PUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Mémoire de Magister

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des procédés Pharmaceutiques

Thème

Modélisation et Simulation d'un Processus de Déminéralisation de Lactosérum par Electrodialyse

Présenté par : **ZEMIRLINE Abdelkrim**

Soutenu publiquement le 26/11/2013

Au niveau de la salle de conférences des services communs, Pôle universitaire de Médéa

M. KREA Mohamed	*Professeur, UYFM*	*Président*
M. MOULAI MOSTEFA Nadji	*Professeur, UYFM*	*Examinateur*
M. ZOUAMBIA Mohamed	*Maitre de conférences, USTHB*	*Examinateur*
M. ANNOUN Mohamed	*Maitre de conférences, UYFM*	*Rapporteur*
M. TIR Mohamed	*Maitre de conférences B, UYFM*	*Rapporteur*

Année : 2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Matériaux et Environnement (LME) de l'Université Yahia Feres de Médéa, sous la direction de monsieur M. ANNOUN, Maître de conférences au laboratoire *LME.*

Je tiens à remercier Dieu d'avoir créé des hommes bienfaiteurs de bonne volonté pour venir en aide aux autres et de les soutenir dans les moments les plus difficiles.

Mes remerciements vont particulièrement au Dr. ANNOUN Mohamed de m'avoir pris en charge tout le long de la préparation de ce mémoire après sa proposition du sujet.

Ma reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à mon Co-promoteur, ami et collègue Dr. TIR Mohamed, d'être très patient tout en me consacrant tout son temps pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier individuellement tout les autres amis, collègues et enseignants de notre université pour leurs encouragements pendant les études post graduées.

Mes remerciements très respectueux s'adressent à toute l'équipe responsable de la Post-graduation et à leur tête Pr. MOULAI MOSTEFA Nadji, Pr. HANINI Salah, Dr. KREA Mohamed, Dr. SI MOUSSA Cherif et Mr HAMADECHE Mabrouk.

Je tiens à remercier Monsieur MOULAI MOSTEFA Nadji, Professeur à l'Université Yahia Feres de Médéa, Monsieur KREA Mohamed, Professeur à l'Université Yahia Feres de Médéa, et Monsieur ZOUAMBIA Mohamed, Maitre de conférences à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene d'Alger, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et pour leur présence à ce jury.

Je souhaite aussi remercier de tout mon cœur mes très chers PARENTS de m'avoir appris à respecter tout le monde, pour leurs encouragements par leurs prières, tout en leur souhaitant longues vies pleines de bonheur et de bonnes santés.

Je ne pourrais terminer sans remercier encore une fois tous mes collègues enseignants et amis du département et de toute l'université Yahia Farés de Médéa.

ملخص

هذا العمل يرتكز على محاولة اقتراح نماذج لتطوير نسبة إزالة الأملاح من محلول ايوني يشبه المحلول الحقيقي للمصل اللبني الذي يحتوي على شوارد أحادية و ثنائية الشحنة، باستعمال طريقة التصفية الكهربائية .

استهلت هذه الدراسة بتطبيق طريقة المخططات التجريبية في حالة نزع الأملاح المعدنية بواسطة التصفية الكهربائية انطلاقا من معطيات متحصل عليها من دراسة سابقة.

طريقة مساحة الأجوبة تمكن من نمذجة نسبة نزع الأملاح والطاقة المستهلكة خلال عملية التصفية الكهربائية بدلالة بعض العوامل المؤثرة كالجهد أو فرق كمون, درجة الحموضة وزمن عملية التحلية.

لقد تم تقييم تأثير كل عامل من العوامل المخبرية على أجوبة الجملة وكذا التفاعلات الممكنة بين هذه العوامل.

التوقعات المعطاة من هذه النماذج تم مقارنتها بالنتائج الحقيقية المتحصل عليها تجريبيا حيث أثبتت مصداقيتها.

المرحلة الثانية من هذه الدراسة خصصت لتطوير نموذج رياضي يصف نسبة نزع الأملاح لمحلول شبيه بالمحلول الحقيقي (المصل اللبني).

النموذج المتحصل عليه تم إدماجه داخل بنية محاكاة من اجل التنبؤ بنسبة نزع الأملاح المعدنية المختلفة خلال عملية التصفية الكهربائية . تحصلنا على نتائج جد مرضية و ايجابية والتي تشهد على الطريقة الصحيحة المتبعة .

الكلمات الأساسية. النفايات السائلة، تحلية المياه الكهربي، النمذجة السطحية، النمذجة الرياضية والمحاكاة

Résumé

Ce travail est consacré à la modélisation puis simulation du processus de déminéralisation d'une solution synthétique contenant des ions monovalents et divalents par électrodialyse.

Dans une première partie, nous avons, étudié l'applicabilité de la méthodologie de plans d'expériences (MPE) dans le cas de la déminéralisation d'une solution ionique par électrodialyse à partir de données obtenues en mode batch.

La méthode de surface de réponse a permis de modéliser le taux de déminéralisation et l'énergie consommée au cours de l'opération de l'électrodialyse de la solution ionique en fonction de certains paramètres opératoires ([Tension], [pH], [Temps]) selon un modèle polynomiale du second degré permettant ainsi de quantifier l'influence de chaque paramètre sur les réponses du système et de révéler les interactions possible entre ces paramètres.

Les prédictions données par les modèles ont alors été comparées aux résultats réels obtenus par expérimentation en ces mêmes points ce qui a permis de les valider.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons développé un modèle mathématique décrivant le taux de déminéralisation d'une solution synthétique proche d'une solution réelle de lactosérum.

Le modèle obtenu a également été intégré dans une structure de simulation qui permet de prédire l'évolution du taux de déminéralisation des différents constituants lors de la mise en œuvre de la déminéralisation dans un réacteur d'électrodialyse. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, témoignent de la faisabilité et la validité de notre démarche.

Mots Clés. Effluents salins, déminéralisation, électrodialyse, modélisation en surface de réponse, modélisation mathématique, simulation

Abstract

This work is devoted to a modeling and simulation process of demineralization a synthetic solution containing monovalent and divalent ions by electrodialysis.

In the first part, we have studied the applicability of the methodology of design of experiments (MDE) in the case of an ionic solution demineralization by electrodialysis from data obtained in batch mode.

The response surface method was used to modelling the rate of demineralization and the energy consumed during the operation of the electrodialysis ionic solution in term of certain operational parameters ([Voltage], [pH], [Time]) according to a second order polynomial model permitting thus to quantify the influence of each parameter on system responses and to reveal the possible interactions between these parameters. The predictions given by the models were compared with the results obtained by actual experiment the same points which helped to validate.

In the second part of this study, we developed a mathematical model describing the rate of demineralization of a synthetic solution close to a real solution of whey. The resulting model has been integrated in a simulation framework for predicting changes in the rate of demineralization of the different components in the implementation of demineralization in an electrodialysis reactor. In that application case, very significant results are obtained, emphasizing the feasibility and the validity of our approach.

Keywords. Demineralization, electro-dialysis, response surface modeling, design experiments, mathematical model, simulation

Liste d'abréviations

MF	Microfiltration	-
UF	Ultrafiltration	-
NF	Nanofiltration	-
OI	Osmose inverse	-
ED	Electrodialyse	-
EDC	Electrodialyse conventionnelle	-
EM	Electrodialyse à membrane	-
MEA	Membranes échangeuses d'anions	-
MEC	Membranes échangeuses de cation	-
MBP	Membrane bipolaire	-
MEI	Membrane échangeuse d'ions	-
MES	Matières en Suspension	-
DBO	Demande biochimique en oxygène	mgO_2/L
DCO	Demande chimique en oxygène	mgO_2/L
E	Energie consommée;	$(Kw.h/m^3)$
T.D	Taux de déminéralisation	%
i	Densité de courant électrique	mA/cm^2
I	Intensité électrique	A
F	Constante de Faraday	96485,3 $C.mol^{-1}$
U	Tension d'électrolyse	Volts
V	Volume	m^3
Z	Nombre d'électrons	-
T	Température	°C
Q	Charge électrique	$F.m^{-3}$

X_i	Variable codée	
x_i	Valeur réelle	-
x_i^0	Valeur réelle du point centré	-
Δx_i	Pas de la variation de la variable réelle	-
Y_i	Fonction de réponse,	-
R^2	Coefficient de détermination,	-
β_0	Terme constant du modèle,	-
β_i	Coefficients du modèle de la variable Xi	-
β_{ii}	Coefficients du modèle de la variable carrée Xj^2	-
β_{ij}	Coefficients du modèle d'interaction entre X_i et X_j .	-
ANOVA	Analysis Of Variance	-
RSM	Modélisation en surface de réponse	-

Liste des figures

Figure I.1. Principe de la filtration en mode frontal	5
Figure I.2. Principe de la filtration tangentielle	5
Figure I.3: Répartition en pourcentage du marché des membranes, modules et des équipements périphériques en 1996	7
Figure I.4 : Classification des procédés membranaires en fonction de la taille des pores	8
Figure I.5 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse	12
Figure I.6 : Schéma de principe d'une installation d'osmose inverse	13
Figure I.7 : Phénomène de polarisation de concentration	14
Figure I.8 : Paramètres influençant le colmatage des membranes	15
Figure I.9. Schéma des différents mécanismes de colmatage	17
Figure I.10. Principe de l'électrodialyse	18
Figure II.1. Schéma de principe de l'électrodialyse	21
Figure II.2 : Production de l'eau douce et de saumure à partir de l'eau de mer en utilisant l'électrodialyse	22
Figure II.2: Arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires	23
Figure II.3 : Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane	24
Figure II.4 : Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électro-déionisation	25
Figure II.5: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique	27
Figure II.6. Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes	28

de l'empilement	
Figure II.7. Structure d'une membrane échangeuse de cations (MEC)	31
Figure II.8 : Schéma général d'une membrane bipolaire	33
Figure II.9: Système d'étude	40
Figure II.10. Domaine de variation d'un facteur défini par ses niveaux	41
Figure II.11. Evolution des techniques de surfaces de réponse	43
Figure III-1 : Schéma du pilote d'électrodialyse	53
Figure III.2. Graphe d'adéquation du modèle de taux de déminéralisation	67
Figure III.3. Graphe d'adéquation du modèle de l'énergie électrique consommée	68
Figure III.4.Droite d'Henry du modèle de taux de déminéralisation	69
Figure III.5.Droite d'Henry du modèle de l'énergie électrique consommée	69
Figure III-6: Courbes d'iso-réponse du taux de déminéralisation en fonction du temps de la tension et du pH de la solution.	73
Figure III-7: Courbes d'iso-réponse du taux de déminéralisation en fonction du temps de déminéralisation et de la tension.	74
Figure III-8: Courbes d'iso-réponse de l'énergie électrique consommée en fonction du temps de déminéralisation et de la tension.	76
Figure III-9: Courbes de surface de réponse du taux de déminéralisation en fonction du temps de déminéralisation et de la tension	77
Figure IV.1. Fonctionnement en mode discontinu avec recyclage	81
Figure IV-2: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions Na^+	86
Figure IV-3: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de	87

déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions Ca^{2+}	
Figure IV-4. Evaluation de la qualité du modèle du taux de déminéralisation, (a) solution synthétique contenant des ions Na^{+} (b) solution synthétique contenant des ions Ca^{2+}	88
Figure IV-5: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions Na^{+}et Ca^{2+}	89
Figure IV-6: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions Na^{+}, Ca^{2+} et K^{+}	90
Figure IV-7. Evaluation de la qualité du modèle du taux de déminéralisation, (a) solution synthétique contenant des ions Na^{+}et Ca^{2+}, (b) solution synthétique contenant des ions Na^{+}, Ca^{2+}et K^{+}	91
Figure IV-8: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions Na^{+}, Ca^{2+} et K^{+}, en présence du lactose ou du SAB	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Techniques de séparation à membrane	7
Tableau II.1 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI	31
Tableau II.2 : Caractéristiques et consommation énergétique du processus d'électrodialyse	37
Tableau II.3 : ANOVA : analyse de régression	47
Tableau II.4. Comparaison de la DBO5 entre le lait et ces co-produits	49
Tableau II.5. Composition moyenne de lactosérum acide et doux de l'industrie fromagère	50
Tableau III.1 : Facteurs influençant la déminéralisation par électrodialyse	54
Tableau III.2 : Centre d'intérêt et pas de variation des facteurs influençant la déminéralisation par électrodialyse	54
Tableau III.3 : Domaine expérimental	55
Tableau III.4. Réponses étudiées	56
Tableau III-5 : Matrice d'expériences du plan D-optimal	59
Tableau III-6 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux	60
Tableau III-7 : Analyse de variance du modèle de taux de déminéralisation	62
Tableau III-8 *:* Analyse de variance du modèle de l'énergie consommée	62
Tableau III-9 : Qualité descriptive et prédictive des modèles	62
Tableau III-10. Estimation des coefficients du modèle de taux de déminéralisation	63
Tableau III-11. Estimation des coefficients du modèle de l'énergie électrique consommée	64
Tableau.III.13: Résultats du taux de déminéralisation par électrodialyse calculés par le modèle.	65
Tableau III-12.Qualité descriptives et prédictive des modèles	70
Tableau.III.14: Résultats de l'énergie électrique consommée par électrodialyse calculés par le modèle.	71
Tableau IV.1. Type de solutions synthétiques utilisées pour l'étude	80

REMERCIEMENTS I
RÉSUMÉ II
ABSTRACT III
SOMMAIRE IV
LISTE DES TABLEAUX V
LISTE DES FIGURES VI
INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : **Généralités sur les Procédés Membranaires**

I.1 INTRODUCTION 3
I.2 LES PROCEDES DE SEPARATION PAR MEMBRANES 3
I.2.1. Principe 4
I.2.2. Les membranes 6
I.2.3. Classification des procédés membranaires 7
I.2.3.1. Microfiltration et ultrafiltration 8
I.2.3.2. Nanofiltration 11
I.2.3.3. Osmose inverse 11
I.2.4. Limites des procédés membranaires 13
I.2.4.1. La polarisation de concentration 14
I.2.4.2. Phénomènes de colmatage 15
I.3. LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES 17
I.4. CONCLUSION 19

CHAPITRE II : **PROCEDE D'ELECTRODIALYSE, MODELISATION ET GENERALITE SUR LE LACTOSERUM**

II.1. INTRODUCTION 20
II.2. PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRE 20
II.2.1 Principe d'électrodialyse conventionnelle 20
II.2.2 Electrodialyse à membrane bipolaire 22

II.2.3 Electrolyse à membrane, électro-électrodialyse …… 23
II.2.4 Electro-dé ionisation …… 24
II.3. Applications de l'électrodialyse …… 25
II.4. Phénomènes principaux liés à l'électrodialyse et limitation de la technique …… 26
II.4.1. Polarisation de la concentration …… 27
II.4.2. Colmatage …… 29
II.5. PRINCIPE DES MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE …… 30
II.5.1. Membranes échangeuses d'ions (MEI)…… 30
II.5.1.1. Définition …… 30
II.5.1.2.Propriétés des membranes des changeuses d'ions …… 32
II.5.2. Membranes bipolaires (MB) …… 32
II.5.2.1. Définition …… 32
II.5.2.2. Propriétés des membranes bipolaires (MB) …… 33
II.6. PHENOMENE DE TRANSPORT …… 34
II.6.1. Exclusion de Donnan …… 34
II.6.2. Equation de transport membranaire …… 35
II.6.3. Rendement faradique …… 35
II.6.4. Aspects énergétique …… 36
II.7. LES DIFFERENTS APPROCHES DE MODELISATION 38
II.7.1. Introduction 38
II.7.2 Modèles statistiques 39
II.7.3 Modèles déterministes 39
II.7.4 Modèles hybrides 39
II.7.5 La méthodologie des plans d'expériences 39
II. 7.5.1. Définitions 41
II. 7.5.2. Facteur 41
II. 7.5.3. Réponse 41
II. 7.5.4. Coordonnées centrées réduites 41
II. 7.5.5. Matrice d'expériences 42
II. 7.6. Modélisation en surface de réponse 42
II. 7.6.1. Définition du modèle empirique 43

II. 7.6.2. Analyse statistique du modèle 45

II. 7.6.2.1 L'analyse globale du modèle 45

II. 7.6.2.2 Qualité descriptive 47

II.8. GENERALITE SUR LE LACTOSERUM 49

II.8.1. Définition et composition de lactosérum 48

II.8.2. Traitement en vu de la valorisation du lactosérum 50

CHAPITRE III : **MODELISATION EN SURFACE DE REPONSE**

III.1. Introduction 52

III.2. Montage expérimental 53

III.3. Présentation de la méthodologie d'étude en plans d'expériences. 53

III.3.1. Choix des facteurs 53

III. 3.2. Centre d'intérêt et pas de variation 54

III.3.3. Domaine expérimental 55

III.3.4 Réponses étudiées 56

III.3.5. Equation du modèle 56

III.3.6. Construction de la matrice d'expériences 58

III.4. MODELISATION DES LA REPONSES 59

III.4.1. Analyse mathématique des résultats d'essais 60

III.4.1.1 Analyse statistique du modèle 61

III.4.1.2 Analyse de la variance 61

III.4.1.3 Analyse statistique des coefficients du modèle 62

III.4.2. Graphique d'adéquation des modèles 66

III.4.3. Analyse statistique des résidus 68

III.5. Analyse graphique du modèle 72

III.5.1. Représentation graphique des courbes d'iso-réponse 72

III.5.2 Représentation graphique des surfaces de réponses 77

III.6. Conclusion 78

CHAPITRE IV : **MODELISATION MATHEMATIQUE DU PROCESSUS D'ELECTRODIALYSE**

IV.1. Introduction 79
IV.2. OBJECTIF 79
IV.3. Technique expérimentale 79
IV.3.1. Matières premières 79
IV.3.2. Pilote d'électrodialyse 80
IV.4. Formulation mathématique 82
IV.4.1. Equation du nombre de transport 82
IV.4.2. Equation du rendement faradique 83
IV.4.3. Equations du flux molaire 83
IV.5. Résultats et discussions 85
IV.6. Conclusion 93

CONCLUSION GENERALE 94

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des effluents salins constitue une problématique environnementale majeure affectant tous les pays industrialisés du monde. En effet, ces effluents sont générés par plusieurs types d'industries : chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles…. Leur difficulté de traitement conduit les industriels concernés à recourir à des sociétés externes, spécialisées dans la gestion de ce type d'effluents.

Ces effluents ont la particularité de contenir en proportions variables des composés organiques et minéraux. Dans la plupart des cas, la présence de sels réduit considérablement l'efficacité des traitements (biologiques, physico-chimiques,…) mis en œuvre pour permettre le rejet dans le milieu naturel de ces effluents.

Des réglementations de plus en plus contraignantes obligent les industriels à retraiter leurs rejets et à développer des procédés de production "propres". Le traitement des rejets fait appel à des techniques différentes selon la nature ou la composition de ces rejets. Les procédés électro-membranaires (électrodialyse conventionnelle, électrodialyse à membranes bipolaires et électrolyse à membrane) permettent de retraiter les effluents salins concentrés ou de produire "proprement" un certain nombre de composés.

