

République Algérienne Démocratique et Populaire.

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique.

Université M'HAMED BOUGUERRA-BOUMERDES

Faculté des Sciences

Département de chimie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'eau

Thème

**Valorisation d'un rejet laitier par technique
membranaire (Ultrafiltration)**

Présenté par :

GASMI Kamilia Meriem

Sous la direction de : **BENSADALLAH Leila**

MCB

UMBB

Soutenu le : 01/10/2020

Devant le jury :

Président : **BELOUNES**

Ouardia

MCB

UMBB

Examineur : **BAKALEM**

Amel

MAA

UMBB

Année Universitaire : 2019/2020

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 ce mémoire 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.

Mes vifs remerciements à Monsieur MAMERI Nabil Chef du laboratoire BIOGEP et Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de m'avoir autorisé à travailler dans son laboratoire. Ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur Mademoiselle BENSADALLAH Leila enseignante à l'Université M'Hamed Bouguerra Boumerdes, qui a dirigé mon mémoire. La pleine confiance qu'elle m'a accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement.

Je voudrais aussi la remercier pour sa présence lorsque les problèmes se présentaient, pour le temps qu'elle m'a consacré, pour leur encouragement qui m'ont été très utiles et la patience avec laquelle elle a accompagné mon travail tout le long de ce mémoire.

J'exprime ma reconnaissance à Madame BELOUANAS Ouardia, MCB à l'UMBB pour avoir accepté la présidence du jury.

Je voudrais également remercier Madame BAKALEM Amel, MAA à l'UMBB de m'avoir honoré d'accepter de siéger dans ce jury et de porter un œil critique sur le présent mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien

et leurs encouragements

A mon cher frère

A toute ma famille

maternelle et paternelle

A mes amis Ilyes et wafa

Sans oublier tous les enseignants

de l'Université

Kamilia

المخلص

هدفنا من خلال هذه الدراسة هو استرداد أجزاء البروتينات من نفايات سائلة صادرة عن إنتاج الحليب. لقد تم في البداية تحديد المعاملات الهيدروديناميكية المثلى ودراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على الترشيح الفائق
كلمات المفتاح: الترشيح الفائق, البروتينات.

Résumé

Notre objectif à travers cette étude est de récupérer les fractions protéiques à partir d'un rejet laitier par une technique membranaire qui est l'ultrafiltration. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres hydrodynamiques du procédé.

Dans la deuxième partie nous avons étudié l'influence du pH sur le procédé de l'ultrafiltration.

Mots clés : Ultrafiltration, Protéines.

Abstract

Our objective through this study is to recover the protein fractions from rejection of dairies by a membrane technique which is ultrafiltration. First, we optimized the hydrodynamic parameters of the process.

In the second part we studied the influence of pH on the ultrafiltration process.

Key words: Ultrafiltration, Proteins.

Liste des abréviations

EB.....	Les eaux blanches
EV.....	Les eaux vertes
EBr.....	Les eaux brunes
MES.....	Matière en suspension
DCO.....	Demande chimique en oxygène
DBO ₅	Demande biologique en oxygène
EC.....	Electrocoagulation
OI.....	Osmose inverse
NF.....	Nanofiltration
UF.....	Ultrafiltration
MF.....	Microfiltration
MEI.....	Membranes échangeuses d'ions
MPI.....	Membranes perméables aux ions
A.....	La perméabilité
ΔP_m	Pression transmembranaire effective (bar)
J_v	Flux de perméation
Q_p	Débit volumétrique de perméation ($m^3.s^{-1}$)
S.....	Surface de la membrane
R_m	La résistance hydraulique
δ	L'épaisseur de la couche active de la membrane
n_p	Nombre de pores par unités
r_p	Rayon des pores
ΔP	Pression transmembranaire
P_1	Pression en entrée
P_2	Pression en sortie
P_3	Pression dans le compartiment rétentat souvent égale à la pression atmosphérique
ED.....	électrodialyse
EM.....	Electrolyse à membrane
DDP.....	Différence de potentiel
MEA.....	Les membranes sélectives aux anions
MEC.....	Les membranes sélectives aux cations
MBP.....	Membrane bipolaire
δm	Couche limite de polarisation
$Q_{\text{éq}}^{\text{théorique}}$	Quantité théorique d'équivalents transportés
N.....	Le nombre de cellules
I.....	L'intensité traversant les cellules (A)
t.....	Temps de traitement (s)
F.....	La constante de Faraday
i_{lim}	La densité de courant limite
FCV.....	Facteur de concentration volumique
Da.....	Dalton
Q_{rec}	Débit de recirculation
e.....	Epaisseur de la membrane (μm)
η	Viscosité du solvant (Pa.s)
U.....	Vitesse de recirculation
C_R	Concentration des protéines dans le rétentat
C_p	Concentration des protéines dans le perméat

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition et conditions d'application des détergents homologués9

Tableau 2 : Normes de rejets des industries laitières 10

Liste des Figures

Figure 1 : membrane sélective.....	14
Figure 2 : Module plan schéma d'un montage de type filtre-presse	15
Figure 3 : Module bobiné en spirale	16
Figure 4 : Module tubulaire	16
Figure 5 : Module à fibre creuses	17
Figure 6 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale	21
Figure 7 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle	22
Figure 8 : Principe de l'électrodialyse	26
Figure 9 : Représentation schématique du procédé d'ultrafiltration.....	32
Figure 10 : Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression pour différentes vitesses de recirculation.....	35
Figure 11 : Evolution du cout K/Q_p en fonction de la vitesse de recirculation pour différentes pressions opératoires.....	37
Figure 12 : Evolution du flux de perméat au cours du temps pour l'essai de concentration.....	38
Figure 13 : Evolution du taux de rejet observé en fonction du temps.....	39
Figure 14 : Evolution de la concentration en protéines dans le perméat.....	39
Figure 15 : Evolution du taux de rejet en fonction de la pression appliquée.....	40
Figure 16 : Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat	41
Figure 17 : Evolution du flux de perméat en fonction de temps	42
Figure 18 : Evolution du flux en fonction du FCV.....	43
Figure 19 : Courbe solvant avant et après UF.....	44
Figure 20 : Courbe d'étalonnage protéines.....	55

Dédicace	
Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction.....	2
I.1- Définition de la pollution.....	5
I.2- Les différents types de pollution des eaux	5
I.2.1- Eaux usées domestiques.....	5
I.2.2- Eaux usées industrielles.....	5
I.2.3- Eaux pluviales.....	6
I.2.4- Eaux agricoles.....	6
I.3- Les industries laitières.....	6
I.3.1- Introduction.....	6
I.3.2- Caractéristique des rejets de la production laitière.....	6
a- Caractéristique des effluents produits par l'industrie laitière	6
b- Caractéristique des effluents produits dans les fermes d'élevages.....	8
I.3.3- Impacts des industries laitières sur l'environnement	8
I.3.3.1- définition	8
I.3.3.2- Polluants des eaux usées de laiterie.....	8
I.3.3.3- Nettoyage et désinfection du matériel de laiterie.....	9
I.3.3.4- Normes de rejet	10
I.4- Techniques de traitement des rejets des industries laitières	11
I.4.1- Coagulation – Flocculation	11
I.4.2- Electrocoagulation.....	11
I.4.3- Traitement biologique.....	12
I.4.4- Techniques membranaires	13
II- Techniques séparatives membranaires.....	13
II.1- Généralités sur les membranes.....	13
II.1.1- Définition de la membrane.....	13
II.1.2- Classification des membranes.....	14
II.1.2.1- Classification selon la nature chimique	14
II.1.2.2- Classification selon la morphologie.....	15
II.1.2.3- Classification selon la géométrie des membranes	15
II.1.2.4- Classification selon le mécanisme de séparation.....	17
II.2- Les procédés membranaires à gradient de pression.....	18
II.2.1- Caractéristiques des membranes	19
a. Sélectivité d'une membrane	19
b. Perméabilité d'une membrane (A ou Lp).....	20
c. Résistance d'une membrane (Rm)	20
II.2.2- Modes de filtration.....	21
a. Écoulement frontal.....	21
b. Écoulement tangentiel	22
II.2.3- Limites du procédé d'ultrafiltration	23
a-Polarisation de concentration	23
b-Colmatage des membranes.....	24
c-Nettoyage des membranes.....	24
II.2.4- Applications de l'ultrafiltration.....	25
II.3- Les procédés électromembranaires.....	25
II.3.1- Limites du procédé d'électrodialyse	27
a- Polarisation de concentration.....	27
b- Rendement faradique	27
c- Le courant limite	28

d- Osmose et électro osmose.....	28
II.3.2- Application de l'électrodialyse.....	29
III. Méthodes et Matériels.....	32
III.1- Méthodes d'analyses	32
III.2- Ultrafiltration	32
IV- Résultats et discussion.....	35
IV.1- Influence des paramètres hydrodynamiques sur le flux de perméat avec recirculation du perméat	35
IV.2- Bilan économique.....	36
IV.3- Essai de concentration du rejet synthétique.....	38
IV.4- Influence du pH sur le flux du perméat	41
IV.5- Régénération des membranes	43
V- Conclusion	47
VI- Références bibliographiques	49
VII - Annexe	55

Introduction

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].

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques [2].

Les industries laitières, comme la plupart des industries du secteur agro-alimentaire, rejettent des eaux usées caractérisées par une demande biologique en oxygène (DBO_5) et une demande chimique en oxygène (DCO) élevées, soit un rapport DCO/ DBO_5 inférieur à 2, indiquant un taux élevé en matières organiques [3]. Ces rejets doivent être traités avant leur déversement dans le milieu naturel ou dans les réseaux publics de collecte.

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 » [2].

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 [4]. 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 [5].

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

- Le premier chapitre de notre étude est une étude bibliographique ou sont successivement abordés : définition de la pollution, les différents types de pollution des eaux, les industries laitières, les différentes techniques de traitement des rejets des industries laitières, les techniques membranaires et leurs applications.
- Le deuxième chapitre, divisé en 2 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
 - b) L'étude de l'influence du pH sur le procédé de l'ultrafiltration.

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.

Partie bibliographique

I.1- Définition de la pollution

C'est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît 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 [6].

Sous le terme général pollution sont regroupés à l'heure actuelle, les effets nocifs qui résultent de l'action de facteurs *altérage*nes 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 [6].

Toute substance rejetée dans l'environnement, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, se répartit entre les différents réservoirs : sol, air et eau [6].

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 [6].

I.2- Les différents types de pollution des eaux

I.2.1- Eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques sont issues de la cellule d'habitation familiale. Elles comprennent *les eaux ménagères*, qui ont pour origine les cuisines et les salles de bains, elles renferment des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales, elles contiennent des graisses et des détergents. Et les eaux vannes qui proviennent des W.C. sont constituées par l'urine et les matières fécales diluées avec l'eau [7].

Les eaux usées domestiques renferment donc essentiellement des produits organiques biodégradables caractérisées par des taux d'azote ammoniacal élevé [7].

I.2.2- Eaux usées industrielles

Les eaux industrielles véhiculent souvent des produits chimiques toxiques (arsenic, acide sulfurique, du cyanure et divers métaux lourds). Elles posent à l'heure actuelle de multiples problèmes par leurs risques toxiques chez tous les êtres vivants [8].

I.2.3- 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 [9].

I.2.4- Eaux agricoles

Les pollutions dues aux activités agricoles sont de plusieurs natures [10].

- Apport des eaux de surface de nitrate et de phosphate utilisés comme Engrais.
- Apport de pesticides chlorés ou phosphorés de désherbants d'insecticides.
- Apport de sulfate de cuivre et de composés arsenicaux destinés à la protection des plantes.

I.3- Les industries laitières

I.3.1- Introduction

La production laitière est caractérisée par une consommation importante en eaux claires et par des rejets chargés en pollution organique. Ces rejets seront déversés par la suite soit directement dans le milieu naturel ou dans les réseaux publics de collecte. Face à une réglementation de plus en plus contraignante, les industriels sont appelés à traiter leurs rejets à fin de se conformer aux normes en vigueur pour atténuer leurs impacts sur l'environnement et la santé publiques [11].

I.3.2- Caractéristique des rejets de la production laitière

Bien que la source des pollutions soit toujours le lait, les caractéristiques des rejets sont très variables, à la fois dans leur composition et dans leur variabilité journalière ou saisonnière. En conséquence, leur traitement peut relever de stratégies et méthodologies différentes : nous distinguerons donc les rejets produits par l'industrie laitière (transformation du lait) et ceux issus directement de la production du lait dans les fermes d'élevages [12].

a- Caractéristique des effluents produits par l'industrie laitière

Les industries laitières consomment quotidiennement de grandes quantités d'eau au cours de leurs processus, tout particulièrement dans le but de maintenir les conditions hygiéniques et sanitaires exigées [8].

Suivant le type d'installation, le système de nettoyage et la manipulation de celui-ci, la quantité totale d'eau consommée lors du processus peut dépasser de plusieurs fois l'équivalent du volume de lait traité. Cette consommation se situe habituellement entre 1,3 et 2,5 L d'eau / kg de lait reçu [13].

La principale caractéristique de ces effluents est leur variabilité, en relation avec les caractéristiques du lait (mode d'élevage, saison), le type de transformation réalisé, la taille de l'usine, la technologie mise en place pour le nettoyage (volume, produits utilisés). De plus, au sein d'une même usine, on observe des fluctuations quantitatives saisonnières liées à la collecte de lait, et qualitatives journalières en relation avec les rejets périodiques des eaux de pré-rinçage et des solutions de nettoyage (acide-base) provenant de différents ateliers [12].

b- Caractéristique des effluents produits dans les fermes d'élevages

Les effluents issus de l'activité laitière ou fromagère sont constitués d'un mélange d'eaux usées, provenant des différents postes d'activité du site [12].

