



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINIS TERE DE L'ENS EIGN EMENT S UPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Génie de l'Environnement

Unité de Recherche Ingénierie et Environnement

Mémoire de Master

En vue de l'obtention du Master en Génie de l'Environnement

Thème

**RECUPERATION DE SULFATE D'AMMONIUM A PARTIR D'UN REJET DE  
PRODUCTION D'UN SERUM ANTISCORPIONIQUE PAR ULTRAFILTRATION**

Présenté par : **LABOUIZ SALAH EDDINE**

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

**Président** : Mr. N.MAMRI Professeur à l'ENP.

**Examinatrice** : Mme N. ABDI Professeur à l'ENP

**Promoteur** : Mr. H. GRIB Professeur à l'ENP.

**Co-promotrice** : Mlle. L. BENSADALLAH M.A.A à l'UMBB.

**Promotion juin 2015**

# *Dédicace*

*A mes Parents et grands-parents*

*A mon frère*

*A mes sœurs souad et sana*

*A mes tentes, oncles et cousins*

*A toutes les personnes chères à mon cœur*

## **Remerciements**

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

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

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

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

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

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

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

# SOMMAIRE

## SOMMAIRE

<i>I. Introduction :</i> .....	1
<b>ULTRAFILTRATION</b> .....	2
<b>II.1 Ultrafiltration (UF)</b> .....	2
<b>II.1.1 Lois de transfert dans l'ultrafiltration :</b> .....	2
a) Le flux de solvant : .....	2
b) Le transfert de soluté :.....	3
II.1.2 Taux de rejets d'une membrane d'ultrafiltration.....	3
II.1.3 Le phénomène de polarisation: .....	3
II.1.4 Le colmatage en ultrafiltration :.....	6
II.1.5 Mécanismes de colmatage par dépôt de macro solutés ou de particules : .....	7
a) Le colmatage par blocage des pores .....	8
b) Le colmatage par adsorption .....	8
c) Le colmatage par dépôt :.....	9
II.1.5 Colmatage par des protéines. ....	10
II.1.6 Application :.....	10
II.1.7 Nettoyage et régénération des membranes :.....	11
a) Nettoyage physique : rinçage et rétrolavage :.....	11
b) Nettoyage chimique .....	11
c) Chloration, fouling et biofouling : .....	12
<b>III-1 Matériels et méthodes :</b> .....	13
<b>Dispositif expérimental:</b> .....	13
a) Ultrafiltration:.....	13
<b>III-2 Essais sur UF :</b> .....	14
<b>III-2-1 Effet de pH sur le procédé d'ultrafiltration :</b> .....	14
a) <i>Essai de concentration du rejet :</i> .....	14
b) <b>Influence de la pression sur le flux de perméat avant et après l'essai de concentration:</b>	16

<b>c) Effet du pH sur le taux de rejet (avant et après l'essai de concentration) :</b>	<b>19</b>
<b>d) Détermination de la courbe solvant</b>	<b>20</b>
Figure 15: courbe solvant avant et après l'essai de concentration	21
<b>c) Régénération des membranes :</b>	<b>21</b>
Conclusion	25
Références bibliographique	26
<b>Annexe 1: Mesure de la teneur en protéines</b>	<b><i>Erreur ! Signet non défini.</i></b>

## *Liste des figures*

<i>Figure 1: schéma représentatif de la couche de polarisation .....</i>	<i>5</i>
<i>Figure 2: schéma qui illustre le phénomène de colmatage des membranes de l'ultrafiltration.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure 3: Effets du colmatage et de la polarisation sur le flux du perméat.....</i>	<i>7</i>
<i>Figure 4: Exemple de répartition de la taille des pores membranaires et de la taille des particules circulantes et risque de colmatage en profondeur. ....</i>	<i>8</i>
<i>Figure 5: Evolution de flux en fonction du temps à différentes valeurs de pH .....</i>	<i>14</i>
<i>Figure 6: Evolution du taux du rejet en fonction du temps.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure 7: Evolution de taux du rejet en fonction de pH initiale.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure 8: Evolution de flux en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH, avant l'essai de concentration .....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 9: Evolution de flux en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH, après l'essai de concentration.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 10: comparaison de l'évolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH (avant et après de l'essai de concentration) 18</i>	
<i>Figure 11: Variation du taux de rejet en fonction de la pression transmembranaire (avant l'essai de concentration) .....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 12: Variation du taux de rejet en fonction de la pression transmembranaire (après l'essai de concentration).....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 13: Comparaison de l'évolution de taux de rejet avant et après de l'essai de concentration en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH ....</i>	<i>20</i>
 <i>Figure 1: courbe solvant avant et après l'essai de concentration 24</i>	

## *Liste des abréviations*

**C** : Concentration (g/L) (g/kg)

**C<sub>i</sub>** : Concentration osmotique en osmole (mole/kg)

**C<sub>m</sub>** : Concentration à la paroi de la membrane (g/L) (g/kg)

**C<sub>P</sub>** : Concentration du perméat (g/L) (g/kg)

**C<sub>ret</sub>** : Concentration du rétentat (g/L) (g/kg)

**D** : Coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>/s)

**FCV** : Facteur de Concentration Volumique

**J<sub>v</sub>** : Flux de perméat (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)

**J<sub>w</sub>** : Flux à l'eau (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)

**k** : Coefficient de transfert de matière (m/s)

**l** : Largeur de la membrane (m)

**L<sub>P</sub>** : Perméabilité à l'eau de la membrane (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>)

## **I. Introduction :**

Dans ce premier chapitre nous présentons une étude bibliographique sur l'ultrafiltration, dont la première partie concerne les membranes et l'UF d'une manière générale. Ensuite nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitants (polarisation de concentration, colmatage) de l'ultrafiltration.

La partie expérimentale concerne l'étude de l'influence de pH sur le procédé de l'ultrafiltration.



# ULTRAFILTRATION

## II.1 Ultrafiltration (UF) [7]

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes, protéines, polymères) sont retenues.

Les pressions (jusqu'à 10 bar) sont supérieures à celles rencontrées en microfiltration et le seuil de coupure se situe entre 103 et 106 Dalton (g.mol<sup>-1</sup>).

### II.1.1 Loïs de transfert dans l'ultrafiltration : [8]

Plusieurs théories ont été avancées pour décrire le transfert de la matière à travers une membrane semi-perméable toute en expliquant le phénomène de sélectivité. Dans le cas de l'ultrafiltration c'est le modèle qui est basé sur la notion capillaire, qui est en fonction de dimension des pores laisse passer ou arrête les macromolécules, est le plus adapté.

#### a) Le flux de solvant : [8]

En régime laminaire et assimilant les pores comme des capillaires droites cylindriques le mécanisme de transfert à travers une membrane semi-perméable est assimilée à un écoulement en milieu poreux [18] donc il vérifie la loi de poiseuille :

$$J_v = (N_p r^4 \Delta P) / (8 \mu l)$$

Expression analogue à la loi DARCY :

$$J_v = (B \Delta P) / (\mu l)$$

$\Delta P$  : différence de pression,

$l$  : longueur du milieu filtrant,

$B$  : perméabilité du milieu,

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide,

$N_p$  : nombre de pores,

$r$  : rayon de pore.

**b) Le transfert de soluté : [9]**

Le flux de macromolécules et de colloïdes ne peut exister qu'au travers des pores de la membrane. Pour les particules en solution le transfert se fait sous l'influence de deux forces motrices, d'une part la différence de pression  $\Delta P$  et d'autre part sous l'action d'un gradient de concentration  $\Delta C$ .

$$J_s = \frac{Q_e}{e} \times \Delta C_s$$

$J_s$  : flux global du soluté.

$Q_e$  : coefficient de la perméabilité il dépend de la nature de soluté.

$e$  : épaisseur de la membrane.

$\Delta C_s$  : Gradient de concentration du soluté.