Ces dernières années, les procédés de séparation par membranes ont connu une hausse très importante en termes de surface de membrane installée dans l'industrie laitière pour traiter son principal coproduit, le lactosérum. La popularité de ces technologies augmente rapidement, principalement en raison de leur faible consommation énergétique, leur design modulaire, de leur efficacité et de leur facilité d'utilisation.

Depuis quelques années, les progrès continus de l'informatique permettent de modéliser, de façon représentative, les cellules d'électrodialyse et d'électrolyse à membrane. La modélisation est un outil puissant d'aide à la gestion et à la compréhension de systèmes complexes. Ainsi, une modélisation globale est nécessaire afin de déterminer les conditions permettant d'atteindre des objectifs de traitement donnés.

Le présent mémoire comprend quatre chapitres dont le premier est consacré à une synthèse bibliographique sur les différents procédés membranaires et leurs applications.

Le deuxième chapitre présente le procédé d'électrodialyse : le principe de cette technique, ses applications ainsi que le mécanisme de transfert des ions à travers la membrane d'échangeuse d'ions.

Le chapitre trois détaillera l'étude de la modélisation des cinétiques de déminéralisation des solutions ioniques par électrodialyse en utilisant un plan d'expériences. Cela a conduit à l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires ([la tension U], [Temps], le pH de la solution) sur le taux de déminéralisation et l'énergie électrique consommée au cours du processus d'électrodialyse, afin de mieux comprendre la variation des réponses du système en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables. Cette approche multi variable, nous a permis de modéliser le taux de déminéralisation et l'énergie électrique consommée et de déduire les valeurs de ces réponses en chaque point du domaine expérimental, sans avoir recours à des expériences.

En fin, le chapitre quatre concerne la modélisation des cinétiques de déminéralisation des solutions contenant des ions monovalents (Na^+, K^+) et des ions divalents comme Ca^{2+} par électrodialyse. L'élaboration d'un modèle mathématique qui permet d'estimer l'évolution du taux de déminéralisation. Ainsi l'objectif du modèle élaboré sera de prédire l'évolution au cours du temps des taux de déminéralisation de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Chapitre I.

Généralités sur Les Procédés Membranaires

I.1 INTRODUCTION

Les législations dans le monde depuis quelques années interpellent les pouvoirs publics qui intéressent de plus en plus à la maîtrise qualitative et quantitative de l'eau, sur la répartition des eaux et la lutte contre leurs pollutions. En Algérie la prise en charge de ce grave problème commence à susciter l'intérêt des pouvoirs publics pour limiter les dégâts que peuvent engendrer les rejets polluants très dangereux des différentes industries. Les industries sont en plus soumises à la loi relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. Ces lois régissent l'ensemble des activités d'une industrie en particulier en matière de pollution de l'air et des eaux à différents niveaux notamment les eaux de rivières et des nappes souterraines. En Europe il existe des nomenclatures définissant les activités soumises à autorisation ou à déclaration suivant le degré de risque pour l'environnement.

Les industriels sont donc soumis à une pression de plus en plus forte des autorités mais aussi de l'opinion publique, de plus en plus soucieuse de son cadre de vie, et doivent gérer avec de plus en plus de rigueur leurs effluents et leurs rejets. Ces nouvelles orientations dans la politique d'élimination des déchets, ainsi que les coûts plus élevés qu'entraîne ce meilleur souci de la protection de l'environnement, nécessitent la connaissance et la mise au point de nouveaux outils technologiques.

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

I.2 LES PROCEDES DE SEPARATION PAR MEMBRANES

Par rapport à l'ensemble des techniques séparatives utilisées industriellement, les procédés de filtration sur membranes présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord, la filtration étant une opération réalisable a température ambiante, les procédés membranaires sont donc parfaitement adaptes au traitement des produits thermosensibles. De plus, la séparation se déroule sans changement de phase et sans ajout de réactifs chimiques, ce qui limite à la fois la consommation énergétique et la production d'effluents. Enfin les installations industrielles sont modulables, compactes et peuvent fonctionner en continu.

Pour toutes ces raisons, l'utilisation des membranes en tant que procédé physique de séparation s'est très largement répandue et ce dans des secteurs d'activité très diversifies.

Parmi ces secteurs, on peut citer les plus importants tels que ceux du traitement de l'eau (traitement des effluents et production d'eau potable), de la pétrochimie, de l'agroalimentaire ou de la pharmacie.

I.2.1. Principe

Les procédés à membrane sont utilisés essentiellement pour opérer des séparations sélectives de particules [1]. Ces procédés mettent en œuvre de membranes semi-perméables. Une membrane semi-perméable est une barrière mince qui autorise le passage sélectif de certains composés d'un milieu à un autre. Ce transfert s'effectue sous l'action d'une force motrice, qui peut être un gradient de potentiel électrique, de concentration, d'activité ou de pression. Dans ce dernier cas, la force agissante qui consiste en une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane est appelée pression transmembranaire.

Dans un système de séparation par membrane, un flux d'alimentation pénètre dans le système membranaire alors même que l'on met en œuvre une force qui favorise un déplacement à travers la surface de membrane.

Les composants du flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "perméat". Le fluide retenu, appelé "retentât" constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane; pour chaque application, le flux ou les composants présentant un intérêt sont déterminés.

En effet, en fonction de la circulation du fluide à traiter par rapport au média filtrant, on distingue deux modes de fonctionnement : la filtration frontale et la filtration tangentielle

En mode frontal (figure I.1), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau. Cela exige un nettoyage périodique.

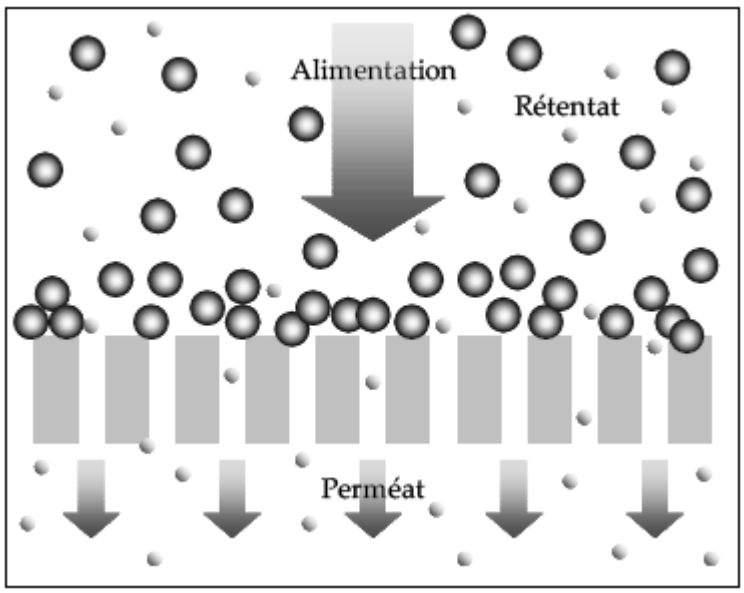


Figure I.1. Principe de la filtration en mode frontal

En filtration tangentielle (figure I.2) le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et solutés de taille supérieure diamètre des pores est récupéré en sortie. Ce procédé a donc trois flux. Le débit du flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant [2].

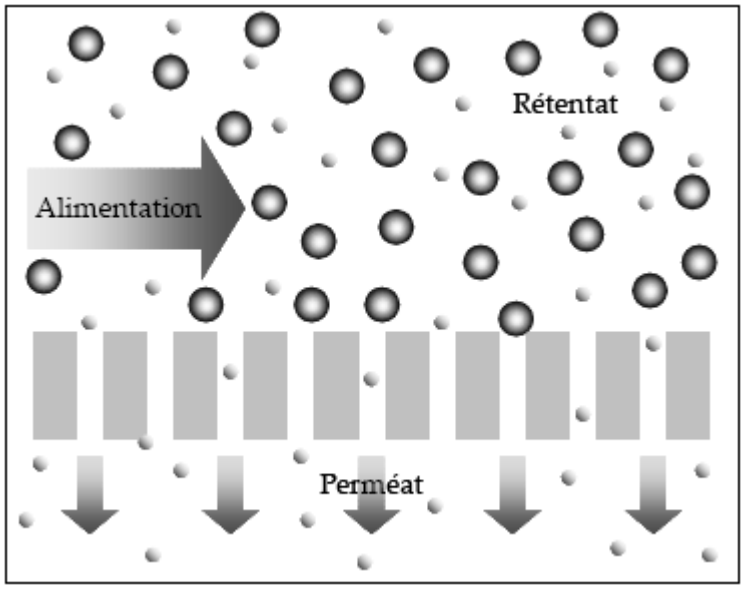


Figure I.2. Principe de la filtration tangentielle

I.2.2. Les membranes

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, permsélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert peut être un gradient de pression, d'activité, de potentiel électrique ou de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures [3].

La structure des matériaux permet de distinguer trois types de membranes : les membranes isotopes, qui ont des propriétés structurelles constantes dans toute leur épaisseur ; les membranes anisotropes, dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'extérieur ; les membranes liquides, préparées par exemple par immersion d'in support poreux dans un liquide. Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes on parle également de membranes organiques, inorganiques, composites et d'échangeuses d'ions.

Elles peuvent être homogènes ou comportées plusieurs phases: elles sont dites hétérogènes. Le développement des membranes dans l'industrie apparaît dans les années 1960 essentiellement par le biais des techniques de dialyse. L'apparition des membranes asymétriques, c'est-à-dire possédant une fine couche sélective qui repose sur un support macroporeux, en 1964 par Loeb et Sourirajan, permet de diminuer la résistance au passage de l'eau à travers la membrane [4]. Ces membranes deviennent ainsi compatibles en termes de productivité pour l'utilisation en industrie, et les premières grosses installations de purification d'eau apparaissent dans les pays riches. Depuis cette date, les domaines d'utilisation des membranes se diversifient (Figure I.3) et pénètrent de nouveaux marchés. Parmi les plus importants apparaissent la pétrochimie, l'agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique.

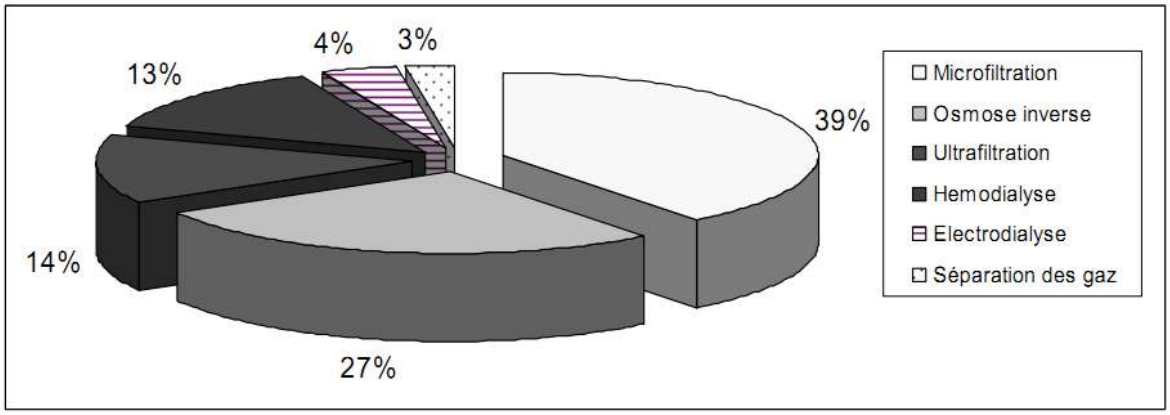


Figure I.3: Répartition en pourcentage du marché des membranes, modules et des équipements périphériques en 1996[5]

I.2.3. Classification des procédés membranaires

Les procédés membranaires peuvent être classés selon la nature des membranes utilisées, leur force motrice ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer (Tableau I.1) [6].

Tableau I.1 : Techniques de séparation à membrane [7].

Procédé	Principe de rétention	Force motrice	Composés transférés	Composés retenus
Microfiltration	Taille	Différence de pression (1bar)	Eau, solutés, colloïdes, virus	Solides, bactéries
Ultrafiltration	Taille	Différence de pression (1bar à 10 bars)	Eau et solutés	Colloïdes, virus
Osmose-inverse	Diffusion	Différence de Pression (5 bars à 100 bar)	Eau	Suspension, solides
Séparation gazeuse	Solubilité/Diffusion	Différence de pression (1bar à 100 bars)	Gaz et vapeurs	Gaz et vapeurs
Pervaporation	Solubilité/Diffusion	Sous vide de (0 à 1 bar)	Solutés à basse pression de vapeur	Solvant et solutés
Dialyse	diffusion	Gradient de concentration	Ions, petites molécules	Grandes molécules, solides
Electrodialyse	Migration sélective	Différence de Potentiel	Ions	Ions

En fonction de la taille des pores de la membrane mise en œuvre, on distingue quatre procédés membranaires : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nano filtration (NF) et l'osmose inverse (OI) (figure I.4) [2].

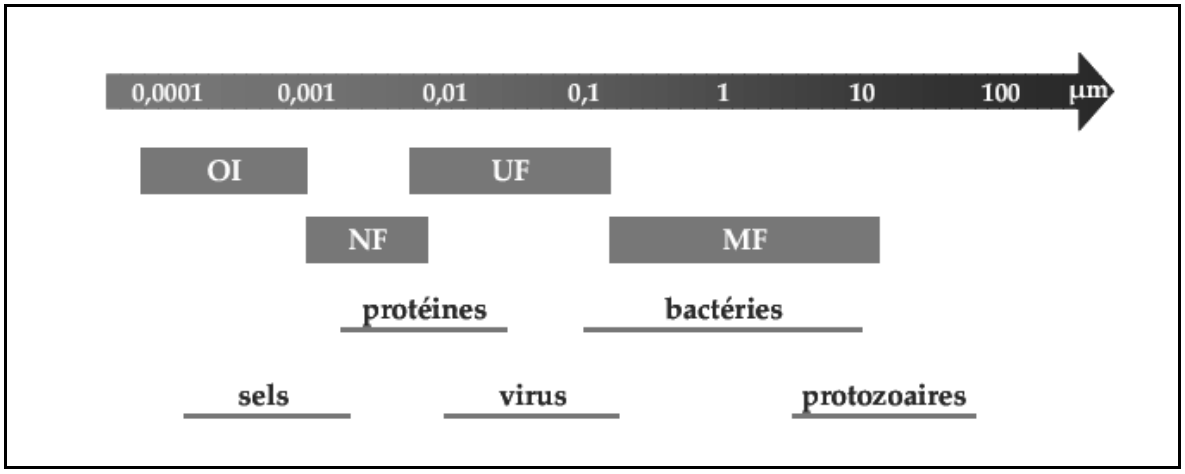


Figure I.4 : Classification des procédés membranaires en fonction de la taille des pores.

La microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration et l'osmose inverse peuvent être définies comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes permsélectives. La pervaporation et la perméation en phase gazeuse utilisent des membranes denses non poreuses, elles se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non pas de liquides lors du processus de séparation. En dernier lieu, les techniques électromembranaires (électrodialyse simple, électrodialyse à membrane bipolaire, électrolyse à membrane et électrodéionisation) transfèrent de manière sélective des ions à travers une membrane échangeuse d'ions (MEI).

I.2.3.1. Microfiltration et ultrafiltration

Le but est la séparation d'un flux d'alimentation en deux fractions à l'aide de membranes sur la base entre autre des tailles des particules et des molécules sous l'effet de la pression comme force motrice. Chacun des deux procédés travaille par exclusion dimensionnelle, permettant aux espèces les plus petites de passer à travers la membrane tandis que les plus grosses sont retenues.

a) La microfiltration

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

En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le retentât s'accumule à la surface formant un gâteau dont l'épaisseur dépend du temps de filtration. Quand le débit du filtrat n'atteint plus le débit nominal aux valeurs maximales de pression transmembranaire, le gâteau doit être retiré. Cela impose un travail en mode discontinu. Par contre, en flux tangentiel, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse de 0,5 à 5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu. De plus, perméat et retentât peuvent être récupérés.

La pression transmembranaire varie environ de 0,05 à 3 bars. La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide [8] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [9].

L'utilisation de la MF pour le traitement des effluents industriels à pour but de récupérer d'un coté les particules ou des macro-solutés et de restituer de l'autre un fluide propre. La démarche consiste soit à purifier un fluide, soit à recycler les solutés collectés. Dans les cas les plus favorables, les deux opérations peuvent être envisagées simultanément.

A titre d'exemple, citons l'emploi d'une unité de MF destinée à retenir des agrégats de métaux contenu dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel [8]. Le perméat semble être conforme aux normes de pollution en vigueur; par contre, le retentât est une liqueur concentrée constituée d'un mélange de métaux lourds qui ne peut pas être réutilisé et présente une énorme charge toxique : seulement la moitié du problème est traité.

Une opération plus achevée consiste à substituer un traitement classique par un traitement par MF [9]. Un effluent de blanchisserie contenant un détergeant, plusieurs solvants, des hydrocarbures et des solides en suspension présente une DCO (Demande Chimique en Oxygène) supérieure à 100 000 mg/l.

Le traitement classique mettant en jeu des réactifs chimiques donne un faible abattement de DCO.

Par contre, le perméat de MF a une DCO réduite de 90% par rapport à sa valeur initiale, 90% des huiles sont extraites et la réduction des MES (Matières en Suspension) est supérieure à 95%. Il contient, de surcroît, la quasi-totalité du tensioactif et sa température est proche de celle du bain de lavage : le recyclage est possible en réajustant la concentration en tensioactif et la température. Une économie d'eau et d'énergie est ainsi réalisée. Le retentât, riche en matière organique est utilisé comme combustible de chaudière.

Nous voyons donc que la MF permet de participer au recyclage de certains effluents à conditions que les composés puissent être séparer en fonction de leur taille et que les différences entre les composés à retenir et les autres soient importantes en raison des diamètre de pores des membranes de MF. Cette dépollution par le tri peut être transposée à l'industrie agro-alimentaire. Mais, dans tous les cas, l'utilisation doit être pensée à l'intérieur d'un procédé global de retraitement, la solution ne pouvant être seulement apportée par une opération de MF.

La MF sert aussi de prétraitement en industrie agro-alimentaire en particulier en amont d'un autre procédé membranaire soit pour concentrer soit pour clarifier un lactosérum avant l'opération suivante [10]. Dans le cas où la MF a un rôle de clarification, le principal atout est la diminution du colmatage des membranes placées en aval dans le procédé [11]. Ceci est un exemple de complémentarité et confirme la nécessité d'associer plusieurs procédés pour obtenir l'épuration complète d'un effluent.

b) L'ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) repose, comme la microfiltration, sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la MF est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm.

Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

L'UF fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 5 bars environ).

L'UF est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux. L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédé dans la fabrication de jus de fruits. Citons son emploi dans l'industrie textile pour le recyclage des eaux de lavage [11] ou la récupération de tensioactif ou d'enduit pour les fibres [12]. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier [13] et même leur couleur. Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupures adaptées, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le retentât d'UF génère souvent des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation. Tant que la mise en décharge est autorisée, elle est choisie dans la grande majorité des cas. A terme, et les recherches vont dans ce sens, l'UF s'appliquera sur de petites unités afin d'obtenir un recyclage avant le rejet et le mélange des effluents qui deviennent ensuite trop complexes. En réduisant la toxicité et le volume de l'effluent final, l'usage en boucle fermée du perméat et du concentré serait possible. Se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et, à défaut si la pollution existe, comme un moyen de tri des effluents afin d'envoyer des solutions moins chargées vers les stations classiques.

