité de la membrane avant et après l'essai de concentration.

La perméabilité hydraulique L_p s'obtient en mesurant le flux de perméat J_v en fonction de la pression transmembranaire ΔP lors de filtration du solvant (relation (5)).

$$J_v = L_p \Delta P \quad (5)$$

Le tracé de l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire avant et après ultrafiltration est présenté sur la figure 18. La diminution de la perméabilité est de 81 %.

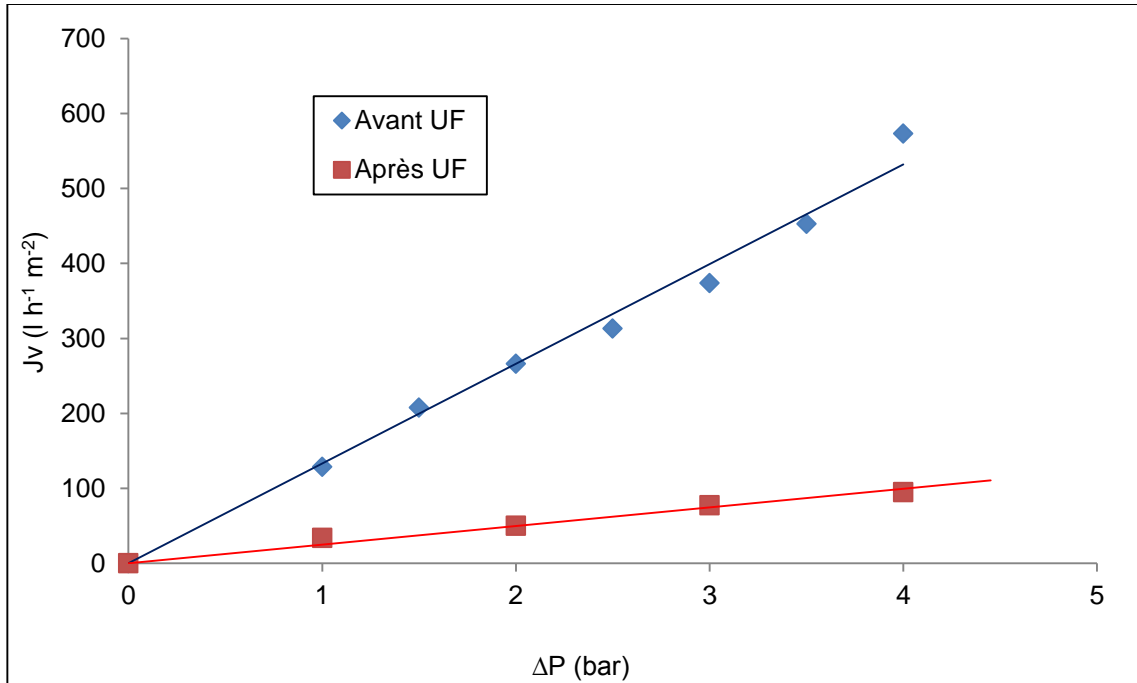


Figure 18: Courbe solvant avant et après UF

En supposant que l'adsorption sur une membrane d'ultrafiltration conduit à une variation de perméabilité résultant d'une modification du rayon moyen des pores [96] de r_0 à r_1 , la loi de Poiseuille peut s'écrire :

$$J_v = \frac{N \pi r^4}{8 \eta e} \Delta P = L_p \Delta P \quad (14)$$

$$L_{p0} = \frac{N \pi r_0^4}{8 \eta e} \quad (15)$$

$$L_{p1} = \frac{N \pi r_1^4}{8 \eta e} \quad (16)$$

Avec :

NNombre de pores par unité de surface

eEpaisseur de la membrane (μm)

ηViscosité du solvant (Pa. s)

D'où le rayon r_1 peut être exprimé par la relation 17:

$$r_1 = r_0 (Lp_1 / Lp_0)^{0,25} \quad (17)$$

Le calcul de la valeur de r_1 nous confirme une réduction du rayon de pores moyen de 500 Å à 94 Å.

Le colmatage des membranes a pour conséquence de réduire le flux d'écoulement ainsi que de modifier la sélectivité de la membrane d'où la nécessité d'un nettoyage. Il faut noter que le nettoyage ne permet pas, en général, de retrouver les caractéristiques initiales de la membrane neuve. Par contre, lorsqu'une procédure de nettoyage a été mise au point et est utilisée régulièrement, on retrouve après chaque nettoyage des propriétés de membrane sensiblement identiques.

Dans notre cas, un nettoyage chimique [41] est nécessaire après chaque application.

Les principales étapes de nettoyage portent sur:

- Des rinçages à l'eau qui ont pour but d'éliminer les composants solubles accrochés à la membrane ainsi que la mousse,
- Un nettoyage avec un détergent enzymatique,
- Un nettoyage alcalin (solution de NaOH à pH= 12) qui a principalement pour effet d'hydrolyser la matière organique (protéines),
- Un rinçage à l'eau distillée,
- Un nettoyage à base d'acide (solution de H₂SO₄ à pH= 2) qui a pour but de solubiliser les couches d'entartrage contenant des minéraux,
- Un rinçage à l'eau distillée.

Au cours de cette partie, nous avons déterminé les conditions optimales d'ultrafiltration. Les valeurs obtenues sont $\Delta P=4,1$ bar et $U= 1,7$ m s⁻¹. En travaillant avec ces conditions le coût de l'opération est de 28 Da m⁻³.

Le perméat obtenu étant riche en sulfate d'ammonium, nous avons fait appel à l'électrodialyse pour la récupération de ce sel.

VI.3. Electrodialyse

Pour éviter toute interférence des résultats due à la présence des protéines et co-ions, nous avons travaillé avec une solution synthétique.

Les déminéralisations seront conduites jusqu'à atteindre la valeur maximale du potentiel électrique délivrée par le générateur tout en gardant l'intensité constante.

Des prélèvements d'échantillon sont faits périodiquement dans le milieu pour connaître le contenu ionique en vue de l'étude cinétique.

Pour toutes les expériences, une solution de Na_2SO_4 à 15 g L^{-1} a été utilisée dans le compartiment électrode au lieu de NaCl pour éviter le dégagement du chlore et la formation des ions hypochlorites [97]. Les expériences ont été faites à température ambiante.

VI.3.1. Détermination du courant limite

L'électrodialyse étant un procédé électrique, l'un des plus importants paramètres lors d'une déminéralisation est le courant limite (I_{lim}). S'il est dépassé, la concentration à l'interface membrane solution tend vers zéro et la résistance de la solution tend vers l'infini. Ceci crée un échauffement local pouvant entraîner une détérioration irréversible de la membrane (brûlure, variation de pH). I_{lim} doit donc être impérativement connu et maîtrisé tout au long de l'électrodialyse. Pour cela, il sera intéressant de déterminer I_{lim} à concentration constante. Les conditions opératoires pourront alors être fixées de manière à ne jamais dépasser I_{lim} [6].

La détermination du courant limite est obtenue en traçant la courbe $I=f(U)$ à partir d'un relevé de la valeur de l'intensité I qui traverse l'empilement lorsque l'on augmente graduellement la tension U appliquée aux bornes de l'empilement de 0 à 31V. Pour une eau synthétique à 2 g.L^{-1} en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la courbe obtenue est donnée en figure 19.

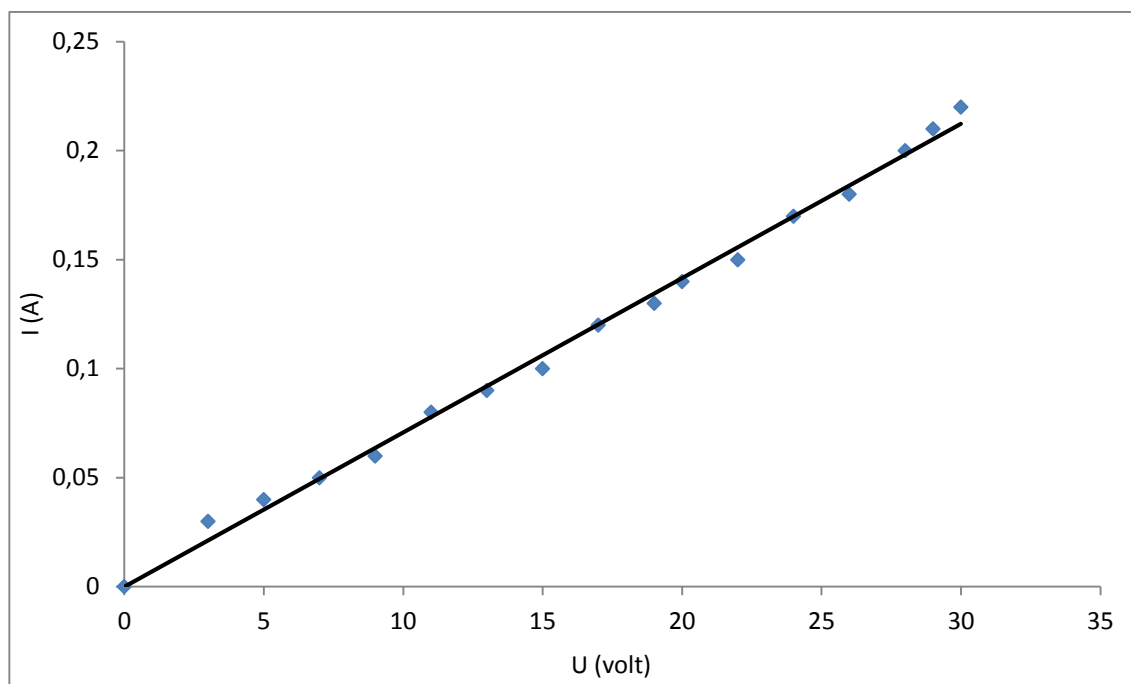


Figure 19 : Détermination du courant limite.

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

VI.3.2. Optimisation des paramètres d'électrodialyse

a- Optimisation de la concentration initiale du concentrât

Initialement, dans le compartiment concentrât, il faut un minimum d'ions pour assurer le passage du courant. La concentration dans le compartiment concentrât ne doit pas être trop faible et ce, afin d'éviter la création d'une résistance électrique. Pour cela, nous avons optimisé la quantité minimale de sel à utiliser. Trois concentrations initiales du concentrât ont été étudiées à savoir : 4, 18 et 35 g L⁻¹ en sulfate d'ammonium, tout en maintenant un courant de 0,6 A. La concentration initiale en (NH₄)₂SO₄ dans le compartiment diluât est de 80g L⁻¹.

Les résultats obtenus, représentant l'évolution de la concentration en ions SO₄²⁻ et NH₄⁺, dans les compartiments diluât et concentrât en fonction du temps, pour les différentes concentrations initiales utilisées, sont illustrées par les figures 20 à 23.

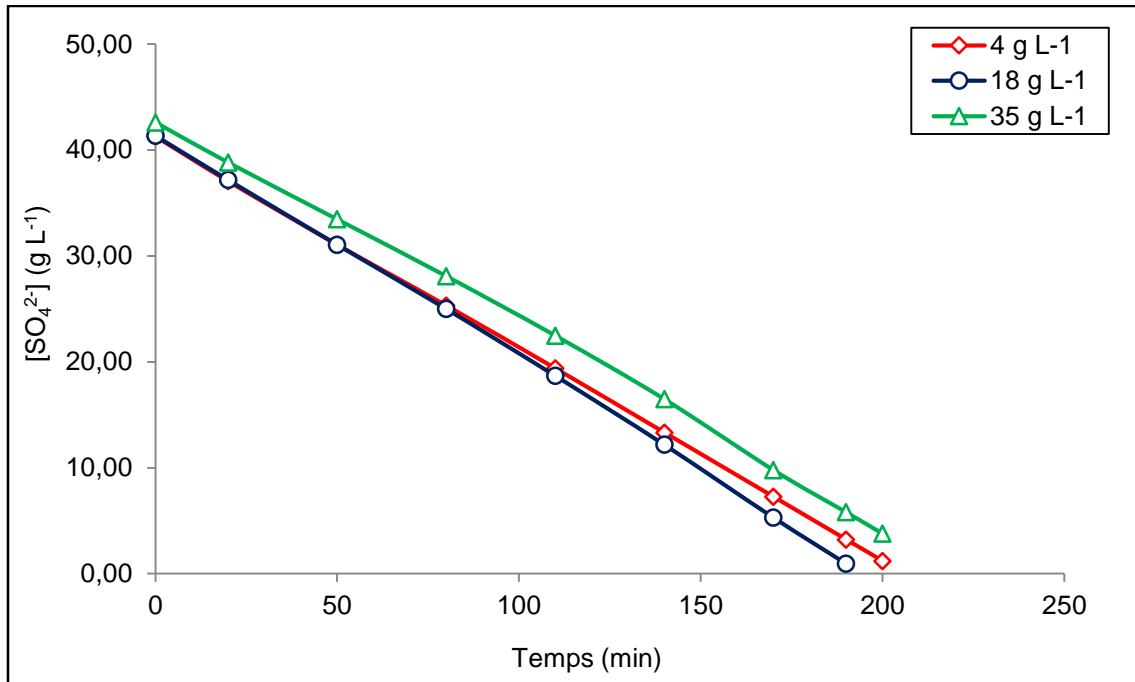


Figure 20: Evolution de la concentration en SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales du diluât.

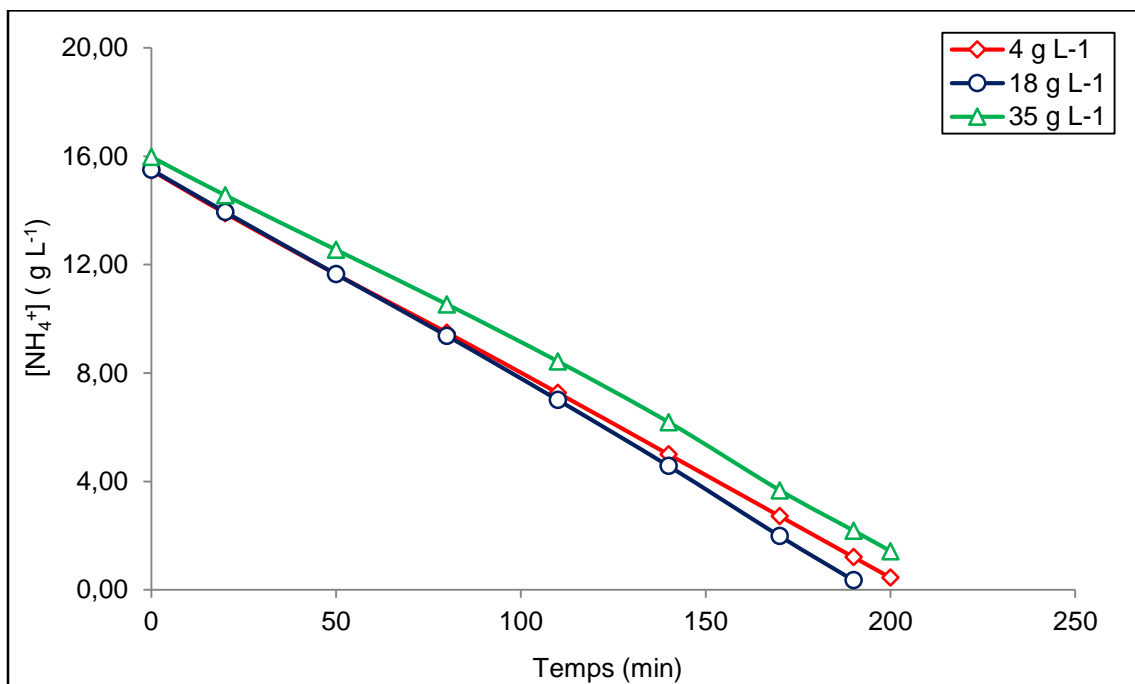


Figure 21: Evolution de la concentration en NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps à différentes concentrations initiales du diluât.