**II.1.2 Taux de rejets d'une membrane d'ultrafiltration [10]**

Le paramètre le plus important pour caractériser la séparation et la sélectivité de la membrane par rapport à une molécule donnée est le taux de rejet observé. La caractéristique de la membrane d'ultrafiltration est donnée par la courbe de rétention où l'on porte le taux de rejet observé en fonction du poids moléculaire de soluté retenu. Le taux de rejet observé ( $R_{obs}$ ) relie les concentrations  $C_0$  dans la solution d'alimentation à celle du perméat  $C_p$  d'après la relation suivante :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0}$$

Dans le même temps, la séparation qui s'effectue aux bornes de la membrane, par l'un des mécanismes met en relation la concentration à la membrane  $C_m$  soit :

$$R_m = 1 - \frac{C_p}{C_m}$$

**II.3.3 Le phénomène de polarisation: [11]**

Le comportement physico-chimique des macromolécules est très différent de celui de solutions salines idéales ou de suspensions de particules : la rhéologie, la pression

osmotique, la capacité de s'adsorber sur des surfaces par le biais d'interactions hydrophiles ou hydrophobes multiples, la capacité à former des gels ou des agrégats forment un ensemble de caractéristiques qui sont déterminantes dans la compréhension et la bonne marche d'installations d'ultrafiltration.

Le phénomène de polarisation de concentration est donc particulièrement important en ultrafiltration. Ce phénomène résulte des deux mécanismes de transport principaux que sont la diffusion et la convection selon la direction radiale (perpendiculaire au plan de filtration).

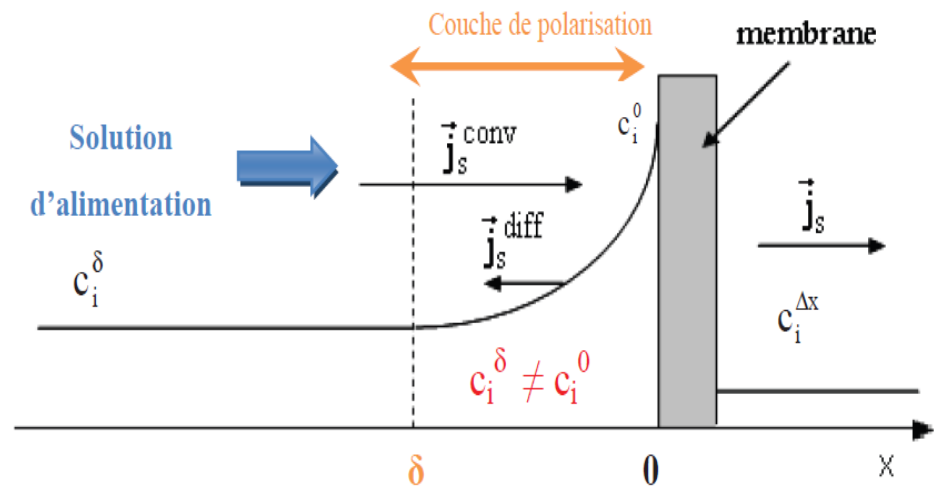
Les conséquences d'une concentration de fins colloïdes ou de macromolécules à la surface de la membrane sont liées à la nature même de ces espèces. En premier lieu, la pression osmotique due à l'augmentation de la concentration à la membrane en cours de fonctionnement ne peut pas être négligée par rapport à la pression appliquée. Puis, lorsque la concentration s'élève trop dans la couche de polarisation, on peut assister à des changements de phase, c'est-à-dire à la prise en gel d'une fine couche de solution, à l'agrégation des particules colloïdales entre elles, puis à leur dépôt amorphe à la surface de la membrane : dans les deux cas, la conséquence est une augmentation considérable de la résistance au transfert d'eau ; c'est le colmatage de la membrane. Si on appelle  $C_{lim}$  la concentration du soluté près de la membrane et  $C_0$  la concentration du soluté dans la solution le facteur de polarisation est défini par la relation :

$$\gamma = \frac{C_{lim}}{C_0}$$

le bilan de la matière sur l'épaisseur de la couche de polarisation le flux de soluté transféré peut s'écrire par la relation suivante :

$$J_s = J_v C_i(X) - D_{i,\infty} \frac{dC_i(X)}{dx} = J_v C_i^{\Delta x}$$

$J_v$  est le flux volumique de perméat,  $C_i(x)$  la concentration de l'espèce  $i$  en un point  $x$  situé dans la couche de polarisation,  $D_{i,\infty}$  le coefficient de transfert de l'espèce  $i$  à dilution infinie.



**Figure 2:** schéma représentatif de la couche de polarisation

On intègre cette équation en tenant compte des conditions aux limites,  $C_i(x) = C_i^\delta(x)$  pour  $x = \sigma$

et  $C_i(x) = C_0$  pour  $C_i(x) = 0$ .

$$J_v = k \ln \left[ \frac{C_i^0 - C_i^{\Delta x}}{C_i^\delta - C_i^{\Delta x}} \right]$$

Avec

$$k = \frac{D_{i,\infty}}{\delta}$$

$K$  : est le coefficient de transfert dépend de la nature de soluté, de la vitesse de circulation et de la géométrie de dispositif.

Le coefficient de transfert de la matière  $k$  est calculé selon le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Dans le cas d'écoulement laminaire le coefficient de transfert peut être calculé si l'on suppose que le profil parabolique est établi dès l'entrée dans le module et que le profil de concentration évolue le long du module. [12][11]

$$100 < Re \times Sc \times \frac{dh}{L} < 5000$$

Le nombre de Sherwood peut être déterminé par la relation suivante :

$$Sh = 1,86 Re^{0,33} Sc^{0,33} \left( \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \quad (\text{Graetz-Leveque})$$

L : le chemin de parcours de liquide à l'intérieure du module ;

$d_h$  : est le diamètre hydraulique ;

Re : le nombre de Reynolds ;

Sh : nombre de Sherwood.

Dans le cas d'un régime turbulent et si le nombre de Schmid est grand ( $\geq 1000$ ) le coefficient de transfert de la masse a été relié aux d'autres paramètres par HAILTON et HARRIOT. [13]

$$Sh = 0,0096 Re^{0,91} Sc^{0,35}$$

D'autre corrélation ont été établi pour calculer le nombre de Sherwood notamment la corrélation de Deisseler ( $1 < Sc < 1000$ ) et la corrélation de Dittus-Boelte ( $Sc < 1$ ). [15]

$$Sc < 1 \quad \Longrightarrow \quad Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33} \quad ($$

$$1 \leq Sc \leq 1000 \quad \Longrightarrow \quad Sh = 0,023 Re^{0,875} Sc^{0,25}$$

### II.3.4 Le colmatage en ultrafiltration :

Le colmatage peut avoir lieu par plusieurs phénomène soit par l'obstruction à l'intérieure des pores e la membrane par le soluté, soit par adsorption, soit par dépôt de la matière en surface de la membrane par convection. [14]

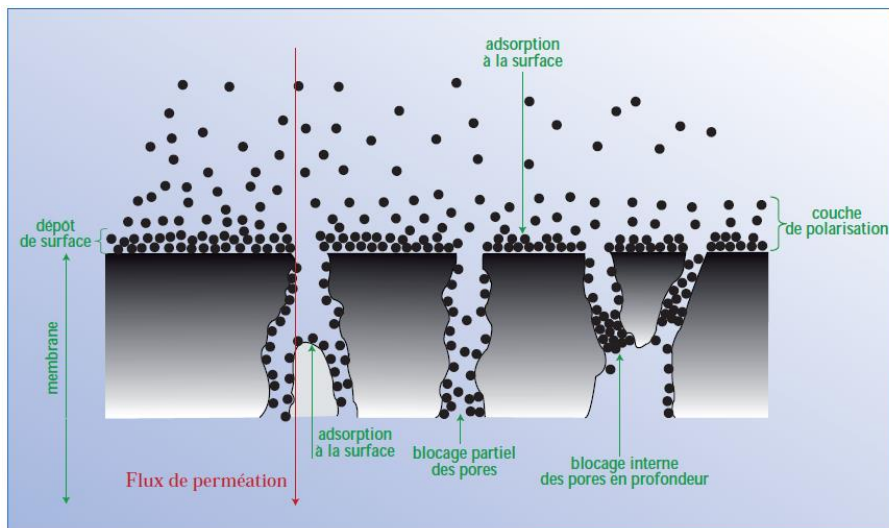


Figure 3: schéma qui illustre le phénomène de colmatage des membranes de l'ultrafiltration

### II.1.5 Mécanismes de colmatage par dépôt de macro solutés ou de particules : [17][11][16] [18]

Pour un flux inférieur au flux critique l'écart entre la courbe représentative de l'eau et la courbe du fluide étudié est expliqué par la rétrodiffusion des macromolécules dans le fluide et on peut obtenir la même courbe en baissant la pression transmembranaire (réversible).