Dans ces effluents il faut distinguer :

➤ Les eaux blanches (EB)

Elles proviennent du nettoyage des équipements de traite en contact directe avec le lait. Il peut s'agir soit du lavage des équipements relatifs à la collecte du lait (machine à traire, cuve de réfrigération du lait, stockage de lait impropre à la consommation), soit du lavage du matériel et des locaux mobilisés par l'activité fromagère. Des rejets accidentels de lait peuvent survenir. L'essentiel de la charge polluante provient du volume résiduel de lait présent dans les canalisations des installations avant le nettoyage de ces dernières [12].

➤ Les eaux vertes (EV)

Les eaux vertes sont les effluents issus du lavage du sol et des murs de la salle de traite. Il peut s'y ajouter les eaux de nettoyage d'une partie de l'aire d'attente, souillée pendant la traite par les déjections des animaux [12].

➤ Les eaux brunes (EBr)

Elles proviennent du ruissellement des déjections (urines et fèces) diluées par les eaux pluviales, sur les aires d'exercice extérieures bétonnées non couvertes et, le cas échéant, les jus des silos en alimentation en libre service [12].

➤ Le Lactosérum

Les quantités de lactosérum disponibles dans le monde sont considérables puisqu'elles représentent au moins 85% du lait transformé en fromage. La composition de ce dérivé de l'industrie laitière varie avec la fabrication dont il provient, sa DBO est considérable qui interdit son élimination dans les rivières [14], [15].

On distingue généralement deux catégories de sérum, selon que son acidité est inférieure ou supérieure à 1,8 g d'acide lactique par litre [15] :

- Le lactosérum doux issu de la fabrication de fromage à pâte pressée cuite ou non cuite (emmenthal, saint-paulin).
- Le lactosérum acide issu des autres fromages obtenus par coagulation mixte ou lactique (pâte molle, pâte fraîche).

I.3.3- Impacts des industries laitières sur l'environnement

Afin de comprendre l'impact environnemental des effluents des industries laitières, il est utile de considérer brièvement la nature du lait [13].

I.3.3.1- définition

Le lait est un aliment complet, c'est-à-dire qu'il renferme tous les principes utiles et indispensables à l'organisme (eau, caséine, albumine, sucre de lait, matières grasses, sels divers), de plus, il est très facilement digestible [16].

Sa proportion en eau oscille entre 83 et 89 % et sa densité varie entre 1,029 et 1,033. Il est neutre au début, mais qui devient facilement acide et finit par se cailler, principalement lorsqu'il est contenu dans des vases malpropres [17].

I.3.3.2- Polluants des eaux usées de laiterie

On peut trouver dans les effluents de laiterie deux catégories principales de polluants [18] :

- ❖ Les produits laitiers eux-mêmes, matières premières ou produits finis.
- ❖ Les réactifs utilisés pour les lavages et qui sont le plus souvent des produits acides (acide nitrique), des produits basiques (à base de soude) et des produits stérilisants (eau de javel). Il s'agit essentiellement de réactifs minéraux qui n'entraînent pas de pollution spécifique et qui sont en faible concentration. Par contre, ils peuvent entraîner des pointes de pH soit dans le domaine basique, soit dans le domaine acide. Il faut également signaler le risque de pollution accidentelle qui peut exister du fait de la présence de compresseur à

ammoniac. Il est souhaitable de prendre des précautions préliminaires pour éviter le rejet massif d'ammoniac en cas de rupture de tuyauteries.

Les produits laitiers se caractérisent, en ce qui concerne la pollution par une teneur en insolubles et par une DBO₅ élevée. En fait, il est surtout important de considérer la DBO car les matières en suspension sont difficiles à séparer et sont constituées surtout de matières organiques qui ont elles-mêmes une DBO [18].

I.3.3.3- Nettoyage et désinfection du matériel de laiterie

Le nettoyage consiste en l'élimination des contaminations au moyen d'un détergent. La désinfection est une opération au résultat momentané permettant d'éliminer les micro-organismes indésirables portés par des milieux inertes contaminés [19].

Si l'opération de nettoyage permet d'éliminer les déchets, elle va aussi permettre de réaliser un certain niveau d'élimination de micro-organismes. Cette élimination pourra ensuite être complétée si nécessaire par une opération de désinfection proprement dite mettant en œuvre un produit spécifique. Couramment un détergent (alcalin) sera utilisé simultanément avec un désinfectant (chlore et dérivés) sous la forme d'alcalin chloré [19].

D'une façon habituelle, une opération complète de nettoyage et de désinfection s'organise de la façon suivante [19] :

- Elimination préalable des déchets souvent par un simple rinçage mécanique à l'eau.
- Nettoyage par un agent chimique.
- Rinçage.
- Désinfection par un agent chimique.
- Rinçage.
- Séchage.

Les produits utilisés pour le nettoyage sont (tableau 1) [20] :

Un détergent alcalin destiné à agir sur les composants organiques du lait, puis, en alternance, **un détergent acide** pour éliminer la partie minérale.

Tableau 1 : Composition et conditions d'application des détergents homologués.

	Composition	Conditions d'application	
		T (C°)	pH
détergent alcalin chloré	mélange de soude caustique et d'hypochlorite de sodium	40-60	>12
détergent acide	mélange d'acides forts, de tensioactifs, d'acides faibles et d'agents complexant	40-60	< 3

I.3.3.4- Normes de rejet

En général, les effluents liquides d'une industrie laitière présentent les caractéristiques suivantes [13] :

- ❖ Haute teneur en matière organique, en raison de la présence de composants du lait. La DCO moyenne des eaux résiduaires d'une industrie laitière se situe entre 1 000 et 6 000 mg DBO / L.
- ❖ Huiles et graisses, à cause de la graisse du lait et d'autres produits laitiers, comme c'est le cas des eaux de lavage du babeurre.
- ❖ Niveaux élevés d'azote et de phosphore, issus principalement des produits de nettoyage et de désinfection.
- ❖ Variations importantes du pH, rejets de solutions acides et basiques. Issus surtout des opérations de nettoyage et pouvant osciller entre des valeurs allant d'un pH 2 à 11.
- ❖ Conductivité élevée (tout particulièrement dans les entreprises productrices de fromage à cause du rejet de chlorure sodique issu du salage).
- ❖ Variations de température.

Les pertes de lait, qui peuvent atteindre de 0,5 à 2,5 % de la quantité de lait reçu ou dans les cas les plus défavorables jusqu'à 3 - 4 %, constituent un apport considérable à la charge polluante de l'effluent final. Un litre de lait entier équivaut à une DBO₅ de 110000 mg O₂ / L et à une DCO de 210 000 mg O₂ / L [13].

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée (dire eau épurée) qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation [4].

Les normes nationales de qualité des eaux traitées sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Normes de rejets des industries laitières [21].

Paramètres	Normes algérienne
T °C	30
pH	5,5-8,5
MES (mg.L ⁻¹)	30
DCO (mg.L ⁻¹)	120
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	35
N-NKT (mg.L ⁻¹)	40
Phosphore (mg.L ⁻¹)	10
Matière grasse (mg.L ⁻¹)	20

I.4- Techniques de traitement des rejets des industries laitières

I.4.1- Coagulation – Flocculation

C'est un procédé couramment employé en épuration primaire des eaux usées industrielles. On peut citer des exemples dans le traitement des effluents provenant des industries agroalimentaires, ce procédé permet de se débarrasser de MES et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter par elles-mêmes, afin de diminuer, par exemple, les teneurs en DCO, DBO₅ et COT, ou encore la turbidité de l'eau. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un ou plusieurs produits chimiques (souvent un sel métallique trivalent) qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micro-flocs grâce à l'ajout d'un adjuvant de flocculation (généralement de type anionique), en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables [4].

Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés [4].

Plusieurs travaux ont utilisé la coagulation-flocculation pour le traitement des rejets laitiers :

R. Ayeche et al [21], ont utilisé deux coagulants (sulfate d'aluminium et la chaux) en présence d'un flocculant (PE 14) pour le traitement de l'effluent de la laiterie "EDOUGH". Ils ont obtenu un abattement de 92% des MES et 83% de phosphore total.

Le traitement d'un effluent d'une industrie laitière par coagulation-décantation à l'aide du chlorure ferrique, du sulfate d'aluminium et de la chaux, a permis de réduire considérablement la matière en suspension (94 %) et le phosphore total (89 %) par la chaux [22].

I.4.2- Electrocoagulation

La technologie d'électrocoagulation (EC) offre une alternative au procédé conventionnel de coagulation, où les sels et les polymères métalliques sont ajoutés pour casser l'émulsion et les suspensions colloïdales stables. Dans l'électrocoagulation, les coagulants sont produits in situ dans le réacteur sans addition directe des produits chimiques. Ces coagulants sont produits par l'oxydation électrolytique des anodes de matériaux appropriés sous l'effet d'un courant électrique, qui ont comme conséquence la formation des espèces polymériques chargées d'hydroxyle métallique. Ces espèces

neutralisent les charges électrostatiques des particules colloïdales en suspension et facilitent leur agglomération ayant pour résultat leur séparation de la phase aqueuse. Les électrodes sont généralement en alliage d'aluminium ou de fer et peuvent être arrangées en mode mono-polaire ou bipolaire [23].

Parmi les travaux qui ont utilisé le procédé d'électrocoagulation on cite celui de M. Aoudjehane et al [3]. Ils ont étudié le traitement des eaux résiduaires de la laiterie de Beni-Tamou par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer. Ils ont obtenu des rendements d'élimination en DCO et en MES respectivement de 93,26 et 99,3%. Cela pour les conditions suivantes : un temps d'électrolyse de 60 minutes, une densité de courant de 200 A/m², un pH égal à 8, une conductivité électrique de 4,72 mS / cm et une énergie consommée de 13,57 kWh / m³.

I.4.3- Traitement biologique

La première étape du traitement des eaux usées porte sur la séparation des formes de pollution facilement récupérables (particules par exemple). Le but est de minimiser la quantité de pollution à traiter dans la suite de la filière de dépollution. Ainsi, les effluents de l'industrie laitière peuvent subir différents prétraitements : dégrillage ou tamisage, dégraissage, dessablage dans le but d'éliminer la pollution particulaire [24].

Par la suite, les effluents laitiers qui contiennent une pollution essentiellement organique et sous forme soluble peuvent subir un épandage sur des terres agricoles ou un traitement biologique. Dans le premier cas, la pollution est éliminée par les micro-organismes du sol et les végétaux. Dans le second cas, on confie à des populations microbiennes présentes dans des réacteurs biologiques le soin d'éliminer la pollution [24].

Il existe principalement deux stratégies de mise en œuvre des micro-organismes : la voie aérobie et la voie anaérobie [24] :

- La voie aérobie consiste à utiliser des micro-organismes contenus dans des réacteurs biologiques dans lesquels de l'oxygène est transféré soit de manière naturelle, soit de manière artificielle, au moyen de turbines de surface ou de diffuseurs de fond.

- Dans la voie anaérobie, la stratégie mise en œuvre consiste à transformer la matière organique polluante, par l'intermédiaire de micro-organismes en absence totale d'oxygène, en un gaz composé principalement de méthane et de gaz carbonique. La plus grosse partie de la pollution se retrouve sous forme de biogaz. Ce processus produit donc peu de boues, généralement moins de 0,05 kg de matière sèche par kg de DCO éliminée.

L'utilisation des champignons pour le traitement des effluents laitiers a été étudiée par plusieurs auteurs :

- Aitcheikh et al [25], ont fixé des champignons sur un support de déchet naturel (coquilles d'huîtres), ils ont obtenu des pourcentages d'abattement de 95 % de la DCO, plus que 80 % d'azote et environ 75 % de phosphore pendant 24 heures de traitement.
- B. Louaste et al [26], ont obtenu un abattement de 83 % de la DCO en utilisant des champignons amplifiés en présence d'un réactif tampon LDC₇.

L'épuration des effluents laitiers dans un bioréacteur séquentiel discontinu a été étudiée par A. El ghammat et al [6]. Ils ont obtenu des taux d'abattelements moyens mensuels d'environ 80% pour la DCO, 76% pour les MES, 71% pour l'azote total et 63% pour la DBO₅.

I.4.4- Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont largement utilisées pour le traitement des rejets de laiteries. Une étude détaillée sera faite dans la partie suivante.

II- Techniques séparatives membranaires

II.1- Généralités sur les membranes

II.1.1- Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettent le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (figure 1) [4].

La force agissante peut être [27] :

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

Les procédés membranaires vont permettre de concentrer, purifier ou fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers la barrière sélective que constitue la membrane [4].

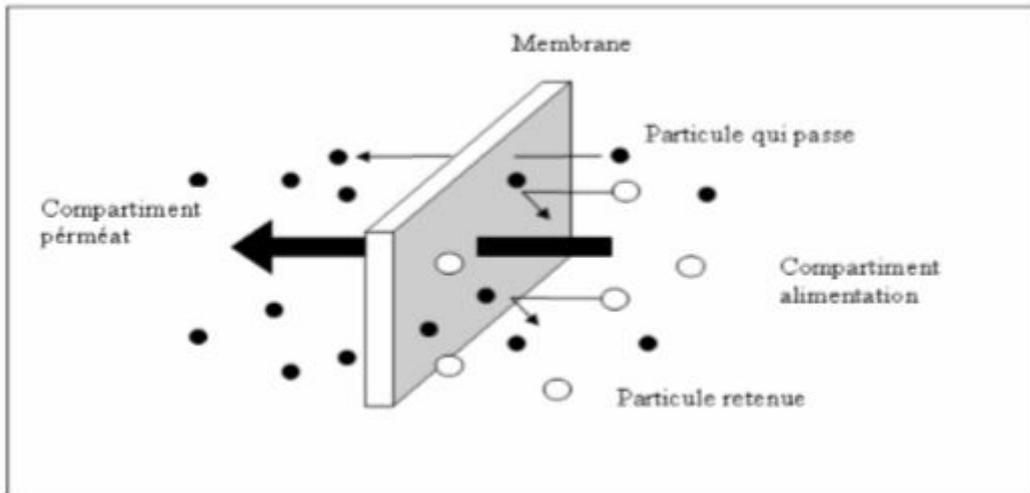


Figure 1 : Membrane sélective (adapté d'après Mallevalle et al, 1996) [28].