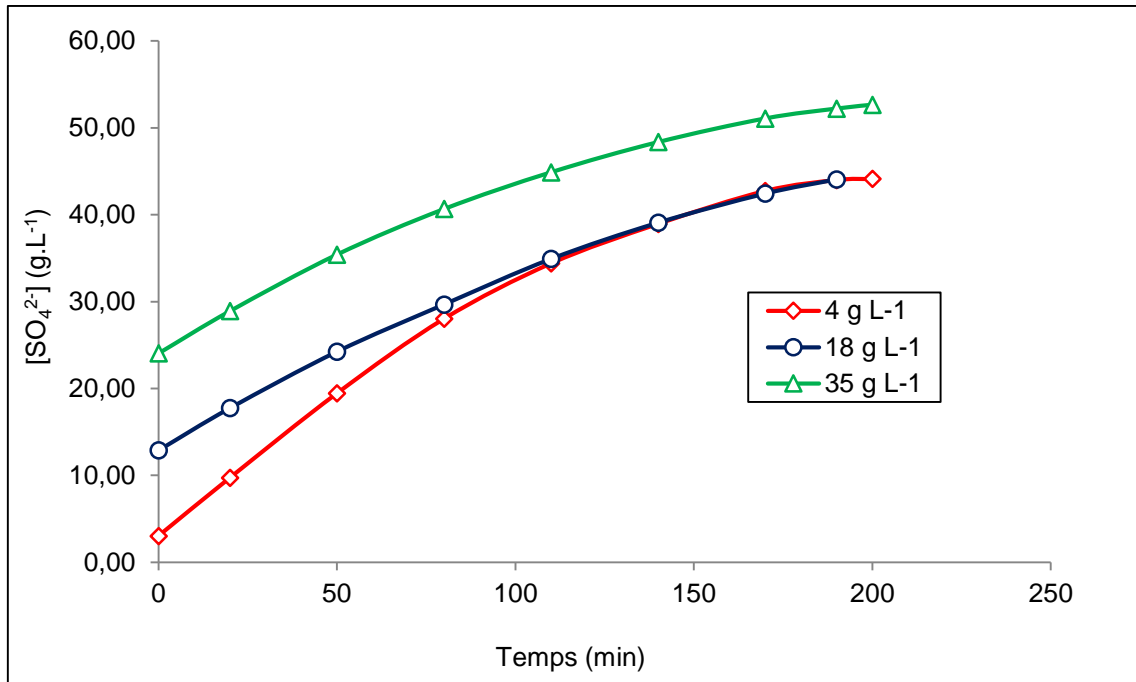


Figure 22 : Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales du concentrât.

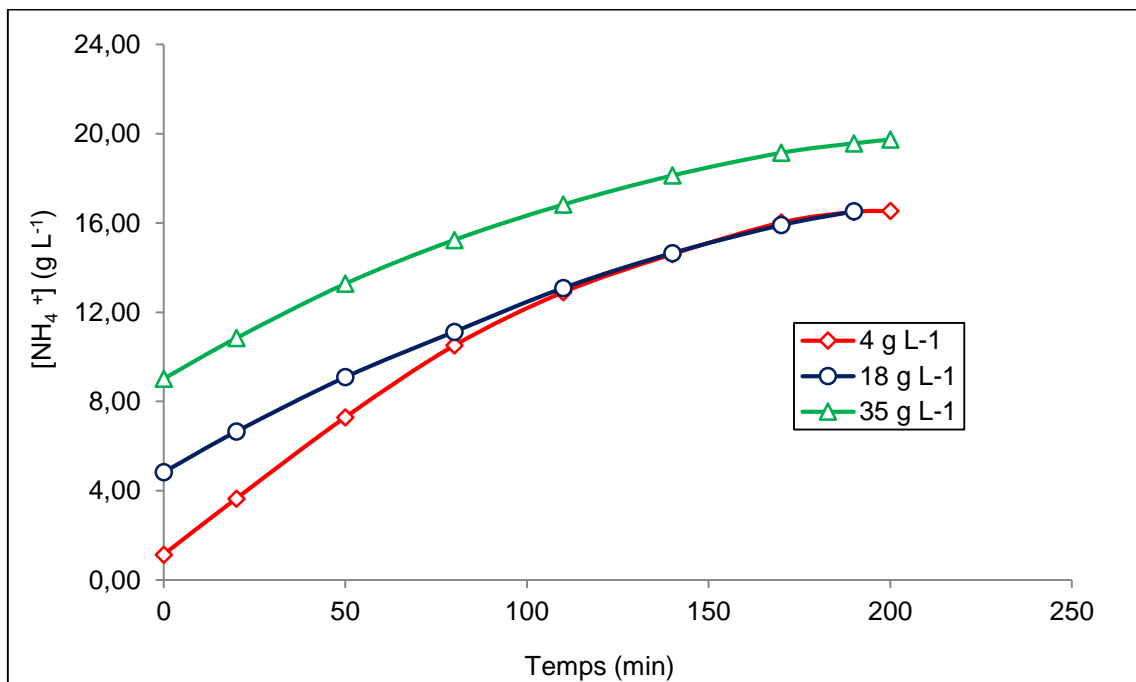


Figure 23: Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, à différentes concentrations initiales du concentrât.

Nous remarquons que les concentrations en SO_4^{2-} et NH_4^+ , dans le compartiment diluât, décroissent linéairement tandis que celles du concentrât augmentent en fonction du temps, pour les trois concentrations utilisées.

Dans le compartiment concentrât, un palier est observé après 150 minutes de traitement quelle que soit la concentration utilisée. Ceci est dû à la disparition des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ dans le compartiment diluât, ce qui fait augmenter la tension donc la résistance dans l'électrodialyse (figure 24).

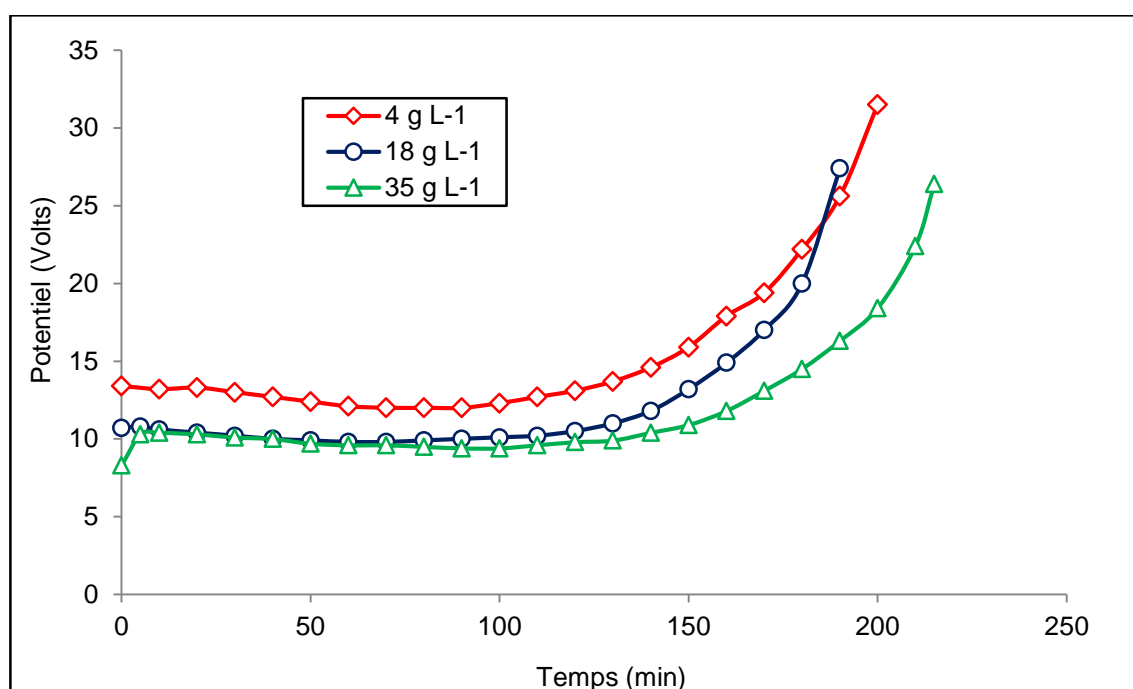


Figure 24: Evolution du potentiel en fonction du temps pour trois concentrations initiales différentes, du compartiment concentrât

Nous constatons d'après cette figure, qu'il y a une valeur initiale du potentiel pour les trois concentrations utilisées. Ce potentiel, qui correspond à la densité du courant appliquée, est dû à la résistance instantanément développée par la membrane et la solution [98].

Nous remarquons que, pour chaque concentration utilisée, le potentiel est pratiquement constant et relativement parallèle à l'axe des abscisses, cela pendant les 150 min de traitement.

Pour les concentrations de 18 et 35 g.L⁻¹, la valeur initiale du potentiel est approximativement égale à 10V, ce qui signifie que du point de vue énergétique, il n'y a pas de différence entre ces deux concentrations.

Par contre, pour la concentration de 4 g.L^{-1} , nous observons que cette valeur du potentiel est relativement plus élevée et est égale à $13,4 \text{ V}$. Ceci montre que pour ce cas (4 g.L^{-1}), la résistance initiale est plus élevée comparée au premier cas (18 et 35 g.L^{-1}). Ce résultat peut être expliqué par le fait que plus la solution est pauvre en ions, plus la résistance dans l'électrodialyse est élevée.

Au-delà de 150 minutes, nous observons une augmentation du potentiel appliqué. Ceci est dû à l'appauvrissement des ions dans le compartiment diluât, ce qui implique une augmentation de la résistance électrique.

Du point de vue économique et énergétique, une concentration initiale de 18 g.L^{-1} dans le compartiment concentrât semble être la plus appropriée. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur cette valeur pour la suite du travail.

b- Optimisation de l'intensité de courant

L'intensité du courant est un paramètre crucial pour le procédé d'électrodialyse. Il est donc intéressant de déterminer le courant optimal de cette opération. Pour ce faire, nous avons opéré avec quatre courants différents $0,4$; $0,6$; $0,8$ et $1,0 \text{ A}$.

Les concentrations initiales dans les compartiments diluât et concentrât sont respectivement 80 et 18 g.L^{-1} .

Les figures de 25 à 28 présentent respectivement, l'évolution des concentrations en SO_4^{2-} et NH_4^+ dans les deux compartiments, pour les différents courants utilisés.

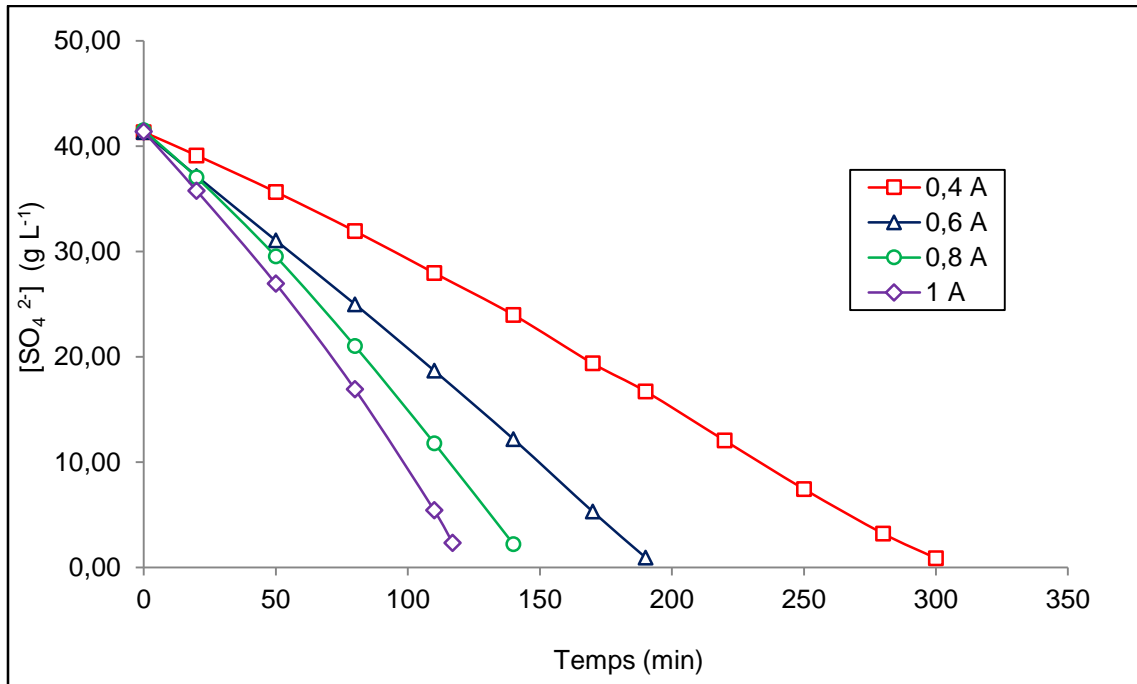


Figure 25: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués. ($[(NH_4)_2SO_4]c=18g.L^{-1}$)

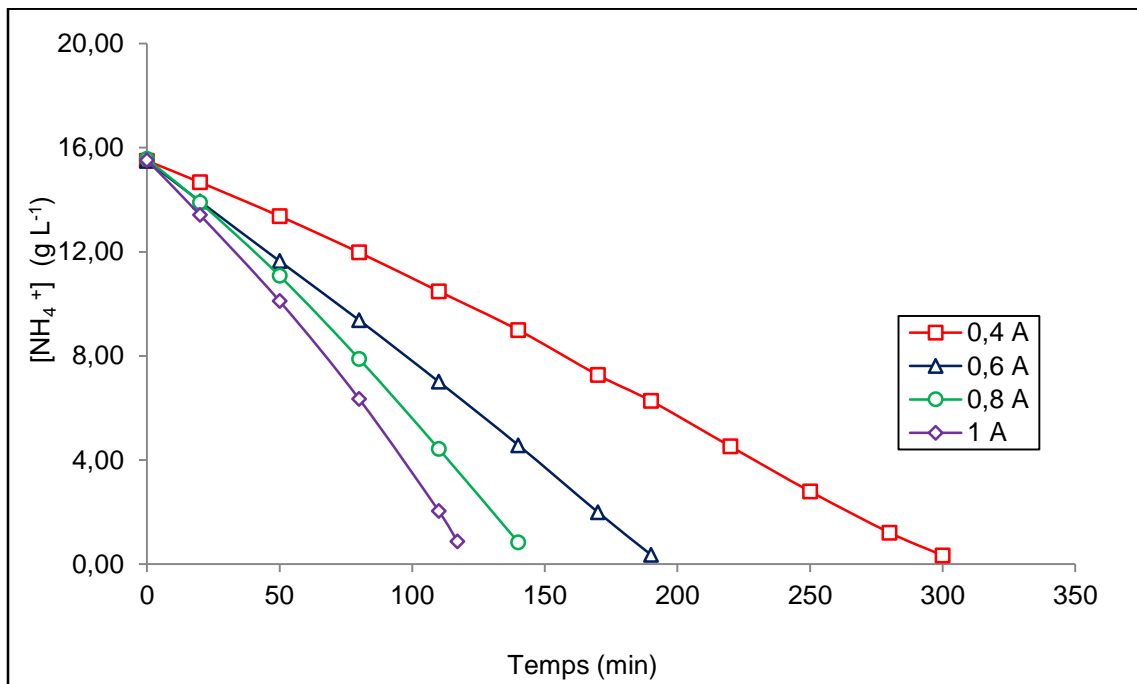


Figure 26: Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différents courants appliqués. ($[(NH_4)_2SO_4]c=18g.L^{-1}$)

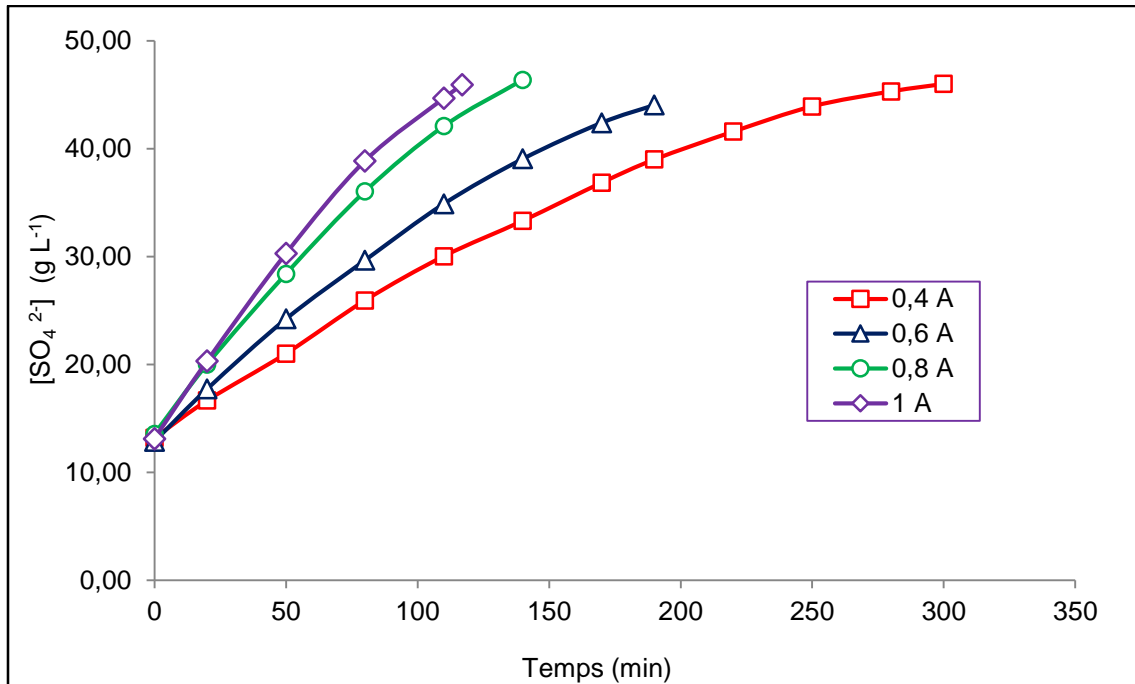


Figure 27: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentré en fonction du temps pour différents courants appliqués. $[(NH_4)_2SO_4]_c = 18 \text{ g L}^{-1}$