I.2.3.2. Nanofiltration

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

La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents [14] ou plus généralement au dessalement d'effluents [15] et plus récemment à la désacidification [16]. La séparation ionique est alors en concurrence avec les procédés électro-dialytiques mais dès que le milieu devient complexe sa composition joue sur la sélectivité et l'efficacité des membranes. Pour connaître les avantages de l'une ou l'autre des méthodes il faudrait posséder des résultats comparables pour juger, en particulier, de la sensibilité de la NF et de l'électrodialyse par exemple.

I.2.3.3. Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression [17]. Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure I.5). Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse: c'est le phénomène d'osmose inverse. La pression efficace correspond donc à la pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire, P_{tm}) diminuée de la différence de pression osmotique ($\Delta\Pi$) de part et d'autre de la membrane.

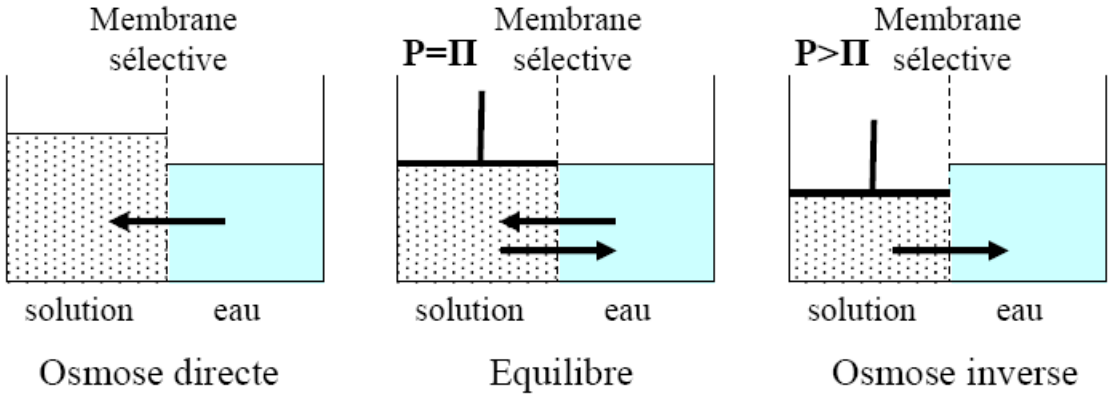


Figure I.5 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse [18]

Pour les solutions diluées, considérées comme thermodynamiquement idéales, la pression osmotique est calculée à partir de l'équation de Van't Hoff [19] :

$$\Pi = CRT \qquad (I.1)$$

Π : pression osmotique de la solution, Pa

C : concentration de la solution, $mol.m^{-3}$

R : constante des gaz parfait, 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

T : température, K

Au cours du procédé, sous l'action de la pression transmembranaire, la solution à traiter, l'alimentation de concentration C_A et de volume V_A, se sépare en deux flux au niveau de la membrane de surface S_{mb} (Figure I.6) : l'un, de concentration C_P, de débit D_P, de volume V_P et de pression relative P_P, passe à travers celle-ci et constitue le perméat ; l'autre, de concentration C_{Rs}, de débit D_{Rs}, de volume V_{Rs} et de pression relative P_{Rs} est retenu et devient le retentât. Par convention, de manière à rester clair selon les modes de fonctionnement, nous appellerons alimentation ce qui est dans la cuve, retentât-entrée (concentration C_{Re}, débit D_{Re}, pression relative P_{Re}) ce qui arrive réellement sur la membrane et retentât-sortie ce qui est retenu et récupéré à la sortie du module membranaire.

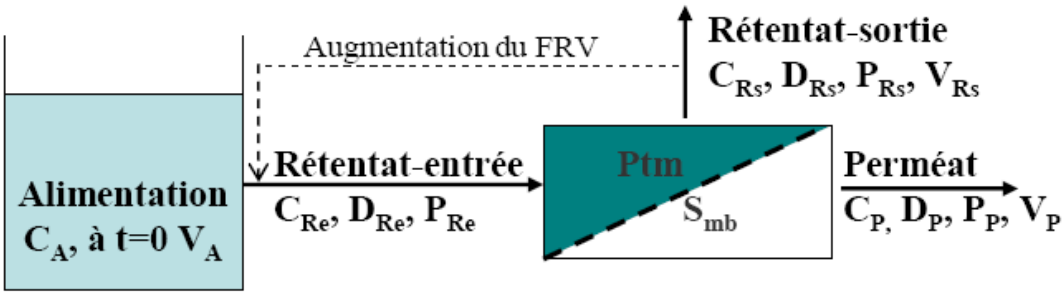


Figure I.6 : Schéma de principe d'une installation d'osmose inverse [18]

I.2.4. Limites des procédés membranaires

I.2.4.1. La polarisation de concentration

Lors de la filtration d'une solution complexe, les solutés qui sont totalement ou partiellement retenus s'accumulent a la surface la membrane. Dans ces conditions, la concentration de ces composes a la membrane est très supérieure a celle de l'alimentation. Ce gradient de concentration entraine un flux de rétrodiffusion des solutés oppose au flux convectif résultant de la pression transmembranaire appliquée (figure I.7).

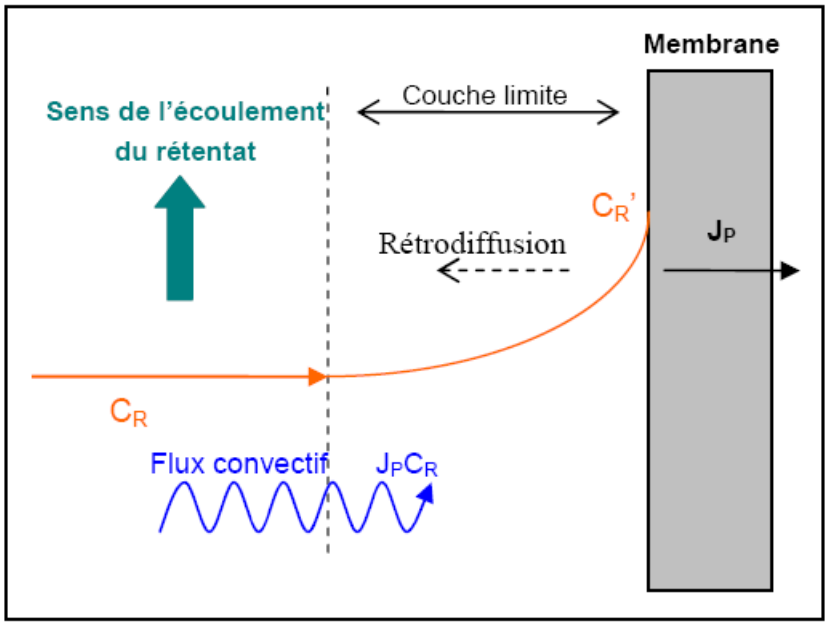


Figure I.7 : Phénomène de polarisation de concentration [18]

L'équilibre entre flux convectif et diffusif conduit à l'établissement d'un profil de concentration sur une couche appelée couche de polarisation dont l'épaisseur dépend de l'hydrodynamique du système et des caractéristiques du fluide filtré.

Plusieurs modèles permettent de décrire ce phénomène, dont le modèle du film développé par Blatt *et al.* [2] qui permet d'exprimer le flux total de perméat comme la somme du flux retro-diffusif et du flux convectif en supposant que la concentration varie de façon unidirectionnelle selon un axe perpendiculaire a la membrane.

Dans ces conditions l'expression du flux est donnée par la relation suivante :

$$J_P = \frac{D}{\delta} Ln\left(\frac{C_R' - C_P}{C_R - C_P}\right) \Leftrightarrow \frac{C_R' - C_P}{C_R - C_P} = \exp\left(\frac{J\delta}{D}\right) \qquad (I.2)$$

Avec :

D le coefficient de diffusion des solutés dans la couche limite [$m^2.s^{-1}$],

δ l'épaisseur de la couche de polarisation [m],

C_R La concentration dans le retentât [$mol.m^{-3}$],

C'_R La concentration a la membrane [$mol.m^{-3}$],

C_P La concentration dans le perméat [$mol.m^{-3}$].

I.2.4.2. Phénomènes de colmatage

Le colmatage d'une membrane peut être défini comme l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification de ses propriétés filtrantes. Le colmatage se traduit par une diminution du flux de perméat pour une filtration à pression constante, ou une augmentation de la pression transmembranaire lors d'une filtration a flux de perméat constant.

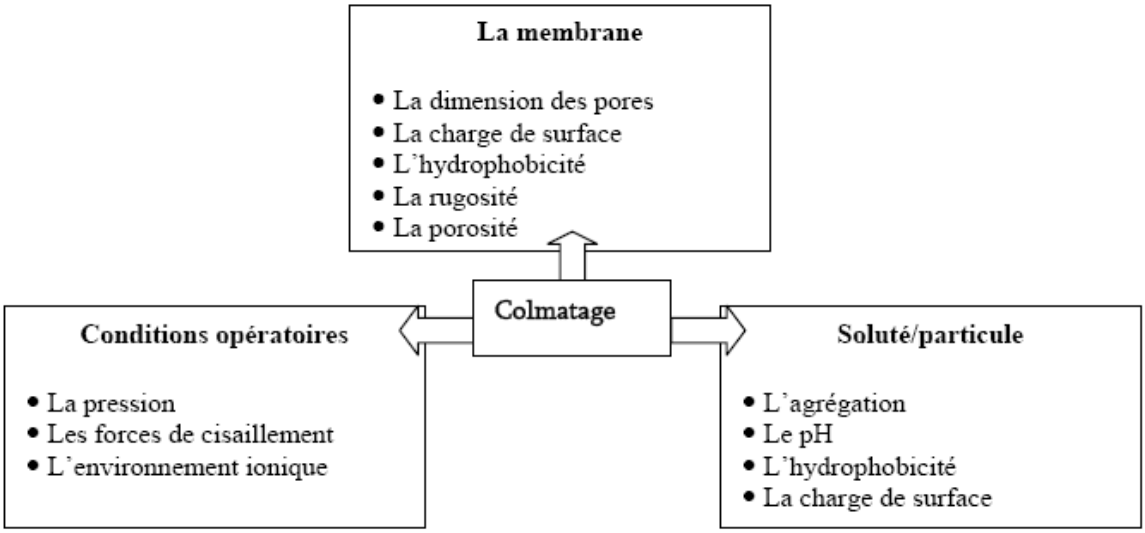


Figure I.8 : Paramètres influençant le colmatage des membranes

Le colmatage des membranes résulte d'un grand nombre de facteurs qui interfèrent comme l'indique la figure I.8. [18]. 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.

En ce qui concerne les mécanismes physiques de colmatage qui s'établissent pendant l'opération de filtration, on distingue communément deux grands types de colmatage.

Le premier correspond a un colmatage dit réversible pouvant être éliminé in situ par différents moyens mécaniques tels que l´application de grosses bulles d´air, ou par retro lavage a l´eau. Alors que, le colmatage irréversible nécessite obligatoirement un lavage chimique de la membrane [20].

Hermia [21] a propose une classification plus précise des types de colmatage basée sur la comparaison entre la taille des pores de la membrane et celle des particules. Cette classification reste aujourd'hui très utilisée (Figure I.9).

- Si la taille des particules est supérieure a celle des pores un colmatage en surface dit colmatage par gâteau se produit (dépôt en surface de la membrane).
- Si la taille des particules est largement inferieure a celle des pores, les particules vont entrer a l'intérieur de la membrane réduisant progressivement la taille des pores jusqu'à les boucher totalement. Il s'en suit une réduction de la surface poreuse de la membrane.
- Si la taille des particules est similaire à celle des pores un phénomène de blocage de pore se produit. Ce phénomène de blocage conduit a une diminution de la surface filtrante de la membrane.

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, lorsque la filtration est réalisée à pression transmembranaire constante, le colmatage est responsable d'une chute du flux de permèation au cours du temps.

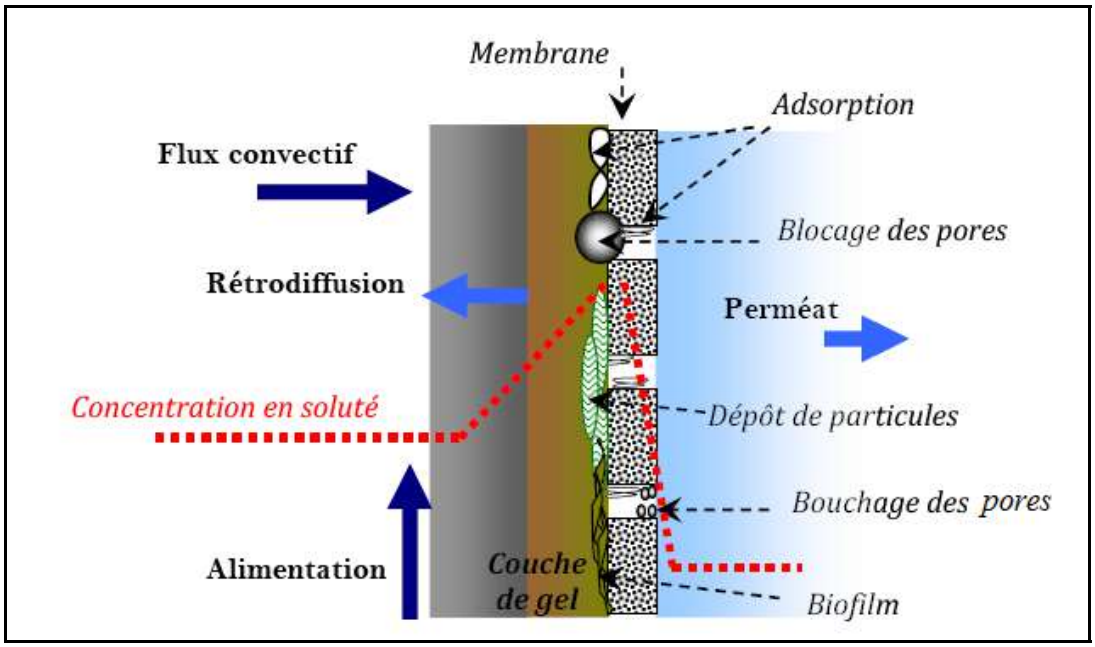


Figure I.9. Schéma des différents mécanismes de colmatage.

I.3. LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES

Les technologies membranaires telles que l'ultrafiltration, l'osmose inverse et la nanofiltration, séparent les particules selon leur taille. Bien que l'électrodialyse utilise elle aussi des membranes, elle sépare les particules selon leurs charges électriques. Les tout premiers travaux sur l'électrodialyse datent d'aussi loin que 1890, lorsque Maigrot et Sabates [22] ont breveté un appareil à trois compartiments dont la membrane, utilisée comme séparateur physique, empêchait les produits d'électrolyse de se mélanger, sans toutefois exercer une action sélective sur la migration des ions.

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. Nous nous intéressons à l'électrodialyse (Figure I.10), technique la plus répandue industriellement. Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique.

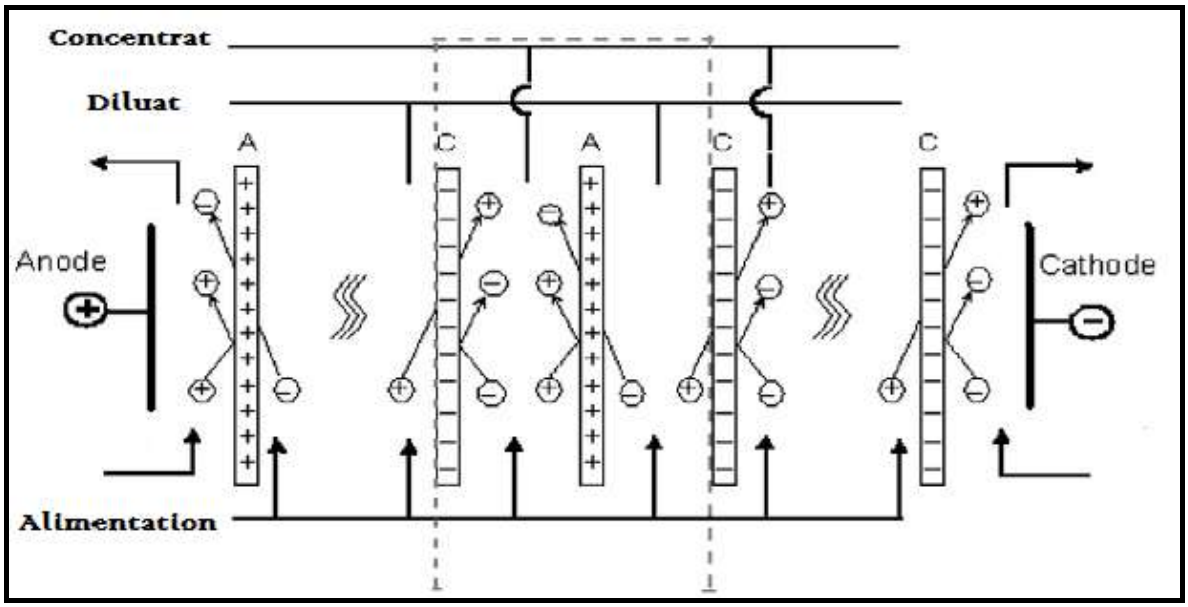


Figure I.10. Principe de l'électrodialyse [23]

Les applications actuelles de l'électrodialyse concernent principalement la séparation d'ions de charges opposées. Cependant, la séparation des ions de même signe mais de valence différente reste inefficace en utilisant des membranes ioniques classiques. Par conséquent, il apparaît important d'améliorer la sélectivité des membranes échangeuses vis-à-vis d'ions monovalents par rapport aux ions multivalents. Notre travail de recherche se focalise sur cette technique qui sera traité en détaille dans le chapitre suivant.

I.4. CONCLUSION

Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin. Parmi les solutions dont ils disposent, les procédés membranaires peuvent leur apporter des éléments de réponse.

Les procédés membranaires classiques et l'électrodialyse connaissent un essor important dans le traitement des effluents industriels. Leur conception, sur le modèle de la filtration permet d'obtenir des procédés sans ajout de produits chimiques. La charge polluante est alors déjà réduite. Toutefois, quelle que soit la technique, elle constituera un élément dans une chaîne d'opération de retraitement.

Par ailleurs, comme nous l'avons précisé chaque industrie est un cas particulier. C'est la connaissance du procédé de fabrication dans sa globalité et la mise en correspondance avec les spécificités de chaque procédé membranaire qui aboutit au traitement des effluents. Les exemples, non exhaustifs et non limités à l'industrie agro-alimentaire à

laquelle nous allons par la suite nous consacrer, montrent que les avancées technologiques sur les membranes couplées à la volonté de mieux protéger l'environnement offrent de nombreuses possibilités d'emploi des techniques membranaires pour le traitement des déchets industriels.

Nous allons, à présent, nous intéresser en détail au procédé membranaire qui nous occupe : l'électrodialyse.

Chapitre II.