II.1.2- Classification des membranes

Les membranes perméables peuvent être classées selon différents critères :

II.1.2.1- Classification selon la nature chimique

- **Membranes minérales**

Les membranes minérales (ou inorganique) : ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique [29].

Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^\circ C$ et $pH=1-14$) [29].

- **Membrane organique**

Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères. Les dérivés cellulosiques restent très utilisés ainsi que les polyamides (en osmose inverse et nanofiltration). D'autres polymères résistant mieux à l'oxydation, au pH ou à la température sont de plus en plus utilisés : polyacrylonitrile (PAN), polysulfone (PS) et polyfluorure de vinylidène (PVDF) [27].

II.1.2.2- Classification selon la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

➤ Membranes symétrique (ou isotropes) dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur. Etant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus mince possible [30].

➤ Membranes asymétrique (anisotropes) dont la structure de la membrane varie d'une couche à une autre. Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites) [30].

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de séparation) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression [30].

II.1.2.3- Classification selon la géométrie des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées. Elles peuvent se présenter sous forme de :

❖ Membranes planes (organiques ou minérales) et de membranes spiralées. Ces dernières sont constituées d'une feuille souple enroulée en spirale autour d'un axe creux servant à la collecte du perméat. Cette géométrie n'est donc disponible qu'avec des matériaux organiques (les membranes céramiques étant rigides) [4].

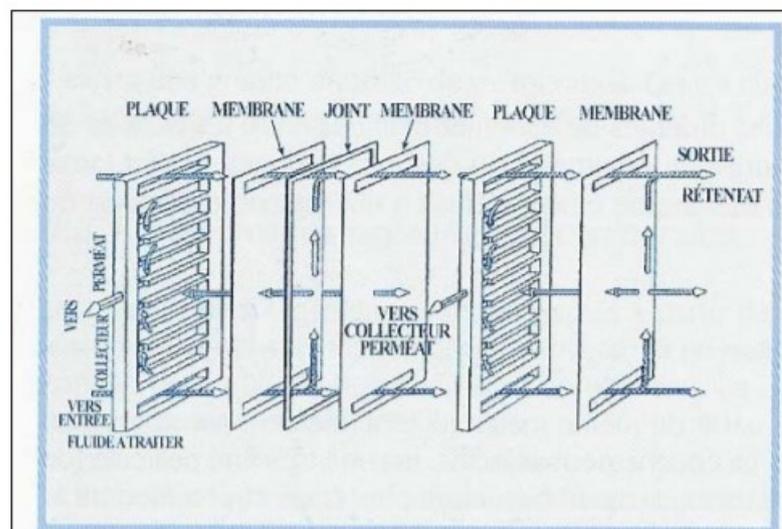


Figure 2 : Module plan .Schéma d'un montage de type filtre –presse.

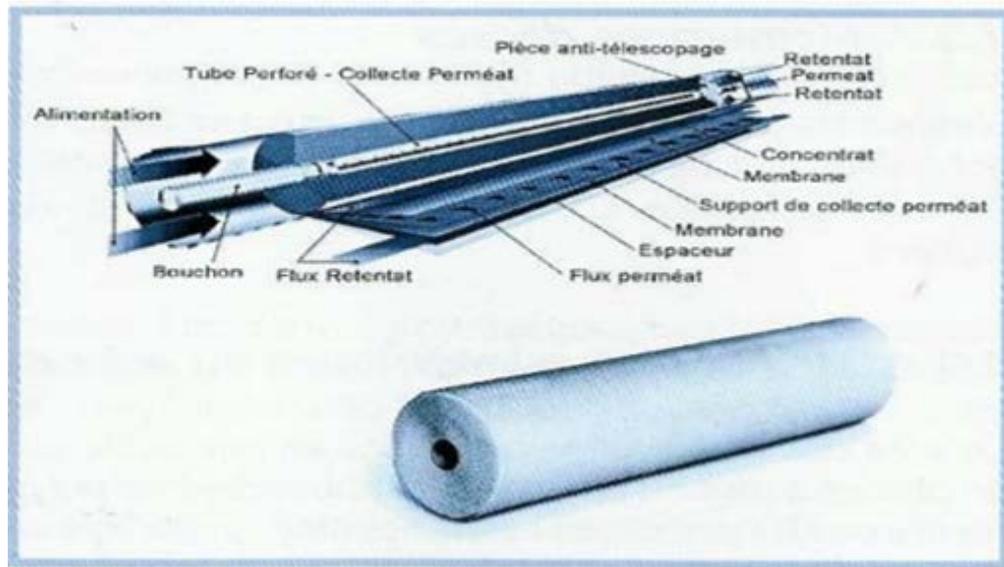


Figure 3 : Module bobiné en spirale.

❖ Membrane tubulaire (figure 4) cette géométrie existe aussi bien pour les membranes organiques que minérales. Les membranes organiques tubulaires ne possèdent qu'un seul canal d'écoulement tandis que les membranes céramiques existent sous forme mono-cana ou multi-canaux. L'intérêt de la géométrie tubulaire à plusieurs canaux est d'augmenter la surface filtrante. Lorsque le diamètre externe d'un tube est inférieur à environ 1 millimètre, on ne parle plus de membrane tubulaire mais de fibre creuse (figure 5) cette technologie peut être utilisée selon deux modes de fonctionnement, soit en mode interne/externe (la solution à traiter pénètre par l'intérieur de la fibre et le perméat ressort par l'extérieur de la fibre) ou soit en mode externe/interne (la solution à traiter pénètre cette fois par l'extérieur de la fibre) [4].

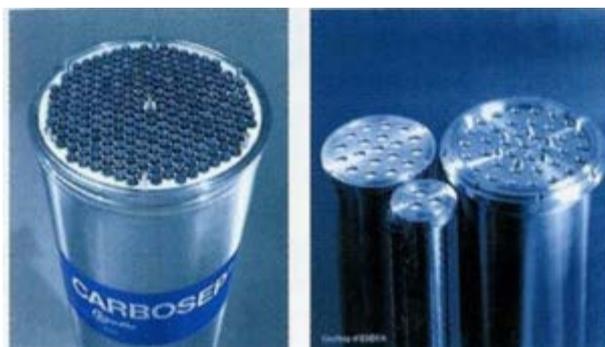


Figure 4 : Module tubulaire.

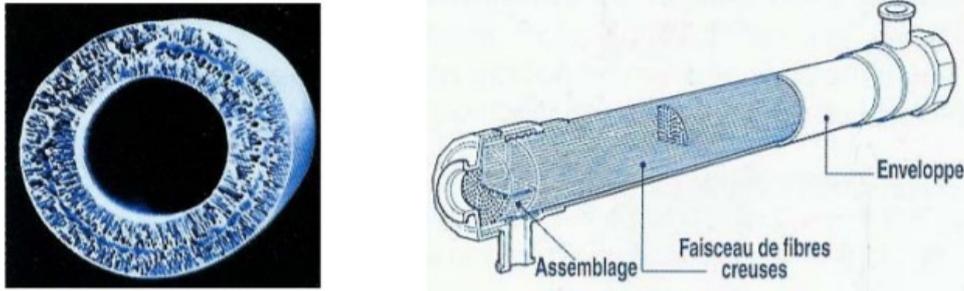


Figure 5 : Module à fibres creuses.

II.1.2.4- Classification selon le mécanisme de séparation

Selon le mécanisme de séparation, il existe trois catégories de membranes :

❖ Membranes poreuses : Les membranes poreuses s'apparentent aux filtres courants, les pores étant cependant plus petits. La séparation des molécules en solution se fait donc en fonction de leur taille et de distribution de taille des pores si la membrane est asymétrique. Le mécanisme de transfert de masse est donc le tamisage. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenues, et les particules de plus petites tailles passent en totalité [31].

Généralement, les membranes poreuses sont confectionnées de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrés autour d'une seule valeur [31] :

- < 2 nm pour micropores.
- 2 à 50 nm pour mésopores.
- > 50 nm pour macropores.

❖ Membranes denses : Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense. Elle est soit à base de polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, soit à base de matériaux céramiques. Le transfert de matière à travers une membrane dense est régi par un mécanisme de solubilité des solutés

dans la membrane et leur diffusion [32].

❖ Les membranes échangeuses d'ions (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions) [29].

II.2- Les procédés membranaires à gradient de pression

Les procédés membranaires utilisant un gradient de pression hydrostatique comme force de transfert sont qualifiés de procédés baromembranaires ou mécanomembranaires. Ils sont au nombre de quatre : osmose inverse (OI), nanofiltration (NF), microfiltration (MF) et ultrafiltration (UF) [4].

❖ Osmose inverse (OI)

Rappelons que l'osmose est le transfert de solvant que l'on observe lorsqu'une solution est mise au contact du solvant par l'intermédiaire d'une membrane s'opposant au passage de soluté. L'égalité des potentiels chimiques ne pouvant se rétablir par diffusion du soluté vers le solvant, c'est celui-ci qui va diluer la solution, créant ainsi une surpression hydrodynamique. A l'équilibre celle-ci est appelée pression osmotique de la solution. Si l'on exerce sur la solution une pression supérieure à sa pression osmotique, le transfert du solvant s'effectue alors du milieu le plus concentré vers le moins concentré, d'où le nom d'osmose inverse [33]. Les applications essentielles de l'osmose inverse concernent le traitement des eaux [33] :

- eaux de consommation par dessalement des eaux saumâtres ou de l'eau de mer ;
- eaux adoucies pour usages industriels ;
- eaux ultra-pures pour l'industrie électronique ou pharmaceutique.

❖ Nanofiltration (NF)

La nanofiltration est le procédé de séparation en phase liquide. La NF permet de retenir des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels...). Elle permet donc de traiter des solutions contenant des espèces de très faible masse molaire mais, à la différence de l'osmose inverse, elle présente une forte sélectivité entre les ions mono et multivalents. Ceci provient du fait que les membranes de nanofiltration sont élaborées pour la plupart à partir de matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables en surface [4].

La nanofiltration est appliquée dans [4] :

- le recyclage d'eau dans les effluents de teinturerie ;
- la production d'eau potable ;
- la concentration d'antibiotiques.

❖ Microfiltration (MF)

La microfiltration est une technique de séparation utilisant des membranes poreuses dont la taille moyenne des pores est de l'ordre du micromètre. Elle permet de séparer des particules et des microorganismes en appliquant de faibles différences de pression transmembranaire comprises en général entre 0,1 et 3 bars. La séparation régie essentiellement par les effets stériques : les critères déterminant la sélectivité d'une membrane de microfiltration vis-à-vis des constituants d'un mélange est donc la taille des différents solutés. Les principales applications de la MF sont [4] :

- la clarification des eaux ;
- la séparation d'émulsion eau/huile ;
- la débactérisation de solution ;
- la production d'eau potable ;
- les bioréacteurs à membrane.

❖ **Ultrafiltration (UF)**

L'ultrafiltration permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre 2 et 100 nm (peptides, protéines, virus). Elle est utilisée pour concentrer des solutions de macromolécules en ne laissant passer à travers la membrane que le solvant et les solutés de faible masse molaire. Cette technique utilise des membranes poreuses et nécessite l'application de pression transmembranaire comprise entre 3 et 10 bars environ [4].

Les effets stériques jouent un rôle primordial dans le mécanisme d'exclusion des membranes d'ultrafiltration. Néanmoins, les interactions électrostatiques se produisant entre la membrane (une densité de charge fixe apparaît en général lorsqu'une membrane est au contact d'une solution; l'origine de cette charge électrique est une ionisation partielle des groupements fonctionnels situés à la surface la membrane et/ou une adsorption de solutés chargés sur la surface des pores) et les espèces chargées en solution peuvent être mises à profit pour séparer des macromolécules chargées différemment en solution [4].

Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont [4] :

- la récupération de cations métalliques par ultrafiltration assistée par complexation ;
- le traitement de bains de dégraissage ;
- la standardisation protéique du lait ;
- la concentration des protéines du lactosérum.

II.2.1- Caractéristiques des membranes d'ultrafiltration

a. Sélectivité d'une membrane

Selon sa porosité une membrane est caractérisée par son point de coupure c'est-à-dire la masse moléculaire minimale des molécules totalement arrêtées. Ainsi, on dirait qu'une membrane qui retient les molécules dont la masse moléculaire dépasse 20000, à un point de coupure de 20000. Cette notion de point de coupure est relative et approximative. Tout d'abord la sélectivité des membranes à l'égard des molécules ne dépend pas uniquement de leur masse moléculaire, mais aussi de leur type. D'autre part, du fait de l'irrégularité des mailles de la membrane, les molécules dont la masse moléculaire est de l'ordre de grandeur du point de coupure ne sont pas retenues à 0% ou à 100%, mais partiellement [34].

b. Perméabilité d'une membrane (A ou L_p)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) [35] :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (1)$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) [35] :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (2)$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation 2, dans l'équation 1, on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \quad (3)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m [35].