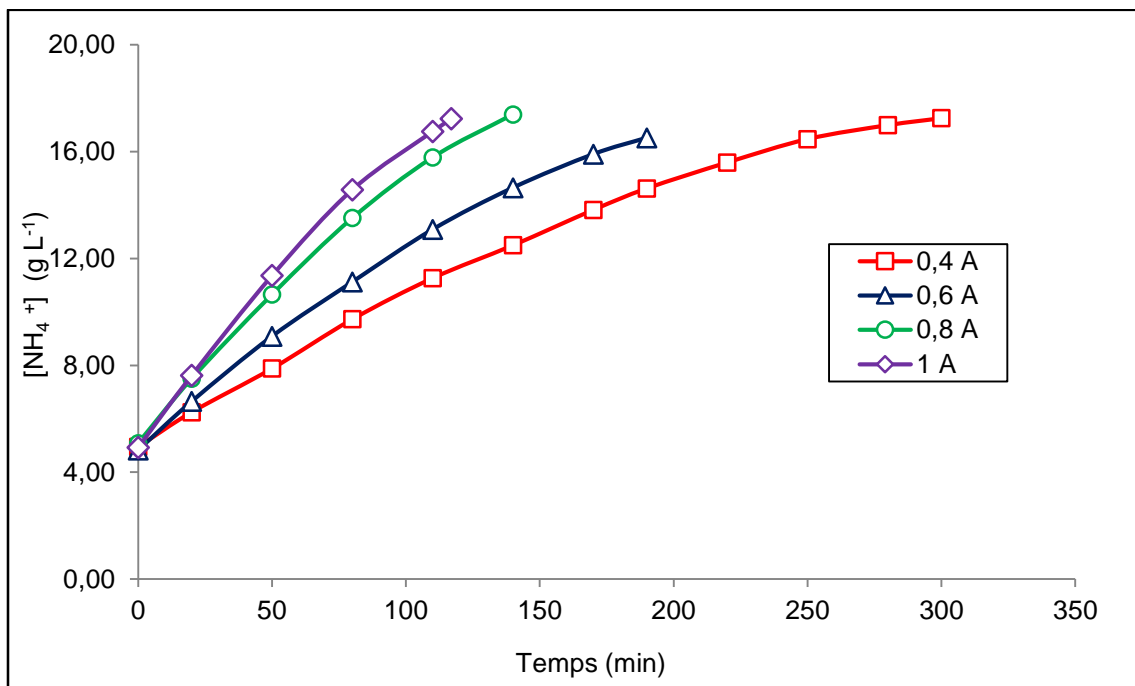


Figure 28: Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentré en fonction du temps pour différents courants appliqués. $[(NH_4)_2SO_4]_c = 18 \text{ g.L}^{-1}$

Pour tous les courants utilisés, la concentration des ions sulfate et ammonium diminue dans le compartiment diluât et augmente dans le compartiment concentrât en fonction du temps jusqu'à atteindre une déminéralisation quasi totale du diluât. La différence entre les quatre courants est la cinétique de déminéralisation. En effet, nous remarquons que plus le courant est élevé plus la déminéralisation est rapide. Pour une intensité de 0,4 A, nous obtenons une déminéralisation de 98 % après 300 min de traitement alors que pour 1 A nous obtenons un taux de 94 % après 117 min de traitement.

La figure 29 nous renseigne sur l'évolution de la concentration en sulfate, dans le compartiment concentrât, en fonction des intensités de courant utilisées, pour trois temps différents.

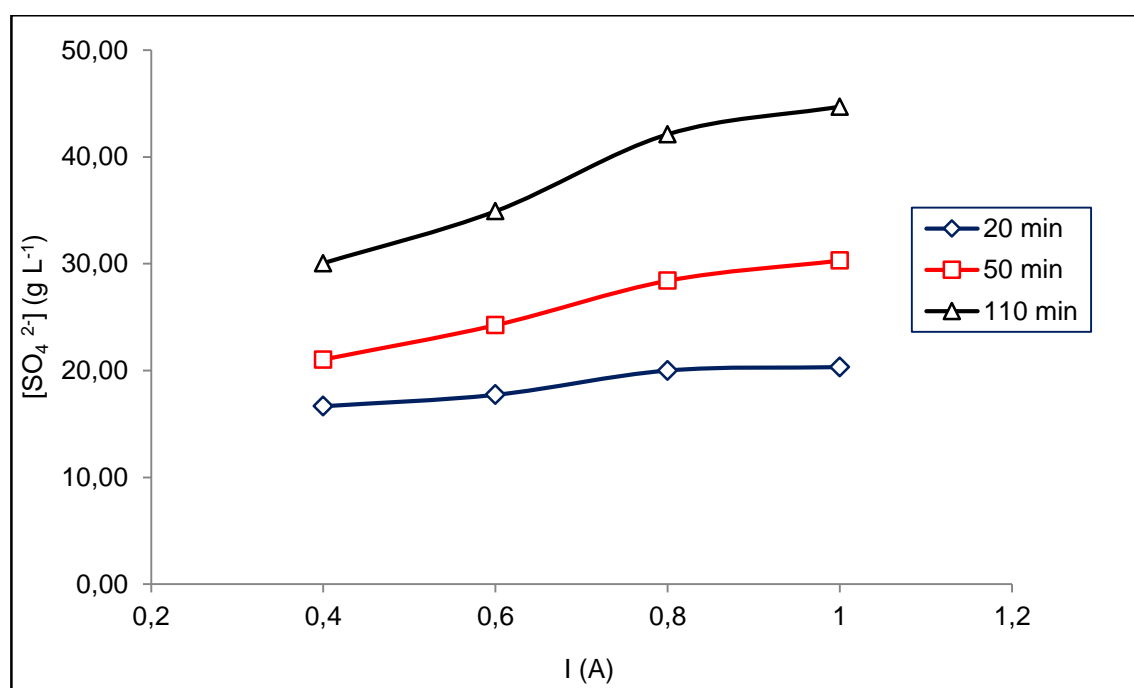


Figure 29: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} , dans le compartiment concentrât, en fonction des intensités de courant, pour trois temps différents. ($[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c=18\text{g.L}^{-1}$)

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

Il apparaît qu'une augmentation de l'intensité de courant à une valeur supérieure à 0,8 A n'est donc pas nécessaire. Nous avons alors fixé la valeur de l'intensité de courant pour la suite du travail à 0,8 A.

c- Optimisation de la concentration initiale du diluât

Vu la teneur élevée en ions sulfate et ammonium dans l'effluent étudié, nous avons voulu voir l'influence de la concentration initiale en ces ions sur le processus. Pour ce faire, nous avons choisi quatre concentrations initiales 60, 80, 120 et 160 g.L⁻¹ en sulfate d'ammonium. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 30, 31, 32, et 33.

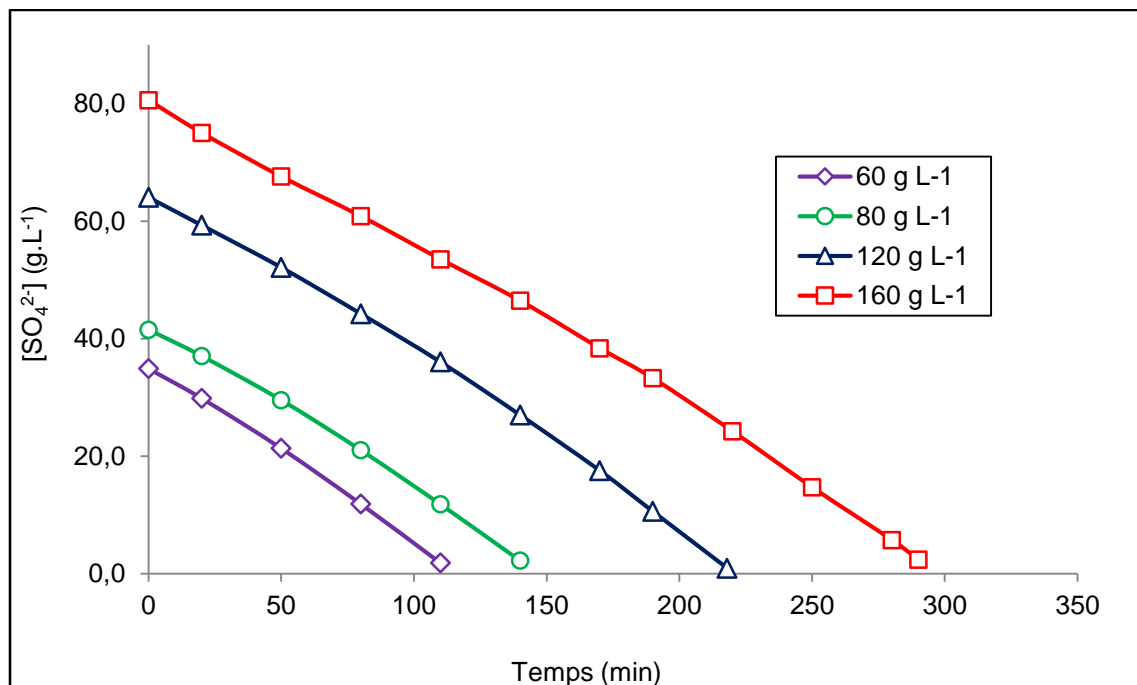


Figure 30: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

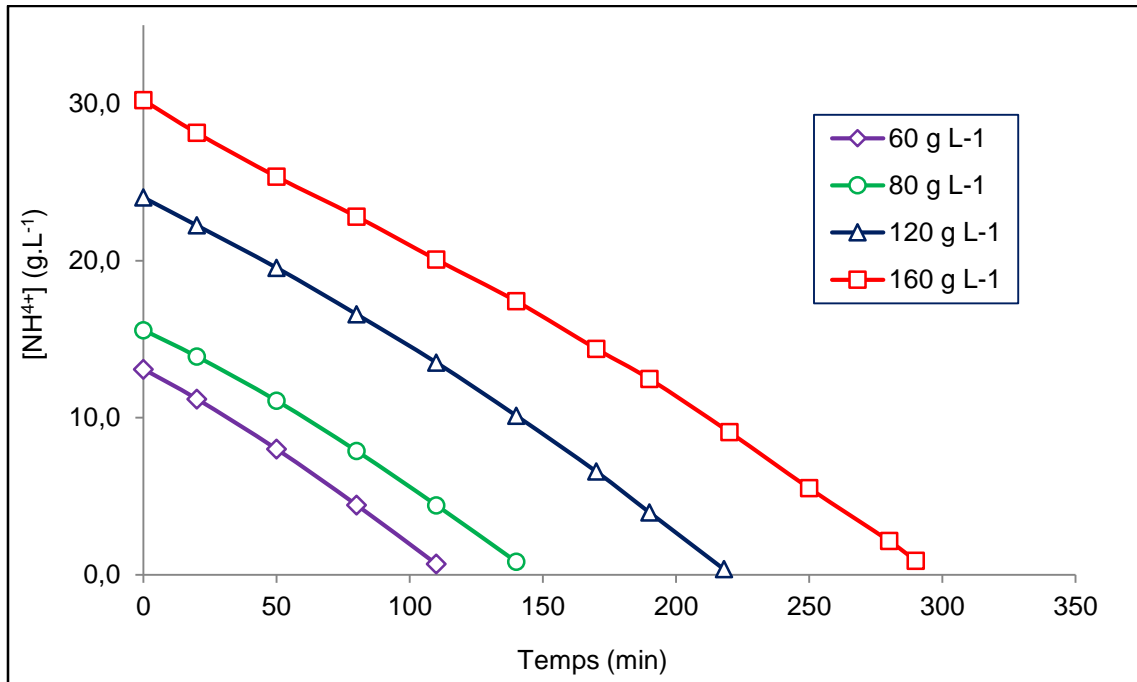


Figure 31: Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment diluât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

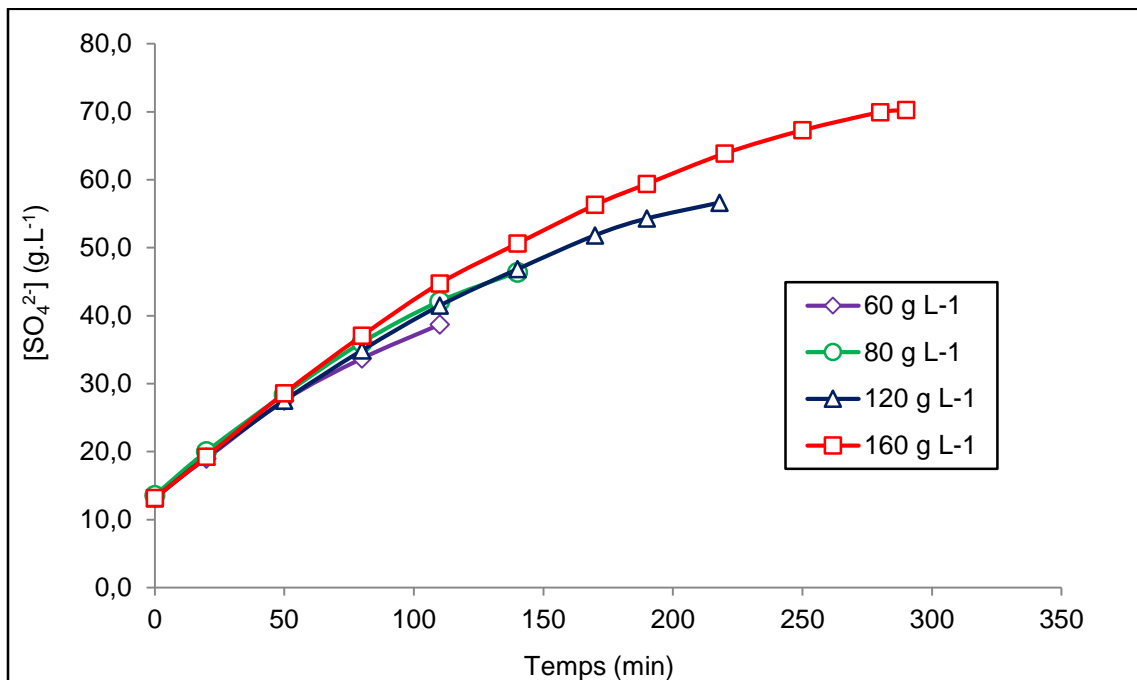


Figure 32: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales dans le diluât.

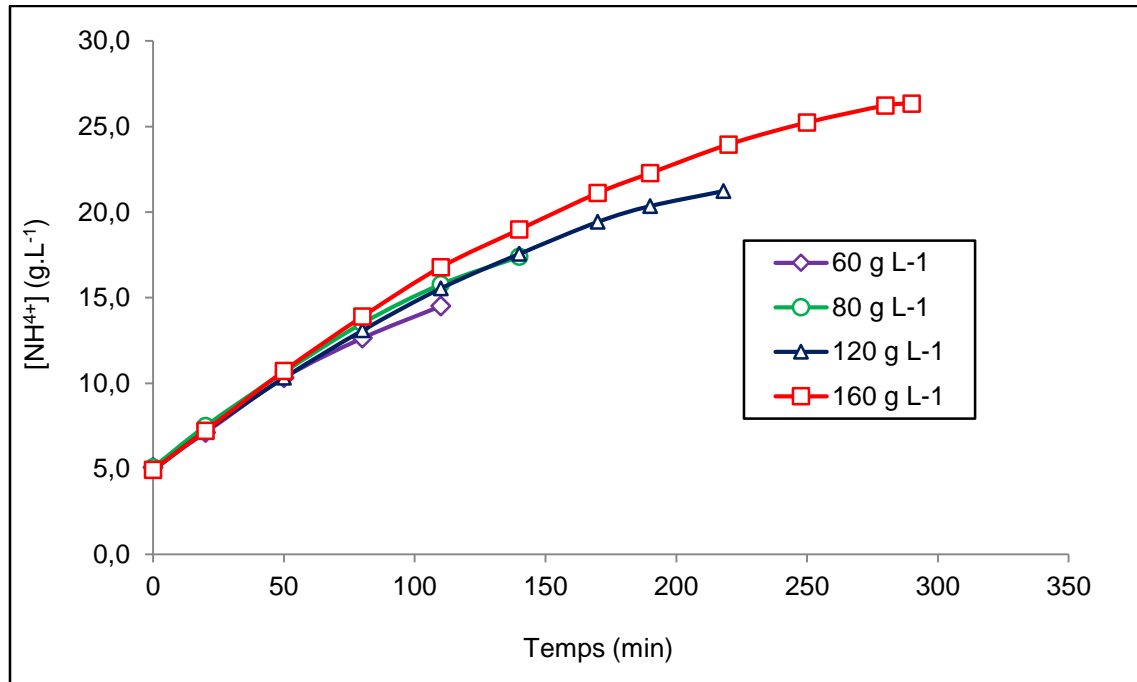


Figure 33: Evolution de la concentration en ions NH_4^+ dans le compartiment concentrât en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales du diluât.