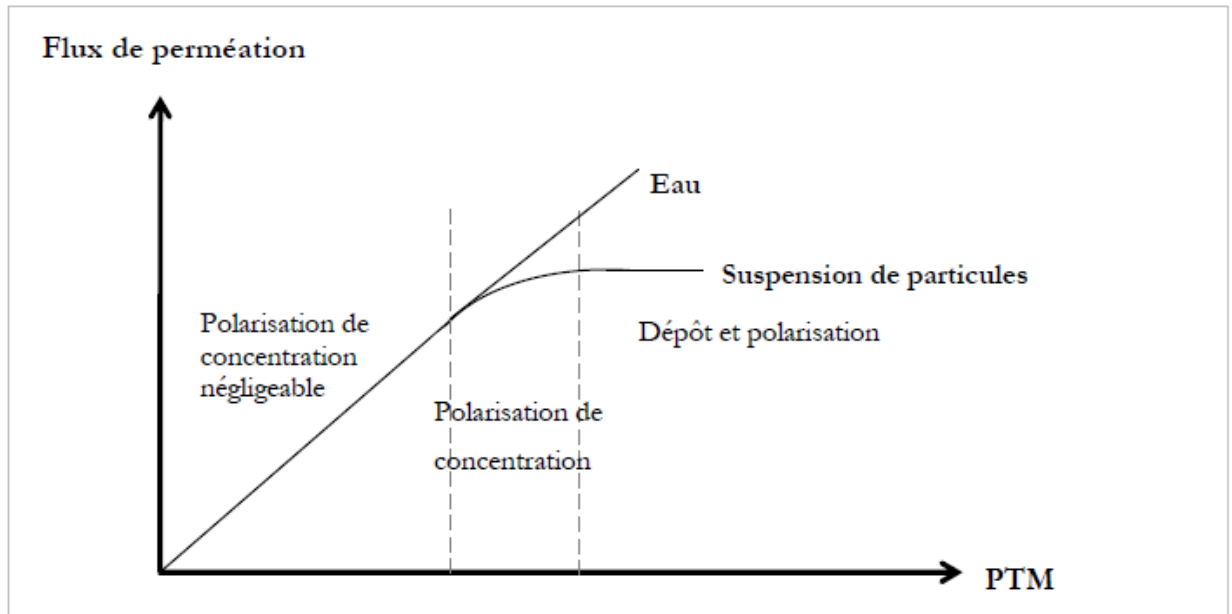


Figure 4: Effets du colmatage et de la polarisation sur le flux du perméat

Par contre pour un flux supérieur au flux critique la courbe obtenue en diminuant la pression se situe sous la courbe de montée ; ceci peut être expliqué par deux raisons : la première est que la concentration au voisinage de la membrane a atteint la limite de solubilisation et la deuxième est le phénomène d'agrégation des particules (les forces de répulsions ont un effet moindre par rapport aux forces d'attraction).

La matière retenue par la membrane s'accumule à sa surface pour former des dépôts, dont la structure dépend du type de fluide traité et de la membrane. Dans tous les cas, ces dépôts imposent une résistance au transfert du perméat, résistance qui vient s'ajouter à celle de la membrane : il s'ensuit une diminution progressive de la densité de flux de perméation, au fur et à mesure de la formation du dépôt sur la membrane.

Lorsque la membrane se colmate, une résistance supplémentaire  $R_c$  s'ajoute à la résistance de la membrane  $R_m$ . Le terme  $R_c$  inclut les résistances dues à l'adsorption  $R_a$ , au dépôt irréversible ou réversible  $R_d$  :

$$R_c = R_a + R_d$$

La loi DARCY s'écrit :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_c + R_m)}$$

### a) Le colmatage par blocage des pores [14][18] [19][10]

Il s'agit de la pénétration et du blocage partiel ou total des pores de la membrane par des particules sur lesquelles des composés peuvent être adsorbés. L'importance de ce phénomène dépend de la forme et de la taille relative des pores et des particules ainsi que des conditions hydrodynamiques.

Le colmatage en profondeur se rencontre principalement en ultrafiltration et en microfiltration lorsque les courbes de répartition des diamètres de pores de la membrane et des diamètres des particules à retenir sont voisines ou se chevauchent. Le colmatage en profondeur diminue le volume poreux ouvert de la membrane, ce qui entraîne un rétrécissement des pores et donc augmente la résistance hydraulique de la membrane (diminution de perméabilité).

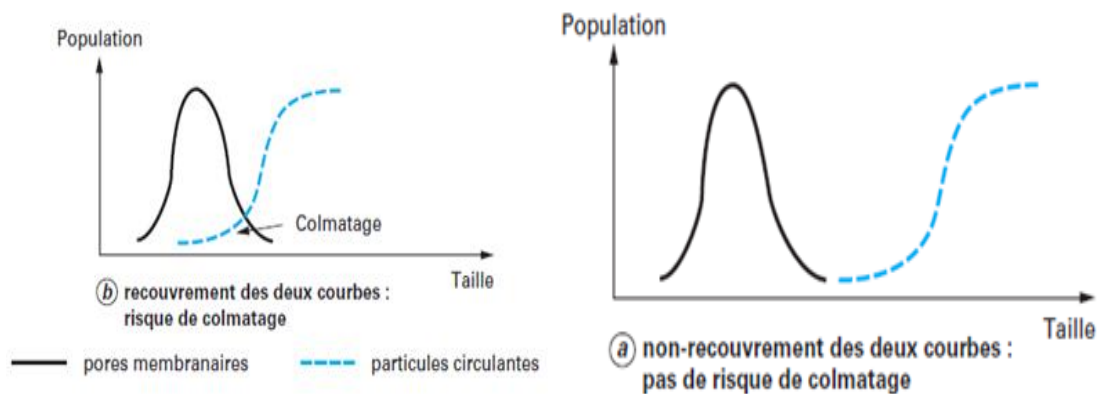


Figure 5: Exemple de répartition de la taille des pores membranaires et de la taille des particules circulantes et risque de colmatage en profondeur.

### b) Le colmatage par adsorption [14] [12]

L'autre mécanisme susceptible de colmater les membranes est l'adsorption de macromolécules à la surface ou dans les matériaux. Il s'agit d'un phénomène physico-



chimique qui intervient même en l'absence de filtration et qui résulte d'interactions attractives (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques ou de Van der Waals) entre matériaux et solutés présents dans le fluide traité.

La mise en évidence de l'effet de l'adsorption peut se faire en comparant les perméabilités d'une membrane avant et après qu'elle ait été mise en contact avec la solution à traiter, pendant 1 à 10 h environ. Ce simple test peut permettre de sélectionner un matériau parmi toute une gamme, pour sa meilleure compatibilité avec le fluide à traiter.

### C) Le colmatage par dépôt : [19] [13]

Le flux de matière apporté à la paroi de la membrane par convection engendre une accumulation à la surface du matériau poreux. Cette matière peut être quantifiée en termes de masse déposée par unité de surface de la membrane,  $M_d$  (kg/m<sup>2</sup>). La résistance hydraulique induite par ce type d'accumulation s'exprime en considérant une relation de proportionnalité avec la masse déposée :

$$R_d = \alpha M_d$$

Avec  $\alpha$  (m/kg) résistance spécifique du dépôt formé à la surface. La résistance spécifique d'un dépôt de particules aléatoirement empilées avec une porosité  $\varepsilon$  peut être estimée avec la relation de Kozeny-Carman selon :

$$\alpha = \frac{1}{\rho_p k_p} = \frac{5(1-\varepsilon)A_s^2}{\varepsilon^3 \rho_p}$$

Avec

$k_p$  : coefficient de perméabilité de la loi de Darcy,

$\rho_p$  : masse volumique des particules qui composent le dépôt,

$A_s$  : aire spécifique de ces particules.

Dans le cas de sphère, l'aire spécifique s'écrit :

$$A_s = \frac{6}{d_p}$$

Avec  $d_p$  diamètre de la sphère.