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane [34].

c. Résistance d'une membrane (R_m)

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité [35] :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \Delta P_m}{Q_p} \quad (4)$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme [35] :

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi r_p^4} \quad (5)$$

δ Où est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores unité de surface et r_p est le rayon des pores [35].

II.2.2- Modes de filtration

Les deux grands types de mise en œuvre des membranes sont :

- L'écoulement frontal.
- L'écoulement tangentiel.

a. Écoulement frontal

La plus simple à mettre en œuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure 6). Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire. La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatante le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante. Dans ce dernier domaine la filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes [36].

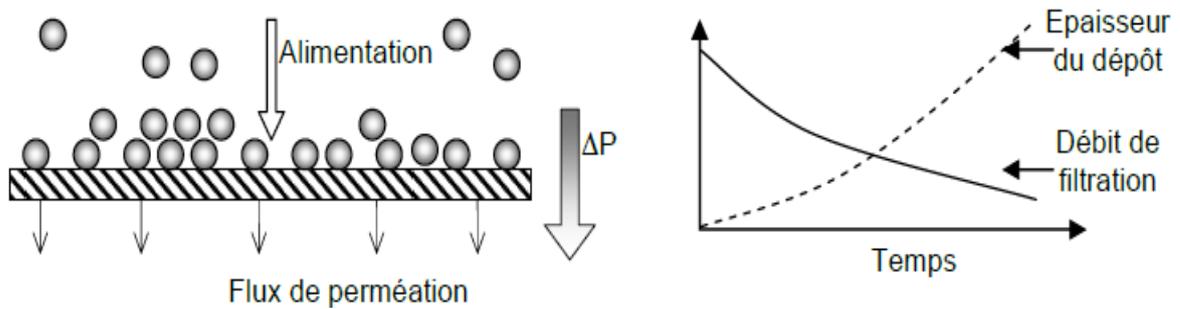


Figure 6 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale

b. Écoulement tangentiel

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne V , imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît (Figure 7). Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire. La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler, une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures), avec un flux de perméation à peu près constant [36].

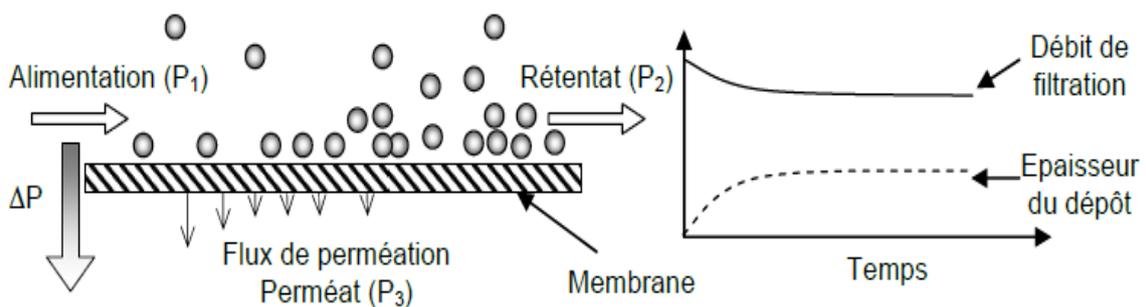


Figure 7 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle.

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante [36] :

$$\Delta P = \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 = PTM \quad (6)$$

Avec

ΔP : pression transmembranaire (PTM),

P_1 : pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane,

P_2 : pression en sortie de module (reliée à P_1 par la perte de charge dans le module),

P_3 : pression dans le compartiment rétentat souvent égale à la pression atmosphérique.

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement [35].

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles [35].

Remarquons aussi que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro [35].

II.2.3- Limites du procédé d'ultrafiltration

Lors de la filtration d'un solvant pur, la variation du flux J_v en fonction de la différence de pression transmembranaire ΔP est linéaire [29].

Lorsque le solvant est remplacé par une solution contenant des espèces dissoutes ou en suspension, le flux observé est plus faible. Cette diminution qui dépend des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter s'explique principalement par l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane à cause de [29] :

- La polarisation de concentration des espèces dissoutes dans la couche limite qui crée une pression osmotique,
- Un dépôt de matière (colmatage) par des espèces en suspension ou des macromolécules qui forment une couche solide (gâteau) et une couche liquide (gel).

a- Polarisation de concentration :

Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif. Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît lors de l'annulation de la pression transmembranaire. La première conséquence de ce phénomène est l'augmentation de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la

membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane [29].

Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi_m$ due à la polarisation de la concentration, est qu'il faut augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc en une hausse des coûts d'opération. La pression osmotique est spécifique à chaque soluté et elle est d'autant plus forte que la masse molaire du soluté est faible et donc que sa vitesse de diffusion est rapide. Dans le cas des protéines, de masse molaire $> 10000 \text{ g mole}^{-1}$, les effets osmotiques sont négligeable [29].

b- Colmatage des membranes

Le colmatage peut être défini comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux [2].

Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être un précipité organique ou minéral, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire [2].

Ce serait un non-sens de vouloir supprimer complètement le colmatage puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes, mais il est possible de le prévoir et de le réduire. Les modèles les plus simples donnant une description raisonnable du phénomène sont de type semi-empirique [2].

c- Nettoyage des membranes

Les conditions de nettoyage dépendent à la fois de la membrane et de la nature du colmatage.

Nettoyage chimique :

On utilise principalement des agents détergents, basiques ou acides adaptés aux produits encrassants. Les principaux réactifs utilisés sont [37] :

- la soude (NaOH), qui permet d'éliminer les matières organiques, elle est utilisée le plus souvent à chaud ($T > 60^\circ\text{C}$) et à des doses n'excédant pas 100 g L^{-1} ,
- les acides (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) qui éliminent les dépôts minéraux. L'acide nitrique est souvent employé à chaud à des concentrations n'excédant pas quelques pourcentage,
- l'hypochlorite de sodium (NaClO ou l'eau de Javel), son pouvoir oxydant lui permet également d'agir sur les matières organiques,

- les tensioactifs.

Nettoyage physique :

- L'aération

L'application des bulles d'air permet de prévenir la formation du dépôt à la surface de la membrane [37].

- Le rétrolavage périodique

Les rétrolavages périodiques permettent d'améliorer la perméabilité de la membrane en réduisant le colmatage à l'intérieur des pores. L'influence du rétrolavage est d'autant plus évidente que quand le flux de filtration est élevé. Il est important d'optimiser des fréquences de rétrolavage [37].

II.2.4- Applications de l'ultrafiltration

Ultrafiltration permet la récupération de diverses substances à partir d'effluents industriels et la valorisation d'un grand nombre de sous-produits et constitue donc un moyen de lutte contre la pollution de l'environnement [38]. Dans le secteur agroalimentaire, plusieurs travaux ont utilisé l'ultrafiltration pour la valorisation des rejets de laiteries.

S. Lachebi [38] a étudié la valorisation des rejets de l'unité laitière de Draa ben Khedda. Elle a séparé les protéines du lactosérum en utilisant une membrane d'ultrafiltration à flux tangentiel en PES et de seuil de coupure 10KDa. La concentration des protéines du lactosérum par ultrafiltration a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : une pression transmembranaire de 0,75 bar, un débit de 40 mL min⁻¹, une température de 20°C et un pH de 6,3.

M. Bennasar et al [39], ont étudié les performances d'un module pilote industriel, équipé de membranes d'ultrafiltration présentant une surface d'échange de 17,8 m² et un diamètre moyen des pores de 4600 Å, lors de l'ultrafiltration du lait cru entier et du lait cru entier pré emprésuré. Ils ont remarqué que les taux de rétention de la matière grasse, de la matière azotée ainsi que du calcium sont de 100 %. Cela est dû à leur accumulation au niveau de la membrane induisant le colmatage de la membrane.

II.3- Les procédés électromembranaires

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique [40]. Ces techniques sont aujourd'hui au nombre de quatre [40] :

- L'électrodialyse (ED) dite conventionnelle ;
- L'électrodialyse à membrane bipolaire ;

- L'électrolyse à membrane (EM) ;
- L'électrodéionisation.

➤ Electrodialyse

On sait que lorsqu'on soumet un liquide contenant des espèces ioniques à un champ électrique grâce à deux électrodes plongées dans le milieu entre lesquelles on applique une différence de potentiel (DDP), les cations et les anions migrent respectivement vers les électrodes positives et négatives où ils se déchargent : il y a électrolyse [2].

Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes permselectives, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, dans le même temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse (par analogie à la dialyse qui se fait, ici, sous l'impulsion du champ électrique). Un schéma explicatif permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse (figure 8) [2].

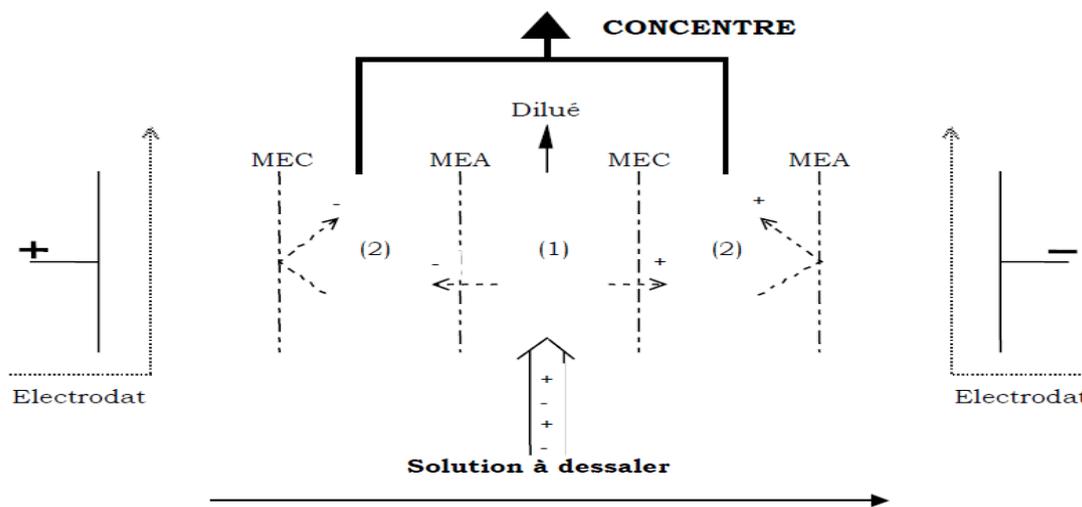


Figure 8 : Principe de l'électrodialyse

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module [2].

Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique i , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut

s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée «dilué») tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (concentré) [2].

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le dilué. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presse [2].

➤ **Electrodialyse à membrane bipolaire**

Quand une membrane bipolaire (MBP) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte M^+X^- (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode), elle génère sous l'effet d'un champ électrique des ions H^+ et OH^- provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice intermembranaire. L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une membrane échangeuse de cations (MEC) et une membrane échangeuse d'anions (MEA) entre chaque membrane bipolaire [40].

➤ **Electrolyse à membrane**

L'électrolyse à membrane est la technique électromembranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes) [40].

➤ **Electrodéionisation**

L'électrodialyse possède certaines limites intrinsèques, comme la polarisation de concentration. On peut améliorer ce procédé en ajoutant dans les compartiments de dilution un matériau poreux échangeur d'ions qui augmentera la conductivité du milieu. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée. Cette technique est souvent utilisée pour obtenir de l'eau ultra pure. Mais elle est également utilisée pour la désalinisation des jus de fruits [40].

II.3.1- Limites du procédé d'électrodialyse

a- Polarisation de concentration

En électrodialyse, la polarisation de concentration est due à la variation du flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane. Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un gradient de concentration lié aux différences de mobilités des ions en solution et dans la membrane. Les membranes sont d'ailleurs conçues pour que le nombre de transport des contre-ions à transférer soit plus grand dans les membranes qu'en solution.

Le gradient de concentration engendre un flux de diffusion qui va s'opposer au flux de migration. Cela se traduit par la création de gradients de concentration à l'interface membrane/solution dans une fine couche nommée couche limite de polarisation $\delta(m)$ [41].

b- 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 tel que [41] :

$$Q_{\text{eq}}^{\text{théorique}} = \frac{N \times I \times t}{F} \quad (7)$$

Néanmoins, la quantité d'équivalents réellement transportés dans la pratique est inférieure à celle calculée à partir de l'équation (7) , 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) tel que [41] :

$$\eta_F = \frac{Q_{\text{eq}}^{\text{réel}}}{Q_{\text{eq}}^{\text{théorique}}} \quad (8)$$

Avec

- $Q_{\text{eq}}^{\text{théorique}}$ quantité théorique d'équivalents transportés.
- N est le nombre de cellules.
- I est l'intensité traversant les cellules (A).
- t est le temps de traitement (s).
- F est la constante de Faraday (96500 C/Eq).

c- Le courant limite

Le courant limite est un paramètre indissociable des procédés électromembranaires et directement lié au phénomène de polarisation de concentration. Le terme de densité de courant est également employé, et revient à parler de la quantité de courant assurant le transfert des ions par unité de surface [41].

La densité de courant limite, i_{lim} , est définie comme la valeur particulière pour laquelle la concentration à la membrane, tend vers zéro [42].

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 [41].

d- Osmose et électroosmose

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 solvatation. Ce cotransport de solvant est appelé « **électroosmose** » [42].

II.3.2- Application de l'électrodialyse

Dans l'industrie agro-alimentaire, l'électrodialyse présente l'avantage essentiel de permettre la séparation de plusieurs co-produits valorisable ou réutilisables sans nécessiter l'apport de produits chimiques supplémentaires qui entraîneraient une pollution secondaire [2].