Les figures 30 et 31 donnant respectivement l'évolution de la concentration en ions SO_4^{2-} et NH_4^+ en fonction du temps dans le compartiment diluât, montrent que les courbes obtenues, pour les différentes concentrations, sont des droites pratiquement parallèles, et donc de même pente. La vitesse de déminéralisation est donc la même.

Le taux de déminéralisation diminue, pour un même temps de traitement, avec l'augmentation de la concentration dans le compartiment diluât [99]. En effet, pour 110 min de traitement, nous avons une déminéralisation de 95, 72, 44 et 34 % pour des concentrations de 60, 80, 120 et 160 g L⁻¹, respectivement. D'après N. Kabay et al [100], quand la concentration dans le compartiment diluât augmente le temps de déminéralisation augmente aussi.

Les figures 32 et 33 montrant l'évolution de la concentration en ions SO_4^{2-} et NH_4^+ , en fonction du temps, dans le compartiment concentrât, donnent des courbes superposées, cela signifie, qu'à chaque instant t, c'est le même nombre d'ions qui arrive au compartiment concentrât. Ceci est confirmé par la figure 34.

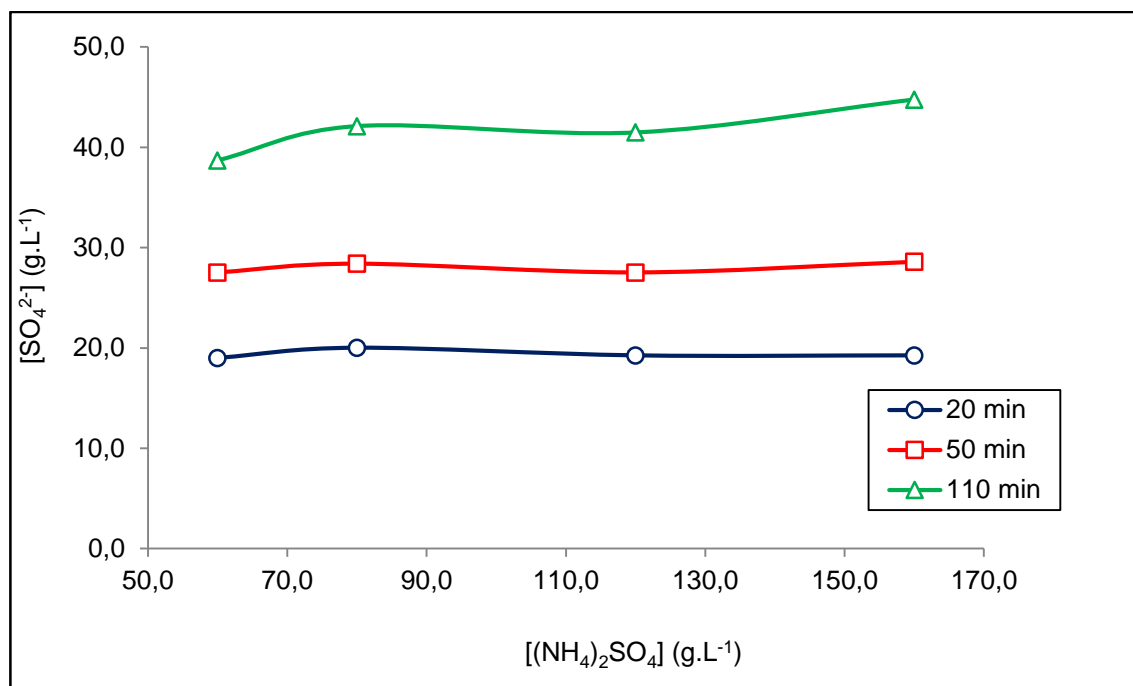


Figure 34: Evolution de la concentration en ions SO_4^{2-} dans le compartiment concentrât, en fonction des concentrations initiales du diluât, pour trois temps différents.

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

d- Etude de l'influence des autres ions

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

d.1- Influence des ions chlorures

Pour étudier l'effet des chlorures sur le procédé, nous avons effectué une expérience où nous avons fixé la concentration initiale en Cl^- dans le compartiment diluât à $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les autres paramètres expérimentaux sont fixés :

- Intensité de courant appliquée: $0,8 \text{ A}$.
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le Diluât: $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le Concentrât: $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont résumés sur les figures 35, 36 et 37.

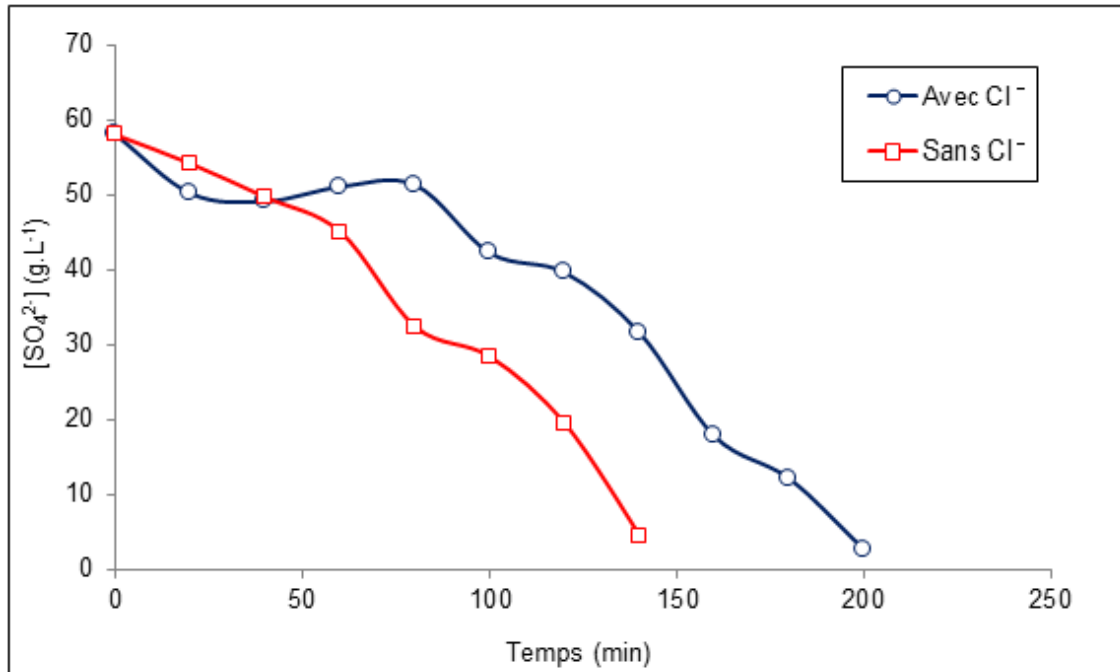


Figure 35: Evolution de la concentration des ions sulfates, avec et sans chlorures dans le compartiment dilué.

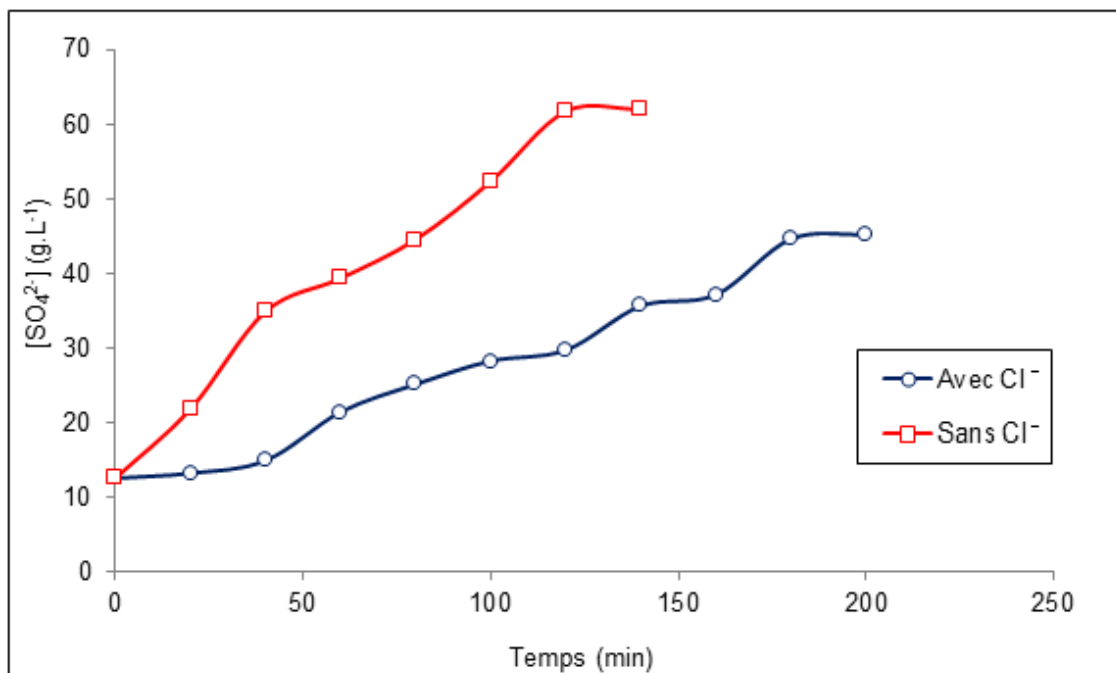


Figure 36: Evolution de la concentration des ions sulfates, avec et sans chlorures dans le compartiment concentré.

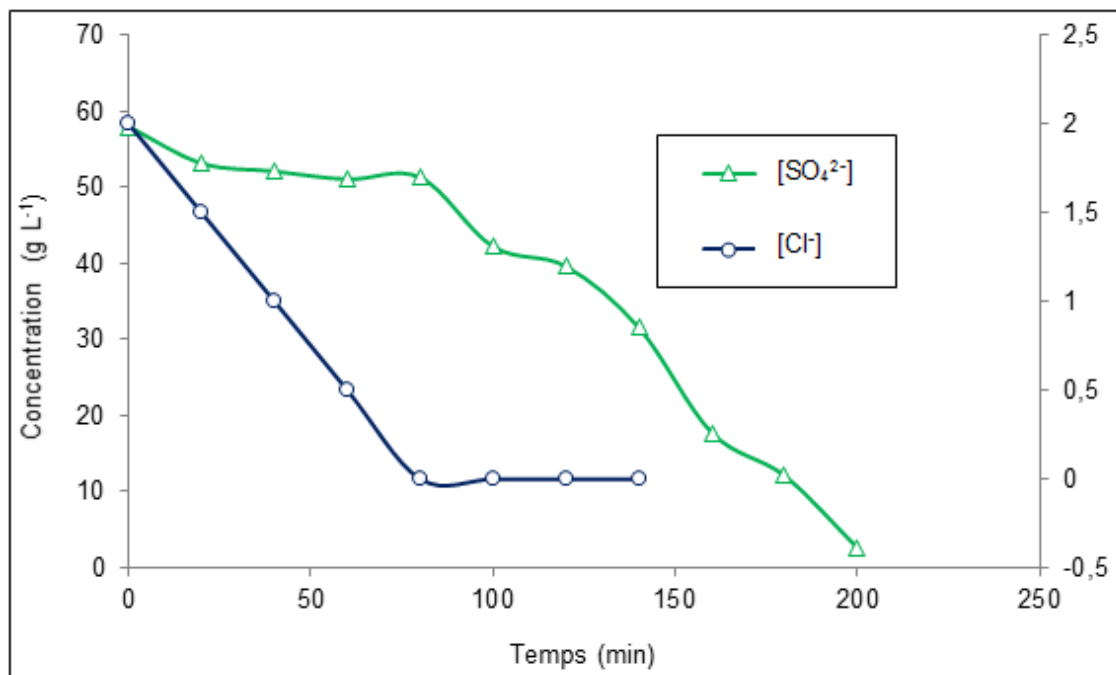


Figure 37: Evolution de la concentration des ions sulfates et chlorures en fonction du temps dans le compartiment diluât.

Nous remarquons, d'après la figure 35, qu'au bout de 140 minutes, la déminéralisation de la solution est atteinte, alors qu'en ajoutant des ions chlorures, il faut plus de 200 minutes pour déminéraliser la même quantité de $(NH_4)_2SO_4$. Ceci était prévisible vu la grande mobilité des ions chlorures ($5,57 * 10^{-9} cm^2 V^{-1} s^{-1}$) par rapport aux ions sulfates ($1,81 * 10^{-9} cm^2 V^{-1} s^{-1}$) [100]. C'est seulement après leur migration que les ions sulfates commencent vraiment à se déplacer. La présence d'un palier pendant les premières 80 minutes indique que la concentration en ions sulfate est constante dans le compartiment diluât pendant toute cette période ce qui n'est pas le cas des chlorures dont la concentration décroît pendant cette période jusqu'à leur disparition totale (figure 37). Ce n'est qu'après 80 minutes que nous observons l'abaissement de la concentration des ions sulfates dans le compartiment diluât.

Les ions SO_4^{2-} ont une affinité plus importante envers les molécules d'eau. Ils sont donc fortement hydratés et leur présence a pour effet de structurer le milieu en créant en son sein un réseau plus consistant de liaisons hydrogène [59, 102].

Puisque le rayon ionique des ions sulfate augmente vu leur hydratation et étant en présence des ions chlorure moins hydratés ces ions sulfate ne peuvent plus passer au travers des membranes [59].

d.2- Influence des ions sodium

Parallèlement aux chlorures, nous avons effectué un autre essai à 2 g.L^{-1} en ions sodium.

Les conditions opératoires ont été maintenues fixes, à savoir :

- Intensité de courant appliquée: $0,8 \text{ A}$,
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le diluât: 80 g.L^{-1} ,
- Concentration initiale en sulfate d'ammonium dans le concentrât : 18 g.L^{-1} .

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 38.

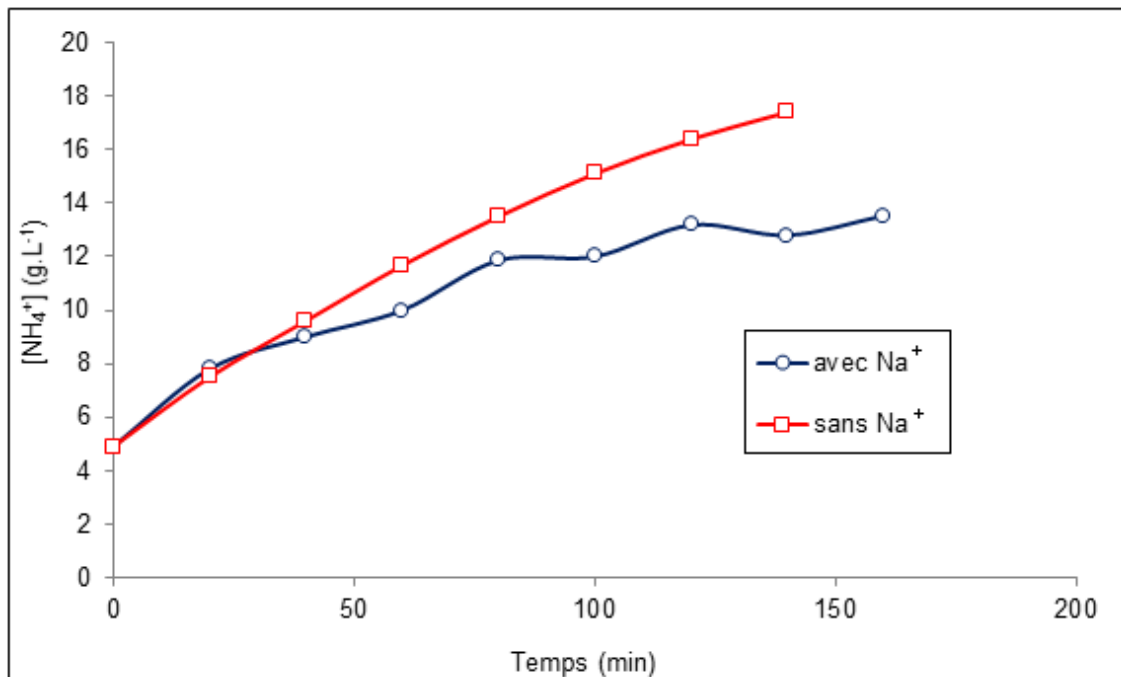


Figure 38: Evolution de la concentration des ions ammonium d'une solution avec et sans sodium dans le compartiment Diluât.