### II.1.5 Colmatage par des protéines. [14]

Le colmatage d'une membrane lors de la filtration d'une solution contenant des protéines reste un sujet controversé, autant sur le point mécanistique que sur son importance sur le phénomène de concentration de polarisation. Les milieux de culture retrouvés en fermentation comportent une certaine quantité de protéines dépendante de la nature du micro-organisme considéré et de son état physiologique.

Les facteurs affectant ce dépôt, qu'il soit un dépôt de surface ou interne, sont par exemple la pression, la concentration en protéines, le pH ainsi que leur capacité à s'adsorber sur la surface membranaire. L'augmentation de la pression transmembranaire appliquée n'engendre pas directement un accroissement proportionnel du flux de perméation, car ces dépôts sont compressibles. De nombreuses études ont décrit le phénomène de colmatage par des protéines et spécialement par l'albumine issue du sérum bovin (BSA). La forte augmentation de la résistance hydraulique d'une membrane après filtration de BSA est directement attribuable à la formation d'un dépôt de protéines sur la surface externe de la membrane.

### II.1.6 Application : [17]

- ❖ Standardisation du lait en protéines
- ❖ Concentration de lait entier pour la fabrication de fromages frais;
- ❖ Production de jus de pomme clarifié;
- ❖ Séparation pulpe-sérum de jus d'agrumes;
- ❖ Clarification et concentration de jus de fruits et légumes (concombre, carotte, céleri..);
- ❖ Concentration du blanc d'oeuf;
- ❖ Fractionnement des ovo-produits;
- ❖ Conditionnement du jus de canne;
- ❖ Concentration du jus de soja;
- ❖ Récupération de glucosinolates du colza;
- ❖ Conditionnement du sirop de glucose provenant d'hydrolysats de blé;
- ❖ Concentration de polysaccharides servant comme agents texturants (pectines,

alginates, xanthane, etc.);

- ❖ Concentration de protéines marines pour la fabrication de surimi;
- ❖ Concentration du sang entier d'abattoir;

### II.1.7 Nettoyage et régénération des membranes : [15] [17]

La régénération des membranes nécessite en général une procédure de nettoyage adaptée et l'emploi de produits spécialement formulés afin de pouvoir préserver l'état initial de la membrane et éliminer la matière organique et inorganique de la membrane.

#### a ) Nettoyage physique : rinçage et rétrolavage : [14][15]

Des techniques physiques de nettoyage peuvent être utilisées séquentiellement pour limiter le colmatage. Elles sont généralement mises en œuvre quand la perméabilité descend au-dessous d'une valeur limite :

- une première technique consiste à effectuer un **rinçage** de la boucle de filtration en arrêtant la filtration. L'arrêt de la filtration peut en effet entraîner une relaxation des couches concentrées à la surface de la membrane qui sont ensuite éliminées par un rinçage du module membranaire. Ce moyen est peu coûteux sur un plan énergétique et consomme une quantité limitée de fluide mais présente une efficacité très limitée pour les dépôts adhérant à la membrane ;
- une deuxième solution est d'effectuer un **rétro-lavage** c'est-à-dire de faire passer le liquide dans le sens inverse du sens de filtration. Après un rinçage, ce nettoyage peut permettre d'éliminer de la surface une bonne partie de la matière déposée et du colmatage interne

#### b ) Nettoyage chimique : [16]

Il s'agit, en général, de cycles de régénération comportant une phase acide et une phase basique, séparés par des phases de rinçage de l'installation à l'eau du réseau ou à l'eau déminéralisée.

De manière générale, les nettoyages acides permettent d'éliminer les cations et d'éviter la formation ultérieure d'hydroxydes insolubles qui, lorsqu'ils précipitent dans les membranes, forment des dépôts extrêmement difficiles à nettoyer par la suite.

Les phases de nettoyage alcalines sont destinées à hydrolyser la matière organique et biologique.

On les utilise souvent en combinaison avec des formulations chlorées et des agents tensioactifs, afin d'éliminer, de manière approfondie, les agents colmatant en cours de dégradation et d'assurer une désinfection de l'installation.

### **c) Chloration, fouling et biofouling : [18]**

Pour éviter les dépôts de matière organique sur les membranes et le développement de biofilms, une solution consiste à éliminer ces matières organiques par coagulation, floculation, décantation, préfiltration. Dans le cas de l'osmose inverse, cette préfiltration peut être réalisée avec des membranes d'ultrafiltration. On y associe en général un traitement d'oxydation, par chloration dans la plupart des cas, qui a pour but :

- de dégrader la matière organique en molécules plus petites et éventuellement en CO<sub>2</sub> ;
- de réduire la teneur en micro-organismes (désinfection).

**PARTIE**  
**EXPÉRIMENTALE**

Le présent travail a pour objectif de d'étudier l'influence du pH sur le procédé de l'ultrafiltration en valorisant un rejet issu de la production d'un sérum antiscorpionique .

### III-1 Matériels et méthodes :

#### Dispositif expérimental:

##### a) Ultrafiltration:

Nous avons utilisé un appareil d'ultrafiltration pilote de la firme GAMMA FILTRATION, modèle MICROLAB 130.

*Tableau 1: matériels utilisés pour UF*

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

Le dosage des protéines a été effectué par la méthode de bradford (AnNexe 1)

### III-2 Essais sur UF :

Avant d'entamer l'UF du rejet, nous l'avons préalablement filtré pour éliminer toutes particules solides.

#### III-2-1 Effet de pH sur le procédé d'ultrafiltration :

Le pH est un paramètre très important dans le cas de notre rejet, vu que ce dernier est riche en protéines. Pour cela nous avons optimisé le pH<sub>i</sub> du rejet. Trois valeurs de pH ont été étudiées à savoir 5, 6.85, et 9.

##### a) Essai de concentration du rejet :

L'essai de concentration a été effectué sur un volume initial de 21 L du rejet. Les conditions optimales appliquées sont  $\Delta P=4,1$ bars et  $Q=1,45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  [21]

On a suivi la variation du flux de perméat et le taux de rejet en fonction du temps, pour différentes valeurs du pH<sub>i</sub>.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5 et 6.

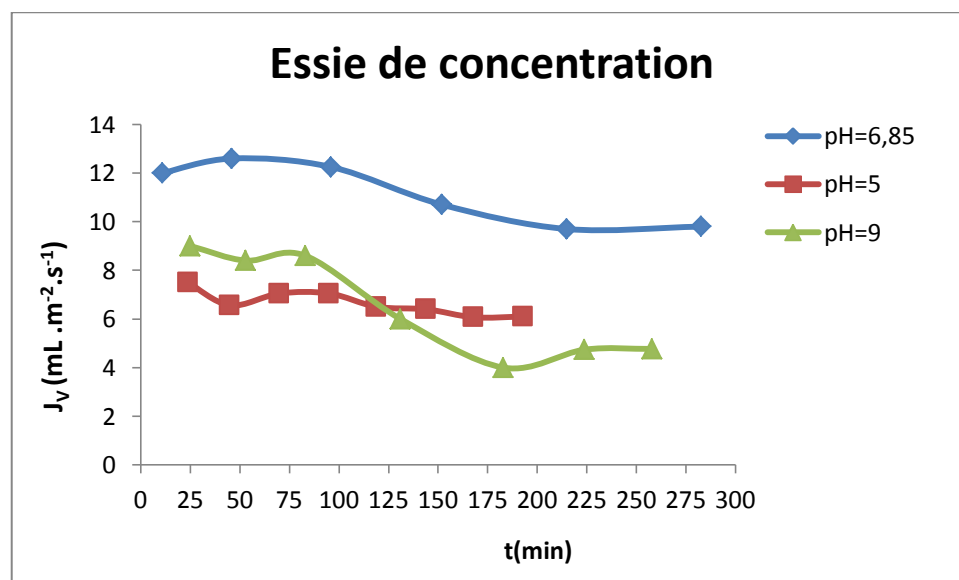
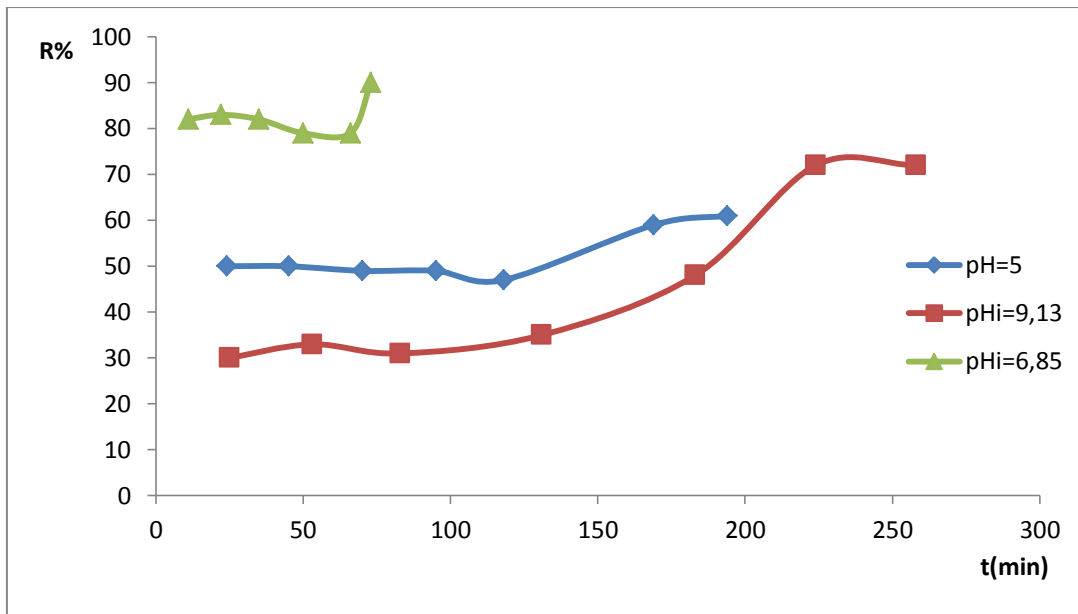