V. Jacquet Violleau [2], a étudié la déminéralisation du lactosérum par électrodialyse en présence d'un complexant en utilisant des membranes de type CMX et AMX. En fin de déminéralisation, lorsque la conductivité totale atteint la limite de déminéralisation fixée à $50\mu\text{S/cm}$, cela pour les conditions optimales suivantes : $i_{lim}=5,5 \text{ A m}^{-2}$ pour une concentration globale en solution de $5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $U_{lim}=12,5 \text{ V}$.

Y. Prigent et al [43], ont étudié l'extraction du lactate de sodium, contenu dans le jus de fermentation de lactose, en combinant l'ultrafiltration et l'électrodialyse. La première technique (UF) permet la séparation et le recyclage des bactéries ainsi que les protéines et les débris cellulaires. La seconde technique (ED) sert à extraire du perméat le lactate de sodium. Ils ont obtenu un débit de perméat élevé ($42,5 \text{ g.mn}^{-1}$) et pratiquement constant, même pour des jus très chargés en cellules (poids sec de $1,26$ à $5,5 \text{ g.L}^{-1}$). Pour l'électrodialyseur, les flux de lactate et d'eau (électroosmose) varient linéairement avec la densité de courant pour une concentration de lactate variant de 50 à 400 mM .

Partie expérimentale

Matériels et méthodes

Vu que les protéines du lait présentent beaucoup d'intérêt [14], [44], [45]. Le but de ce travail consiste à étudier la valorisation d'un rejet laitier, en utilisant une technique membranaire qui est l'ultrafiltration.

Pour ce faire nous avons effectué l'optimisation des paramètres hydrodynamiques de l'ultrafiltration à savoir : la pression transmembranaire et la vitesse de recirculation. Nous avons étudié aussi l'influence du pH sur le procédé d'ultrafiltration.

Les eaux résiduaires industrielles des laiteries sont considérées pratiquement comme du lait complet très fortement dilué.

Dans notre étude, nous avons utilisé un effluent synthétique (lait en poudre dilué). Ce choix se justifie d'une part par les contraintes techniques relatives aux difficultés de prélèvement et de transport des échantillons, d'autre part par la nécessité expérimentale de travailler avec des effluents de composition constante contrôlable.

III- Méthodes et matériels

III.1- Méthodes d'analyses

La concentration des protéines solubles a été déterminée en utilisant la méthode de Bradford [46] à l'aide d'un spectrophotomètre de type Optizen 2120 UV. KOREA.

La mesure du pH a été effectuée par un pH mètre de type Hanna instruments.

III.2- 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. Le mode d'écoulement dans cet appareil est tangentiel.

L'optimisation des paramètres hydrodynamiques (pression transmembranaire et la vitesse de recirculation) a été faite avec recirculation du perméat (Figure 9 (a)). L'étude de la concentration des protéines a été faite sans recirculation du perméat (Figure 9 (b)).

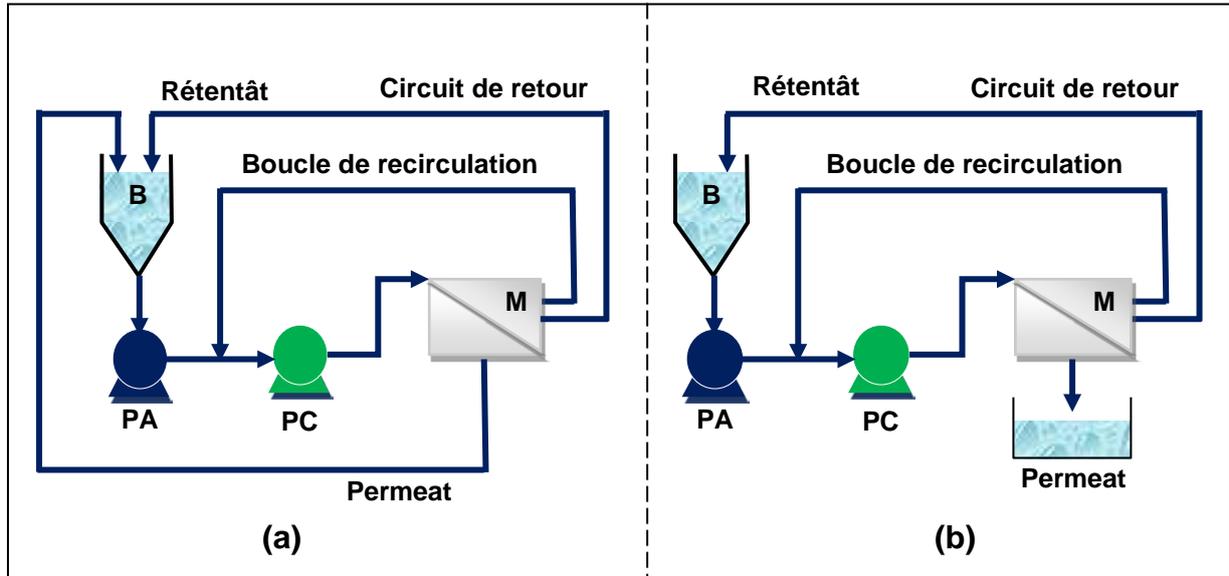


Figure 9 : Représentation schématique du procédé d'ultrafiltration [47]

- (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

Résultats et discussion

IV- Résultats et discussion

L'alimentation du bac de l'ultrafiltration est faite par un effluent synthétique, qui est préparé quotidiennement à partir du lait en poudre dilué par l'eau de réseau d'alimentation (La concentration initiale des protéines totales est de 8 g L^{-1}).

Pour optimiser le procédé d'UF, nous avons étudié l'influence des paramètres hydrodynamiques à savoir : ΔP (pression transmembranaire) et U (vitesse de recirculation), puis évalué le coût optimal de l'opération et enfin nous avons étudié l'effet du pH sur le processus.

IV.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 9 (a)), en mesurant J_v en fonction de la pression pour différentes valeurs de la vitesse de recirculation. Le volume, de l'effluent synthétique, utilisé est de 8 L.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 10.

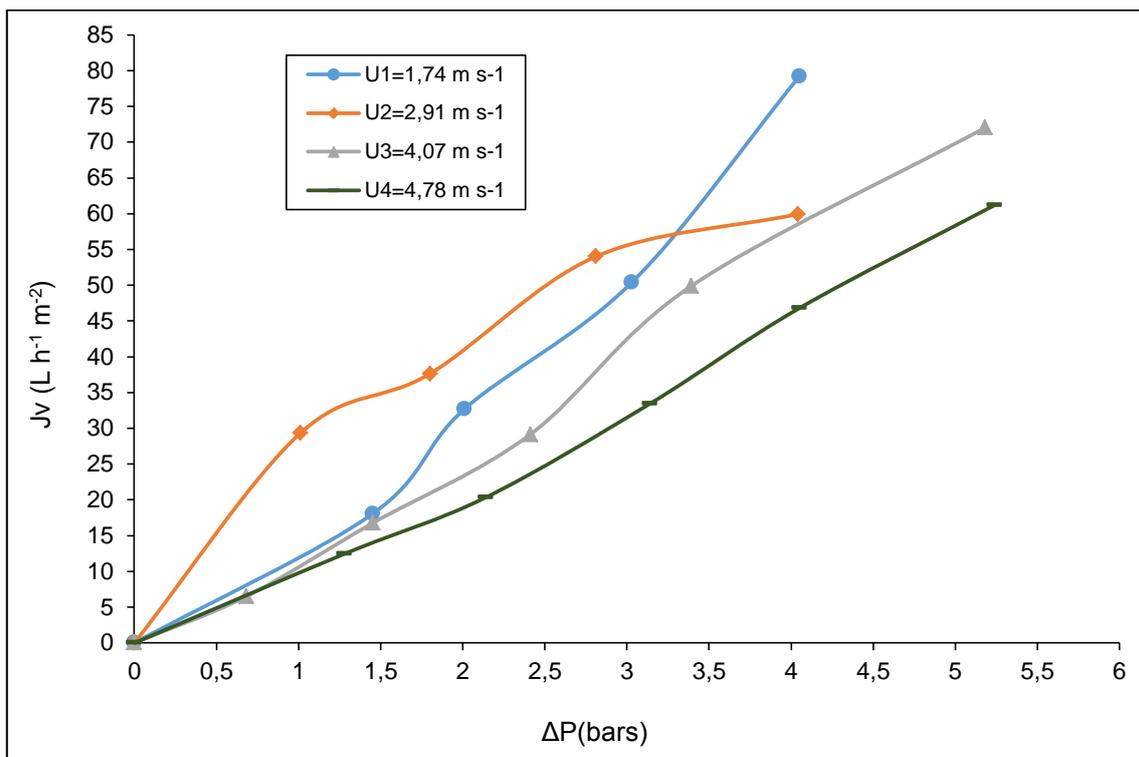


Figure 10 : Evolution du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression transmembranaire pour différentes vitesses de recirculation ($\text{pH}=7,38$ et $T=2^\circ\text{C}$).

On remarque d'après la figure 10 que pour les quatre vitesses étudiées, le flux du perméat augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire.

Pour les trois vitesses U_1 , U_3 et U_4 , la variation de J_v en fonction de ΔP est minime au début de l'opération d'ultrafiltration. Les courbes sont pratiquement superposées pour des pressions inférieures ou égales à 1,5 bars. Cela est dû à l'effet de la couche 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.

IV.2- Bilan 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 [48] :

$$K = K_c A + K_p Q_{rec} \Delta P_f + K_p Q_p \Delta P \quad (9)$$

Avec :

- K:**..... Coût global (DA par s),
- $K_c A$:** Coût d'investissement, proportionnel à la surface de la membrane A,
- $K_p Q_{rec} \Delta P_f$:** Coût de l'énergie lié aux pertes de charge (ΔP_f),
-
- Q_{rec} :** Débit de recirculation ($m^3 s^{-1}$),
- Q_p :** Débit du perméat ($m^3 s^{-1}$),
- $K_p Q_p \Delta P$:** Coût d'énergie lié 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 (9) peut être réarrangée en termes de coût global par m^3 (K/Q_p) :

$$K/Q_p = K_p \Delta P + K_c / J_v (1 + (K_p / K_c \cdot A) Q_{rec} \Delta P_f) \quad (10)$$

Les valeurs de K_c et K_p , sont respectivement $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ DA } m^{-2} s^{-1}$ [49] et $4,47 \cdot 10^{-7} \text{ DAJ}^{-1}$.

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_{rec} 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.

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

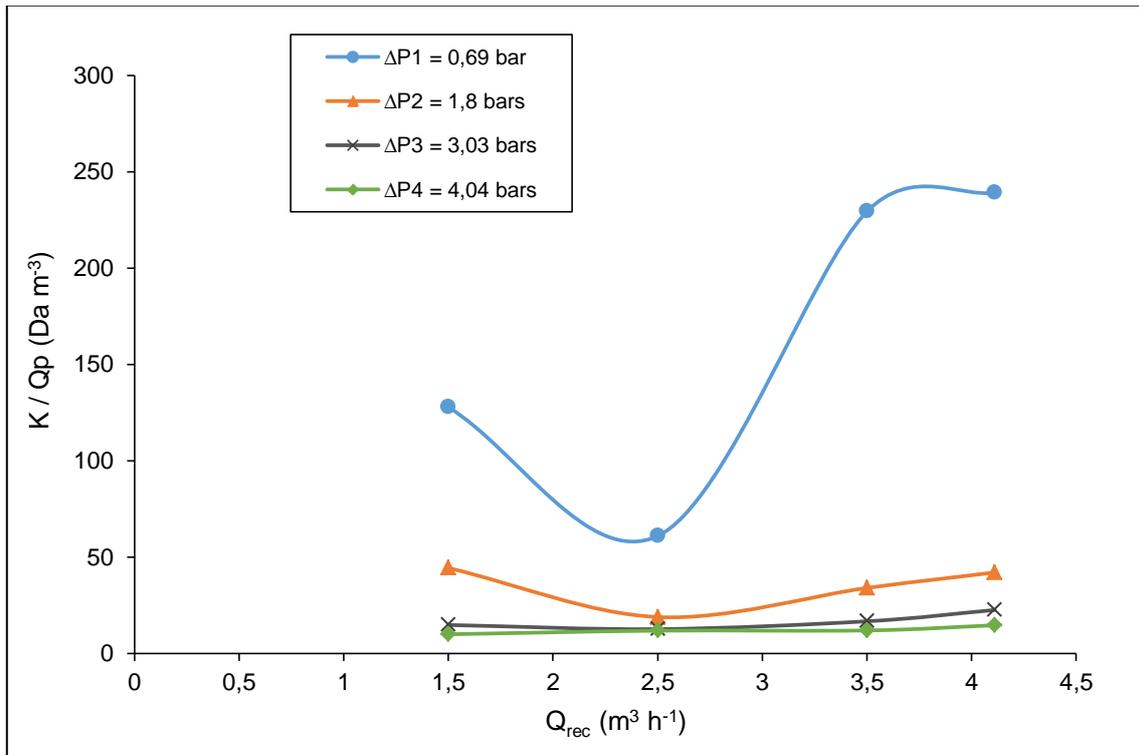


Figure 11 : Evolution du coût (K/Q_p) en fonction de débit de recirculation pour différentes pressions opératoires.

Nous constatons que pour des pressions transmembranaires de 0,69 et 1,80 bars, le coût total de l'opération d'ultrafiltration est de plus en plus élevé au fur et à mesure que le débit de recirculation Q_{rec} augmente au-delà de $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Pour des pressions de 3,03 et 4,04 bars, on obtient pratiquement des courbes superposées entre des débits de recirculation de $1,5$ et $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Les meilleures performances économiques correspondent à la pression optimale de fonctionnement $\Delta P = 3,03$ bars et à la vitesse optimale de $U_1 = 1,74 \text{ m s}^{-1}$ ($Q_{rec} = 1,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

Le coût opératoire optimum est évalué à $14,89 \text{ Da} \cdot \text{m}^{-3}$ pour un flux de perméat de $54 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

IV.3- Essai de concentration du rejet synthétique

Une fois, les conditions opératoires optimales validées par un bilan économique, nous nous sommes intéressés à l'essai de concentration. Le volume, de l'effluent synthétique, utilisé est de 20 L.