PROCEDE D'ELECTRODIALYSE, MODELISATION ET GENERALITE SUR LE LACTOSERUM

II.1. INTRODUCTION

Les techniques électro-membranaires voient depuis quelques années leurs champs d'applications potentielles s'élargir de façon importante. Ceci s'explique par l'apparition sur le marché de nouvelles générations de membranes présentant une résistance chimique améliorée. Les procédés électro-membranaires 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. La force motrice dans un procédé électro-membranaire est le gradient du potentiel électrique qui provoque un courant électrique et la séparation des espèces ioniques. Ces techniques électro-membranaires sont aujourd'hui au nombre de quatre :

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

II.2. PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRE

II.2.1. Principe d'électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse est un procédé de nature électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant des substances pas ou très peu ionisées.

En électrodialyse les ions sont transportés sous l'action du champ électrique perpendiculairement au plan des membranes et au sens de circulation des solutions. Grâce à la disposition alternée de membranes échangeuses d'anions (*MEA*) et de cations (*MEC*), les cations migrent vers la cathode en traversant les *MEC* et sont arrêtés par les *MEA*. De même les anions migrent vers l'anode en traversant les *MEA* et sont stoppés par les *MEC*. Il en résulte une diminution de la concentration en espèces ioniques dans certains compartiments (*diluât*) et une augmentation dans les autres compartiments adjacents (*concentrât*) [23].

L'électrodialyse est une technique utilisant un empilement de membranes échangeuses d'ions disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique [24].

Selon l'arrangement des membranes échangeuses d'ions dans un empilement, diverses configurations peuvent être obtenues. Le principe de l'EDC est illustré sur la figure II.1. Dans une configuration à deux compartiments, configuration la plus fréquemment utilisée et celle retenue pour notre étude. Elle met en jeu des membranes échangeuses de cations (MEC) disposées en alternance avec des membranes échangeuses d'anions (MEA). Enfin, deux compartiments d'électrodes, disposés à chaque extrémité de l'empilement, permettent d'appliquer une différence de potentiel électrique [25].

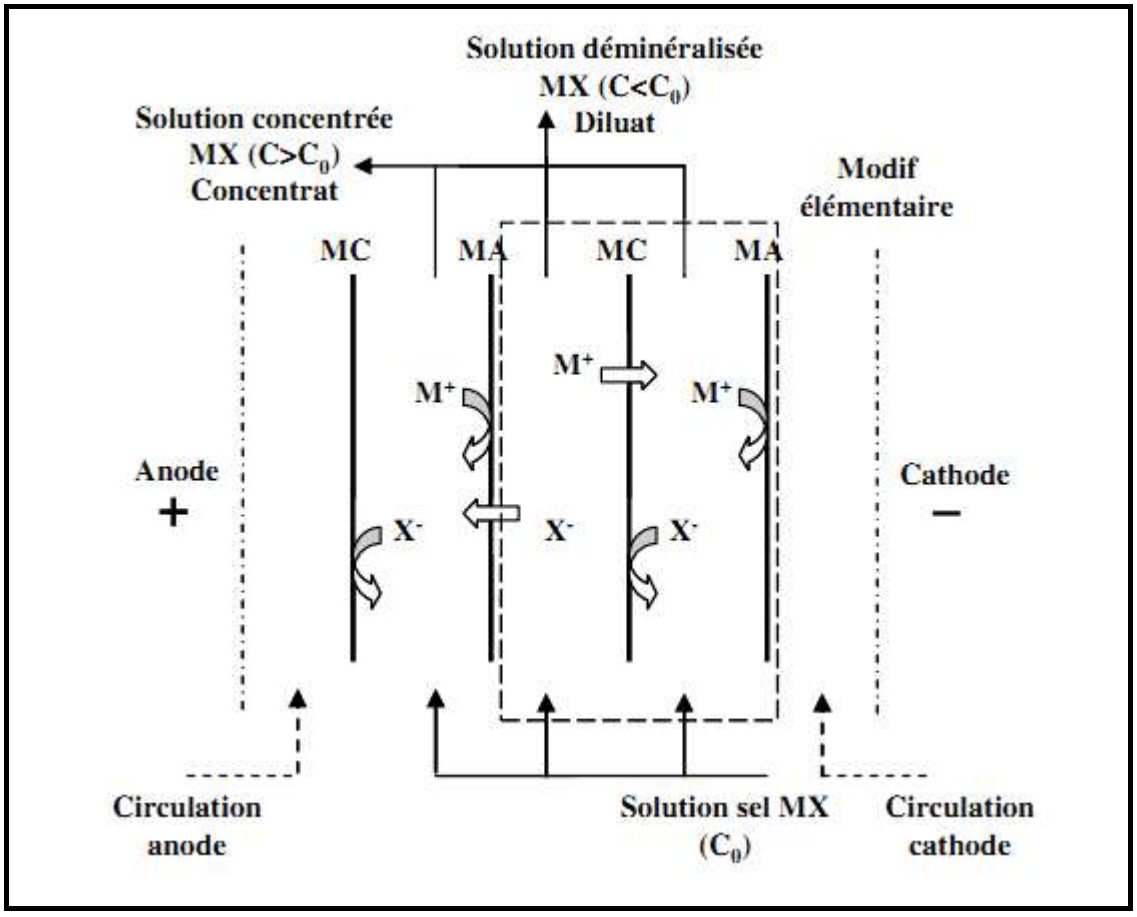


Figure II.1. Schéma de principe de l'électrodialyse [26]

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 une unité d'électrodialyse, les membranes cationiques (perméables aux cations) MEC et les membranes anioniques (perméables aux anions) MEA sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué à l'aide d'une anode et d'une cathode, les MEC bloquent les anions et laissent passer les cations, tandis que les MEA bloquent les cations et laissent passer des anions. Il se crée alors, des compartiments de concentration (concentrât) et d'autres de dilution (diluât). Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation parallèle au plan des membranes. L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes parallèles au plan des membranes et placées aux extrémités de l'électro-dialyseur.

Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presse. La figure II.2 montre l'exemple d'application de l'électrodialyse pour le dessalement des eaux saumâtres et la production de la saumure.

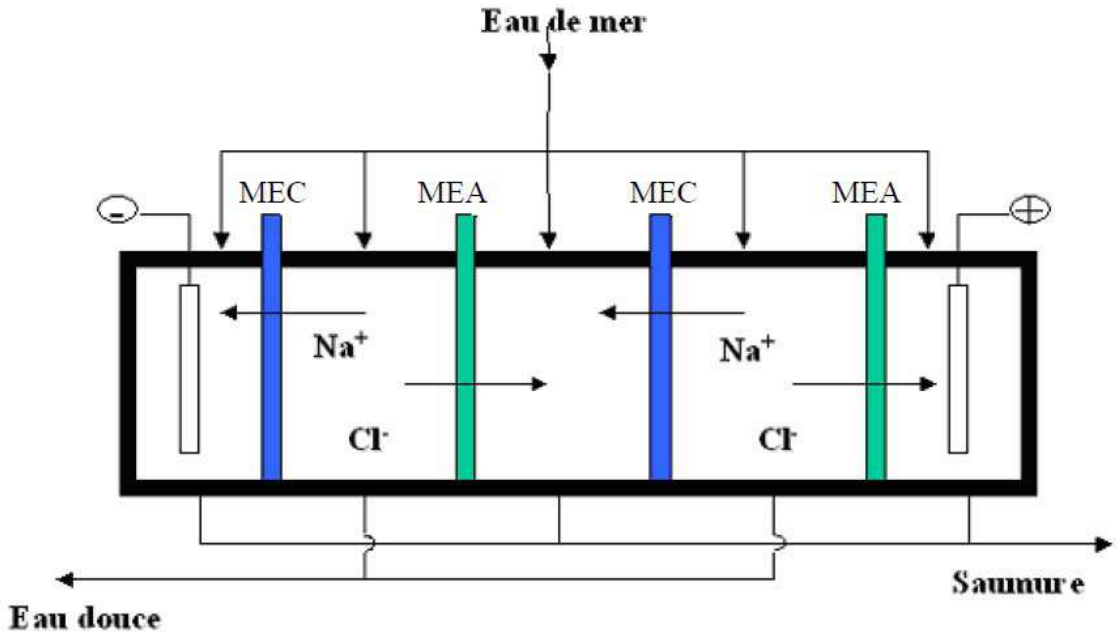


Figure II.2 : Production de l'eau douce et de saumure à partir de l'eau de mer en utilisant l'électrodialyse [27,28].

II.2.2. 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 inter-membranaire. 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. La figure II.2 reprend le schéma de base d'une unité cellulaire à 3 compartiments. Ce type d'arrangement membranaire peut être utilisé pour la production de soude et d'acide à partir d'un sel.

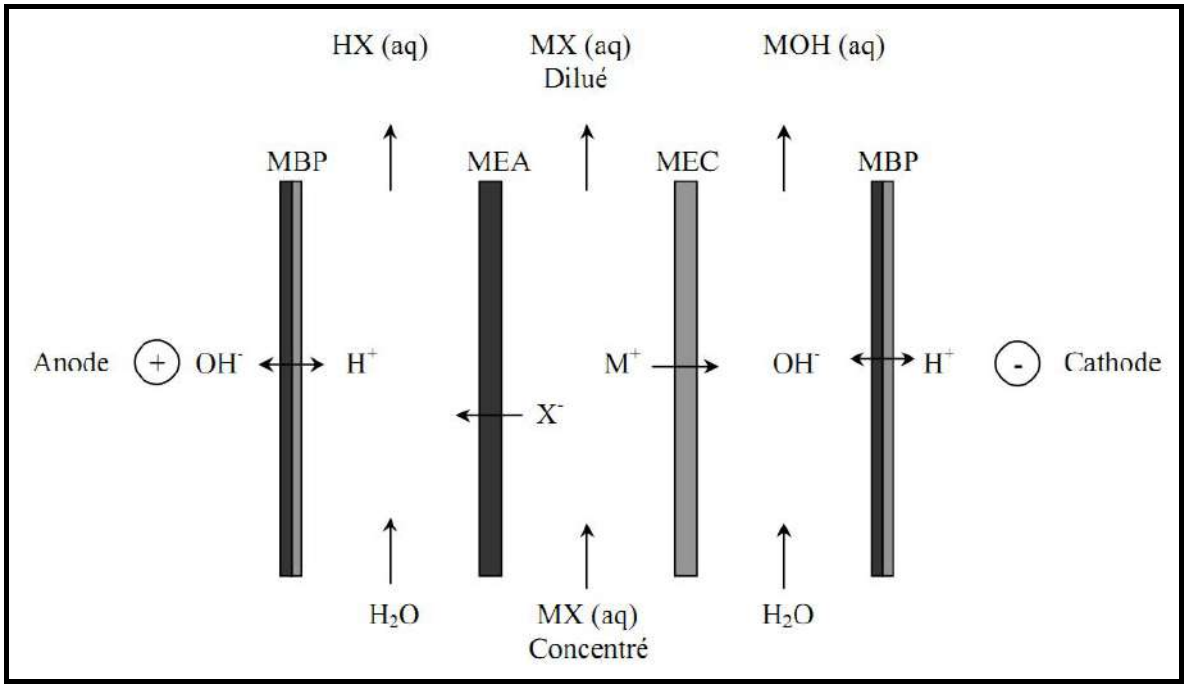


Figure II.2: Arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires [29].

II.2.3. Electrolyse à membrane, électro-électrodialyse

L'électrolyse à membrane est la technique électro-membranaire 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). L'un des exemples d'application est le procédé chlore-soude à partir de solutions de NaCl concentrées comme le montre le schéma de principe de la figure II.3

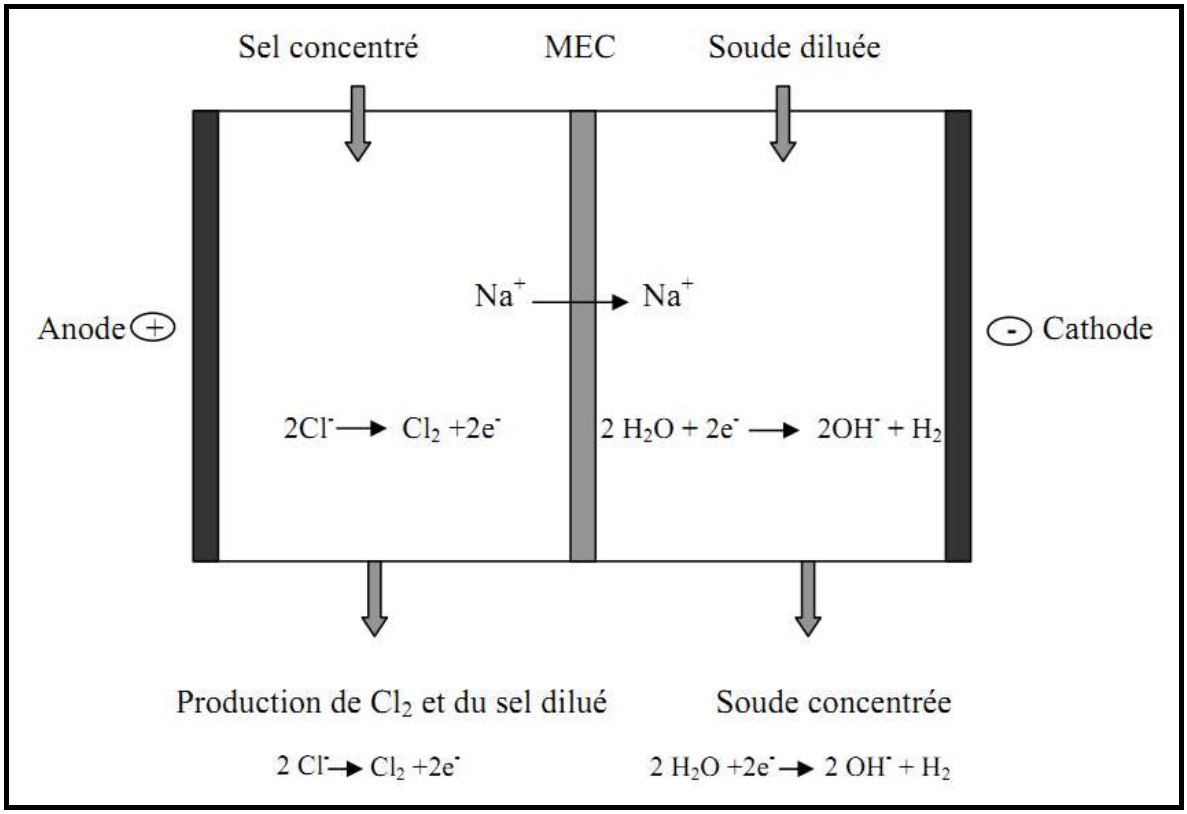


Figure II.3 : Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane [29].

II.2.4. 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. Le principe de l'électro-déionisation pour la production de l'eau pure est schématisé sur la figure II.4.

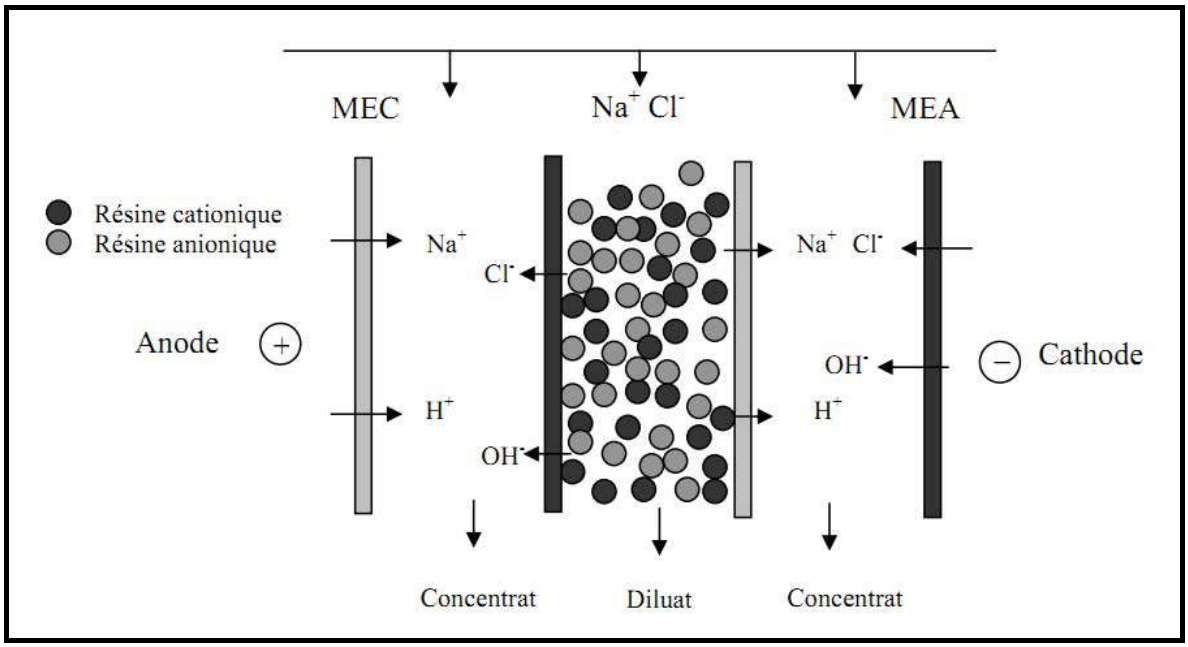


Figure II.4 : Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électro-déionisation [30].

II.3. APPLICATION DE L'ELECTRODIALYSE

Le procédé d'électrodialyse a été commercialisé dans les années 1960, environ dix ans avant l'introduction de l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer. En termes d'installations actuellement implantées, la plus importante application de l'électrodialyse reste celle de la production d'eau potable à partir d'eau saumâtre, [31, 32]. Dans ce domaine l'électrodialyse est en compétition directe avec l'osmose inverse et l'évaporation multi-étagée. L'électrodialyse a été implantée aux USA dans les années 1970.

L'électrodialyse est un procédé pouvant s'appliquer dans de vastes domaines de par ces différentes configurations possibles. Donnons l'exemple de la configuration à 3 compartiments, utilisés pour substituer des ions, comme la conversion du lactate de sodium en acide lactique en substituant l'ion sodium par l'ion hydrogène [33]. On trouve également les empilements avec membranes bipolaire, permettant la dissociation de l'eau en ions OH^- et H^+. Ce type de configuration est le plus couramment employé pour la conversion d'acide faible [34], ou pour la production de vitamine C [35].

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

- Le traitement de l'eau (dessalement, potabilisation, production d'eau déionisée…) ; pour le dessalement des eaux saumâtres, l'électrodialyse est plus rentable à faible concentration par rapport à la distillation car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique donné.
- La gestion des effluents industriels (industries hydro-métallurgiques, papeteries…) ; de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tannerie [36], de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [37, 38].
- La chimie pharmaceutique (purification de produits de base, concentration d'acides…)

D'autre part, l'ED occupe une large place dans l'industrie agro-alimentaire pour traiter les co-produits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits et les vins [39], et pour la déminéralisation de lactosérum en vue de son recyclage pour l'alimentation animale, la confection de glaces ou encore comme base pour les préparations de laits infantiles [40]. Enfin de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluent de tannerie [36], de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [41].