Figure 6: Evolution de flux en fonction du temps à différentes valeurs de pH

Toutes les courbes tracées ont la même allure :

- On remarque qu'en un premier temps il y a diminution du débit de perméation ce qui correspond à la mise en place de la polarisation et le dépôt des protéines pour qu'ensuite se stabilise et ceci dû à l'atteinte du régime permanent.
- En milieu acide, le flux reste constant pendant toute la manipulation.
- En milieu basique, on constate qu'il y a la formation de la couche de polarisation ainsi que le colmatage. [12]



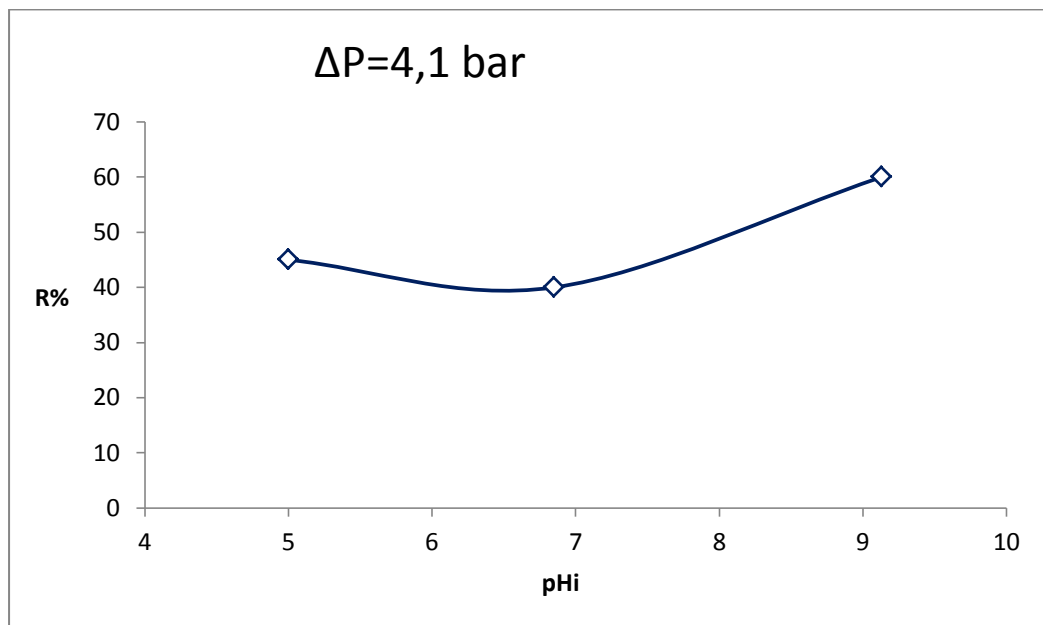
**Figure 7:** Evolution de taux de rejet en fonction du temps

On remarque que le taux de rejet est constant pour pH=6,85 pendant toute la manipulation.

Pour pH=5 le taux de rejet est constant pour les 150 minutes après on remarque une augmentation considérable ceci est causé par le colmatage.

Pour pH=9 R% est constant pour les 120 minute après on remarque une légère augmentation ceci est dû à l'atteinte du régime permanent.





**Figure 8:** Evolution de taux de rejet en fonction de pH initiale à 4,1 bar

On remarque que le pH a une grande importance sur le taux de rejet et la rétention est d'autant importante qu'on augmente le pH. R% a une valeur minimale (39%) pour un  $pH_i=6,85$  et il atteint sa valeur maximale (60%) pour un  $pH_i=9$ .

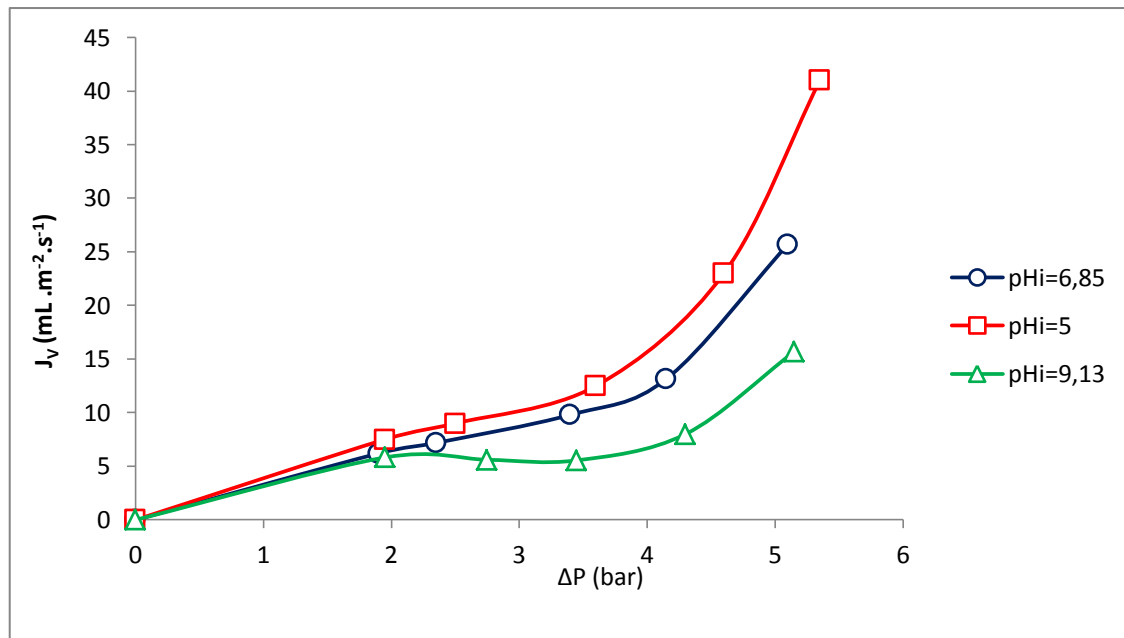
Cela est expliqué par les caractéristiques de la mobilité électro-phorétique de notre membrane qui est constituée essentiellement d'oxyde de zirconium à base d'alumine et qui a un pH isoélectrique égale à 8. A ce pH, la charge membranaire est très faible et pour les pH supérieurs à 9, l'augmentation du taux de rejet est expliquée par le rejet des protéines car la surface membranaire devient négative le même cas pour les protéines qui portent de leurs tour une charge négative. A cet effet les forces de répulsion membrane/protéine sont très importante ce qui explique la grande rétention.[12]