L'essai de concentration se fait sans recirculation de perméat sous les conditions optimales de pression et de vitesse suivantes : $\Delta P=3,03$ bars et $U=1,74$ 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.

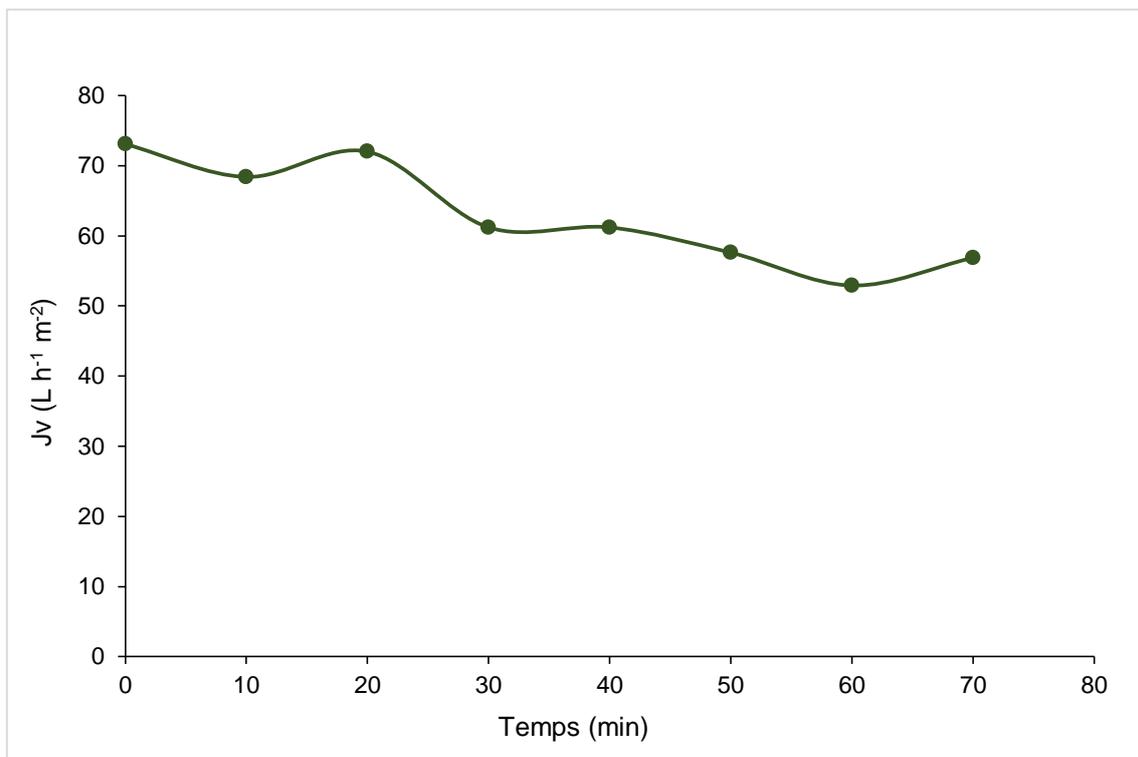


Figure12 : Evolution du flux de perméat au cours du temps pour l'essai de concentration $\Delta P=3,03$ bars et $U=1,74$ m s⁻¹ (pH=7,38 et T=2°C).

Nous constatons une diminution du flux de perméat qui peut être expliquée par l'action combinée de l'adsorption des protéines sur la membrane d'ultrafiltration et la formation de la couche de polarisation à la surface des membranes [50]. Ceci induit la réduction de la capacité de transfert de la matière.

D'après la figure 13, on remarque que le taux de rejet ($R = [1 - (C_p / C_R)] * 100$) augmente avec la diminution de la concentration des protéines dans le perméat (Figure 14).

D'après P. Del Hoyo [51], la détection de protéines dans le perméat (Figure 14) est due aux protéines de faibles poids moléculaires qui traversent la membrane.

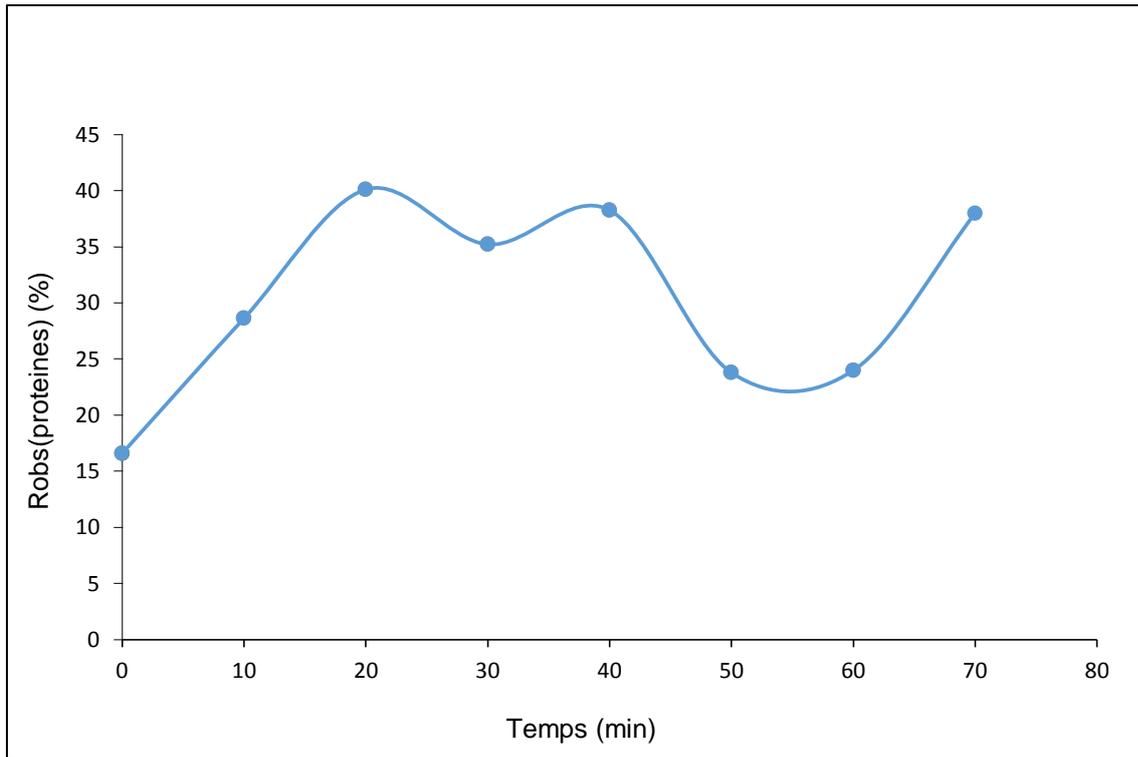


Figure 13 : Evolution du taux de rejet observé en protéines en fonction du temps
 $\Delta P=3,03$ bars et $U=1,74$ m s⁻¹ (pH=7,38 et T=2°C).

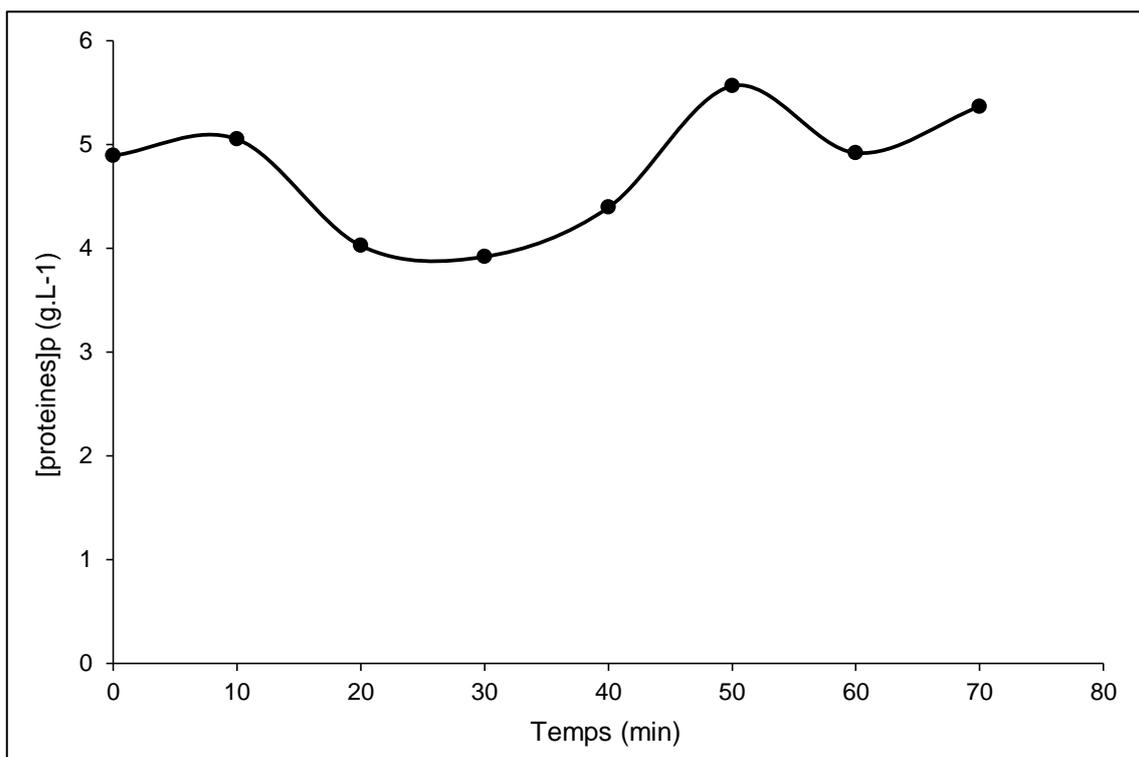


Figure 14 : Evolution de la concentration en protéines dans le perméat
 $\Delta P=3,03$ bars et $U=1,74$ m s⁻¹ (pH=7,38 et T=2°C).

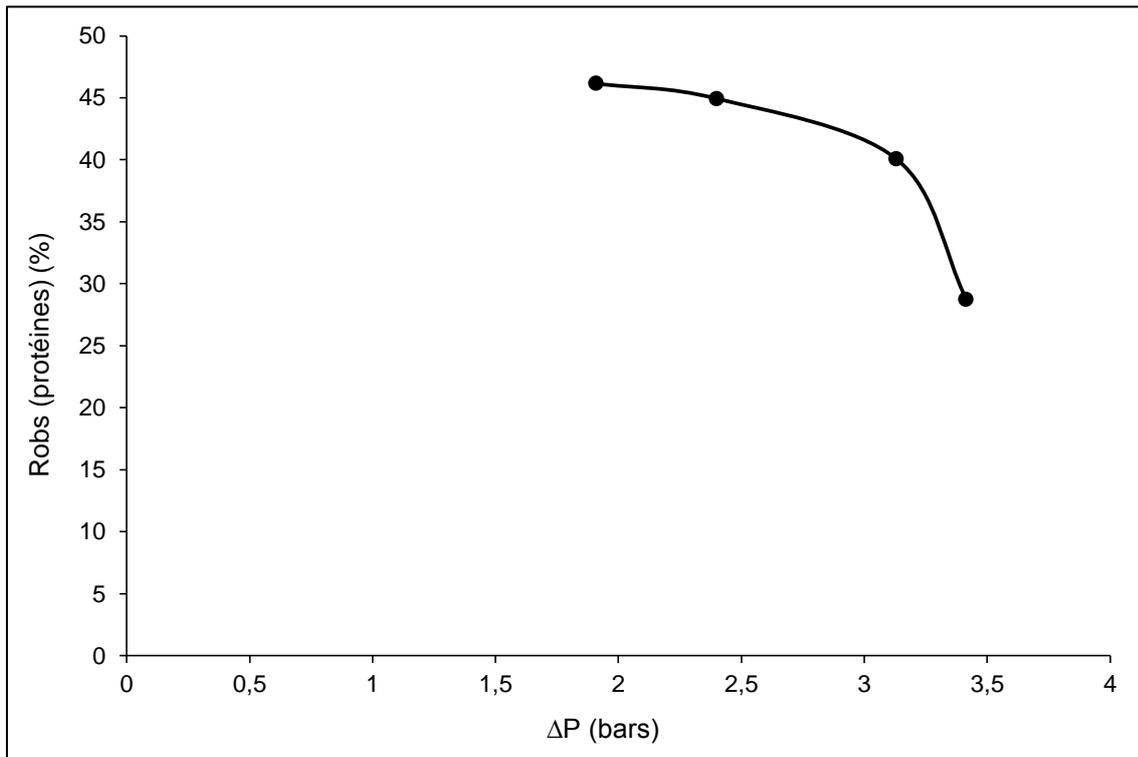


Figure 15 : Evolution du taux de rejet en fonction de la pression appliquée $U=1,74 \text{ m s}^{-1}$ ($\text{pH}=7,38$ et $T=2^\circ\text{C}$).

L'évolution du taux de rejet en fonction de la pression appliquée ΔP (Figure 15), pour une concentration initiale, en protéines, de $6,5 \text{ g L}^{-1}$ et un débit de recirculation de $1,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, montre que ce dernier varie légèrement pour des pressions allant de 1 à 3 bars. Au-delà, la diminution est importante (de 40,07 % à 28,73%). Ce résultat confirme le bon choix d'opter pour une pression transmembranaire de $\Delta P=3,03$ bars en termes d'efficacité de la rétention des protéines et de leur concentration.