L'électrodialyse a été utilisée pour récupérer différents acides, parmi lesquels on peut citer: l'acide lactique [42,43], l'acide acétique [44,45], et l'acide propionique [46,47].

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

II.4. PHENOMENES PRINCIPAUX LIES A L'ELECTRODIALYSE

La capacité de séparation de certains ions d'un mélange ions/molécules neutres est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires directement liés au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Une définition de ces paramètres permet d'expliquer les phénomènes auquel tout procédé membranaire est confronté: la polarisation de concentration et le colmatage.

II.4.1. Polarisation de la 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. Ces variations se produisent au voisinage des interfaces membranaires [48].

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté diluât, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ion a lieu côté concentrât (figure II.9): c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

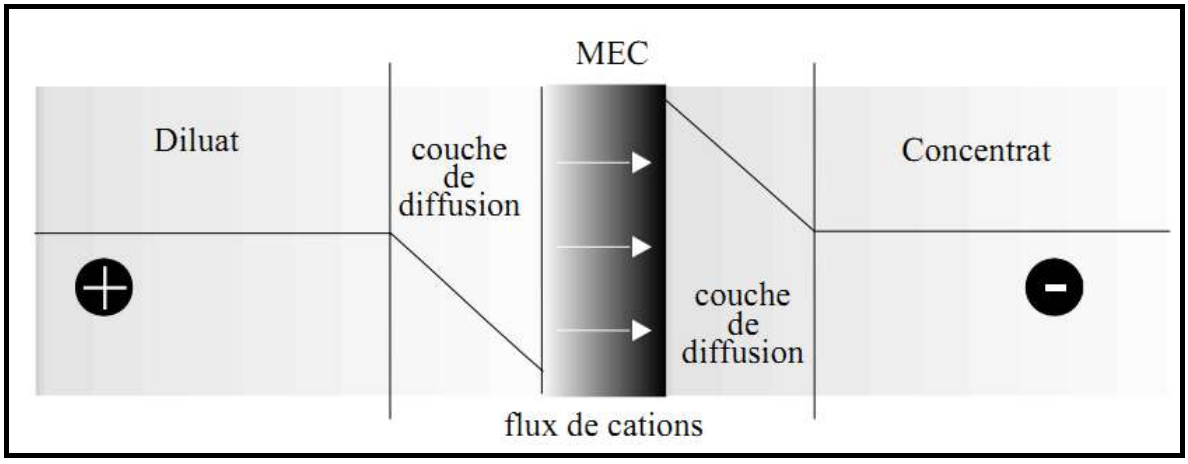


Figure II.5: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique [29].

Si l'on augmente la tension, la densité de courant croît et les gradients dans les couches limites aussi. Lorsque le gradient est maximum, la concentration de l'ion s'annule à l'interface membrane-diluât. La résistance de la couche limite du diluât augmente alors fortement et la densité de courant plafonne à une valeur maximale, appelé densité de courant limite et notée i_{lim}.

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_S^i}{\delta(\bar{t}_i - t_i)} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

z_i : la valence de l'ion i ;

F : constante de Faraday

D_i : le coefficient de diffusion de l'ion i en solution

C_S^i : la concentration de l'ion dans la solution.

δ : l'épaisseur de la couche limite de diffusion

$\bar{t}_i$: le nombre de transport de l'ion i dans la membrane

t_i : le nombre de transport de l'ion i dans la solution

La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'ions dans la solution et au coefficient de diffusion. Le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être suivi en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée V aux bornes du module. La courbe obtenue présente l'allure montrée à la figure II.6.

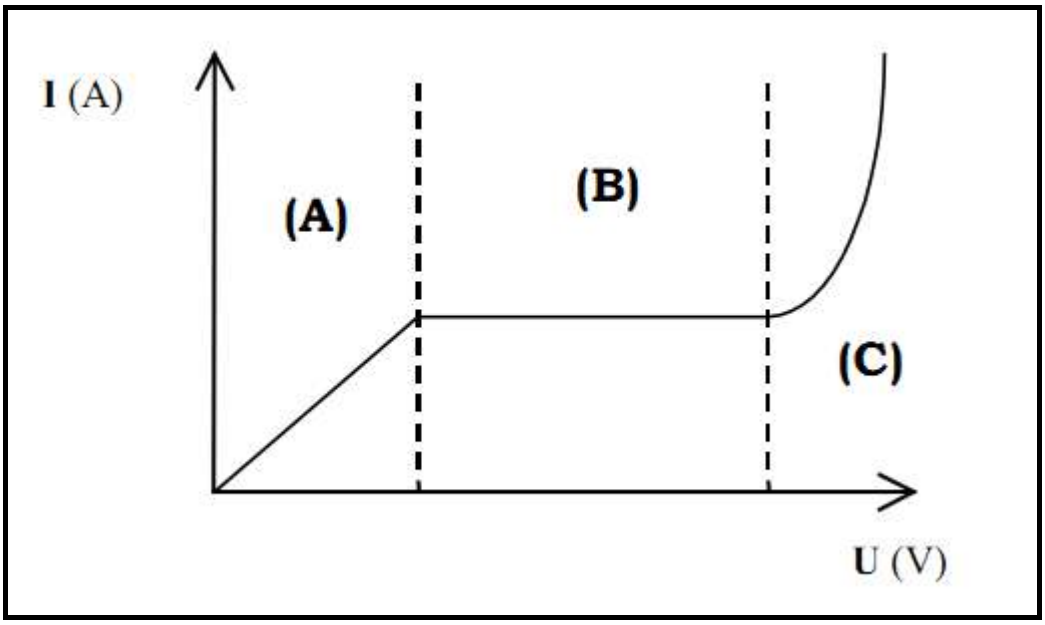


Figure II.6. Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement

La courbe courant-tension se compose de trois parties :

- Une région pratiquement linéaire, notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm U= R.I est vérifiée.

- Un palier, noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule; à ce stade la concentration de la solution d'électrolyte à l'interface membrane/solution atteint zéro; il s'agit de la région où la densité de courant est dite limite (DCL).
- Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à l'électrolyse de l'eau. En effet quand la tension devient suffisamment grande, le courant appliqué sert à la dissociation de l'eau en H^+ et OH^- qui transportent à leur tour le courant. Ceci entraîne une surconsommation néfaste d'énergie, des variations de pH pouvant occasionner des dégradations irréversibles et une augmentation de la résistivité du milieu. L'efficacité du procédé est donc altérée.

II.4.2. Colmatage

L'un des problèmes les plus importants en électrodialyse est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classifier en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et empoisonnement par des agents tensioactifs [49].

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

De façon générale, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques. Lorsqu'un colmatage se forme, trois effets ont lieu et s'intensifient de façon auto-catalytique entre eux.

- Le premier est l'augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant.
- Le deuxième est une perte de permsélectivité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane.

- Le troisième effet est une altération, de la membrane, de façon réversible ou irréversible [50].

Ce dernier effet est le facteur le plus important car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation et le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées.

II.5. PRINCIPE DES MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE

On distingue deux types de membranes : les membranes échangeuses d'ions (MEI) et les membranes bipolaires (MB).

II.5.1. Membranes échangeuses d'ions (MEI)

II.5.1.1. Définition

Les membranes échangeuses d'ions sont parfois qualifiées de membranes homopolaires, par opposition aux membranes bipolaires. Les membranes échangeuses d'ions, appelée aussi membranes perméables aux ions ou membranes ioniques, sont formées de réseaux insolubles de chaînes macromoléculaires organiques sur lesquelles sont greffés des groupes fonctionnels ioniques: les sites échangeurs d'ions.

Les sites échangeurs d'ions portent une charge électrique négative ou positive : par exemple : si les ions fixes sont de charge négative ($\boldsymbol{SO}_3^-$ ou $\boldsymbol{CO}_2^-$), la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire ($\boldsymbol{NH}_3^+$ ou $\boldsymbol{N(CH_3)}_3^+$) il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA) [3].

Au contact d'une solution aqueuse électrolytique, la membrane libère son propre ion compensateur (dit contre-ion), qui sera remplacé par un ion de même type, qui se trouvait initialement présent dans la solution.

Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le tableau II.1:

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
MEC	Sulfonique - SO_3^-	Acide fort
	Phosphorique - PO_3^{2-}	Acide fort
	Carboxylique - COO^-	Acide faible
	Arsenique -AsO_3^{2-}	Acide faible
MEA	Alkylammonium-NR_3^+, NHR_2^+ - NH_2R^+	Base forte
	AlkylSulfonium - SR_2^+	Base forte
	Alkylphosphonium - PR_3^+	Base faible
	Vinylpyridinium - $C_5H_4NH^+$	Base faible

Tableau II.1 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI [30].

La figure II.7 [3] présente un échangeur de cations où les sites fonctionnels R^-, fixés sur les chaînes macromoléculaires peuvent capter puis échanger des cations libres d'une solution externe d'électrolyte. Ces chaînes constituent des poly-anions solvatés par l'eau de la solution aqueuse d'équilibrage, ont tendance à se disperser, ce qui rend nécessaire leur pontage. On obtient donc un réseau tridimensionnel plus au moins rigide, formant un polyion.

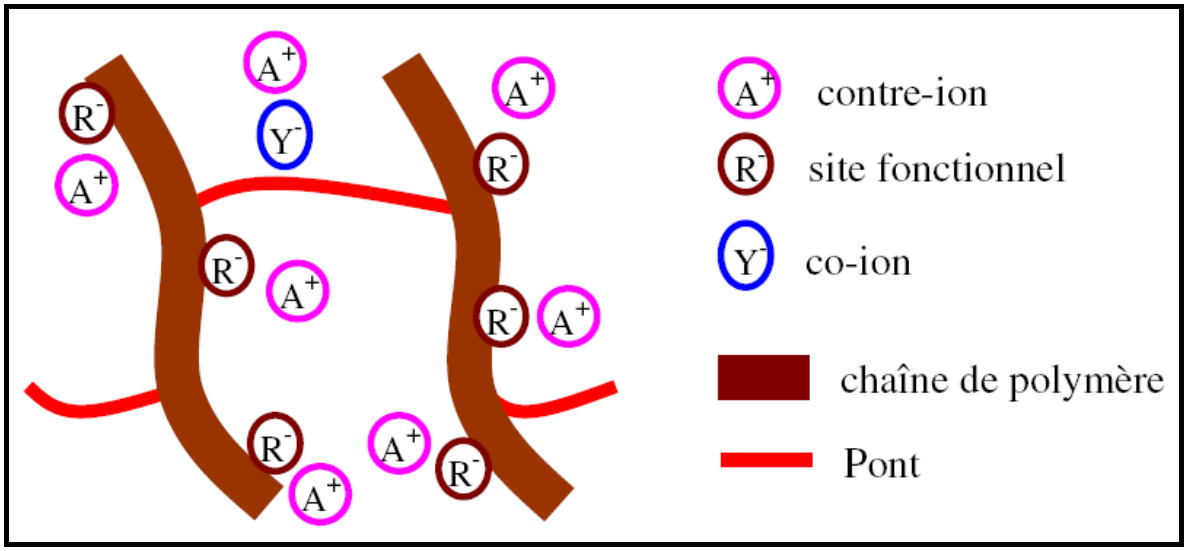


Figure II.7. Structure d'une membrane échangeuse de cations (MEC).

Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte.

Les membranes échangeuses d'ions peuvent être homogènes ou hétérogènes. Les membranes hétérogènes sont constituées de fines particules colloïdales échangeuses d'ions, réparties dans un liant inerte comme du polyéthylène, une résine phénolique ou polychlorure de vinyle (PVC). Les membranes hétérogènes contiennent souvent plus de 65% en masse de particules échangeuses d'ions, et souffrent d'un taux de gonflement élevé.

II.5.1.2 Propriétés des membranes des changeuses d'ions

Les propriétés essentielles pour qualifier les membranes échangeuses d'ions sont :

- une capacité d'échange suffisamment élevée, elle s'exprime en équivalents par gramme de matériau échangeur, elle set directement liée au nombre de sites échangeurs.
- une bonne conductivité électrique : la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée.
- une permsélectivité ionique : la membrane doit être perméable aux contre-ions et aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau).
- Une bonne stabilité chimique et thermique : les membranes doivent fonctionner dans un vaste domaine de pH (1 à 14), en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques et biochimiques et à des températures élevées.

Les propriétés idéalement cherchées pour les membranes sont les suivantes : la haute permsélectivité, la faible résistance électrique, la bonne stabilité mécanique et enfin la bonne stabilité chimique.

II.5.2. Membranes bipolaires (MB)

II.5.2.1. Définition

Elles sont composées d'une couche échangeuse de cations et d'une couche échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile. Ces membranes possèdent la propriété de dissocier l'eau à la jonction sous l'effet d'un champ électrique [27]. Elles permettent de

régénérer l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément. La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par le schéma présenté dans la figure II.8.

La première préparation des membranes bipolaires remonte à 1956, mais il faut attendre 1977 pour que l'on perçoive leur réel intérêt. Nagasubramanian et Chlanda découvrent que son insertion dans un montage classique d'électrodialyse permet de régénérer un acide et une base à partir d'un sel en consommant uniquement de l'électricité et de l'eau. Ce type de membranes connaît un développement important en raison de leurs applications en électrodialyse.

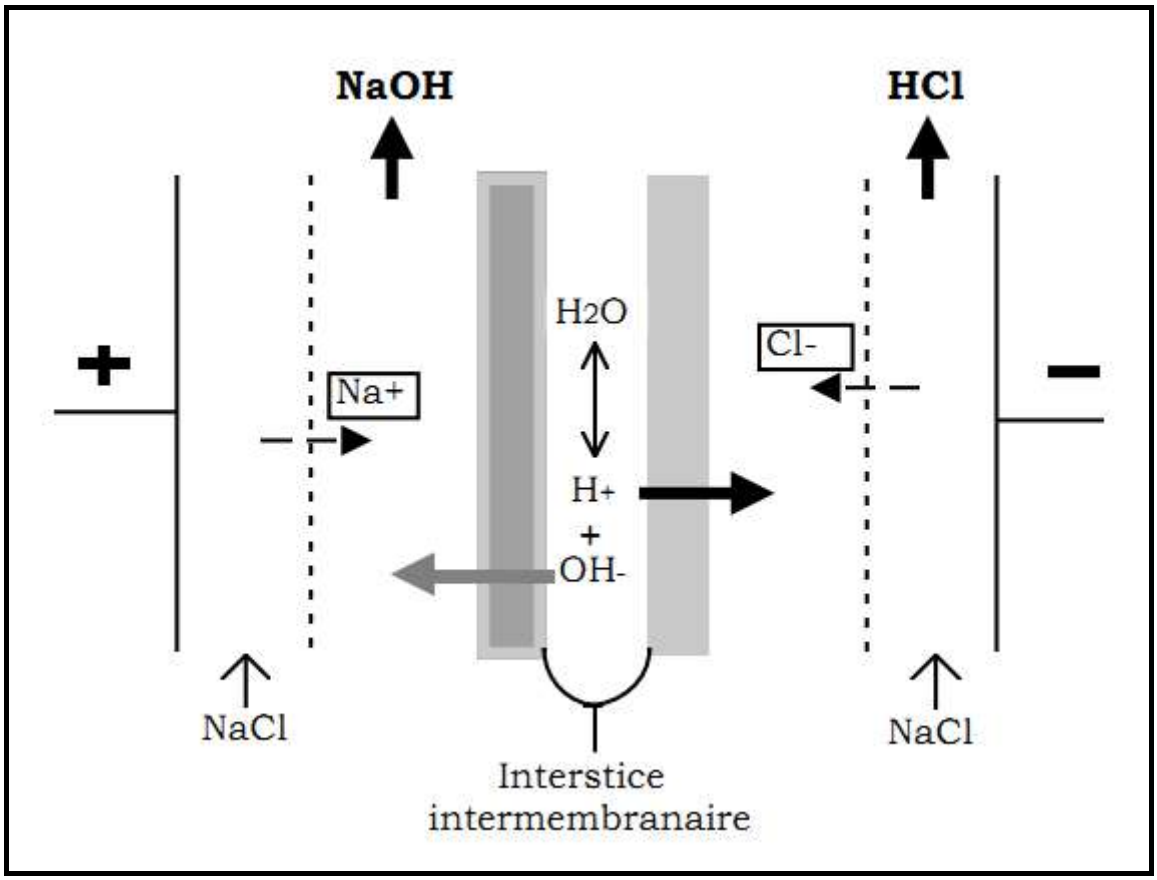


Figure II.8 : Schéma général d'une membrane bipolaire [51].

II.5.2.2. Propriétés des membranes bipolaires (MB)

Les propriétés principales des membranes bipolaires sont :

- Perméabilité à l'eau élevée, afin d'entretenir la réaction de dissociation de l'eau ;
- Faible résistance des deux faces échangeuses d'ions au transfert des ions H^+ et OH^- produits ;

- Bonne sélectivité des deux faces échangeuses d'ions ;
- Bonne résistance aux pH extrêmes.

II.6. PHENOMENE DE TRANSPORT

Différente approches ont été utilisées pour décrire le transfert de matière en électrodialyse. Il s'agit essentiellement de l'approche thermodynamique, reposant sur la description des équilibres entre phases (matériau membranaire et solution électrolytique) et de l'approche cinétique, intégrant la convection forcée due à l'application d'un gradient de potentiel électrique [52].

II.6.1. Exclusion de Donnan [26]

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

Dans le cas d'un matériau échangeur d'anions, plongeant dans une solution d'électrolyte simple (A^+, B^-). La résolution du système d'équation, constitué par l'écriture de l'égalité des potentiels et de l'électroneutralité dans chacune des phases, permet d'obtenir la relation suivante, qui donne la concentration en A dans la membrane, $\overline{C}_A$ en fonction de la capacité d'échange du matériau, $\overline{C}_R$:

$$\overline{C}_A = \frac{z_R \overline{C}_R}{2}\left[\sqrt{1+\left(\frac{2C_A}{z_R \overline{C}_R}\right)^2} - 1\right] \qquad \text{(II.2)}$$

Cette équation permet d'identifier deux cas limites, selon la valeur du rapport à 1.

- ❖ $1° \dfrac{2C_A}{z_R \overline{C}_R} << 1$: la concentration dans la solution est très faible devant la capacité d'échange du matériau. $\overline{C}_A$ tend vers une valeur nulle. Par conséquent l'ion A est totalement exclu par la membrane, qui a donc une sélectivité parfaite.
- ❖ 2° cas $\dfrac{2C_A}{z_R \overline{C}_R} >> 1$: la concentration dans la solution est très grande devant la capacité d'échange du matériau. $\overline{C}_A$ tend vers C_A. Par conséquent la concentration en A est identique dans le matériau et dans l'électrolyte, ce qui signifie que le matériau n'offre aucune sélectivité.

La même approche peut être utilisée pour expliquer la sélectivité ionique même charge, mais avec des valences différentes, à savoir que cette sélectivité ne s'applique que dans les conditions du premier cas, c'est à dire, pour les solutions diluées en dehors de la capacité d'échange de la membrane.