Les résultats obtenus indiquent, qu'en présence des ions sodium, le taux de concentration des ions NH_4^+ , dans le compartiment concentrât est ralenti par rapport à l'essai sans ajout des ions sodium. Cela prouve que ces derniers influent sur la migration des ions NH_4^+ . Cela est dû à la mobilité des ions Na^+ , au poids moléculaire des ions NH_4^+ et à l'énergie d'activation électrochimique de chaque ion [103].

VI.3.3. Influence du transport d'eau sur le procédé

La figure 39 montre que le volume de l'eau dans le compartiment concentrât augmente avec le temps. Dans les MEI, les contre-ions sont majoritaires. En se déplaçant, ils exercent une force sur le solvant. Il y a donc une convection dans le liquide absorbé par la

membrane, suivant la direction de déplacement des contre-ions: c'est "l'électro-convection". Ce transfert est appelé "électro-osmose" [104].

En effet, dès que l'on applique une différence de potentiel aux bornes de l'électrodialyseur, les espèces ioniques migrent à travers les membranes échangeuses d'ions en entraînant avec elles un ensemble de molécules d'eau. Le transport de l'eau à travers la membrane est proportionnel à la quantité d'ions qui migrent à travers celles-ci [105]. Ce phénomène est en réalité un co-transport de solution dû à l'osmose et à l'électro-osmose. Ces derniers sont reliés à la densité de courant appliquée [106-108]. Le co-transport d'eau influe sur la concentration de la solution au niveau du compartiment concentrat [106], la concentration maximale que l'on peut atteindre étant fixée par le degré de solvation du soluté dans la membrane. Elle dépend donc du soluté, plus précisément du nombre de molécules de solvant qu'il entraîne dans sa migration, et des membranes, en particulier de leur taux de réticulation et de leur hydrophobicité [59].

La contribution de l'osmose (qui résulte de la perméabilité des membranes à l'eau et de l'existence d'une différence de pression osmotique, due à la différence de concentration en sels, de part et d'autres de celles-ci) est négligeable devant celle de l'électro-osmose [109].

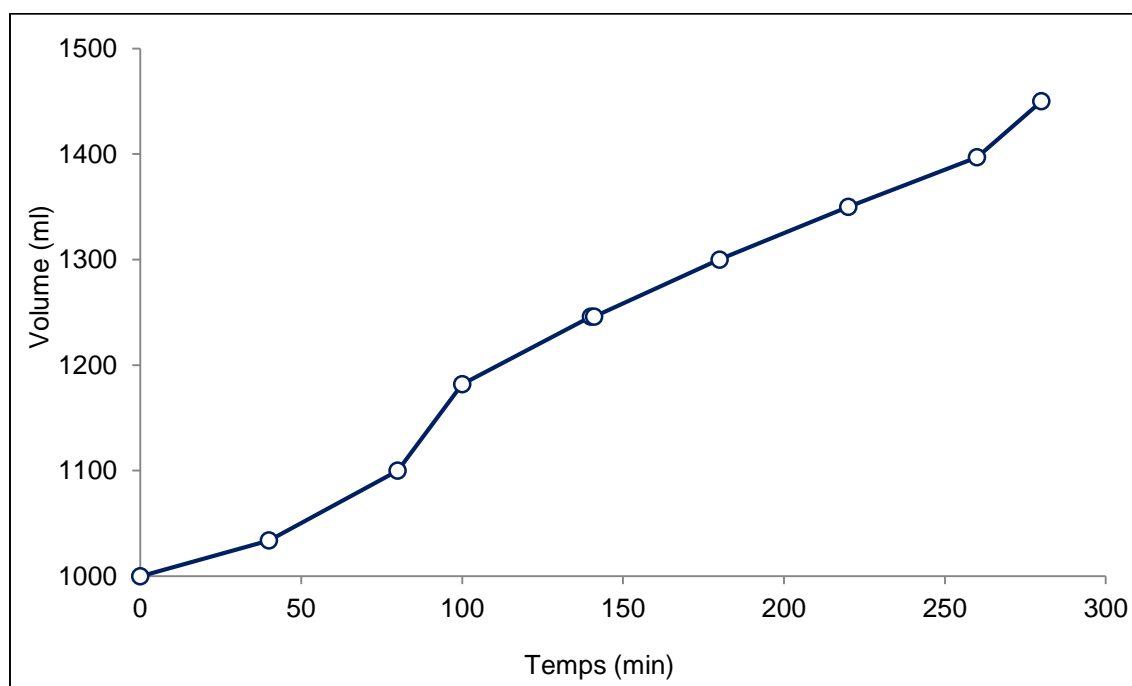


Figure 39: Evolution du volume dans le compartiment concentrât en fonction du temps.

VI.4. Application sur le rejet

Après l'étape de l'ultrafiltration, le perméat récupéré (de couleur jaune clair, moins visqueux que le rejet brut) est traité par électrodialyse. L'intensité de courant appliquée est de 0,8 A. la concentration initiale en sulfate d'ammonium, dans le compartiment concentrât, est de 18g.L^{-1} .

Le compartiment diluât a été alimenté en discontinu alors que le concentrât est resté le même vu que ce qui nous intéresse, c'est de le concentrer. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 40.

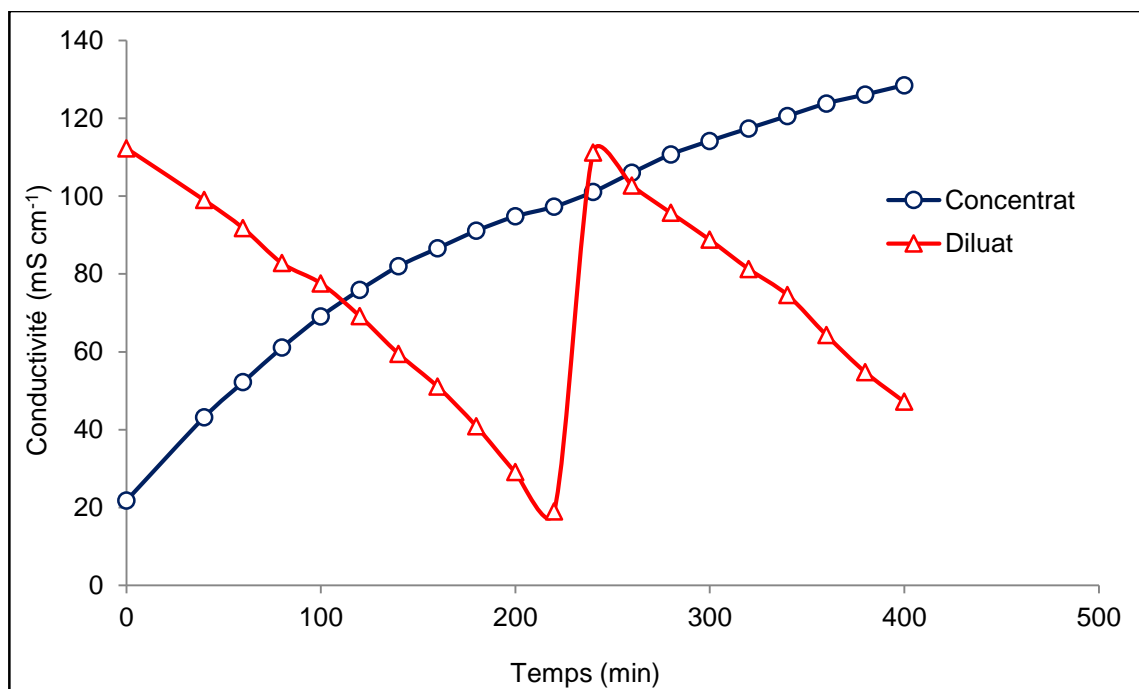


Figure 40: Evolution de la conductivité en fonction du temps, dans les compartiments concentrât et diluât.

La figure 40 montre que la conductivité dans le compartiment concentrât augmente de façon linéaire en fonction du temps, jusqu'à atteindre 95 mS.cm^{-1} au bout de 200 minutes. Cependant, il a fallu une régénération du compartiment diluât après 200 minutes de traitement, puisque ce dernier, s'est quasiment déminéralisé.

La figure 41 montre l'évolution de la concentration en ions SO_4^{2-} en fonction du temps, pour les deux compartiments.

Dans le compartiment concentrât, l'évolution de la concentration des ions SO_4^{2-} en fonction du temps suit pratiquement une croissance linéaire.

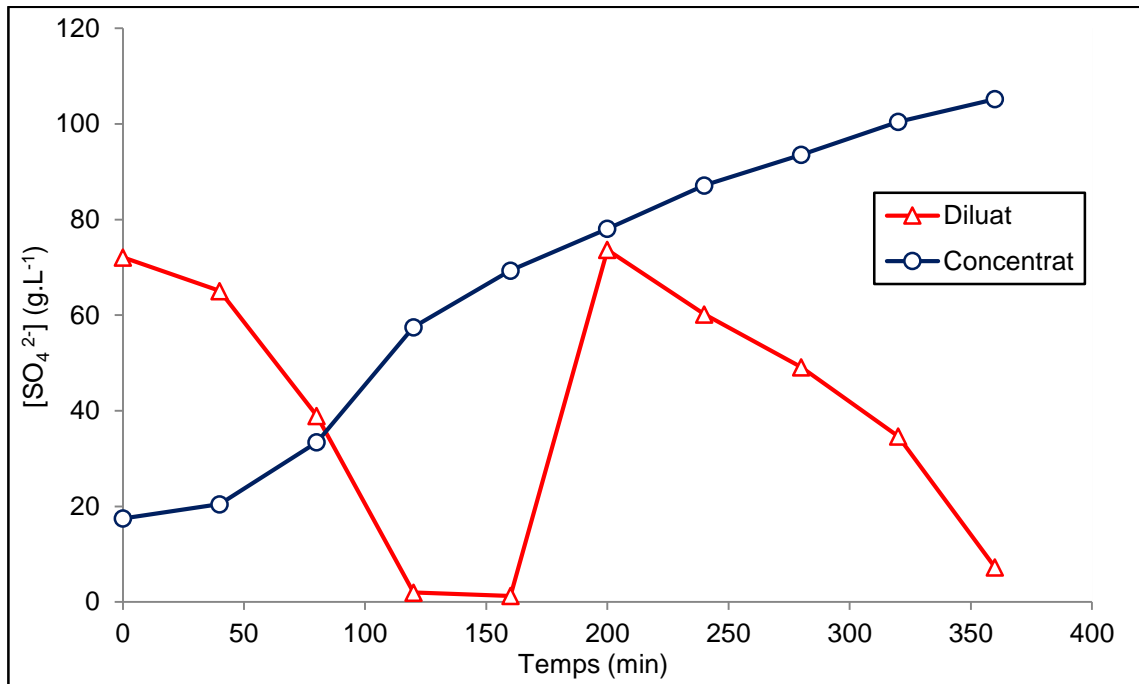


Figure 41: Evolution de la concentration des ions SO_4^{2-} dans les compartiments concentrât et diluât en fonction du temps.

La conductivité κ d'une solution est reliée à la concentration des ions qui la compose par la relation suivante [104] :

$$\kappa = F \sum_j |Z_j| u_j [j] \nu_i \quad (18)$$

Avec :

F : Constante de Faraday (C/Eq)

Z_j : Valence de j

u_j : Mobilité de j ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)

$[j]$: Concentration de j (mol L^{-1})

ν_i : Coefficient stœchiométrique

D'où la diminution de la concentration dans le compartiment diluât entraîne une diminution de la conductivité

VI.5. Modélisation par les plans d'expériences

L'objectif de cette partie est l'optimisation des paramètres expérimentaux de l'électrodialyse, à savoir la concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans le compartiment concentrât, le débit ainsi que le pH du compartiment diluât cela en appliquant la méthode des plans d'expériences.

La modélisation par les plans d'expériences nécessite d'établir une relation entre les variables d'entrées et celles de sorties qui sont dans notre cas :

a- Variables d'entrée

- Concentration du sulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dans le compartiment concentrat (en g.L^{-1}),
- pH de la solution dans le compartiment diluât,
- Débit appliqué dans le compartiment diluât « Q_D » (en L.h^{-1}).

b- Variables de sortie

- Le rapport C/C_0 dans le compartiment diluât.

Avec :

C : la concentration des ions NH_4^+ dans le compartiment diluât à l'instant $t = 180\text{min}$,

C_0 : les concentrations initiales des ions NH_4^+ dans le compartiment diluât.

Remarque :

Les valeurs optimales des différents paramètres sont obtenues pour des valeurs minimales du rapport C/C_0 .

Les limites de variation de chaque variable (facteur) sont présentées dans le tableau n° 3:

Tableau n° 3: Niveaux de variation des facteurs

Facteurs étudiés	Unité	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_C (X_1)$	g.L^{-1}	18	35
Débit « Q_D » (X_2)	L.h^{-1}	30	50
pH_D (X_3)	-	3	9

Les valeurs optimales obtenues sont ensuite appliquées sur un rejet réel.

Nos essais ont été effectués sur une eau synthétique de sulfate d'ammonium. Le pH de la solution est ajusté par l'ajout des solutions de H_2SO_4 et NH_4OH pour les pH acides et basiques respectivement.

VI.5.1. Construction de la matrice d'expérience

Dans notre étude, nous avons appliqué un plan factoriel complet à deux niveaux de type 2^k ($k=3$).

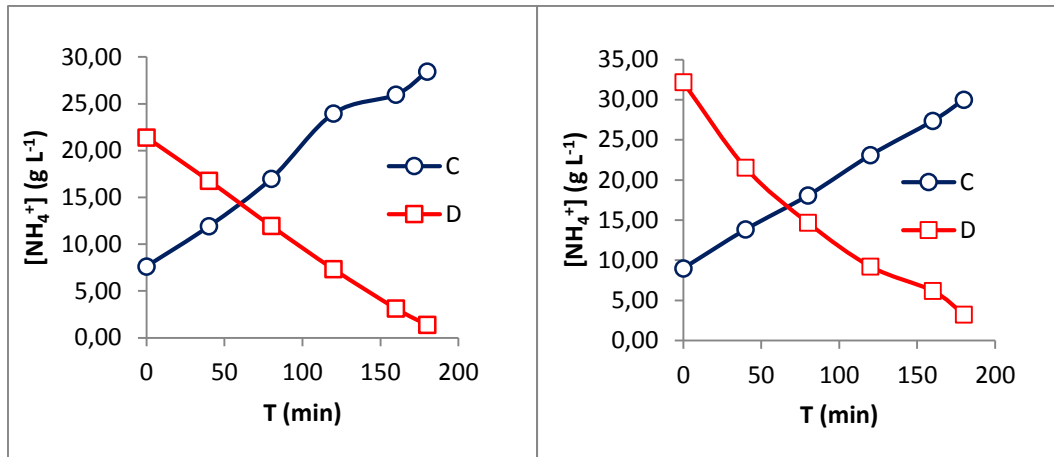
En présence de trois facteurs, le nombre des essais à réaliser est égal à 8. L'application d'un modèle avec interaction donne huit paramètres à déterminer.

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des essais à réaliser ainsi que leurs réponses.

Tableau n° 4: Résultats des essais du plan factoriel

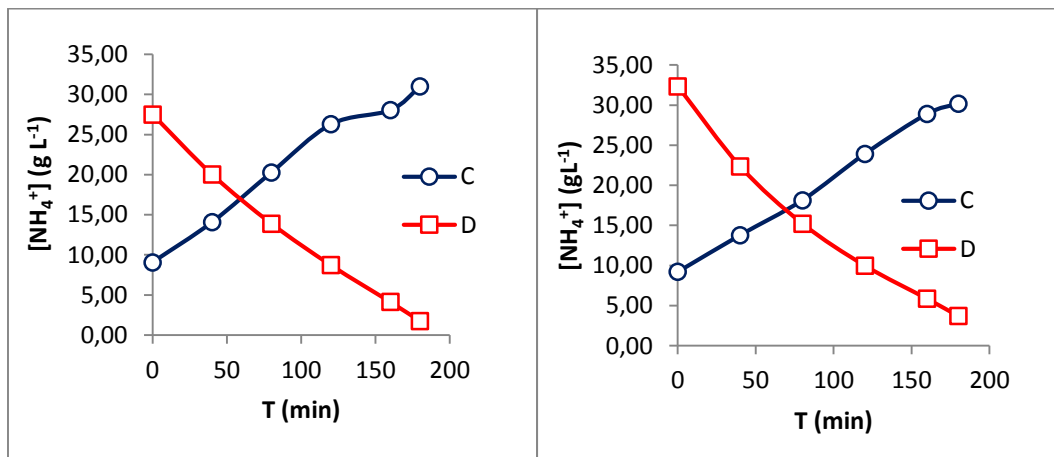
Essai	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			Réponse (Y)
	$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c$ (g.L ⁻¹)	Q_D (L.h ⁻¹)	pH _D	X_1	X_2	X_3	$(C/C_0)_D$
01	35	50	3	+1	+1	-1	0,064
02	35	50	9	+1	+1	+1	0,101
03	35	30	3	+1	-1	-1	0,064
04	35	30	9	+1	-1	+1	0,115
05	18	30	3	-1	-1	-1	0,052
06	18	50	9	-1	+1	+1	0,104
07	18	30	9	-1	-1	+1	0,105
08	18	50	3	-1	+1	-1	0,051

En se basant sur les conditions opératoires citées dans le tableau ci-dessus, les résultats de l'évolution des concentrations des NH_4^+ en fonction du temps pour les huit essais sont représentés sur la figure 42.