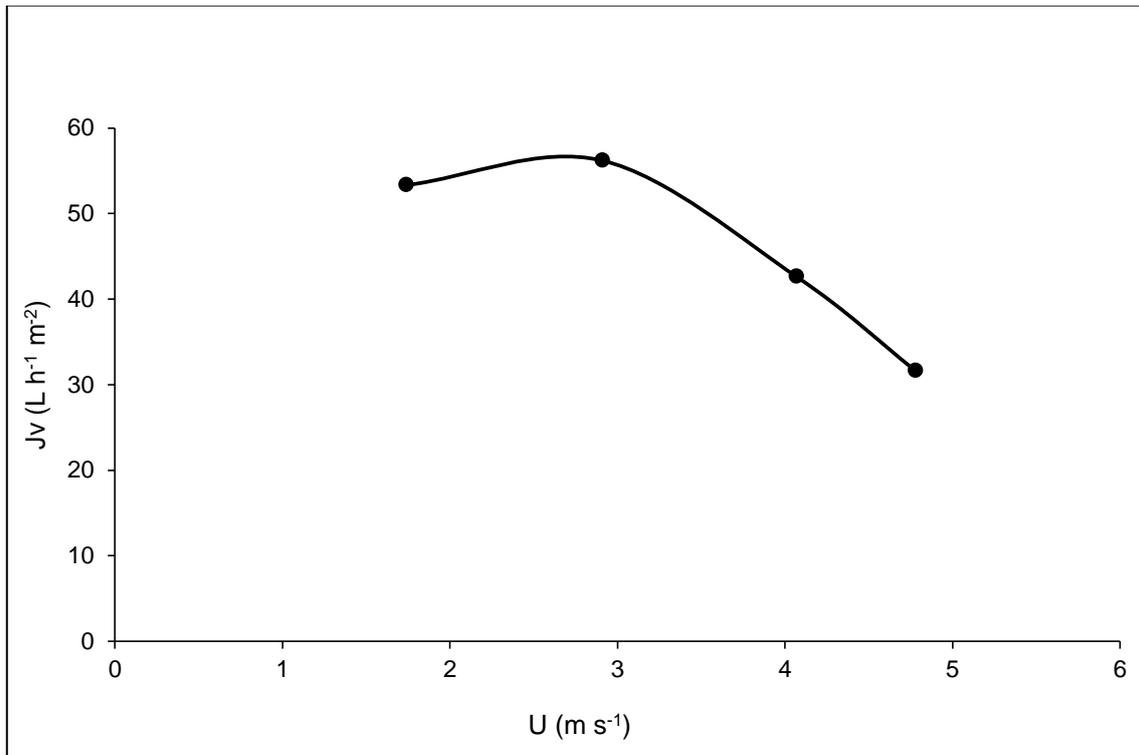


Figure 16 : Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat ($\Delta P=3,03$ bars)

D'après la figure 16, le flux J_v est pratiquement constant pour des valeurs de U inférieures à 3 m s^{-1} .

Pour des valeurs supérieures à 3 m s^{-1} , le flux diminue en fonction de la vitesse (de $56,2$ à $31,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Cela est dû au colmatage de la membrane qui engendre le blocage des pores.

Ce résultat confirme le bon choix d'opter pour une vitesse de recirculation optimale de $1,74 \text{ m s}^{-1}$.

IV.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 [52]. Le volume, de l'effluent synthétique, utilisé est de 20 L .

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps, pour différentes valeurs du pH est donnée sur la figure 17.

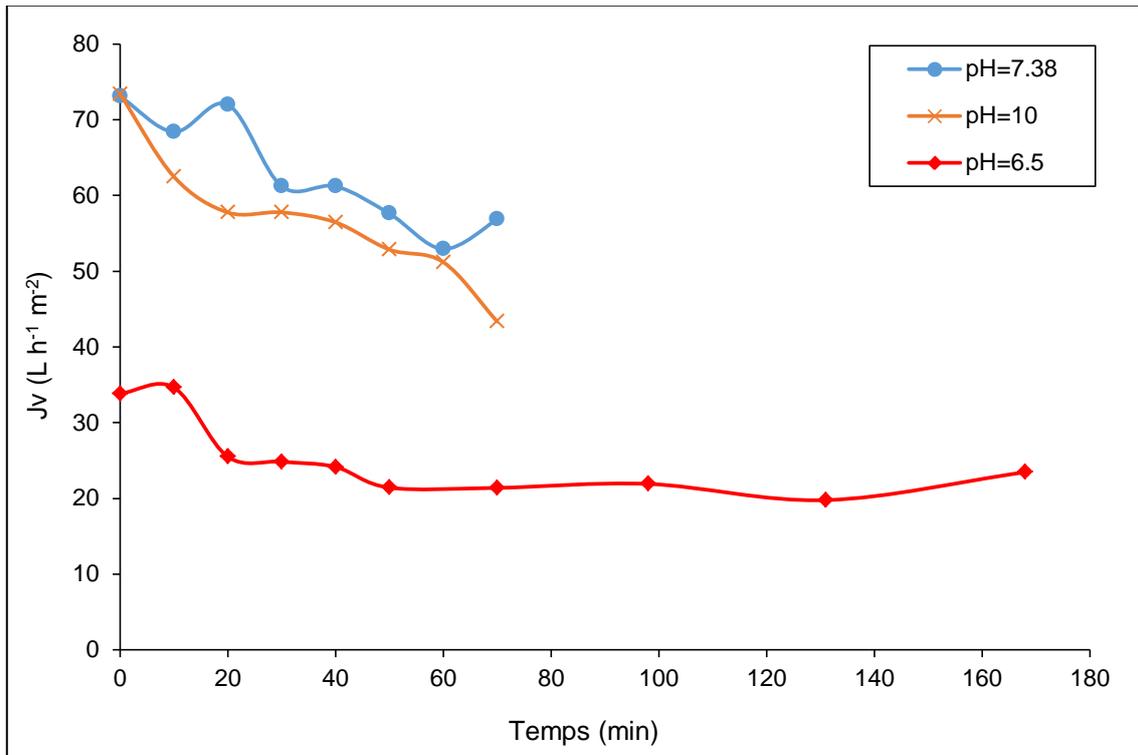


Figure 17 : Evolution du flux de perméat en fonction de temps

$$\Delta P = 3,03 \text{ bar et } U = 1,74 \text{ m s}^{-1} (T=2^{\circ}\text{C}).$$

Nous constatons, d'après la figure 17, que le flux de perméat diminue avec le temps pour les trois pH étudiés.

Le lait est constitué de grosses particules telles que les micelles de caséines qui ont une taille entre 150 - 300nm et les globules gras qui ont une taille entre 2 – 5 μm [53]. Vu que la membrane avec laquelle nous avons travaillé possède un diamètre moyen des pores de 500 \AA , d'où la diminution du flux est due à l'accumulation de ses constituants au niveau de la membrane puisqu'ils ne peuvent pas passer à travers la membrane.

Pour les pH 7,38 et 10, le flux initial est de 73 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$, tandis que pour le pH de 6,5 le flux initial est de 34 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. D'après D. Barba 2002 [54], des flux plus élevés sont obtenus en général au pH le plus élevé.

Pour le pH de 6,5, le palier est atteint au bout de 20 min de traitement. Cela est probablement dû à des interactions différentes entre les groupes actifs de protéines, les ions H^+ , les sels et d'autres molécules en solution, responsables de l'encrassement des membranes [54].

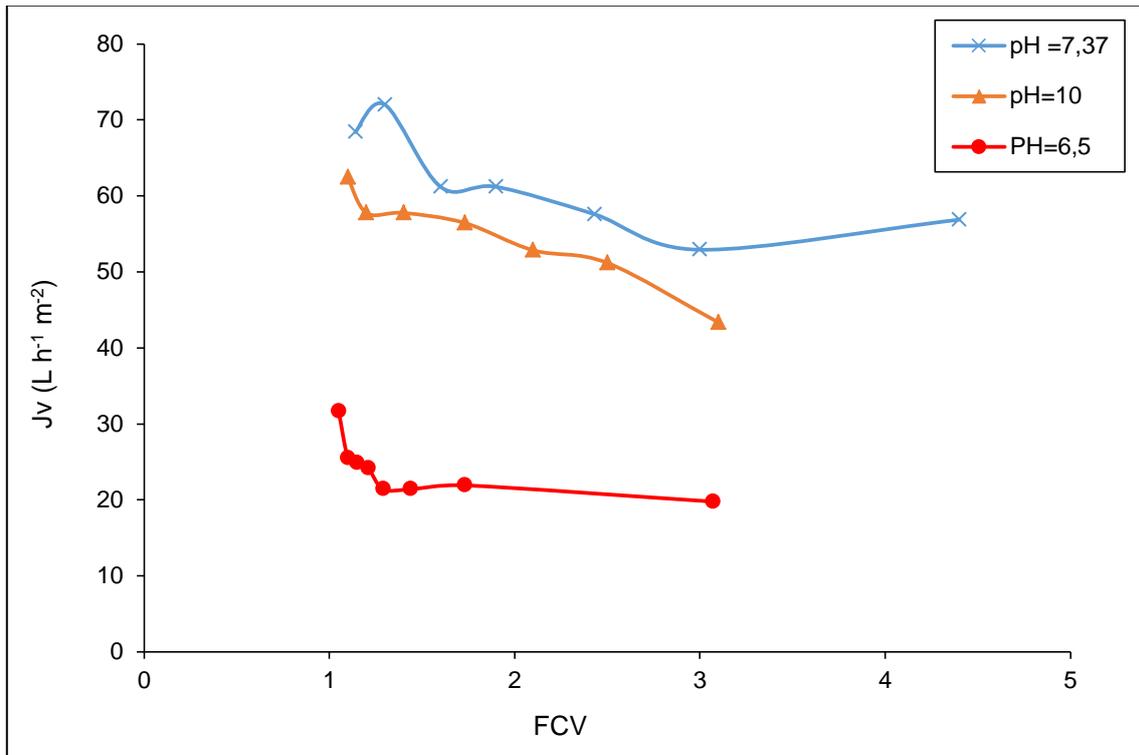


Figure 18 : Evolution du flux en fonction du FCV.

D'après les résultats obtenus (Figure 18), nous remarquons qu'il y a diminution du flux, pour les trois pH étudiés, avec l'accroissement de la concentration (augmentation du facteur de concentration volumique « $FCV = V_i / V_R$ »). Cela met en évidence un colmatage progressif et inévitable de la membrane [39].

IV.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 (10)).

$$J_v = L_p \Delta P \quad (10)$$

L'évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire avant et après ultrafiltration est présentée sur la figure 19.

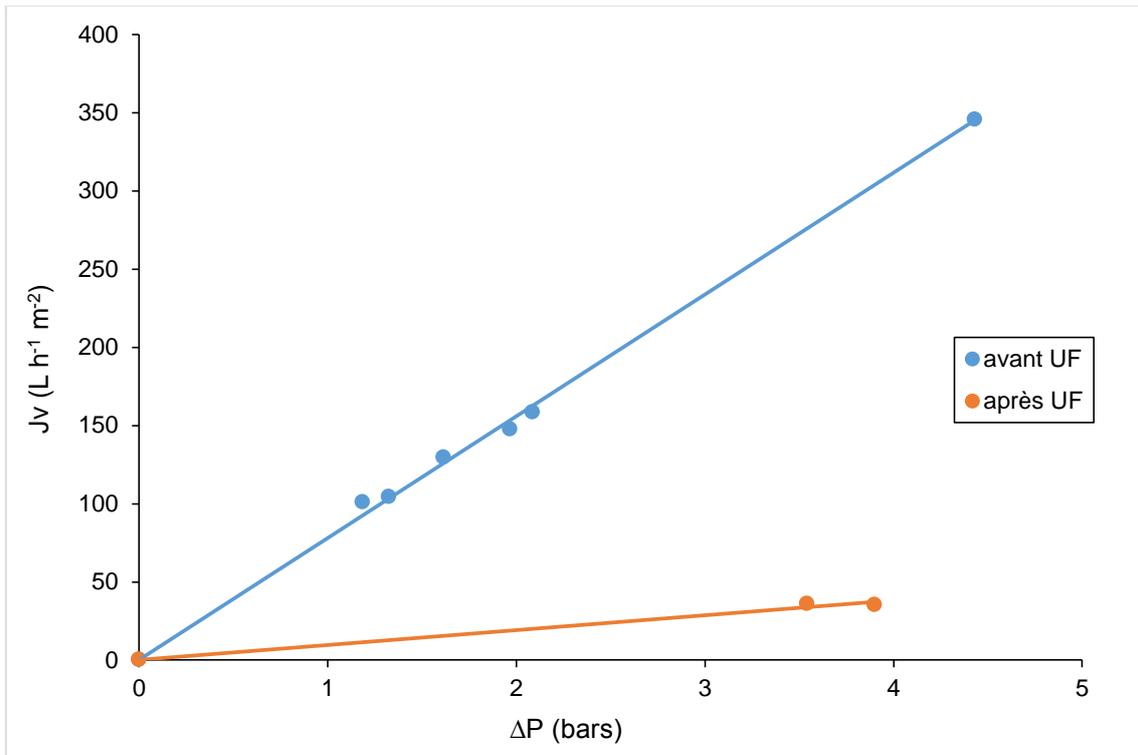


Figure 19 : Courbe solvant avant et après UF

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 [55] de r_0 à r_1 , la loi de Poiseuille peut s'écrire :

$$J_v = (N \pi r^4 / 8 \eta e) \Delta P = L_p \Delta P \quad (11)$$

$$L_{p_0} = N \pi r_0^4 / 8 \eta e \quad (12)$$

$$L_{p_1} = N \pi r_1^4 / 8 \eta e \quad (13)$$

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 14 :

$$r_1 = r_0 (L_{p_1} / L_{p_0})^{0,25} \quad (14)$$

Le calcul de la valeur de r_1 nous confirme une réduction du rayon de pores moyen de 500 Å° à 295,5 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.