### **b) Influence de la pression sur le flux de perméat avant et après l'essai de concentration:**

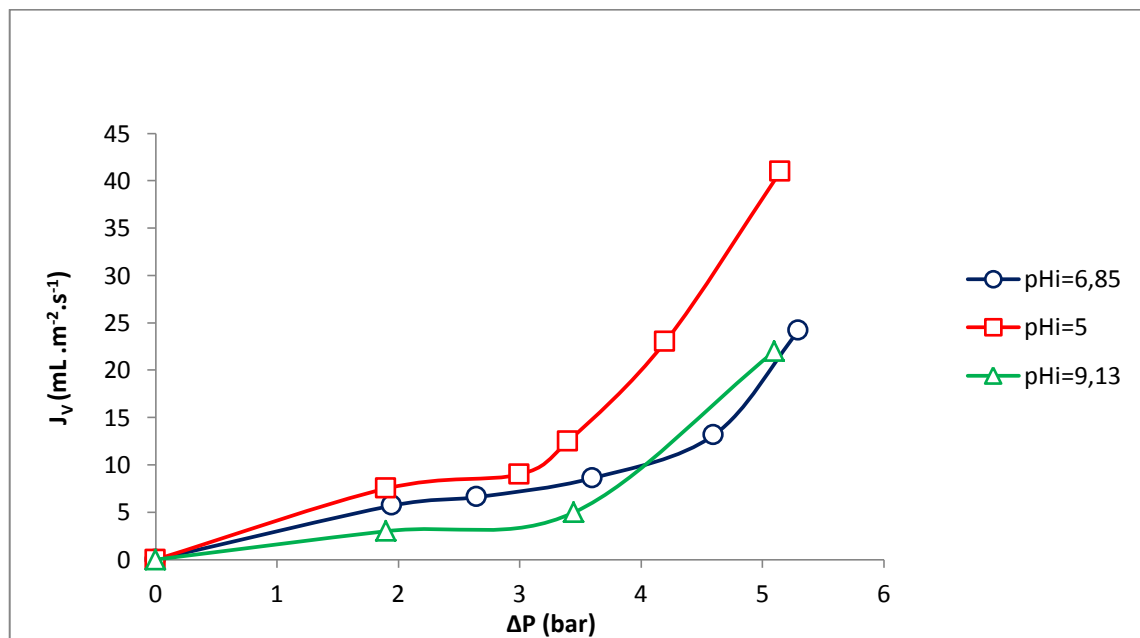
Les figures 8 et 9 donnent l'évolution de flux en fonction de la pression avant et après l'essai de concentration.

Au début, le flux varie d'une manière linéaire avec la pression et il est indépendant de de pH ceci est valable pour les essais avant et après l'essai de concentration, mais à partir de  $\Delta P = 2$ bars le flux de perméat évolue rapidement avec l'augmentation de la pression. On remarque qu'au fur et à mesure qu'on change le  $pH_i$  de la solution le flux varie et on enregistre une amélioration sensible du flux de perméat pour un  $pH_i=5$ .

Par contre on note une perte de flux pour pHi=9.



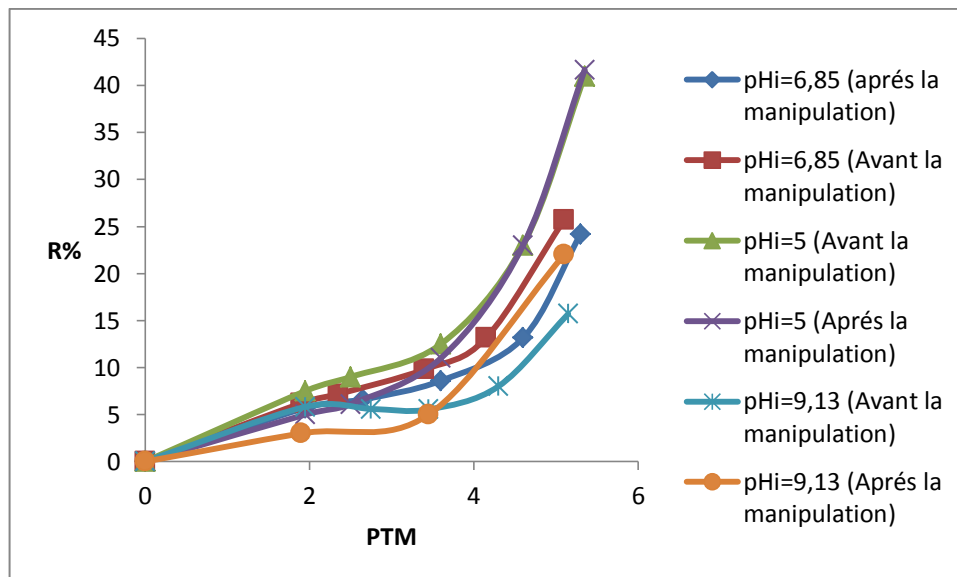
**Figure 9:** Evolution de flux en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH, avant l'essai de concentration



**Figure 10:** Evolution de flux en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH, après l'essai de concentration

On remarque que pour un pHi=9 et un pHi=6,85 le flux de perméat avant l'essai de concentration est supérieur au flux de perméat après l'essai de concentration.

Par contre on remarque qu'à  $pH=5$  les flux de perméat avant et après l'essai de concentration sont égaux à partir d'une certaine valeur de pression (4 bar).



**Figure 11:** comparaison de l'évolution de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH (avant et après de l'essai de concentration)

Ces résultats peuvent être expliqués par le phénomène de polarisation qui conduit à la formation d'une couche limite. L'accumulation des macromolécules (protéines solubles) provoque une augmentation de la pression osmotique qui conduit à une diminution du flux de perméat et ceci pour une pression transmembranaire supérieure à 2 bars. Le flux de perméat est d'autant plus important que le pH est faible donc on peut réduire le phénomène de colmatage pour ce rejet en diminuant le pH de la solution. Ajouter à cela pour des pressions supérieures à 3,8 Bar il y a la destruction de la couche limite.

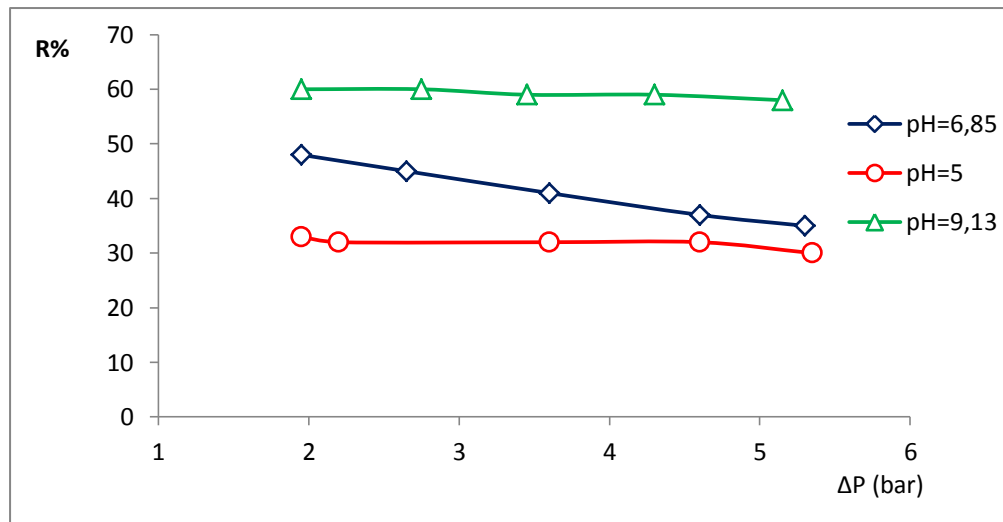
Le pH affecte la quantité des protéines déposées sur la membrane ainsi que le flux de perméat en ultrafiltration. Notre liquide à traiter contient des acides ou bases faibles, la valeur du pH détermine si les espèces sont sous forme ionisée ou non, ceci est important car les espèces ionisées interagissent avec la membrane selon son point isoélectrique (problème de répulsion-attraction électrostatique avec la membrane). [15]

Le flux de perméat est minimal au point isoélectrique des protéines il augmente dès que le pH est déplacé de chaque côté du point isoélectrique. A  $pH_{isoélectrique}$  deux phénomènes peuvent se manifester :