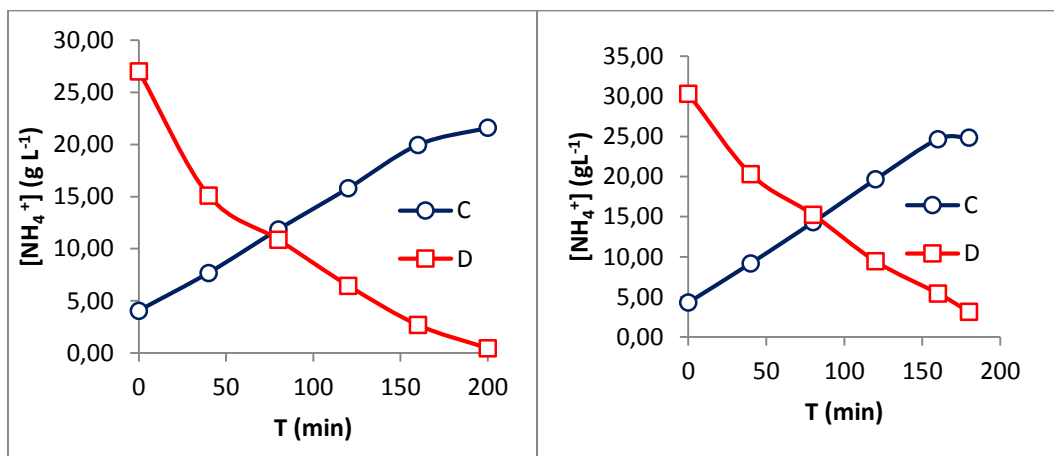
Essai N°1: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c = 35\text{g L}^{-1}$, $Q_D = 50\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D = 3$.

Essai N°2: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c = 35\text{g L}^{-1}$, $Q_D = 50\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D = 9$.



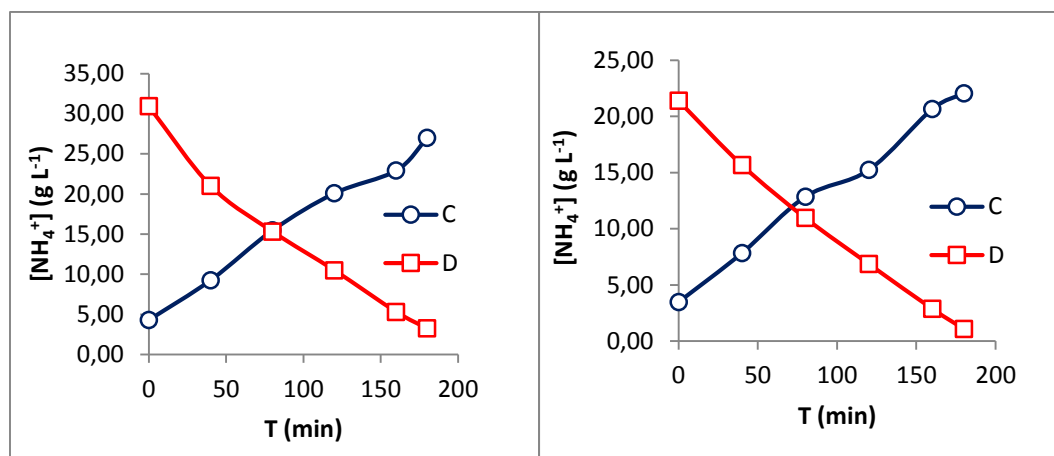
Essai N°3: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c = 35\text{g L}^{-1}$, $Q_D = 30\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D = 3$.

Essai N°4: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c = 35\text{g L}^{-1}$, $Q_D = 30\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D = 9$.



Essai N°5: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c = 18\text{g L}^{-1}$, $Q_D = 30\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D = 3$.

Essai N°6: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c = 18\text{g L}^{-1}$, $Q_D = 50\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D = 9$.



Essai N°7: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c=18\text{g L}^{-1}$, $Q_D=30\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D=9$.
Essai N°8: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c=18\text{g L}^{-1}$, $Q_D=50\text{ L h}^{-1}$, $\text{pH}_D=3$.

Figure 42 : Essais du plan factoriel complet « 2^3 »

Dans une première démarche, nous supposons que notre modèle postulé est un modèle d'ordre 1 avec interaction. Si l'analyse statistique confirme notre choix, le modèle choisi serait donc approprié au phénomène étudié sinon nous passerons à un modèle d'ordre 2. Pour un modèle d'ordre 1 avec interaction, la forme générale du polynôme est la suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{ij}^n a_{ij} X_i X_j \quad (19)$$

En présence de trois facteurs, le modèle de la réponse est exprimé par :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

Grâce aux logiciels, la construction des plans d'expériences et les calculs nécessaires à leur interprétation sont devenus très simples. Ces outils favorisent également les représentations graphiques qui illustrent de manière spectaculaire les résultats et améliorent la compréhension des phénomènes. Dans notre cas, le logiciel utilisé est le JMP 8. Suite aux résultats que nous avons obtenus, nous avons déterminé les coefficients du modèle (tableau n° 5) en utilisant ce logiciel.

Tableau n° 5: Estimation des coefficients

Terme	Estimation	Écart-type
Constante	$a_0 = 0,082$	0,001759
X_1	$a_1 = 0,004$	0,001759
X_3	$a_3 = 0,02425$	0,001759
$X_1 * X_3$	$a_{13} = -0,00225$	0,001759

D'après ces résultats, nous pouvons dire que l'élément X_3 (pH) est le plus influent comparé aux autres paramètres. En effet, le paramètre X_1 ($[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_c$) et l'interaction X_1X_3 dans l'ensemble ont un effet relativement faible sur le procédé.

La présence des ions H^+ (pour les pH acides) et OH^- (pour les pH basiques) influe sur le passage des ions NH_4^+ et SO_4^{2-} du compartiment diluat vers le compartiment concentrat puisque les rayons hydratés de ces derniers sont plus grands que ceux des ions H^+ et OH^- [110, 111].

Dans le compartiment concentrat, il faut un minimum d'ions pour assurer le passage du courant dans l'électrodialyseur, la concentration de 18 gL^{-1} est alors suffisante.

A partir de ces résultats, l'équation du modèle est la suivante :

$$Y (C/C_0) = 0,082 + 0,004 * X_1 + 0,024 * X_3 - 0,0022 * X_1 * X_3$$

A partir des coefficients obtenus, nous pouvons représenter les valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées (figure 43).

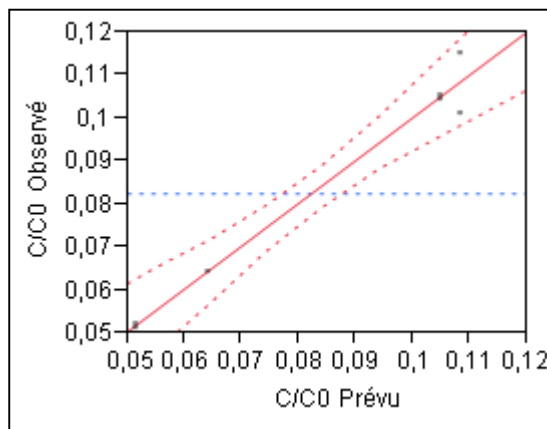


Figure 43: Représentation graphique des valeurs mesurées estimées en fonction des valeurs estimées.

Une première évaluation du modèle pour la réponse est faite au moyen des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté.

Le modèle ajusté est d'autant plus « proche » des réponses observées que R^2 est proche de 1. Un seuil classique consiste à valider le modèle dès lors que $R^2 \geq 0,95$ [70].

D'après les résultats obtenus, nous avons:

- ▲ $R^2 = 0,980$
- ▲ R^2 ajusté = 0,965

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

VI.5.2. Test de Fisher (Analyse de la variance)

La validité statistique du modèle a été évaluée par le test de Fisher, qui révèle que cette régression est statistiquement significative vu que la valeur du F_{obs} est supérieure à F_{crit} (tirée à partir de la table de Fisher)

L'analyse statistique des résultats est alors basée sur le tableau ANOVA (tableau n° 6).

Tableau n° 6: Analyse de la variance

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	3	0,00487300	0,001624	65,6296
Résidus	4	0,00009900	0,000025	Prob. > F
Total	7	0,00497200		0,0007*

Nous notons F_{crit} (α , $p-1$, $n-p$) la valeur critique au seuil α (0.05) d'une loi de Fisher-Snedecor à $p-1$ et $n-p$ degrés de liberté.

Nous avons $F_{obs} = 65,6296$; et pour $F_{crit} = F_{tab}(0.05, 5, 2) = 6,59$.

Comme $F_{obs} > F_{crit}$, il est possible de rejeter l'hypothèse selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais. Par conséquent, le modèle est validé [73].

VI.5.3. Optimisation

Avant de déterminer l'optimum de la réponse, et pour mieux voir l'effet de chaque variable, un graphe en trois dimensions a été tracé (figure 44).

Cette figure représente les relations entre deux variables (X_1 et X_3) et la réponse pour des niveaux hauts ou bas.

Le minimum de la réponse est obtenu pour des faibles valeurs de pH et une faible concentration en $(NH_4)_2SO_4$.

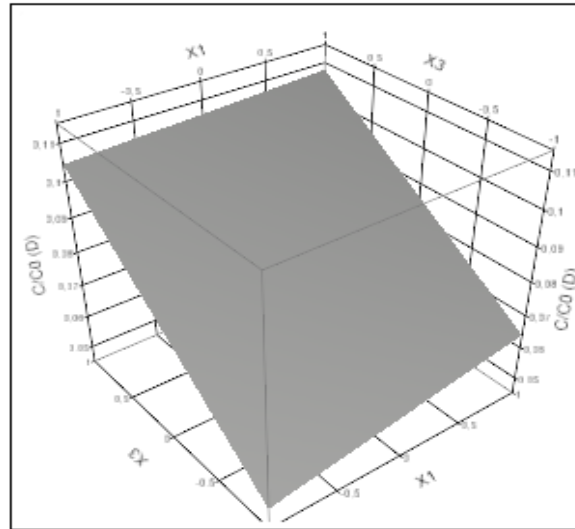


Figure 44 : Représentation des variations de la réponse Y en fonction de X_1 et X_3

Après qu'un ajustement de bonne qualité ait été réalisé, l'étape finale consiste à rechercher les conditions optimales pour le procédé d'électrodialyse.

La recherche de l'optimum se fait à partir de la fonction Désirabilité (figure 45).

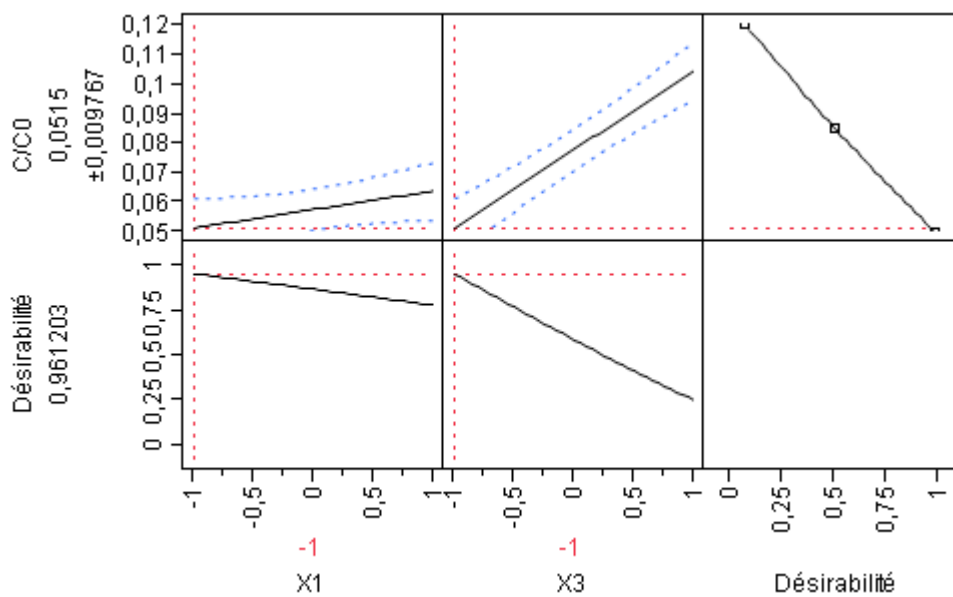


Figure 45 : Profileur de prévision

En se basant sur le profileur de prévision et la représentation en trois dimensions de la réponse :

La valeur minimale du rapport C/C_0 est de $0,051 \pm 0,0097$.

Cette valeur correspond à une désirabilité de $D = 0,961$ dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]_C = 18 \text{ g L}^{-1}$;
- $\text{pH}_D = 3$.

VI.5.4. Application sur le rejet réel

Le rejet a été ultrafiltré sous les conditions suivantes: $\Delta P = 4,1 \text{ bar}$ et $U = 1,7 \text{ m s}^{-1}$. Le pH du perméat récupéré est ajusté à 3.

Les résultats de la variation de la conductivité et de la concentration en ions $[\text{NH}_4^+]$ dans les deux compartiments concentrât et diluât en fonction du temps sont reportés sur la figure 46.

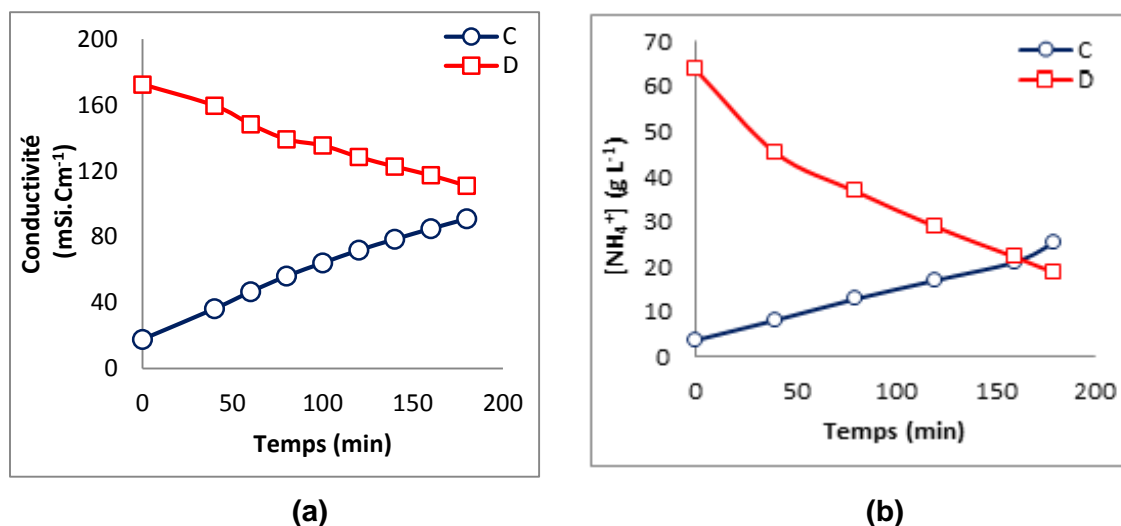


Figure 46: Variation de la conductivité et de la concentration des ions NH_4^+ dans les compartiments concentrât (a) et diluât (b) en fonction du temps $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]_C = 18 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_D = 3$, $Q_D = 30 \text{ L.h}^{-1}$.

Les résultats obtenus indiquent que la conductivité dans le compartiment concentrât augmente de façon linéaire en fonction du temps, jusqu'à atteindre 91 mS cm^{-1} au bout de 180 minutes. De façon générale, la contribution de chaque ion à la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'ion et à sa mobilité [112].

CONCLUSION

VII. CONCLUSION

Des procédés performants, capables de traiter des fluides contenant en proportions variables des espèces organiques et minérales, sont nécessaires pour répondre à des contraintes de qualité de produit ou de respect des normes environnementales. Les procédés membranaires, en particulier l'ultrafiltration et l'électrodialyse, constituent a priori des solutions technologiques adaptées.

L'objectif de cette étude était la récupération de la fraction saline d'un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique par deux techniques membranaires. Une étude expérimentale a été réalisée, cette dernière est partagée en quatre parties :

Au cours de la première partie, nous avons pu déterminer l'influence des paramètres hydrodynamiques (ΔP et U) sur le coût du procédé. En effet les meilleures performances économiques correspondent à la pression optimale de fonctionnement de $\Delta P=4,1$ bars et à une vitesse de $U=1,7$ m s⁻¹. En travaillant avec ces conditions le coût de l'opération est de 28 Da m⁻³.