Dans notre cas, un nettoyage chimique [37] est nécessaire après chaque application.

Les principales étapes de nettoyage sont données dans le paragraphe « II.2.3-, c » de la partie étude bibliographique.

Conclusion

V- Conclusion

L'examen des motifs politiques et économiques, qui obligent les industriels de tous secteurs, et en particulier ceux de l'industrie agro-alimentaire à moins polluer, a mis en exergue la nécessité de trouver de nouvelles solutions pour recycler et valoriser les effluents. Les techniques de séparation par membrane occupent une place de choix car elles présentent l'avantage, par leur mode de fonctionnement, de ne pas générer de pollution [2]. L'industrie laitière a fortement contribué à l'essor des techniques membranaires en les utilisant [2].

L'objectif de cette étude était la récupération des protéines d'un rejet laitier par une technique membranaires qui est l'ultrafiltration. L'étude expérimentale réalisée est partagée en deux parties :

Au cours de la première partie, nous avons déterminé l'influence des paramètres hydrodynamiques (ΔP et U) sur le coût du procédé de l'ultrafiltration. En effet les meilleures performances économiques et techniques correspondent à la pression optimale de fonctionnement de $\Delta P=3.03$ bars et à une vitesse de $U=1,74$ m s⁻¹. En travaillant avec ces conditions le coût de l'opération est de 14,89 Da.m⁻³.

Le pH joue un rôle important dans les procédés à membranes en influençant le flux de perméat. En effet les résultats obtenus montrent que pour un pH de 6,5, le flux initial est de 34 L h⁻¹ m⁻² et au bout de 20 min de traitement on obtient un palier . Tandis que pour les pH 7,38 et 10, le flux est initial est de 73 L h⁻¹ m⁻².

Perspectives

- Purification des protéines du rétentat par chromatographie.
- Hydrolyse enzymatique des caséines du rétentat et purification des peptides obtenus.
- Utilisation d'une membrane de nanofiltration pour éliminer les molécules qui ont traversés la membrane de l'ultrafiltration après utiliser l'électrodialyse pour déminéraliser le perméat.

Références bibliographiques

VI- Références 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] **V. J. Violleau** « Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999.
- [3] **M. Aoudjehane, M. Elghazali Benatallah** « Traitement des eaux résiduaires d'une laiterie par électrocoagulation avec des électrodes de fer » Water Quality Research Journal of Canada, 50 (2), 198-209, 2015.
- [4] **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.
- [5] **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.
- [6] **E. Koller** « Traitement des pollutions industrielles : Eau. Air. Déchets. Sols. Boues ». 2^e édition, DUNOD, 2004
- [7] **H. Madjdouri, H. Amouria** « Contribution au traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation en irrigation études site – STEP de Tougourt .Traitement des eaux et des fluides » Université d'Ouargla, 2007.
- [8] **M. Bouziani** « L'eau : de la pénurie aux maladies » Tlemcen, Edition Ibn-Khaldoun, 2000.
- [9] **M. S. Metahri** « Elimination 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.
- [10] **C. Richarde** « les eaux, les bactéries, les hommes et les animaux » Collection : Option bio, Edition Elsevier, Paris, 1996.
- [11] **A. El Ghammat, K. Tamsamani Riffi, M. Hassani Zerrouk** « Etude de la performance d'une station à bioréacteur séquentiel pour le traitement des effluents laitiers » Larhyss Journal, 7-21, Mars 2019.
- [12] **S. Castillo de Campins** « Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluents laitiers » Thèse de doctorat, Institut des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [13] **PNUE** « Cleaner Production Assessment in Dairy Processing » Prepared by COWI Consulting Engineers and Planners AS, Denmark, 2000.

- [14] **V. Racotta, G. Humbert, D. Lorient** « Procédé de valorisation des protéines du lactosérum de fromagerie par thermocoagulation. Composition, digestibilité et valeur nutritive des produits obtenus » *Le Lait*, N° 579-580, 606-622, Novembre-Décembre 1978.
- [15] « Le lait et les produits laitiers dans la nutrition humaine » Collection FAO : alimentation et nutrition n°28, Rome, 1995.
- [16] **A. Larbalétrier** « Traité pratique de laiterie. Lait, Crème, Beurre, Fromages » Maison d'Édition MAXTOR, Février 2015.
- [17] **R. Lezé** « Les industries du lait » Paris, Librairie de Firmin - Didot et C^{IE}, 1891.
- [18] **J. L. Burgaud** « Les eaux résiduaires dans l'industrie laitière » *Le lait*, N° 487, 417-433, Juillet-Aout 1969.
- [19] **M. Héry, S. Binet, F. Gagnaire, F. Gerardin, G-Hecht, N. Massin** « Nettoyage et désinfection dans l'industrie agroalimentaire : évaluation des expositions aux polluants chimiques » Institut National de Recherche et de Sécurité, Documents pour le médecin du travail, N° 95, 3^e trimestre, 2003.
- [20] **A. Ameer, K. Rahal, A. Bouyoucef** « Evaluation du nettoyage des tanks de réfrigération dans les fermes laitières de la région de Freha (Algérie) » *Nature & Technologie*, 27 Mars 2011.
- [21] **R. Ayeche, A. Balaska** « Caractérisation et Traitement par coagulation –floculation d'un effluent de laiterie » *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 20 (2), 83-93, 2010.
- [22] **A. Hamdani, M. Chennaoui, O. Assobhei, M. Mountader** « Caractérisation et traitement par coagulation décantation d'un effluent de laiterie » *Lait* N° 84, 317–328, 2004.
- [23] **M. Tir** « Utilisation des techniques électrochimique dans le traitement des émulsions Hydrocarbures/eau » Thèse de Doctorat, Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Universités de M'hamed Bougara-Boumerdès, 2009.
- [24] **R. Moletta, M. Torrijos** « Réduction de la pollution à la source. Aménagement interne. Traitement des effluents de la filière laitière » *Technique de l'ingénieur*, F 1501, V 1, 10 mars 1999.
- [25] **A. Aitcheikh, N. Boutaleb, B. Bahlaouan, M. Bennani, S. Lazar, S. El Antri** « Utilisation d'un lit fixe d'origine naturelle pour le traitement biologique d'effluents laitiers » *Déchets Sciences et Technique*, N° 78, 43-53, Décembre 2018.
- [26] **B. Louaste, L. Boudine, N. Eloutassi, M. Chaouch** « Traitement biologique de l'effluent liquide issu de l'industrie laitière par des champignons Exogènes » *International Journal of Innovation and Applied Studies*, Vol. 7 N° 4, 1551-1559, 2014.
- [27] **P. Aptel, P. Moulin, F. Quemeneur** « Micro et Ultrafiltration : Conduite des essais pilotes –Traitements des eaux et effluents » *Les cahiers du CFM* N°2, Avril 2002.

- [28] **J. Mallevalle, P. E. Odendaal, M. R. Wiesner, American Water Works Association Research, Foundation, Lyonnaise des eaux** « Water treatment- Membrane processes» New York : McGraw-Hill, 1996.
- [29] **H. El Khabbaze** « Traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et osmose inverse » Thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL-Rabat, 2008.
- [30] **Y. Lanteri** « Transport à travers des membranes de nano-filtration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques » Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2009.
- [31] **M. Metaiche** « Technologie membranaire » Cours Université de Bouira, juin 2014.
- [32] **A. Said** « Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux » Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Haute Alsace - Université Libanaise, 2015.
- [33] **P. Aptel** « Les procédés de séparation par membranes » La Houille Blanche N° 7/8, 1986.
- [34] **P. Mafart, E. Béliard** « Génie industriel alimentaire – Technique séparatives » Edition Lavoisier, 2ème édition, Tome 2, 2004.
- [35] **A. Nechad** « Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzgaia » Memoire de Magister, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2009.
- [36] **B. Espinasse** « Approche Théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage » Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2003.
- [37] **F. Harrelkas** « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile » Thèse de doctorat en cotutelle, Université Cadi Ayyad de Marrakech - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [38] **S. Lachebi** « Valorisation des rejets de l'industrie laitière par techniques membranaires (Ultrafiltration) » Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, 2009.
- [39] **M. Bennasar et B. Tarodo De La Fuente** « Ultrafiltration modérée de lait cru entier froid sur membranes minérales essais semi-industriels » Le Lait, 63, 246-265, 1983.
- [40] **H. Boulehdid** « Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE » Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2008.

- [41] **C. Casademont** « Approche des phénomènes de en colmatage d'électrodialyse dans l'industrie laitière : Etude à l'aide de solution modèles » Thèse de doctorat, Faculté des études supérieur de l'Université Laval, 2008.
- [42] **H. Roux De Balmann, E. Casademont** « Electrodialyse » Technique de l'ingénieur, j2840, 2006.
- [43] **Y. Prigent, A. Franco** « Etude d'un fermenteur lactique à membranes : Extraction par ultrafiltration et électrodialyse du lactate de sodium contenu dans le jus de fermentation de lactose supplémenté » *Le Lait*, 64, 217-238, 1984.
- [44] **J. C. Vuilleumard, S. Gauthier, P. Paquin** « Les ingrédients à base de protéines laitières : obtention, propriétés et utilisation » *Le Lait*, 69, 323-351, 1989.
- [45] **P. Louisot** « les protéines – caractéristiques des différentes sources de protéines alimentaires » Dossier scientifique de l'IFN, N°9 bis, Mai 1997.
- [46] **M. M. Bradford**, A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantitie of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248–254 ; 1976.
- [47] **L. Bensadallah** « Valorisation d'un rejet riche en sels et en protéines par deux techniques membranaires » Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, 2017.
- [48] **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.
- [49] **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.
- [50] **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.
- [51] **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.
- [52] **C. Foetisch** « Valorisation des protéines du lactosérum par osmose inverse et ultrafiltration » Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique de Lausanne, 1983.
- [53] **F. Gaucheron, G. Tanguy** « Modifications de la qualité biochimique des laits et des produits laitiers par la technologie » *Rencontres autour des Recherches sur les ruminants*, 16, 2009.

[54] D. Barba, F. Beolchini, D. Cifoni, F. Veglio « Whey ultrafiltration in a tubular membrane: effect of selected operating parameters» *Separation Science and Technology*, 37:8, 1771-1788, 2002.

[55] L. J. Zeman, Wales « Steric rejection of polymeric solute by membranes with uniform pore size distribution » *Separation Science and Technology*, 16, 275, 1989.

Annexes

VII- Annexe

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.

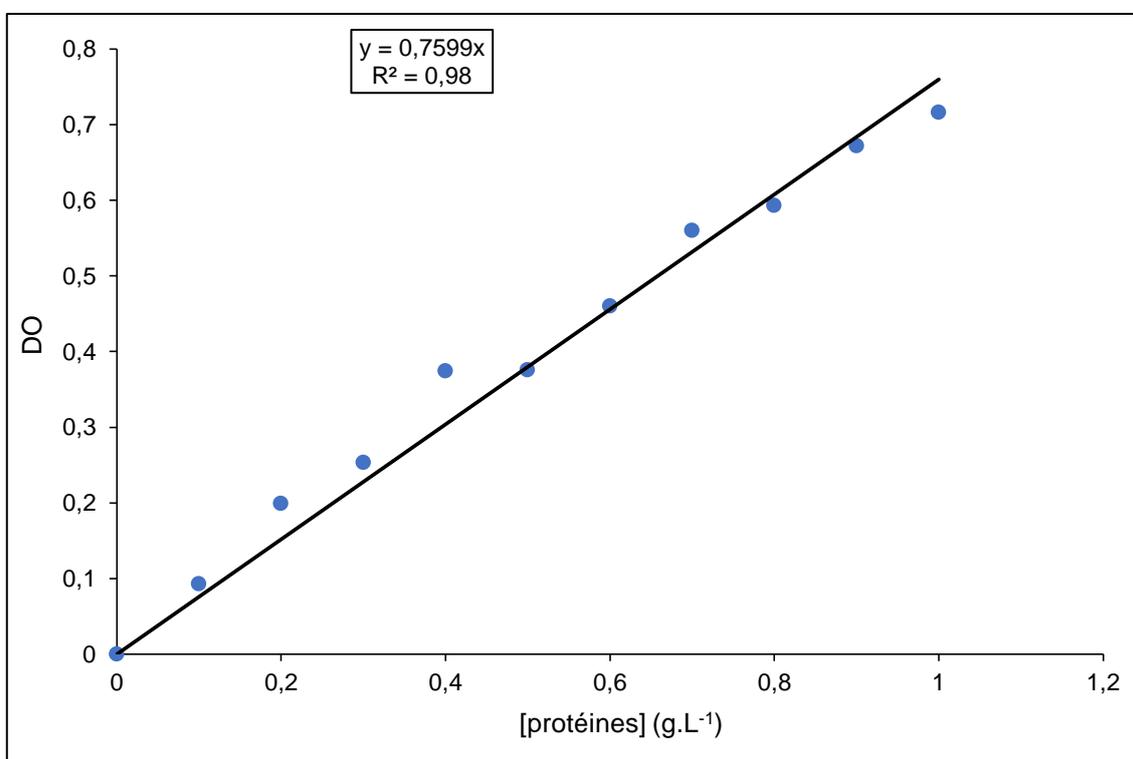


Figure 20 : Courbe d'étalonnage protéines