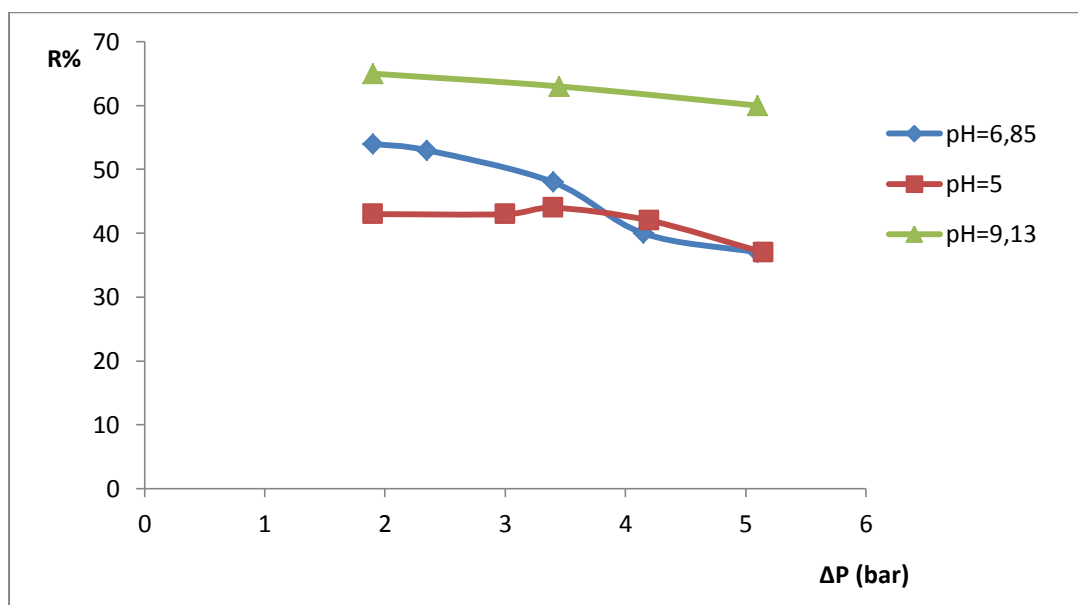
- Rétention maximale des protéines
- Agrégation préférentielle des protéines à ce pH

**c) Effet du pH sur le taux de rejet (avant et après l'essai de concentration) :**

Pour un FCV (rapport du volume initial à traiter sur le volume final) connu qui est de 3 nous nous sommes intéressés à la variation du taux de rejet des protéines pour déterminer l'efficacité de procédé d'ultrafiltration. Nous obtenons les courbes 11,12, et 13.



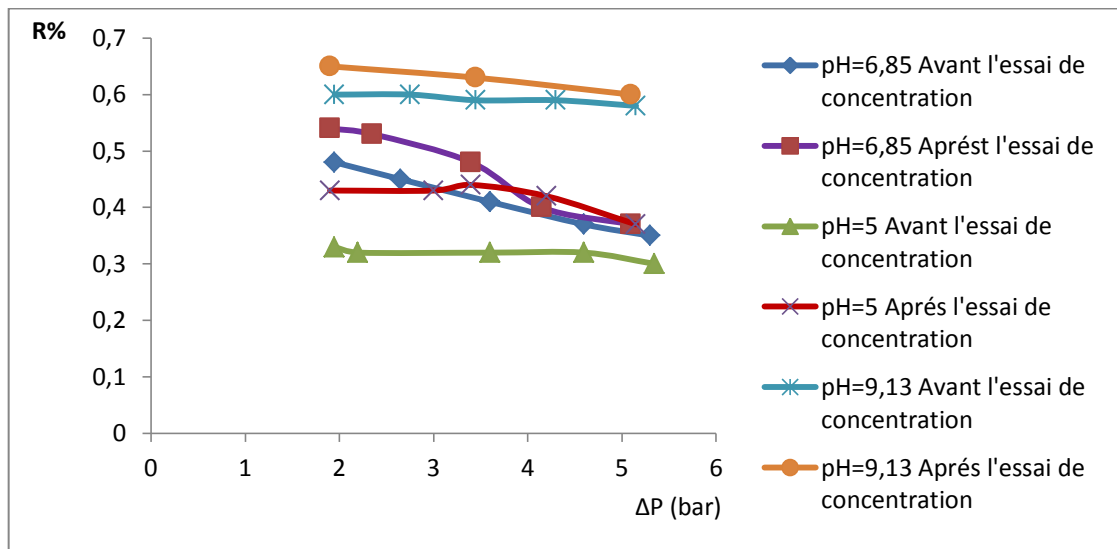
*Figure 12: Variation du taux de rejet en fonction de la pression transmembranaire (avant l'essai de concentration)*



*Figure 13: Variation du taux de rejet en fonction de la pression transmembranaire (après l'essai de concentration)*

On remarque d'après les figure 12 et 13 que le taux de rejet est constant pour des  $pH_i=5$  et  $pH_i=9$ . Pour avant et après l'essai de concentration. Cela peut s'expliquer par une déformation

élastique de la membrane avec augmentation du rayon de pore ou bien par une déformation des protéines qui peuvent alors passer à travers des pores plus petits. [13]



*Figure 14: Comparaison de l'évolution de taux de rejet avant et après de l'essai de concentration en fonction de la pression transmembranaire à différentes valeurs de pH*

On constate d'après la figure 13, un taux de rejet le plus élevé à pH=9 et le plus petit à pH= 5 pour les deux manipulations avant et après l'essai de concentration. On peut expliquer cela que le pH influence sur la structure tridimensionnelle des protéines et à pH basique le rayon des molécules devient plus important ce qui augmente leurs rétentions par la membrane.

D'après la figure 13 on remarque que pour le même pH on constate que le taux de rejet après l'essai de concentration est supérieur au taux de rejet avant l'essai de concentration ceci est due à la formation de la couche de polarisation durant l'essai de concentration. [15]

#### **d) Détermination de la courbe solvant : [21]**

En premier lieu nous avons déterminé la perméabilité de la membrane avant utilisation du rejet pour quantifier par la suite les phénomènes de colmatage. Le rejet étant riche en protéines et en sulfates d'ammonium donc le solvant utilisé dans notre cas est une solution synthétique de 100 g/l de sulfates d'ammonium.

Les résultats sont reportés sur la figure n°15 donnant l'évolution du flux de solvant  $J_v$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$ .