II.6.2. Equation de transport membranaire

Les phénomènes de transport membranaires sont le plus souvent traités à partir de l'équation de Nernst-Planck [53]. La membrane est considérée comme une phase épaisse assimilable à une solution et séparant deux phases aqueuses adjacentes. La force agissante est le gradient de potentiel électrochimique de part et d'autre de la membrane.

Soit Ji, le flux de l'espèce i à travers la membrane:

$$J_i = - C_i \overline{U}_i \frac{d\mu_i}{dX} \qquad \text{(II.3)}$$

C_i est la concentration de l'espèce i, $\overline{U}_i$ sa mobilité dans la membrane et μ_i son potentiel chimique dans la membrane.

Connaissant l'expression de μ_i (II.1), on introduit le coefficient de diffusion

$D_i = KTU_i$, et γ_i le coefficient d'activité de l'ion i tel que : $a_i = \gamma_i C_i$

Le flux d'électromigration d'une espèce ionique i, pour une solution idéale, à travers une membrane échangeuse d'ions soumise à un champ électrique est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$J_i = - D_i \left[\frac{dC_i}{dX} + C_i \frac{d\gamma_i}{dX} + z_i \frac{F}{RT} C_i \frac{dE_i}{dX} \right] \qquad \text{(II.4)}$$

Cette équation, bien que ne prenant pas en compte les couplages de flux entre les espèces traversant la membrane, présente l'intérêt de décrire les principaux facteurs influant sur le transfert des ions.

II.6.3. Rendement faradique

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

$$\eta = \frac{Q_{réel}}{Q_{théorique}} \qquad \text{(II.5)}$$

Avec $Q_{théorique} = \frac{\left(\int_0^t Idt\right)}{F}$ (II.6)

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

$$Q_{théorique} = \frac{It}{F} \quad (II.7)$$

Ou F est la constante de Faraday, qui vaut 96485,3 $C.mol^{-1}$.

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

II.6.4. Aspects énergétique

Le champ électrique E (en V/m) entraine une différence de potentiel U, donnée par la loi d'Ohm :

$$U = R.I = \frac{I}{\Lambda} \quad (II.8)$$

Ou R est la résistance totale (en Ω) du système, elle est égale à la somme des résistances des membranes et des résistances des solutions :

$$R_{empilement} = \sum R_{membranes} + \sum R_{solutions} \quad (II.9)$$

$$\text{Et } R_{solutions} = \frac{\ell}{k.S} \quad (II.10)$$

Avec ℓ, la distance entre les membranes ;

k, la conductivité de la solution en S/m, l'inverse de la résistivité : $\rho = \frac{1}{k}$

La puissance consommée (en Watt) est exprimée par la relation :

$$P = U.I = R.I^2 \quad (II.11)$$

On déduit l'énergie W consommée pendant un temps t :

$$W = \int U.I\,dt = \int R.I^2 dt \quad (II.12)$$

La consommation énergétique correspondante de l'installation d'électrodialyse utilisée dans les domaines du dessalement de l'eau de mer et de la production de l'acide organique est donnée dans le tableau II.2 [26].

Tableau II.2 : Caractéristiques et consommation énergétique du processus d'électrodialyse

Domaine d'application	Caractéristique de l'empilement	Débit de fonctionnement	Energie consommée
Dessalement de l'eau de mer	*Surface active/membrane 2 m^2* *Surface active/empilement 2400 m^2*	*0,011 m^3/s*	*20 kWh/m^3*
Production de l'acide organique	*Membrane échangeuse de cations* *Mode de fonctionnement : batch*	*390 g/L*	*0,88 kWh/kg*

II.7. LES DIFFERENTS APPROCHES DE MODELISATION

II.7.1. Introduction

La modélisation est une technique couramment utilisée dans de nombreux domaines et notamment pour le traitement des eaux usées où de plus en plus de modèles mathématiques sont reconnus. Ces modèles permettent d'anticiper l'efficacité des traitements et sont donc une aide à la prévision lors de phénomènes naturels ou artificiels. Ils permettent également d'analyser des mesures afin de les critiquer ou de les valider et de déterminer des variables délicates à mesurer [54].

La modélisation a un objectif principal qui doit être clairement défini au départ. En effet, un modèle ne peut simuler une application différente de celle pour laquelle il a été conçu et de même, il est impossible à un modèle de simuler toutes les propriétés d'un système. Il se détache alors plusieurs objectifs principaux à la modélisation [54] :

- Prédiction
- Estimation de paramètres non mesurables
- Test d'hypothèses ou de procédés
- Optimisation des procédés

Dans le domaine du traitement des eaux usées, les principaux objectifs des modèles mathématiques sont [55]:

1) Permettre l'évaluation d'alternatives dans le dimensionnement.

2) Servir comme outil pour l'exploration de nouvelles idées pour développer et tester des hypothèses (recherche).

3) Permettre le développement de nouvelles stratégies de contrôle.

4) Prédire la performance future du procédé, exposé à des changements imprévus.

5) Analyser les performances dynamiques du procédé, soumis à des perturbations et ses capacités à respecter une réglementation.

6) Favoriser l'apprentissage du procédé, faciliter la formation et augmenter la capacité à résoudre des problèmes (éducation).

D'une manière générale les modèles peuvent être classés en trois grands groupes: statistiques (boîte noire), déterministes (boîte blanche) et hybrides. Les trois ont leurs avantages et inconvénients, mais en règle générale, plus ils intègrent d'information et plus ils ont besoin d'information.

II.7.2 Modèles statistiques

Les modèles statistiques (ou empiriques) sont basés sur des variables observées en entrée et en sortie du procédé, sans aucune connaissance des processus physiques. Ils utilisent un grand nombre de données limitées à des conditions spécifiques, afin de limiter leur déviation standard [56]. Les modèles pour le contrôle prédictif (MPC, model predictive control) [57, 58] et les réseaux neurones (ANN, artificial neural networks) [59, 60] sont des exemples de modèles de ce type.

II.7.3 Modèles déterministes

Appelés aussi mécanistiques [56], ces modèles décrivent les mécanismes chimiques, physiques ou biologiques modifiant des variables d'état, qui ne sont pas toujours toutes mesurables. A partir de bilans matière et d'autres quantités conservées, un ensemble d'équations différentielles est généralement obtenu décrivant la dynamique du système. Leur principal avantage repose sur le fait de pouvoir décrire une situation donnée et des événements inespérés.

II.7.4 Modèles hybrides

Appelés aussi modèles boîte grise [61], les modèles hybrides tentent de combiner les avantages des modèles statistiques et déterministes. Un exemple de ce type de modèles est la combinaison de l'ensemble des équations différentielles d'un modèle mécanistique avec un réseau neurone (ANN, artificial neural networks), où les équations différentielles fournissent la connaissance du procédé tandis que le modèle ANN prédit le nombre de paramètres clés [61, 62, 63].

II.7.5 La méthodologie des plans d'expériences

L'origine des plans d'expériences remonte au début du siècle dernier a des fins agronomiques. Ils reposent essentiellement sur des expérimentations multi facteurs et sur un traitement des résultats à l'aide de régressions multiples et d'analyse de la variance. Ils sont restes du domaine de quelques spécialistes et leurs applications industrielles ont été réduites du fait de la complexité des calculs qu'ils nécessitent, jusqu'a l'arrivée des moyens informatiques puissants [64].

Selon Ben, 1994 [64], le contexte d'utilisation des plans d'expériences recouvre les phénomènes de type « boite noire » que l'on cherche à « éclaircir » pour mieux en comprendre le fonctionnement et en optimiser les performances. Cela impose une

connaissance minimale sur le phénomène étudie avant d'entreprendre les essais. On doit être en mesure de lister les paramètres susceptibles d'agir sur le fonctionnement de la boite noire. Ces paramètres sont les « entrées » appelées par la suite facteurs ou variables. Les performances obtenues sont les « sorties » appelées par la suite réponses (Figure II.) :

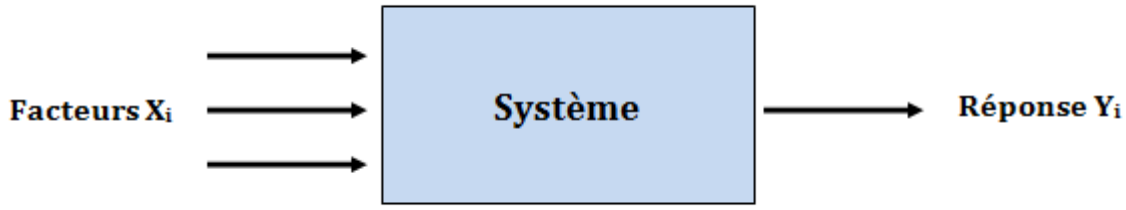


Figure II.9: Système d'étude

Pour comprendre comment réagit un système en fonction des différents paramètres (facteurs) qui sont susceptibles de le modifier, il faut étudier toutes les combinaisons des paramètres sélectionnés et réaliser les expériences pour chaque point dans le domaine d'étude.

Le principe de la méthode des plans d'expérience consiste à ne pas étudier tous les points du maillage, mais seulement certains points choisis pour leur particularité.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre d'essais à des hauteurs raisonnables.

L'objet des plans d'expériences est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir des résultats d'expérimentations. La méthode des plans d'expériences offre de nombreux avantage par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation parmi lesquels :

- possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- diminution du nombre des essais ;
- détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- optimisation des résultats ;
- modélisation très aisée des résultats ;
- déterminations des résultats avec une bonne précision.

II. 7.5.1. Définitions

La méthode des plans d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes et elle exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Cette démarche de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une terminologie adaptée à cette méthode dont nous rappelons les principaux termes utilisés.

II. 7.5.2. Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En générale, un facteur varie entre deux niveaux, le niveau bas (borne inférieure, noté par -1) et le niveau haut (borne supérieure, noté par +1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Les facteurs étudiés peuvent être des variables continues (température, pression, mesure d'une longueur,…), ou discrètes (marque de l'outil, des personnes, méthodes de mesure,…).

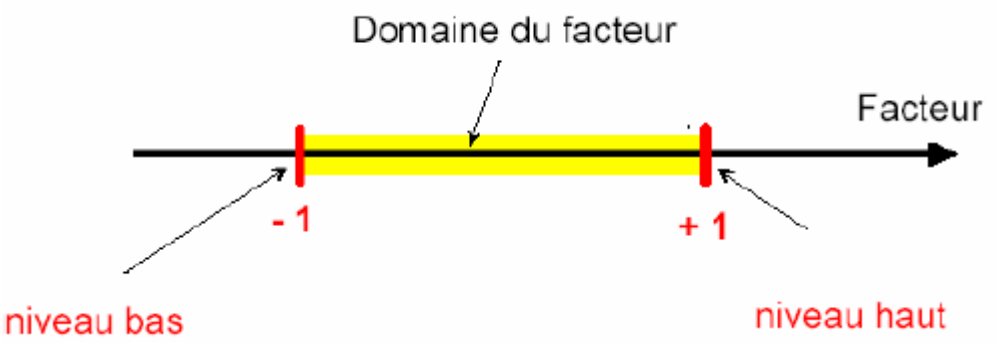


Figure II.10. Domaine de variation d'un facteur défini par ses niveaux [65]

II. 7.5.3. Réponse

La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système.

II. 7.5.4. Coordonnées centrées réduites

L'attribution de la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, donne deux modifications importantes :

Le passage des variables d'origine, A, aux variables centrées réduites, X, est donné par la formule suivante :

$$X_i = \frac{A - A_0}{PAS} \qquad \text{II.13}$$

II. 7.5.5. Matrice d'expériences

La représentation géométrique d'un plan d'expérience est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais, elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteur est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels nous adapterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. La matrice d'expériences définit les essais à réaliser. Elle comprend une première colonne qui définie les essais et les autres colonnes indiquent les coordonnées des points expérimentaux.

II. 7.6. Modélisation en surface de réponse

La méthode des surfaces de réponse est un outil utilisé depuis le début des années cinquante dans plusieurs domaines scientifiques tels que la biologie animale et végétale, les sciences humaines, la chimie, l'industrie et l'ingénierie [66].

Les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses sont apparus dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Il s'agit de dispositifs expérimentaux plus onéreux que ceux destinés à l'étude des effets des facteurs car nécessitant davantage d'essais, mais permettant de répondre à un objectif spécifique qui correspond à la recherche d'un optimum. Le modèle sous-jacent à la construction de ce type de plan est de forme polynomiale du second degré.

L'évolution des plans d'expériences pour l'étude de surfaces de réponse peut se schématiser comme l'indique la figure II.11 :

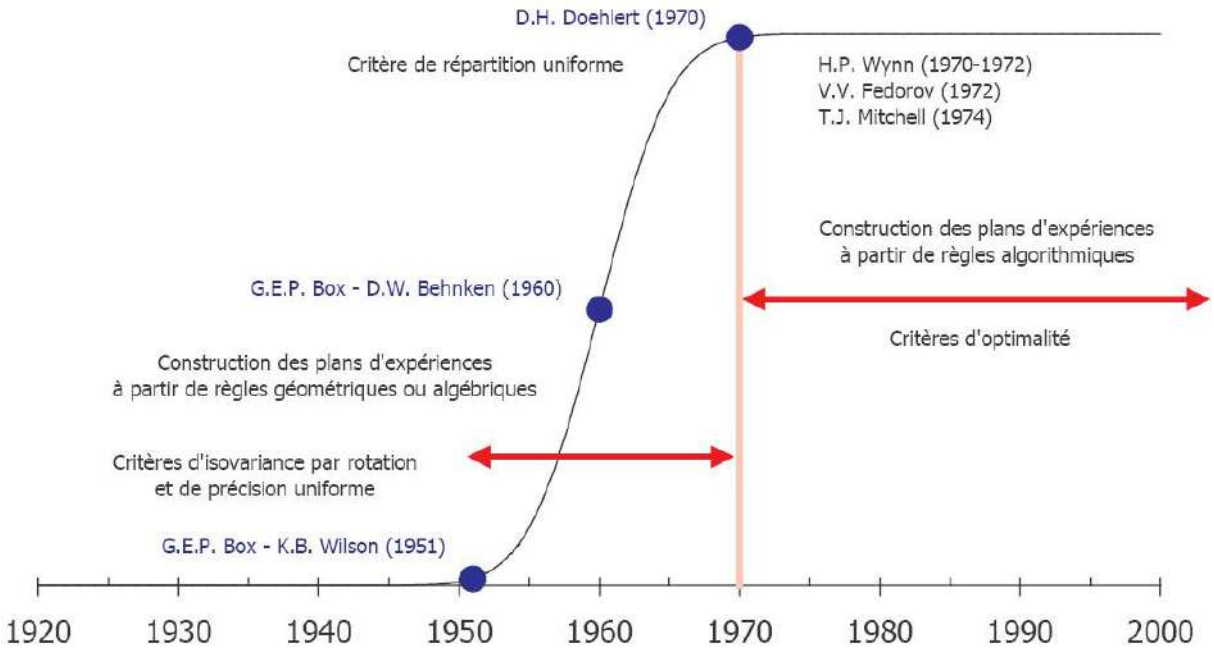


Figure II.11. Evolution des techniques de surfaces de réponse [67]

II. 7.6.1. Définition du modèle empirique

Le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé est le plus souvent polynomial, décrivant les variations de la fonction réponse y prenant les valeurs y_1, y_2, ….., y_N relativement aux valeurs de k facteurs x_1, x_2, ….., x_k, peut être présenté sous la forme générale :

$$Y=f(x_1,x_2,x_3\ldots x_k) \qquad \text{II.14}$$

Où :

Y est la grandeur qui représente la réponse, les x_i représentent les niveaux des différents facteurs.

La méthode de la régression multilinéaire est l'outil statistique le plus habituellement mis en œuvre pour l'étude des données multidimensionnelles. Une variable quantitative Y dite à expliquer est mise en relation avec k variables quantitatives x_1, x_2, ….., x_k dites explicatives.

Soit : X, la matrice $N \times P$, appelée matrice du modèle ou matrice des effets.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1,p-1} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{1,p-1} \\ 1 & \vdots & . & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{N1} & x_{N2} & \cdots & x_{N,p-1} \end{bmatrix}$$

β : le vecteur colonne des paramètres à estimer β_i :

e : le vecteur colonne des erreurs expérimentales, aléatoires e_i

Le modèle matriciel, s'écrit sous la forme classique suivante :

$$Y = X\beta + e \qquad \text{II.15}$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1,p-1} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2,p-1} \\ 1 & \vdots & . & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{N1} & x_{N2} & \cdots & x_{N,p-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{p-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_N \end{bmatrix}$$

Les réponses calculées par les modèles utilisés ne sont généralement pas exactement égales aux réponses mesurées expérimentalement. Pour chaque expérience existe alors un écart dit de modélisation. L e vecteur ε représentera ces écarts.

$$Y = X \cdot \hat{\beta} + \varepsilon \qquad \text{(II.16)}$$

Mathématiquement, le vecteur ε des résidus se définit comme suit :

$$\varepsilon = Y - \hat{Y} \qquad \text{(II.17)}$$

Le choix de modèle du second degré repose sur le fait que la recherche d'un optimum nécessite la présence d'une dérivée nulle et qu'il est toujours possible de définir au voisinage d'un point un développement en série de Taylor-McLaurin pour toute fonction [[68, 69]. La forme générale suivante du modèle polynomial, qui présente des termes du second degré, pourra être retenue.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^k \beta_i X_i + \sum_1^k \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad \text{(II.18)}$$

Dans lequel, β représente les coefficients du modèle à identifier (β_0 la constante, β_i les coefficients associés aux facteurs, β_{ii} les coefficients associés aux termes quadratiques et β_{ij} les coefficients associés aux interactions d'ordre 1), *k* désigne le nombre de facteurs x_i pris en considération dans le modèle.

Le nombre d'inconnues *p* à déterminer dans un modèle polynomial du second ordre se calcule, pour un nombre de facteurs noté *k*, à partir de la relation (II.19) :

$$p = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \tag{II.19}$$

II. 7.6.2. Analyse statistique du modèle

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. L'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur des résultats d'essais qui sont, pour chacun des traitements du plan d'expérience, des valeurs particulières d'une variable aléatoire.

La mise en œuvre de tests statistiques doit permettre de porter un jugement sur les résultats obtenus à savoir :

- Un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental.
- Des estimations des coefficients associés aux différents monômes du modèle.
- Des résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

II. 7.6.2.1 L'analyse globale du modèle

Cette première étape de l'analyse statistique aboutit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle [70].

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau *ANOVA*). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies.

L'analyse de régression consiste à expliquer la variation totale de la réponse à partir de la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^{N} \left(Y_i - \bar{Y} \right)^2 \tag{II.20}$$

Cette quantité est indépendante du modèle postulé. On décompose ensuite cette somme de carrés en une somme de deux termes SCM et SCE.