Le choix des conditions physico-chimiques de la solution permet aussi de mieux contrôler les flux de perméation. La modification du pH affecte la solubilité et la conformation des protéines, la solubilité étant minimale à leur point isoélectrique (PI). L'ajustement du pH à une valeur éloignée du pI des molécules composant la solution aura alors pour effet de minimiser leur agrégation et d'améliorer les flux de perméation.

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

En effet, nous avons constaté que la concentration initiale optimale dans le compartiment concentrât est de 18 g L⁻¹ en sulfate d'ammonium, cette dernière assure une résistance initiale minimale ainsi qu'une économie en produit.

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

Pour la concentration dans le compartiment diluât, nous n'avons constaté aucune influence de ce paramètre mis à part la durée de traitement. Nous avons retenu donc une valeur initiale de 80 g L⁻¹ en sulfate d'ammonium.

Concernant l'influence des autres ions sur le traitement, nous avons observé que les ions chlorure influent sur la migration des ions sulfates, tandis que les ions sodium influent sur la migration des ions ammonium. En effet l'ordre des grandeurs de transfert obtenu est en relation directe avec l'échelle d'hydratation des ions, et plus précisément avec l'hydratation

du contre-ion de la membrane. Plus le contre-ion est hydraté, plus la valeur de la grandeur de transfert est faible.

L'utilisation d'un plan d'expériences pour la troisième partie, s'est révélée une méthode aussi rapide qu'efficace pour déterminer les conditions optimales d'électrodialyse. L'application d'un plan factoriel à deux niveaux nous a permis d'obtenir un modèle linéaire avec interaction sous la forme :

$$Y (C/C_0) = 0,082 + 0,004 \cdot X_1 + 0,024 \cdot X_3 - 0,0022 \cdot X_1 \cdot X_3$$

Les valeurs élevées des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté ($R^2 = 0,980$ et R^2 ajusté = $0,965$) assurent une très bonne qualité descriptive du modèle.

La validité statistique du modèle a été évaluée par le test de Fischer, qui révèle que cette régression est statistiquement significative.

Les résultats trouvés lors de l'application des conditions optimales sur un rejet réel sont prometteurs.

Les travaux menés au cours de cette étude ont donc permis de mettre en évidence la capacité des procédés à membrane, à savoir l'ultrafiltration et l'électrodialyse, à traiter un rejet riche en sels et en protéines. En effet, cela nous a permis d'atteindre un taux de concentration du sel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de 74 % et de concentrer les protéines.

Différentes perspectives ressortent de ce travail :

- Nous pouvons envisager l'amélioration du rendement de récupération en utilisant plusieurs cycles successifs;
- Nous pouvons utiliser des membranes sélectives pour la récupération des ions NH_4^+ et SO_4^{2-} (telle que AMX pour les SO_4^{2-} [60]).
- Cette étude devra être complétée par des essais réalisés en continu.
- La valorisation des protéines du retentât par voie enzymatique pour l'obtention des peptides bioactifs [113].
- L'application d'un champ électrique pulsé peut améliorer le procédé d'ED en minimisant le phénomène de polarisation [114 - 116].
- Nous pouvons opter pour un plan factoriel complet d'ordre 2.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **V. Laforest**, *Technologies propres: Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, INSA de Lyon, 1999.
- [2] **F. Harrlekas**, *Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile*. Thèse de Doctorat de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [3] **F. Bachi**, *Rapport d'Activité*. Institut Pasteur d'Algérie, 2015.
- [4] **Y. Laïd, L. Boutekdjiret, R. Oudjehane, K. Bachiri**, *Envenimation scorpionique. Rapport annuel sur la situation épidémiologique en Algérie*. Institut National de Sante Publique, Alger. 2010.
- [5] **G. Crini et P. M. Badot**, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Franche-Comté, Ed. : Presses Universitaire, 2007.
- [6] **V. Jacquet Violleau**, *Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999.
- [7] **S. Bouranene**, *Etude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration*. Thèse de Doctorat de l'Université de Franche-Comté, 2008.
- [8] **C. Devaux, B. Jouirou, M. NaceurKrifi, O. Clot-Faybesse, M. El Ayeb, H. Rochat**, *Quantitative variability in the biodistribution and in toxin kinetic studies of the three main alpha toxins from *Androctonus Australis* Hector scorpion venom*. *Toxicon*, 43, 661-669, 2004.
- [9] **J. P. Chippaux, M. Goyffon**, *Epidemiology of scorpionism: A global appraisal*. *Acta Tropica*, Volume 107, Issue 2, 71–79, 2008.
- [10] **S. A. M.**, *Envenimation scorpionique: Les décès en baisse, la population exposée aux piqûres en hausse*. *Journal El Moudjahid*, publié le 03 septembre 2013.
- [11] **K. Ouallouche**, *Morsures scorpioniques. Même à... Alger!*. Le quotidien l'Expression publié le 24 Août 2001.
- [12] **N. Oukkache**, *Une nouvelle approche pour caractériser le venin de scorpion noir « *Androctonus mauretanicus* »*. Thèse de Doctorat, Université Hassan II, Casablanca, 2008.
- [13] **M. El Ayeb**, *Rapport annuel*. Institut Pasteur de Tunis, 2009.
- [14] **M. Ali Rachid, A. Khattabi, M. Amine, S. Younous, M. Khachcha, A. Maaroufi**, *Facteurs pronostiques du décès par envenimation scorpionique dans la région de Marrakech, Maroc*. *Annales de Toxicologie Analytique*, 25, 4, 169-174, 2013.

- [15] **B. El Hafny, N. Ghalim**, *Évolution clinique et taux circulants du venin dans les envenimations scorpioniques au Maroc*, Bulletin Social de Pathologie Exotique, 95,3, 200-204, 2002.
- [16] **N. A. De Rezende, M. Borges Dias, D. Campolino, C. Chavez-Ortegui, C. R. Diniz, C. F. S. Amareal**, *Efficacy of antivenom therapy for neutralising circulating venom antigens in patients stung by Tityus serrulatus scorpions*. The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene. 52, 277-280, 1995.
- [17] **M. P. Revelo, E. A. Bambirra; A. P. Ferreira, C. R. Diniz and C. Chavez-Ortegui**, *Body distribution of Tityus serrulatus scorpion and effects of scorpion antivenom*. Toxicon, 34, 1119-1125, 1996.
- [18] **M. Goyffon, P. Billiald**, *Envenimations vi - le scorpionisme en Afrique*. Médecine Tropicale, 67, 439-446, 2007.
- [19] **E. Koller**, *Traitement des pollutions industrielles : Eau. Air. Déchets. Sols. Boues*. 2^e édition, DUNOD, 2004.
- [20] **M. S. Metahri**, *Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi Ouzou*. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2012.
- [21] **L. Idrissi**, *Étude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium*. Thèse de Doctorat d'Etat, Université MOHAMMED V-Rabat, 2006.
- [22] **E. Kouakou**, *Étude de la nitrification partielle d'eaux ammoniacales dans un bioréacteur membranaire*. Thèse de Doctorat, Université de Liège, 2007.
- [23] **C. C. Clevinger, R. T. Heath, D. L. Bade**, *Oxygen use by nitrification in the hypolimnion and sediments of lake Erie*. Journal of Great Lakes Research, 40, Issue 1, 202-207, 2014.
- [24] **J. C. Amiards**, *Les risques chimiques environnementaux*. Technique et Documentation-Lavoisier, 2011.
- [25] **J. C. Lacaze**, *L'eutrophisation des eaux marines et continentales*. Ellipses, 1996.
- [26] **E. Menéndez, T. Matschei, F. P. Glasser**, Chapter 2 Sulfate attack on concrete. In: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, editors. Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. Dordrecht: Springer; 7–74, 2013.
- [27] **K. Van Tittelboom, N. De Belie, R. Doug Hooton**, Chapter 10 Test Methods for Resistance of Concrete to Sulfate Attack – A Critical Review In: M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie, editors. Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. Dordrecht: Springer; 251-288, 2013.
- [28] **A. H. Bannoud**, *Élimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration*. Desalination 137, 133-139, 2001.

- [29] **Z. Kai, W. Yuesi, W. Tianxue, M. Yousef, M. Frank**, *Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM10) in Beijing*. Atmospheric Research, 84, 67–77, 2007.
- [30] **D. Voet et J. G. Voet**, *Biochimie*. 2^e édition, Bruxelles: DeBoeck & Larcier, 2005.
- [31] **C. Ayrat**, *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [32] **P. Aptel, P. Moulin et F. Quemeneur**, *Les cahiers du CFM N°2, Micro et Ultrafiltration : Conduite des essais pilotes*. Traitements des eaux et effluents. 2002.
- [33] **A. Maurel**, *Techniques séparatives à membranes- Considérations théoriques*. Technique de l'Ingénieur, J 2790.
- [34] **P. Mafart et E. Béliard**, *Génie industriel alimentaire, Techniques séparatives, Tome II*. Technique et Documentation- Lavoisier, 1992.
- [35] **E. Soufi-Kechaou**, *Bioréacteur enzymatique couplé à l'ultrafiltration pour la valorisation des co-produits issus des industries de la pêche- Application à la seiche Sepia officinalis*. Thèse de Doctorat de l'Université de Sfax et de l'Université de Nantes, 2011.
- [36] **Y. Bessiere**, *Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour anticipation et le contrôle du colmatage*. Thèse Doctorat, Université de PAUL SABATIER, Toulouse III, 2005.
- [37] **B. Pellegrin**, *Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly (N-vinylpyrrolidone) en conditions d'usage*. Thèse de Doctorat de L'Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 2013.
- [38] **P. Aimar, P. Bacchin et A. Maurel**, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT)- Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité*. Technique de l'Ingénieur, J 2790 v2.
- [39] **A. Maurel**, *Opérations unitaires- Osmose inverse et ultrafiltration- Technologie et applications*. Technique de l'Ingénieur, J 2796.
- [40] **J. J. S. Shen, R.L. Probstein**, *Turbulence promotion and hydrodynamic in ultrafiltration process*, Industrial and Engineering Chemistry Process and Development, 18, 3, 547, 1979.
- [41] **D. Belhocine, H. Grib, D. Abdessmed, Y. Comeau, N. Mameri**, *Optimization of plasma proteins concentration by ultrafiltration*. Journal of Membrane Science, 142, 159-171, 1998.
- [42] **D. Belhocine, H. Mokrane, H. Grib, H. Lounici, A. Pauss, N. Mameri**, *Optimization of enzymatic hydrolysis of haemoglobin in a continuous membrane bioreactor* Chemical Engineering Journal, 76, 189–196, 2000.
- [43] **M.S. Benhabiles, N. Abdi, N. Drouiche, H. Lounici, O.A. Pauss, M.F.A. Goosen, N. Mameri**, *Fish protein hydrolysate production from sardine solid waste by crude pepsin enzymatic hydrolysis in a bioreactor coupled to an ultrafiltration unit*. Materials Science and Engineering C 32, 922–928, 2012.

- [44] **P. Del Hoyo, F. Moure, M. Rendueles, M. Diaz**, *Demineralization of animal blood plasma by ion exchange and ultrafiltration*. *Meat Science*, 76, 402–410, 2007.
- [45] **J. Dumay**, *Extraction de lipides en voie aqueuse par bioreacteur enzymatique combiné à l'ultrafiltration : application a la valorisation de co-produits de poisson (sardina pilchardus)*. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2006.
- [46] **V. Buscio, M.J. Marín, M. Crespi, C. Gutiérrez-Bouzán**, *Reuse of textile waste water after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes*. *Chemical Engineering Journal* 265, 122–128, 2015.
- [47] **J.M. Arnal, M.C. León, J. Lora, J.M. Gozávez, A. Santafé, D. Sanz, J. Tena**, *Ultrafiltration as a pre-treatment of other membrane technologies in the reuse of textile wastewaters*. *Desalination*, 221, 405–412, 2008.
- [48] **J.P. Brun**, *Procédés de séparation par membrane: transport, techniques membranaires, applications*. Paris, Edition Masson, 1989.
- [49] **N. Mameri, F. Hamdache, N. Abdi, D. Belhocine, H. Grib, H. Lounici, D.L. Piron**, *Enzymatic saccharification of olive mill solid residue in a membrane reactor*. *Journal of Membrane Science*, 178, 121–130, 2000.
- [50] **A. Maurel**, *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce*. 2^e édition, Lavoisier, 2006.
- [51] **C. Casademont**, *Approche des phénomènes de colmatage en électrodialyse dans l'industrie laitière : étude à l'aide de solutions modèles*. Thèse de Doctorat pour l'obtention du grade de Philosophiae de l'Université Laval, 2008.
- [52] **H. Roux-de Balmann et E. Casademont**, *Électrodialyse*. Technique de l'ingénieur, J 2840.
- [53] **H. Grib**, *Séparation et concentration des acides aminés par techniques membranaires*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2002.
- [54] **L. Yu, A. Lin, L. Zhang, C. Chen, W. Jiang**, *Application of electrodialysis to the production of Vitamin C*. *Chemical Engineering Journal*, 78, 153–157, 2000.
- [55] **E. V. Calle, J. Ruales, M. Dornier, J. Sandeaux, R. Sandeaux, G. Pourcelly**, *Deacidification of clarified passion fruit juice (*P.edulis*F.*flavicarpa*)*. *Desalination*, 149, 357-361, 2002.
- [56] **E. Vera, J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, M. Dornier, J. Ruales**, *Deacidification of clarified tropical fruit juices by electrodialysis. Part I. Influence of operating conditions on the process performances*. *Journal of Food Engineering*, 78, 1427–1438, 2007.
- [57] **L. bazinet**, *Séparation des caséines du lait bovin par électro-acidification avec membranes bipolaires et caractérisation des isolats*. Thèse de Doctorat pour l'obtention du grade de Philosophiae de l'Université Laval, 2000.

- [58] **A. Cheikh, H. Grib, N. Drouiche, N. Abdi, H. Lounici, N. Mameri**, *Water denitrification by a hybrid process combining a new bioreactor and conventional electro dialysis*, Chemical Engineering and Processing, 63, 1– 6, 2013.
- [59] **E. Singlande**, *Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins*. Thèse de Doctorat de l'Université PAUL SABATIER, 2006.
- [60] **M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molénat et C. Gavach**, *Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse*. Revue des Sciences de l'Eau, vol.12, n°4, 671-686, 1999.
- [61] **Z. Amor, S. Malki, M. Taky, B. Bariou, N. Mameri, A. Elmidaoui**, *Optimization of fluoride removal from brackish water by electro dialysis*. Desalination, 120, 263-271, 1998.
- [62] **K. Walha, R. Ben Amar, F. Quemeneur, P. Jaouen**, *Déminéralisation des eaux saumâtres du sud tunisien par électrodialyse ou par osmose inverse*. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9, 133-142, 2007.
- [63] **M. A. Ben Ali**, *Traitement d'un effluent contenant du nitrate d'ammonium par électrodialyse à membrane bipolaire*. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, 2002.
- [64] **V. Berberi**, *Hydrolyse thermo chimique de la cellulose et récupération des acides/bases utilisés dans un contexte de production d'éthanol cellulosique*. Mémoire de Maîtrise. Université de Sherbrooke, 2011.
- [65] **S. Balci, Y. Dincel**, *Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method*, Chemical Engineering and Processing, 41, 79-85, 2002.
- [66] **K. Saltali, A. Sari, M. Aydin**, *Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality*. Journal of Hazardous Materials 141, 258–263, 2007.
- [67] **K. Zhu, H. Fu, J. Zhang, X. Lv, J. Tang, X. Xu**, *Studies on removal of NH_4^+ -N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk*. Biomass and Bioenergy, 43, 18-25, 2012.
- [68] **H. Lu, W. Zou, P. Chai, J. Wang, L. Bazinet**, *Feasibility of antibiotic and sulfate ions separation from wastewater using electro dialysis with ultrafiltration membrane*. Journal of Cleaner Production, 1-9, 2015.
- [69] **V. Montiel, V. Garcia-Garcia, J. Gonzaaez-Garcia, F. Carmona, A. Aldaz**, *Recovery by means of electro dialysis of an aromatic amino acid from a solution with a high concentration of sulphates and phosphates*. Journal of Membrane Science 140, 243-250, 1998.
- [70] **W. Tinsson**, *Plans d'expériences : construction et analyses statistiques*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [71] **M. Pillet**, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*. Editions d'Organisation, 1997.