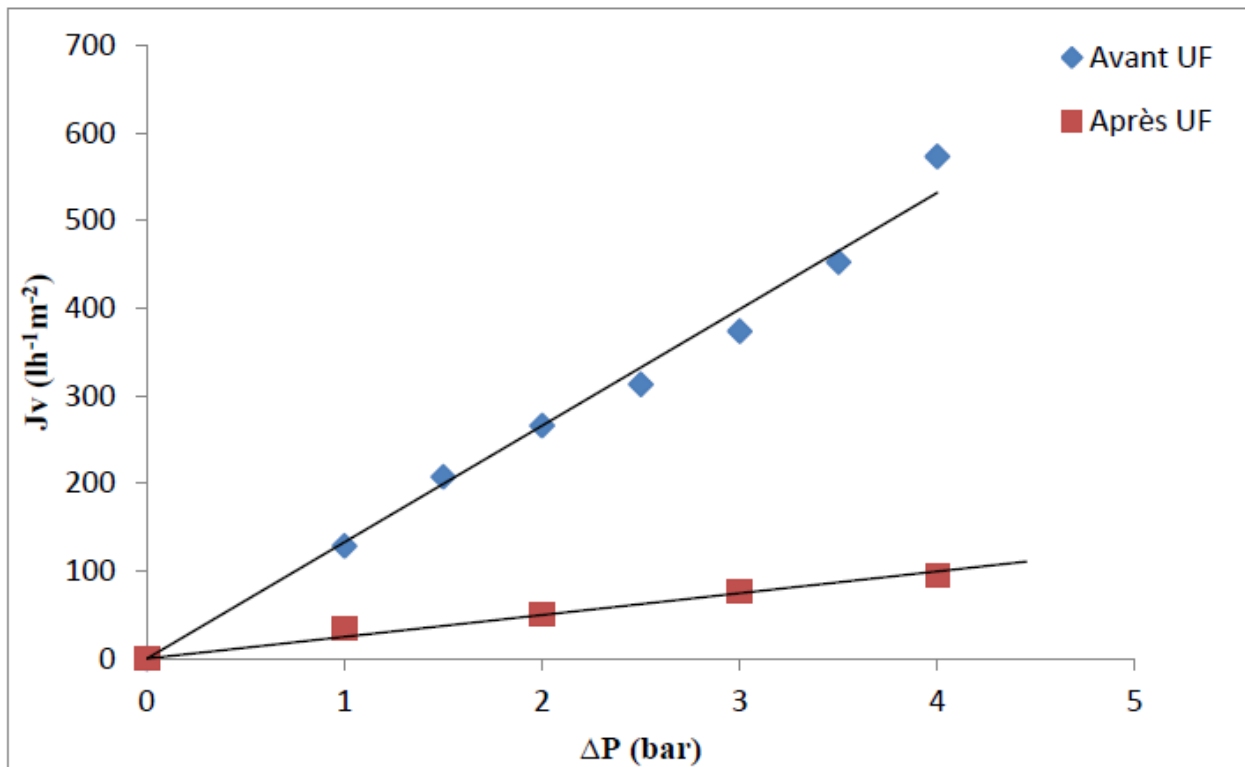


Figure 15: courbe solvant avant et après l'essai de concentration

### c) Régénération des membranes :

Après chaque application nous avons d'abord rincé l'appareil d'UF avec l'eau du robinet jusqu'à disparition de la mousse ensuite on a effectué des lavages chimiques avec une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à un  $\text{pH}=2$ , et une solution de  $\text{NaOH}$  à un  $\text{pH}=12$ . En effectuant ces étapes on arrive à une régénération de 90% de la membrane.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## **Conclusion :**

Au cours de la première partie de notre travail, nous avons étudié l'influence du pH sur le procédé d'ultrafiltration. Il faut noter qu'opérer à des pH alcalins permet une meilleure rétention de la membrane mais toute fois en s'éloignant de ce pH que le flux de perméat diminue.



## ***Références bibliographiques***

## *Références bibliographiques*

- [1] **A.Kozinski. E.Lightfoot.** Protein ultrafiltration: a general example of boundary layer filtration, *AIChE J.* 18 1030-1040 , (1972).
- [2] **A. Escoda.** Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nano-pores, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, 2011.
- [3] **J. Howell.** Sub-critical flux operation of microfiltration, *J. Membr. Sci.* 107 165–171, (1995).
- [4] **P. Aimer.** Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, *Technique de l'ingénieur*, 2010, J2789.
- [5] **A. Aimer.** Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : transfert, *Technique de l'ingénieur*, 2010, j2790.
- [6] **D. Abdessemed.** Valorisation et traitement des eaux de lavage de poissonnerie par ultrafiltration, Thèse Magistère, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1995.
- [7] **M.OUADAH.** Conception expérimentale appliquée pour la dépigmentation de l'huile d'olive par ultrafiltration, Thèse Magistère, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2012.
- [8] **Z. Radia.** Modélisation basée sur le concept hydrodynamique de la couche formée sur la surface d'une membrane d'ultrafiltration, Thèse Doctorat, Université De Batna, Batna, 2010.
- [9] **P. Aimer, C. Tadde, J. Lafaille, V. Sanchez.** Mass transfer limitations during ultrafiltration with inorganic membrane, *journal of membrane*, 1988, 38, P 203-221.
- [10] **Daufin G., Rene F., Aimar P.** Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Éditions Lavoisier TEC and DOC, Paris, (1998).

## *Références bibliographiques*

- [11] **G. Jan.** Caractérisation et optimisation des phénomènes de transfert dans un double bioréacteur à membranes, Thèse de Doctorant, Université De Toulouse, Toulouse, 2009.
- [12] **R.Atra , Vatai, E. Bekassy-Molnar .** Balint A. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose J. Food. Eng. 67, 325–332, (2005).
- [13] **R. Noble,** S. Stern. Membranes separations technology principles and applications, Elsevier science, 1995.
- [14] **Wenyuan Ye, Jie Huang, Jiuyang Lin, Xian Zhang, Jiangnan Shen, Patricia Luis, Bart Van der Bruggen.** Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO<sub>2</sub> absorbent, Separation and Purification Technology, (2015), 144, p 206–214.
- [15] **K. Oulmi.** Étude Des Mécanismes De Dissociation De L'eau Dans Les Membranes Échangeuses D'ions, Thèse de doctorat, université de setif, Setif, 2014.
- [16] **J. Bauer,** Science et technologie des aliments: principes de chimie des constituants et de technologie des procédés, Presses polytechniques, 2010.
- [17] **B.Chiang, M Cheryan.** Modelling of hollow-fibre ultrafiltration of skim milk under mass transfer limiting conditions J. Food. Eng. 6, 241-255, (1987).
- [18] **L. BÉGOIN, M. RABILLER-BAUDRY, B. CHAUFER, M.C. HAUTBOIS, T. DONEVA,** *Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration.* Desalination (2006).
- [19] **Y. BESSIERE,** Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier (2005).
- [20] **M.Y. JAFFRIN,** Dynamic shear-enhanced membrane filtration: a review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems, Journal of Membrane Science (2008).

## ***Références bibliographiques***

- [21] **F.FARAH.** Optimisation des paramètres opératoires d'ultrafiltration des protéines à partir d'un rejet, Thèse d'ingénieur, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2012.

# **ANNEXE**

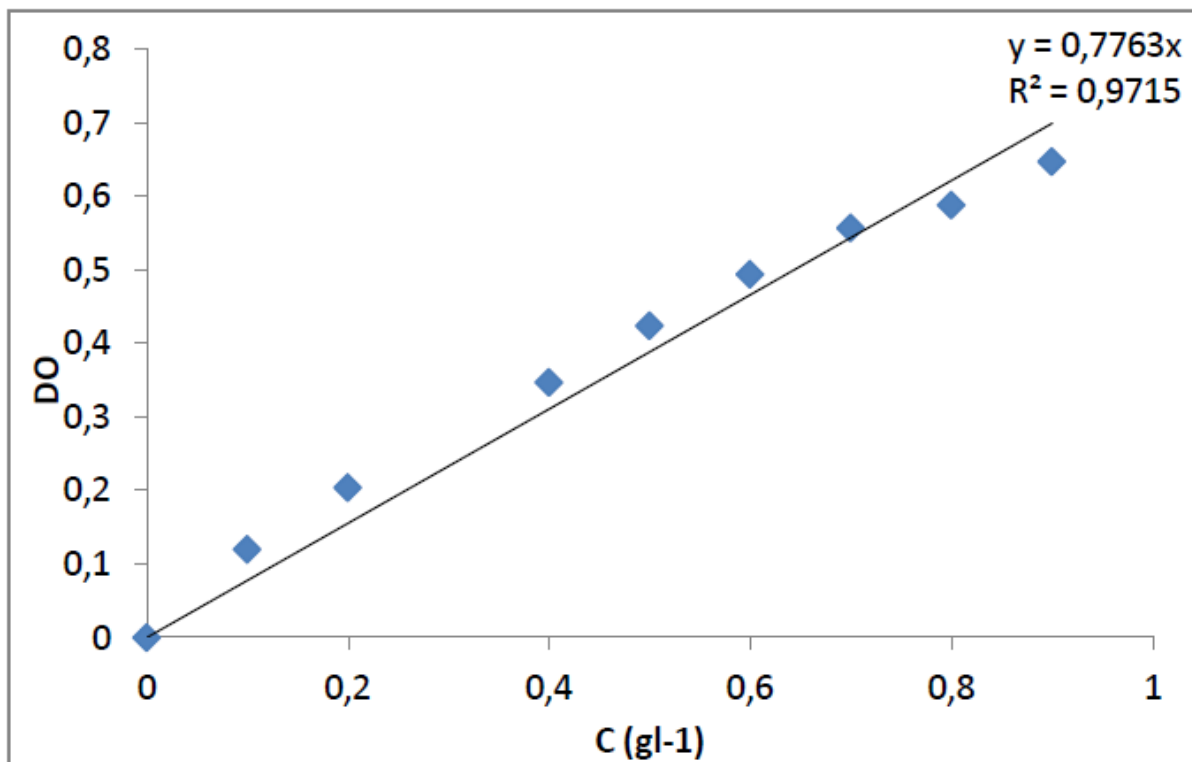
## Annexe 1: Mesure de la teneur en protéines

### Réactif de BRADFORD :

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

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

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



*Courbe d'étalonnage des protéines*

## ملخص

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

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

## Résumé :

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

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

## Abstract :

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

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