Le premier terme traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne, soit encore :

$$SCM = \sum_{i=1}^{N} \left(\hat{Y}_i - \bar{Y} \right)^2 \quad \text{(II.21)}$$

On rappelle que l'application de la méthode des moindres carrés utilisée pour la détermination des coefficients du modèle, induit la relation (II.22) :

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} Y_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \hat{Y}_i \quad \text{(II.22)}$$

Le second terme traduit la somme des carrés des résidus, dont on sait qu'elle est minimale grâce à l'utilisation de la méthode des moindres carrés :

$$SCE = \sum_{i=1}^{N} \left(Y_i - \hat{Y}_i \right)^2 \quad \text{(II.23)}$$

On vérifie immédiatement la relation suivante, encore appelée équation d'analyse de variance ou équation d'analyse de régression :

$$SCT = SCM + SCE \quad \text{(II.24)}$$

L'analyse statistique du modèle dans sa globalité se poursuit par la construction d'un test statistique. Il s'agit du test de comparaison du rapport de deux variances à une valeur donnée. On définit pour cela la statistique, notée F_{obs} à partir de la relation (II.25) :

$$F_{obs} = \frac{SCM / ddl_M}{SCE / ddl_E} = \frac{SCM / (P-1)}{SCE / (N-P)} \quad \text{(II.25)}$$

Les quantités *(p-1)* et *(N-P)* correspondent respectivement au nombre de degrés de liberté affectés à la somme des carrés associée au modèle *(SCM)* et à la somme des carrés associés aux résidus *(SCE)*. Le rapport F_{obs} exprime donc le rapport entre 2 variances. Pour le $i^{ème}$ traitement du plan d'expériences, la valeur observée Y_i du résultat d'essai représente une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Par voie de conséquence, la statistique F_{obs} est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de *F* ou loi de Snedecor.

On utilise cette loi pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité F_{obs} est significativement supérieur au dénominateur.

L'analyse de la variance (*ANOVA* ou Analysis Of Variance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus (*Tableau II.3*).

Tableau II.3 : *ANOVA : analyse de régression*

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F_{obs}	F_C
Modèle (Régression)	$P-1$	SCM	$\frac{SCM}{P-1}$	$\frac{SCM}{SCE}$	$F_{(P;N-P)}$
Résidus	$N-P$	SCE	$\frac{SCE}{N-P}$		
Total	$N-1$	SCT			

II. 7.6.2.2 Qualité descriptive

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses expérimentales et les réponses estimées. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle {***réponses estimées = f (réponses expérimentales)***}. Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = x$, la qualité descriptive du modèle sera a priori plutôt bonne.

En plus, la qualité descriptive du modèle polynômial est exprimée par les coefficients de détermination R^2 *et* $R^2_{ajusté}$ donnés par les équations (*II.26*) et (*II.27*), respectivement. La signification statistique doit être vérifiée avec la précision d'adéquation, Eqs. (*III.28*) et (*III.29*), et par le F-test.

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{(SCM + SCE)} = \frac{SCM}{SCT} \qquad \text{(II.26)}$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SCE \big/ ddl_E}{(SCM + SCE) \big/ (ddl_M + ddl_E)} \qquad \text{(II.27)}$$

$$\text{Précision d'adéquation} = \frac{\max\left(\hat{Y}\right) - \min\left(\hat{Y}\right)}{\sqrt{\bar{V}\left(\hat{Y}\right)}} \quad \text{(II.28)}$$

$$\bar{V}\left(\hat{Y}\right) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} V\left(\hat{Y}\right) = \frac{P\sigma^2}{N} \quad \text{(III.29)}$$

Où P est le nombre de paramètres du modèle, σ^2 la moyenne carrée résiduelle et *N* est le nombre d'expériences.

Quand $R^2 = 1$, les estimations $\hat{Y}_i$ coïncident avec les mesures alors que pour $R^2 = 0$, les données ne sont pas du tout alignées. Le coefficient de détermination indique donc le degré d'alignement des données sur le modèle de régression. Ainsi, pour $R^2 = 0{,}8\ (80\%)$ de la variation des essais est expliquée par le modèle.

Cependant, en présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est souvent le cas pour les régressions multiples, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles [71]. Il est donc usuel d'introduire et d'utiliser le critère du R^2*ajusté*. Le R^2_{ajuste}, est maximal quand l'estimateur des erreurs s^2, d'équation (*III.30*), est minimal.

$$s^2 = \frac{SCE}{N - P} \quad \text{(II.30)}$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que R^2 *ajusté* sera proche de*1*.

II.8. GENERALITE SUR LE LACTOSERUM

L'industrie laitière génère de grandes quantités de co-produits issus de la fabrication des fromages et du beurre: le babeurre et le lactosérum. Leur charge organique est très élevée (tableau II.4) et les composés qu'ils renferment sont depuis longtemps réutilisées et valorisés [51]. Les quantités produites [72] sont importantes (environ 9,5 L de lactosérum par kg de fromage).

Produits	DBO_5 (mg /l)	Matières grasses	Protéines	Lactose
Lait	104000	31,5	36,4	44,5
Babeurre	68000	4,2	48,2	46,7
Lactosérum	34000	5,9	20,6	70,8

Tableau II.4. Comparaison de la DBO5 entre le lait et ces co-produits

II.8.1. Définition et composition de lactosérum

Le lactosérum est le liquide résiduel obtenu suite à la précipitation et l'enlèvement de la caséine du lait pendant la fabrication du fromage [73, 74]. Le lactosérum contient du lactose (70-75%), des protéines solubles (10-15%), vitamines et sels minéraux avec demande chimique en oxygène (DCO) (50-70 g L^{-1}) [75]. Le perméat de lactosérum peut quand à lui être défini comme le sous produit laitier provenant de la production de concentrés de protéines sériques par ultrafiltration à partir de lactosérum [73].

La composition et le type de lactosérum des usines laitières dépendent des types de fromages fabriqués, ainsi que des approches technologiques utilisés pour sa production.

Deux types de lactosérum sont produits: le lactosérum acide (pH <5) obtenu suite à la production de caséine précipitée par un acide minéral et le lactosérum doux (pH 6-7) obtenu à partir de la fabrication de fromage à pâte pressée, semi-pressée, ou molle et de la caséine-présure [73, 74]. Les nutriments du lactosérum les plus abondants sont le lactose, les protéines solubles, et les sels minéraux. Les sels du lactosérum sont composés de NaCl et KC1 (plus de 50%) et sels de calcium.

Le tableau ci-dessous présente les chiffres approximatifs de la composition des sous-produits issus de la fabrication du fromage et de la caséine.

Tableau II.5. Composition moyenne de lactosérum acide et doux de l'industrie fromagère [76].

Constituant	Lactosérum doux	Lactosérum acide
Matière sèche totale (%)	*6,40*	*6,50*
Lactose (%)	*4,80*	*4,90*
Protéines (%)	*0,55*	*0,55*
Matière grasse (%)	*0,05*	*0,04*
Minéraux (%)	*0,50*	*0,80*

II.8.2. Traitement en vu de la valorisation du lactosérum

Les effluents produits par l'industrie fromagère sont caractérisés par leur volume et leur charge polluante élevés. Bien qu'il existe des possibilités de valorisation du lactosérum, approximativement la moitié de la production mondiale n'est pas exploitée mais rejetée comme effluents, ce qui constitue une perte importante de matière alimentaire [73, 74]. Dans ces conditions le lactosérum représente un problème environnemental très important à cause des volumes considérables générés et à cause de sa teneur élevée en matière organique.

Longtemps lactosérum est considéré comme un déchet, dans les usines de transformation de lait, le lactosérum est généralement séché et utilisées comme matières premières pour l'alimentation des animaux ou, plus récemment, par les industries agroalimentaire et pharmaceutique. Toutefois, dans les zones rurales isolées, le lactosérum n'est pas récupéré mais il est rejeté avec les eaux usées générées par d'autres collectivités, car la petite quantité produite ne justifie pas le coût important de l'équipement nécessaire pour la préparation de la poudre de lactosérum.

Le rejet du lactosérum est considéré comme un polluant car il impose une forte demande biochimique en oxygène (DBO), de 30000-50000 ppm [74] et une demande chimique en oxygène (DCO) de (2- 4 g COD L^{-1}) [75]. Une fois libéré dans l'eau, par exemple, les rivières, les canaux d'irrigation, ou sur la terre, le lactosérum conduit à des problèmes environnementaux. En effet, il met en danger la structure physique et chimique du sol, diminue le rendement des cultures [77] et réduit la vie aquatique par l'épuisement de l'oxygène dissous [78].

Les contraintes sur les rejets devenant de plus en plus sévères, la mise au point de procédés de traitement et de valorisation est devenue impérative depuis les années 70. Le développement des techniques de séparation par membrane, en particulier l'ultrafiltration a permis de répondre en partie à cette nouvelle donne. Pourtant, encore environ 50% des lactosérums produits dans le monde ne feraient l'objet d'aucun traitement [51]. La séparation des fractions protéiques, minérales et lactosées ouvre des perspectives dans la valorisation individuelle des constituants du lactosérum (figure II.7).

De plus, à mesure que la surveillance de la pollution augmentait, l'offre de poudre de lactosérum couvrait largement la demande. Il fallait envisager d'autres moyens de valorisation, car l'épandage du surplus, majoritairement de rigueur à l'époque, devenait de plus en plus problématique [79]. Les industriels se sont rapidement intéressés à la déminéralisation par la technique d'électrodialyse et ont déposé de nombreux brevets dans ce domaine [51] ce qui a limité la diffusion scientifique des progrès effectués. Nous savons que l'électrodialyse permet de traiter le lactosérum à température ambiante, sans dénaturation et avec peu de pertes du contenu protéique. Le taux de déminéralisation varie entre 25 et 90% suivant les besoins.

L'efficacité de la déminéralisation varie avec le contenu minéral initial, la densité de courant appliquée et la durée du traitement [51]. L'électrodialyse a été mise en concurrence avec l'échange d'ions car le coût de ce procédé était moindre surtout quand la teneur en minéraux était faible et le taux de déminéralisation souhaité de 90%. Un compromis consiste à combiner les deux techniques, l'électrodialyse assurant la déminéralisation jusqu'à 70% puis, l'échange d'ions achevant le procédé jusqu'à des taux supérieurs à 95%. Toutefois, il est raisonnable d'envisager que la déminéralisation par électrodialyse soit possible jusqu'à 95% à condition d'adopter les paramètres opératoires pour ne pas dépasser les limites imposées par la polarisation de concentration [79]. La législation sur les rejets polluants devenant de plus en plus drastique, l'amélioration des paramètres opérationnels a permis d'augmenter les performances de l'électrodialyse. L'emploi de l'électrodialyse pour le dessalement partiel de lactosérums a initié des études sur les membranes échangeuses d'ions dans le but d'améliorer la technique [80,81].

Chapitre III.

MODELISATION EN SURFACE DE REPONSE

III.1. INTRODUCTION

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais.

La méthode du plan d'expériences est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences. De plus, elle permet après analyse d'écarter les facteurs peu influents et par la suite de concentrer l'étude sur les facteurs déterminants [82, 83].

La méthodologie des surfaces de réponses (*MSR*) constitue donc le second volet de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative, identifiés si besoin lors d'une première étude de screening [68, 84].

La méthode des plans d'expériences va être exposée dans ce chapitre. Il n'a pas pour but d'expliquer la totalité de la méthode, mais s'appliquera à présenter les fondements pour mettre en évidence son intérêt dans la modélisation.

Nous avons été séduits par cette méthode, car elle permet d'extraire le maximum d'information avec un minimum de résultats de simulation.

Des travaux antécédents sur la déminéralisation d'une solution aqueuse par électrodialyse [85] ont été exploité par la mise au point d'une stratégie méthodologique utilisant la technique des plans d'expériences. Ainsi on peut établir un modèle mathématique afin de représenter au mieux la synthèse «modèle descriptif » de l'expliquer «modèle explicatif» et de prévoir la réponse en un point où aucune expérience n'a été faite «modèle prédictif ».

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la modélisation en surface de réponse du taux de déminéralisation d'une solution synthétique a une composition ionique en sodium, calcium et potassium par la méthodologie des plans d'expériences.

III.2. MONTAGE EXPERIMENTAL

Les expériences de séparation des sels monovalents (NaCl, KCl) et des sels divalents (CaCl) étaient réalisées sur un pilote d'électrodialyse (Tokuyama) modifié avec rotamètres à pH 6,0-6,5, 4,0 et 2,0 en mode de tension constante (Figure III.1). Ce pilote est équipé d'un empilement de 10 paires de membranes échangeuses d'anions et de membranes échangeuses de cations avec une surface de membrane de 1 dm^2. Les essais se sont poursuivis jusqu'à ce que le courant mesuré soit tombé à 0,01 A [85].

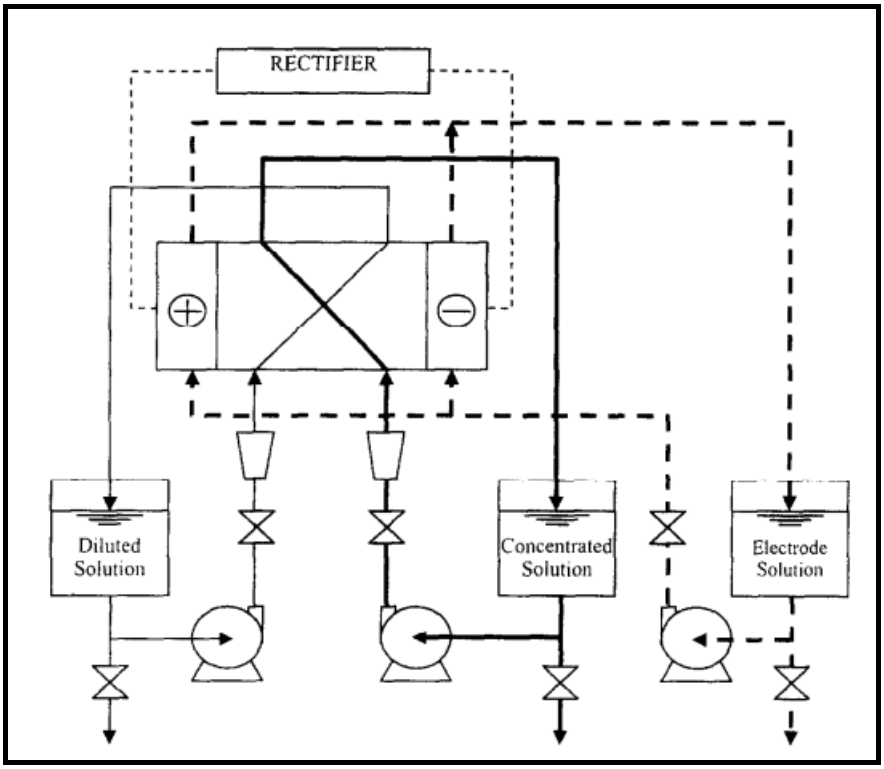


Figure III-1 : Schéma du pilote d'électrodialyse

III.3. PRESENTATION DE LA METHODOLOGIE D'ETUDE EN PLAN D'EXPERIENCES

III.3.1. Choix des facteurs

Ces facteurs sont ceux qui ont à priori une influence directe sur le processus de déminéralisation c'est-à-dire sur le taux de déminéralisation. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : *Facteurs influençant la déminéralisation par électrodialyse*

PRAMETRES	**NOTATION**	**UNITE**
Tension	X_1	V
pH	X_2	-
Temps de déminéralisation	X_3	min
Type de solution, NaCl, KCl, $CaCl_2$	X_4	-

III. 3.2. Centre d'intérêt et pas de variation

Les variables naturelles et codée du centre d'intérêt ainsi que leurs pas de variation sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Centre d'intérêt et pas de variation des facteurs influençant la déminéralisation par électrodialyse

	CENTRE D'INTERET		PAS
FACTEURS	Variables codées X_i	Variables naturelles x_i	Δx_i
Tension	0	7,5	2,5
pH	0	4	2
Temps	0	16	14
Type de solution	0	A,B,C	-

III.3.3. Domaine expérimental

Le domaine expérimental choisi pour modéliser la déminéralisation de la solution aqueuse par électrodialyse et étudier l'influence de ces quatre facteurs ainsi que celle de leur interaction sur le taux de déminéralisation est donné dans le tableau III.3. Les valeurs des variable codées et naturelles, qui permettent de définir l'ensemble du domaine expérimental sont rassemblées dans le même tableau.

Tableau III.3 : Domaine expérimental

		Niveau		
Variable codées	X_1, X_2, X_3, X_4	-1	0	+1
Variable naturelles x_i	x_1= Tension (V)	5	7,5	10
	x_2= pH	2	4	6
	x_3= Temps (min)	2	16	30
	x_4= Type de solution	A	B	C

La transformation d'une variable réelle x_i en variable codée X_i s'obtient à partir de la relation *III.1* :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i} \qquad \text{(III.1)}$$

$$x_i^0 = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \qquad \text{(III.2)}$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} \qquad \text{(III.3)}$$

Où X_i est la variable codée, x_i est la valeur réelle, le x_i^0 est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le Δx_i est le pas de la variation de la variable réelle.

III.3.4. Réponses étudiées

Dans cette étude nous avons choisis deux réponses qui nous intéressent, le rendement de déminéralisation et l'énergie électrique consommée au cours du processus d'électrodialyse. Nous allons donc réaliser un plan d'expériences dont les réponses respectives sont résumées dans le tableau III.4.

***Tableau III.4**. Réponses étudiées*

Réponse	**Taus de déminéralisation, (Y_1), %**	**Energie consommée, (Y_2), Wh.L^{-1}**
L'équation de réponse	$TD(\%) = \frac{C_{i(0)} - C_{i(f)}}{C_{i(0)}} \times 100$	$E = \frac{U \int_0^t Idt}{V_D}$

III.3.5. Equation du modèle

Pour une étude de modélisation de déminéralisation approfondie, on ne peut se contenter d'un modèle polynomial de degré 1 et donc de plans factoriels complets 2^k ou factoriels fractionnaires 2^{k-p}. Il est nécessaire d'utiliser un modèle polynomial de degré au moins 2. Parmi les plans permettant l'utilisation d'un modèle polynomial du degré 2, nous avons choisi un plan D-Optimal qui permet des qualités optimales quant à la prévision de la réponse calculée en tous points du domaine [86,87].

Le polynôme à tester pour cette étude devient :

$$TD = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 \quad \text{(III.4)}$$

Dans ce contexte il est aisé de calculer le nombre de coefficients à identifier dans chacun des modèles à partir de la formule (III.5):

$$p = \frac{(k+3)(k)}{2} \qquad \text{(III.5)}$$

L'application de cette formule lorsque k = 4 facteurs donne un total de 14 coefficients à déterminer.

- Terme constant = 1
- Termes linéaires = 4
- Termes carrés = 3
- Termes rectangles = 6

Avec :

TD : fonction de réponse,

β_o : terme constant du modèle,

β_i : coefficients du modèle de la variable X_i,

β_{ii} : coefficients du modèle de la variable carrée X_i^2,

$\beta_{ii'}$: coefficients du modèle d'interaction entre X_i et $X_{i'}$.

La réalisation de n expériences en différents points du domaine expérimental permet d'établir un système de n équations linéaires par rapport aux 15 inconnues que constituent les coefficients β de l'équation du modèle.

Ce système d'équations peut s'écrire sous forme :

$$Y_i = TD_i + \varepsilon_i \qquad \text{(III.6)}$$

Avec ε_i : erreur expérimentale

L'équation (III.6) peut s'écrire sous la forme matricielle:

$$Y = X\beta + \varepsilon \qquad \text{(III.7)}$$

Où :

Y : est la matrice colonne de n résultats expérimentaux,

X : est la matrice (n, 14) du modèle, générée à partir de la matrice d'expériences,

β : est la matrice colonne des 14 coefficients du modèle,

ε : est la matrice colonne des n erreurs expérimentales.