- [72] **J. Goupy**, *Introduction aux plans d'expériences avec applications*. Dunod, 2013.
- [73] **J. Goupy**, *Pratiquer les plans d'expériences*. Dunod, 2005.
- [74] **J. Goupy**, *Introduction aux plans d'expériences*. Dunod, 2001.
- [75] **AFNOR**, *Collection of the French Standards on the Methods of Analysis of Water*. First Ed. Lavoisier TCE & DOC, Paris, 1979.
- [76] **M. M. Bradford**, *A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding*. *Analytical Biochemistry*, 72, 248–254, 1976.
- [77] **L. Bensadallah, H. Grib, N. Abdi, N. Drouiche, N. Mameri**, *Valorization of by-products resulting from the anti scorpion serum production wastes using membrane techniques*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 75-81, 2016.
- [78] **L. Gourley**, *Contribution à la compréhension des mécanismes initiant l'encrassement des membranes de polysulfone par les hydrolysats caséiques*. Thèse de Doctorat pour l'obtention du grade de Philosophiae de l'université Laval, 1997.
- [79] **J. F. Lapointe**, *Étude du fractionnement par nanofiltration et électro-nanofiltration des peptides issus de l'hydrolyse enzymatique de la beta lactoglobuline*. Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, 2004.
- [80] **C. Taddei, P. Aimer, G. Daufin, V. Sanchez**, *Etude du transfert de matière lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux sur membrane minérale*. *Le Lait*, 66, 4., 371-390, 1986.
- [81] **B. Bariou, N. Mameri, M. Portier, S. Poyen**, *Promotions de turbulence en ultrafiltration. Influence des prix des membranes*, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 3, 351, 1989.
- [82] **P. Bacchin**, *Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration*. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1994.
- [83] **F. Nau**, *Production et séparation par ultrafiltration de peptides tryptiques issus de caséine β bovine*. Thèse, ENSA, Rennes, France, 1991. Cité par **L. Gourley [78]**
- [84] **P. Del Hoyo, F. Moure, M. Rendueles, M. Diaz**, *Demineralization of animal blood plasma by ion exchange and ultrafiltration*. *Meat Science*, 76, 402–410, 2007.
- [85] **C. Foetisch**, *Valorisation des protéines du lactosérum par osmose inverse et ultrafiltration*. Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique de Lausanne, 1983.
- [86] **R. Chan, V. Chen**, *The effect of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant flux membrane filtration*. *Journal of Membrane Science*, 185, 177-192, 2001.
- [87] **A.G. Fane, C.J.D. Fell and A. Suki**, *The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes*. *Journal of Membrane Science*, 16, 195-210, 1983.

- [88] J. Randon , P. Blanc , R. Paterson, *Modification of ceramic membrane surfaces using phosphoric acid and alkyl phosphonic acids and its effects on ultrafiltration of BSA protein.* Journal of Membrane Science, 98, 119-129, 1995.
- [89] E. Iritani, T. Watanabe, T. Murase, *Effects of pH and solvent density on dead-end upward ultrafiltration.* Journal of Membrane Science, 69, Issues 1–2, 24, 87-97, 1992.
- [90] J. Lee, S. Jeong, Y. Ye, V. Chen, S. Vigneswaran, T. Leiknes, Z. Liu, *Protein fouling in carbon nanotubes enhanced ultrafiltration membrane: Fouling mechanism as a function of pH and ionic strength,* Separation and Purification Technology, 2016.
- [91] W. R. Bowen, D. T. Hughes, *Properties of microfiltration membranes. Part 2. Adsorption of bovine serum albumin at aluminium oxide membranes.* Journal of Membrane Science, 51, 189-200, 1990.
- [92] A. G. Fane, C. J. D. Fell, A. G. Waters, *Ultrafiltration of protein solution through partially permeable membranes- The effect of adsorption and solution environment.* Journal of Membrane Science, 16, 211-224, 1983.
- [93] Y. Mukai, E. Iritani, T. Murase, *Effect of protein charge on cake properties in dead-end ultrafiltration of protein solution.* Journal of Membrane Science, 137, 271-275, 1997.
- [94] M. Bannasar, B. Taodo De La Fuente, *ultrafiltration modérée de lait cru entier froid sur membranes minérales : essais semi-industriels.* Le Lait, 63, 246-265, 1983.
- [95] C. Baldasso, T. C. Barros, I. C. Tessaro, *Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration.* Desalination, 278, 381-386, 2011.
- [96] L. J. Zeman, Wales, *Steric rejection of polymeric solute by membranes with uniform pore size distribution.* Separation Science and Technology, 16, 275, 1989.
- [97] L. J. Banasiak, T. W. Kruttschnitt, A. I. Schäfer, *Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration.* Desalination, 205, 38-46, 2007.
- [98] H. Boulehdid, *Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE.* Thèse de Doctorat de l'Université Libre de BRUXELLES, 2008.
- [99] L. J. Banasiak, *Removal of inorganic and trace organic contaminants by electrodialysis.* Thèse de Doctorat, Université d'Edinburgh, 2009.
- [100] N. Kabay, Ö. Arar, S. Samatya, Ü. Yüksel, M. Yüksel, *separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameter and other ionic species.* Journal of Hazardous Materials, 153, 107-113, 2008.
- [101] K. Walha, R. Ben Amar, F. Quéméneur, P. Jaouen, *Déminéralisation des eaux saumâtres du sud Tunisien par électrodialyse ou par OI.* Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9, 133-142, 2007.

- [102] **L. Firdaous, F. Quéméneur, J. P. Schumpf, J. P. Malériat**, *Modification of ionic composition of salt solution by electrodialysis*. *Desalination*, 167, 397-402, 2004.
- [103] **M. Sadrzadeh, A. Razmi, T. Mohammadi**, *Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis*. *Desalination*, 205, 53–61, 2007.
- [104] **F. Kohlraush**, *Kohlraush equation*, *Dictionary of Chemistry*. 6 Ed. Oxford University Press, 2008.
- [105] **C. Jiang, Y. Wang, Z. Zhang, T. Xu**, *Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater*. *Journal of Membrane Science*, 450, 323–330, 2014.
- [106] **A.H. Galama, M. Saakes, H. Bruning, H.H.M. Rijnaarts, J.W. Post**, *Seawater pre-desalination with electrodialysis*. *Desalination*, 342, 61–69, 2014.
- [107] **T. Rottiers, K. Ghyselbrecht, B. Meesschaert, B.VanderBruggen, L. Pinoy**, *Influence of the type of anion membrane on solvent flux and back diffusion in electrodialysis of concentrated NaCl solutions*. *Chemical Engineering Science*. 113, 95–100, 2014.
- [108] **M. T. de Groot, A. A. C.M. Bos, A. P. Lázaro, R. M. de Rooij, G. Bargeman**, *Electrodialysis for the concentration of ethanolamine salts*. *Journal of Membrane Science*, 371, 75–83, 2011.
- [109] **F. Jung Borges**, *Intégration de l'électrodialyse et de l'oxydation photochimique pour le traitement d'effluents salins contenant du phénol*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [110] **M. Y. Kiriukhin, K. D. Collins**, *Dynamic hydration numbers for biologically important ions*. *Biophysical Chemistry*, 99, 155–168, 2002.
- [111] **A. G. Volkov, S. Paula, D.W. Deamer**, *Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42, 153-160, 1997.
- [112] **A. Lakehal**, *Influence de la nature des ions et des résines échangeuses sur les performances de l'électrodéionisation/ Application aux métaux lourds pour la dépollution et aux eaux naturelles pour la déminéralisation*. Thèse de Doctorat, Université El Hadj Lakhdar-Batna, 2011.
- [113] **J. Dumay**, *Extraction de lipides en voie aqueuse par bioréacteur enzymatique combiné à l'ultrafiltration: application a la valorisation de co-produits de poisson (sardina pilchardus)*. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2006.
- [114] **N. A. Mishchuk, L.K. Koopal, F. Gonzalez Caballero**, *Intensification of electrodialysis by applying a non stationary electric field*, *Colloids and surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 176, 195-212, 2001.
- [115] **B. Ruiz, P. Sostat, G. Pourcely, P. Huguetg**, *Electromembrane process with pulsed electric field*. *Desalination*, 199, 62-63, 2006.

- [116] **A. A. Moya, J. A. Moleon**, *Application of the network simulation method of study the electrical response of ion exchange membrane systems to pulsed electric field*. *Desalination*, 265, issues 1-3, 49-53, 2011.

ANNEXES

IX. Annexes

Annexe 1

Dosage des ions chlorure selon la méthode de MOHR (Norme AFNOR NF T 90 014)

Principe :

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

Réactifs :

- Solution de nitrate d'argent à 4,79 g L⁻¹.
- Solution de chromate de potassium à 50 g L⁻¹.

Mode opératoire :

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

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

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

Avec :

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

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

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

K : facteur dépendant de la dilution

Annexe 2

Dosage des ions sulfate par la 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.

Mode opératoire :

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

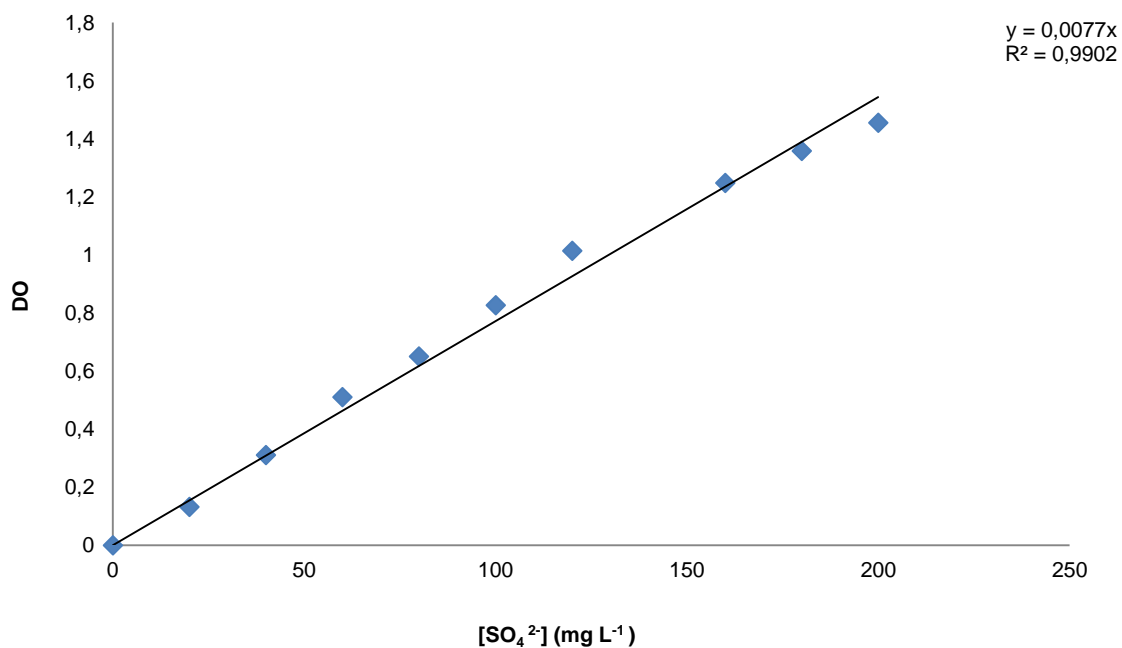


Figure 47 : Courbe d'étalonnage SO_4^{2-}

Annexe 3

Dosage des ions ammonium selon la méthode de NESSLER

Mode opératoire :

Verser à 5mL d'échantillon à doser (convenablement dilué), ajouter 0,1 mL de réactif de NESSLER. Laisser à température ambiante pendant 10 minutes et 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 4 ppm en NH_4^+ , la teneur en azote ammoniacal présente dans l'échantillon.

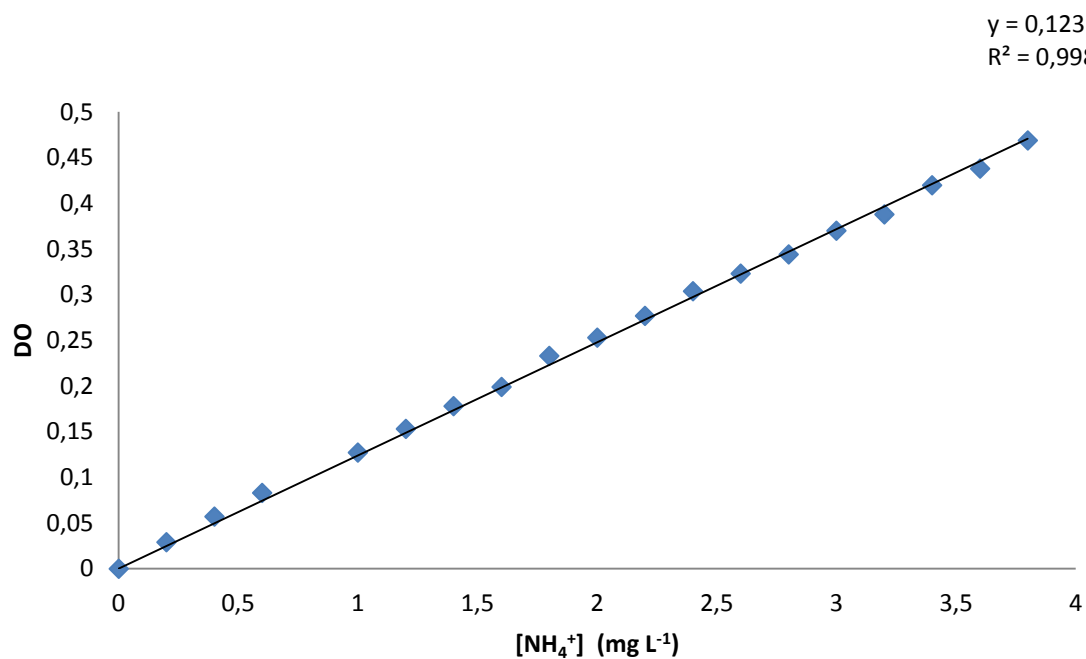


Figure 48 : Courbe d'étalonnage NH_4^+

Annexe 4

Mesure de la teneur en protéines par la méthode de BRADFORD

Réactif :

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

Cette solution est dissoute dans 1L d'eau distillée ensuite filtrée dans un flacon sombre.

Mode opératoire :

Verser à 0,1 mL d'échantillon à doser (convenablement dilué), 5 mL de réactif de BRADFORD, le mélange est ensuite homogénéisé au vortex et laisser au repos à l'obscurité pendant 5mn .l'absorbance de chaque tube est lue à 595nm.

Enfin, déduire de la courbe d'étalonnage la teneur en protéines présente dans l'échantillon.

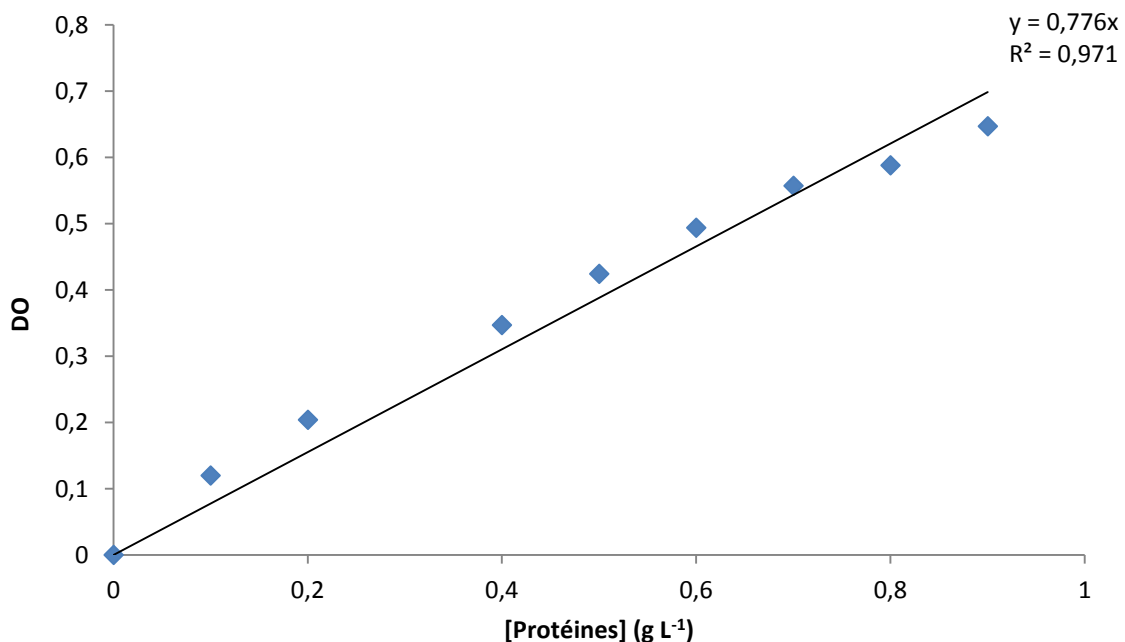


Figure 49 : Courbe d'étalonnage protéines