La méthode des moindres carrés permet de résoudre un tel système de n équations indépendantes, linéaires par rapport aux coefficients. Les estimations des moindres carrés des coefficients β seront calculées par la relation :

$$b = \beta = \left(X^{'}.X\right)^{-1} X^{'}Y \qquad \text{(III.8)}$$

Avec :

β : matrice colonne des estimateurs b_i,

X' : matrice (19, n) transposée de la matrice du modèle,

$(X'X)^{-1}$: matrice inverse de la matrice (XX').

La qualité des estimateurs b_i des coefficients β_i du modèle dépend du choix de la matrice d'expériences à réaliser.

III.3.6. Construction de la matrice d'expériences

Afin d'obtenir une bonne qualité descriptive du modèle et de permettre une prévision fiable dans l'ensemble du domaine expérimental considéré, pour un nombre raisonnable de manipulations, nous avons choisi de réaliser une matrice d'expériences construite de la façon suivante : si on considère que toutes les variables sont orthogonales par construction du plan d'expériences, la réalisation du plan D-Optimal nécessite un nombre d'essais égal à 30 essais. Le tableau III-5 rassemble l'ensemble de 30 essais, définissant la matrice d'expériences pour les différents facteurs envisagés.

Tableau III-5 : Matrice d'expériences du plan D-optimal

Ordre logique	Ordre adopté	Tension (V)	pH	Temps de déminéralisation	Type d'ion
1	14	5	2	2	A
2	18	10	6	2	A
3	23	10	2	30	A
4	22	5	6	16	A
5	4	5	4	30	A
6	13	7,5	6	30	A
7	11	10	4	16	A
8	28	7,5	2	16	A
9	12	7,5	4	2	A
10	15	5	2	2	B
11	24	10	2	2	B
12	7	5	6	2	B
13	17	10	6	2	B
14	20	5	2	30	B
15	3	5	6	30	B
16	8	10	6	30	B
17	6	10	4	30	B
18	16	7,5	2	30	B
19	21	5	2	2	C
20	25	10	2	2	C
21	26	5	6	2	C
22	10	10	6	2	C
23	29	5	2	30	C
24	2	10	2	30	C
25	5	5	6	30	C
26	1	10	6	30	C
27	27	7,5	6	16	C
28	19	7,5	4	16	A
29	30	7,5	4	16	B
30	9	7,5	4	16	C

III.4. MODELISATION DES REPONSES

L'ensemble des conditions opératoires, effectuées, et les résultats analytiques des taux de déminéralisation (TD) et d'énergie électrique consommée sont regroupés dans le tableau III-6. Le principe de l'exploitation des résultats repose sur l'analyse de la variance de la régression, le calcul des estimations des coefficients du modèle, leur signification par

rapport à l'erreur expérimentale et le calcul des résidus. Tous les calculs statistiques sont effectués à l'aide du logiciel MODDE 6.

Ordre logique	**Valeurs des variables codées**				**Réponses**	
	X_1	X_2	X_3	X_4	TD, %	E, $wh.L^{-1}$
1	-1	-1	-1	A	11,3	0,1028
2	1	1	-1	A	27,5	0,1096
3	1	-1	1	A	99,6	3,45
4	-1	1	0	A	62,6	0,3424
5	-1	0	1	A	88,1	0,636
6	0	1	1	A	94,8	1,146
7	1	0	0	A	95,5	0,8512
8	0	-1	0	A	92,8	1,2768
9	0	0	-1	A	17,4	0,0748
10	-1	-1	-1	B	12,3	0,1576
11	1	-1	-1	B	29,2	0,3276
12	-1	1	-1	B	11,4	0,09
13	1	1	-1	B	28,1	0,2088
14	-1	-1	1	B	95,1	2,388
15	-1	1	1	B	90,6	1,35
16	1	1	1	B	98,7	3,126
17	1	0	1	B	98,5	3,378
18	0	-1	1	B	97,7	3,606
19	-1	-1	-1	C	16,3	0,0996
20	1	-1	-1	C	33,5	0,2308
21	-1	1	-1	C	8,3	0,0428
22	1	1	-1	C	27,9	0,1048
23	-1	-1	1	C	95,4	1,494
24	1	-1	1	C	98,4	3,462
25	-1	1	1	C	83,4	0,642
26	1	1	1	C	98,7	1,572
27	0	1	0	C	82,1	0,5984
28	0	0	0	A	85,3	0,5952
29	0	0	0	B	87,7	1,3024
30	0	0	0	C	81,7	0,5632

Tableau III-6 : *Conditions opératoires et résultats expérimentaux*

III.4.1. Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les *P* coefficients des modèles à partir des résultats des *N* expériences réalisées. L'application de la méthode

des moindres carrés sur les résultats d'essais a permis d'obtenir les 22 coefficients de chacun des deux modèles.

L'analyse statistique a été réalisée en trois parties. Tout d'abord les modèles ont été analysés dans leur globalité afin de vérifier si l'hypothèse choisie en retenant des modèles de forme quadratique a bien été validée. Ensuite une analyse statistique des éléments des modèles a été menée dans le but d'identifier le meilleur sous modèle pour la réponse. Enfin, nous avons vérifié la normalité de la distribution des résidus pour les modèles retenus.

III.4.1.1 Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique a été réalisée en trois parties.

- L'analyse globale du système,
- L'étude des coefficients du modèle,
- L'analyse des résidus

Tout d'abord les modèles ont été analysés dans leur globalité afin de vérifier si l'hypothèse choisie en retenant des modèles de forme quadratique a bien été validée. Ensuite une analyse statistique des éléments des modèles a été menée dans le but d'identifier le meilleur sous modèle pour la réponse. Enfin, nous avons vérifié la normalité de la distribution des résidus pour les modèles retenus.

Le but de cette analyse est d'identifier les facteurs et les interactions ayant une influence statistiquement significative sur les réponses observées afin d'éliminer les autres.

III.4.1.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance nous permet de voir si les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse. Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans le tableau III-7. Pour la signification globale, la valeur de $F\alpha(\nu_1,\nu_2)$ expérimentale donnée dans le tableau III-7 ($F_{exp}(17,12) = 225,142$) est supérieure à celle théorique ($F_{0.05}(17,12) = 3,94$). La régression est donc significative à un niveau de confiance d'environ 95 %.

Source de variation	Somme des carrée	Degré de liberté	Carrés moyens	F_{Obs}	Probabilité (P)
Modèle (Régression)	36917,8	17	2171,63	225,412	**0,00001**
Résidus	115,609	12	9,63404		
Totale	37033,4	29			

***Tableau III-7** : Analyse de variance du modèle de taux de déminéralisation*

Source de variation	Somme des carrée	Degré de liberté	Carrés moyens	F_{Obs}	Probabilité (P)
Modèle (Régression)	40,5959	17	2,388	97,1094	**0,00001**
Résidus	0,29509	12	0,0245908		
Totale	40,891	29			

***Tableau III-8** : Analyse de variance du modèle de l'énergie consommée*

Coefficients	TD, %	E, wh.L^{-1}
R^2	***0,997***	***0,993***
Q^2	***0,972***	***0,941***
$R^2_{ajusté}$	***0,992***	***0,983***

***Tableau III-9** : Qualité descriptive et prédictive des modèles*

Nous obtenons pour les deux réponses (taux de déminéralisation et énergie consommée) une valeur très faible de *P(0,00001)* ce qui conforte l'hypothèse de l'utilisation des modèles quadratiques pour modéliser les réponses. Les qualités descriptives (R^2 et $R^2_{ajusté}$) et prédictives (Q^2) ont été calculées pour ces modèles et sont donnés dans le tableau III-9 :

Ces coefficients sont élevés et devraient augmenter grâce à l'analyse statistique des coefficients des modèles qui permettra d'éliminer certains facteurs non influents.

III.4.1.3. Analyse statistique des coefficients du modèle

L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les *P* coefficients du modèle à partir des résultats des *N* expériences réalisées. L'influence de la tension, du temps de déminéralisation et le pH de la solution sur la réponse expérimentale (taux de

déminéralisation et énergie électrique consommée) sont quantifiés à l'aide des coefficients du modèle mathématique par la méthode des moindres. Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide d'un logiciel MODDE 6. Les 22 termes du modèle ainsi que leur signification sont regroupés dans les tableaux III-10 et III-11.

Coefficient	Valeur	Erreur-type	P	Signification
β_0	85,7022	1,46988	$4{,}27915e^{-016}$	S
β_1	7,55925	0,679572	$1{,}1205e^{-007}$	S
β_2	-2,77841	0,669483	0,00134638	S
β_3	37,4676	0,668955	$6{,}91927e^{-016}$	S
β_4				
A	-1,00394	0,853395	0,262241	NS
B	0,883351	0,826356	0,306115	NS
C	0,12059	0,828544	0,886697	NS
β_{11}	-2,34541	1,61628	0,172382	NS
β_{22}	0,158064	1,59913	0,922896	NS
β_{33}	-26,4931	1,77045	$3{,}99451e^{-009}$	S
β_{12}	1,86548	0,758062	0,0299919	S
β_{13}	-2,99171	0,728641	0,00145697	S
β_{14}				
A	2,81835	1,03201	0,0182353	S
B	-2,14659	0,955989	0,0443622	S
C	-0,671755	0,929105	0,483527	NS
β_{23}	0,555175	0,728641	0,460814	NS
β_{24}				
A	-1,85077	1,02528	0,0961882	NS
B	2,31466	0,953955	0,0319426	S
C	-0,463899	0,909847	0,619393	NS
β_{34}				
A	1,18184	1,02399	0,270906	NS
B	0,048229	0,91725	0,958934	NS
C	-1,23007	0,921368	0,206637	NS

Tableau III-10. Estimation des coefficients du modèle de taux de déminéralisation

Coefficient	Valeur	Erreur-type	P	Signification
β_0	0,808143	0,0742616	1,42585e^{-007}	S
β_1	0,434198	0,0343334	2,68929e^{-008}	S
β_2	-0,343841	0,0338237	2,99786e^{-007}	S
β_3	0,975242	0,0337971	1,86626e^{-012}	S
β_4				
A	-0,16169	0,0431153	0,00277011	S
B	0,369885	0,0417493	1,30298e^{-006}	S
C	-0,208196	0,0418599	0,000323289	S
β_{11}	-0,110168	0,0816578	0,202197	NS
β_{22}	0,346783	0,0807918	0,001046	S
β_{33}	0,116763	0,0894471	0,216237	NS
β_{12}	-0,109532	0,0382989	0,0143561	S
β_{13}	0,396387	0,0368125	1,60144e^{-007}	S
β_{14}				
A	-0,0373432	0,0521395	0,487562	NS
B	0,0851411	0,0482986	0,103358	NS
C	-0,0477979	0,0469404	0,328642	NS
β_{23}	-0,316157	0,0368125	1,80519e^{-006}	S
β_{24}				
A	0,00343455	0,0517994	0,948228	NS
B	0,0164052	0,0481959	0,73945	NS
C	-0,0198397	0,0459675	0,673682	NS
β_{34}				
A	-0,205875	0,0517341	0,00182798	S
B	0,344618	0,0463414	7,87731e^{-006}	S
C	-0,138743	0,0465495	0,0114743	S

Tableau III-11. Estimation des coefficients du modèle de l'énergie électrique consommée

Le tableau III-10, regroupe les coefficients du modèle de la réponse, taux de déminéralisation (T.D) ainsi que leurs significations. Nous constatons que :

- Pour un seuil de signification de 5 %, c'est à dire pour un niveau de confiance de 95 %, tous les facteurs sont significatifs sur la réponse (T.D) à l'exception du facteur X_4 qui est non significatif.

- La tension (X_1) et le temps de déminéralisation (X_3) ont un effet positif sur la valeur de la réponse alors que pH de la solution a un effet négatif sur la valeur de la réponse qui est le taux de déminéralisation (T.D).

- Les interactions, [X_1-X_1], [X_2-X_2], [X_1-X_4(C)], [X_2-X_3], [X_2-X_4(A, C)], [X_3-X_4(A, B, C)] sont non significatifs sur la réponse.

Selon le tableau III-11 qui regroupe les coefficients du modèle de la réponse, énergie électrique consommée (E.C) ainsi que leurs significations. Il apparaît que pour un seuil de signification de 5 %, c'est à dire pour un niveau de confiance de 95 %, tous les facteurs sont significatifs sur la valeur de la réponse (énergie consommée). Alors que, les interactions, [X_1-X_1], [X_3-X_3], [X_1-X_4(A, B, C)], [X_2-X_4(A, B, C)] ne sont significatifs sur la réponse.

Coefficients	TD, %	E, wh.L^{-1}
R^2	***0,997***	***0,993***
Q^2	***0,972***	***0,941***
$R^2_{ajusté}$	***0,992***	***0,983***

Tableau III-12.Qualité descriptives et prédictive des modèles

Les qualités descriptives (R^2 et $R^2_{ajusté}$) et prédictives (Q^2) de ces modèles sont fournis en tableau III-12.

Ces valeurs proches de 1 témoignent de la bonne qualité de nos modèles. Nous disposons donc d'un modèle de taux de déminéralisation et d'un modèle de l'énergie consommé, il nous faut maintenant vérifier la normalité de la distribution des résidus.

Les équations suivantes ont été retenues pour les deux modèles (taux de déminéralisation, énergie électrique consommée) en tenant compte du seuil de signification de 5 %.

$$Y_1(Na^+) = 85{,}702 + 7{,}559\,X_1 - 2{,}778\,X_2 + 37{,}467\,X_3 - 26{,}493\,X_3^3 + 1{,}865\,X_1X_2 - 2{,}992\,X_1X_3 + 2{,}813\,X_1X_4 \quad III.9$$

$$Y_1(K^+) = 85{,}702 + 7{,}559\,X_1 - 2{,}778\,X_2 + 37{,}467X_3 - 26{,}493\,X_3^3 + 1{,}865\,X_1X_2 - 2{,}992\,X_1X_3 - 2{,}146\,X_1X_4 + 2{,}314\,X_2X_4 \quad III.10$$

$$Y_1(Ca^{2+}) = 85{,}702 + 7{,}559\,X_1 - 2{,}778\,X_2 + 37{,}467\,X_3 - 26{,}493\,X_3^3 + 1{,}865\,X_1X_2 - 2{,}992\,X_1X_3 \quad III.11$$

$$Y_2(Na^+) = 0{,}808 + 0{,}434\,X_1 - 0{,}344\,X_2 + 0{,}975\,X_3 - 0{,}162\,X_4 + 0{,}347\,X_2^2 - 0{,}109\,X_1X_2 + 0{,}396\,X_1X_3 - 0{,}316\,X_2X_3 - 0{,}206\,X_3X_4 \quad III.12$$

$$Y_2(K^+) = 0{,}808 + 0{,}434\,X_1 - 0{,}344\,X_2 + 0{,}975\,X_3 + 0{,}369\,X_4 + 0{,}347\,X_2^2 - 0{,}109\,X_1X_2 + 0{,}396\,X_1X_3 - 0{,}316\,X_2X_3 + 0{,}344\,X_3X_4 \quad III.13$$

$$Y_2(Ca^{2+}) = 0{,}808 + 0{,}434\,X_1 - 0{,}344\,X_2 + 0{,}975\,X_3 - 0{,}208\,X_4 + 0{,}347\,X_2^2 - 0{,}109\,X_1X_2 + 0{,}396\,X_1X_3 - 0{,}316\,X_2X_3 - 0{,}138\,X_3X_4 \quad III.14$$

III.4.2. Graphique d'adéquation des modèles

Il est possible d'observer la qualité descriptive grâce à un graphique d'adéquation du modèle. Le tracé de la première bissectrice favorise la visualisation, elle représente le cas ou le modèle décrit exactement la réalité, ou l'alignement des nuages de points est très proche de la première bissectrice. Le coefficient de régression (R^2) évalue quantitativement la corrélation entre les réponses expérimentales et les réponses prédites.

La modélisation a été évaluée par le coefficient de détermination (R^2) et le coefficient de détermination ajusté (R^2_{adj}), montré à partir des résultats d'analyse de variance. En règle générale, un modèle de régression avec un R^2 supérieur à 0,90 est considéré comme ayant une très forte corrélation [88].

Les résultats expérimentaux et les valeurs prédites obtenues en utilisant les modèles obtenus sont donnés dans les figures III-2 et III-3. D'après ces figures, on voit que les modèles de taux de déminéralisation et de l'énergie consommée développés sont adéquates, parce que les points de données se trouvent à proximité de la ligne diagonale.

Ces graphique montrent bien que les réponses calculées par les modèles traduisent bien la réalité et par le fait, que les conclusions déduites des analyses statistiques sont correctes. Il est également à noter que cette bonne adéquation se traduit aussi par les valeurs élevées du coefficient de régression $R^2_{ajusté}$ (0,992 et 0,983) associée aux modèles de taux de déminéralisation et de l'énergie consommée respectivement. Par conséquent, les modèles empiriques développés dans cette recherche étaient raisonnablement exactes, et la méthodologie de surface de réponse (RSM) est une technique utile pour la prévision et l'optimisation du processus d'électrodialyse.

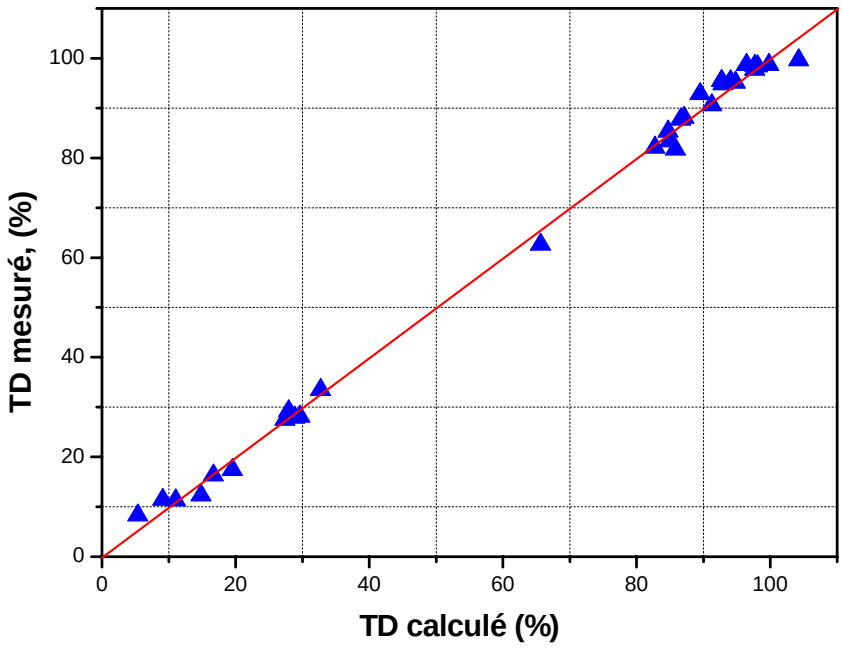


Figure III.2. Graphe d'adéquation du modèle de taux de déminéralisation

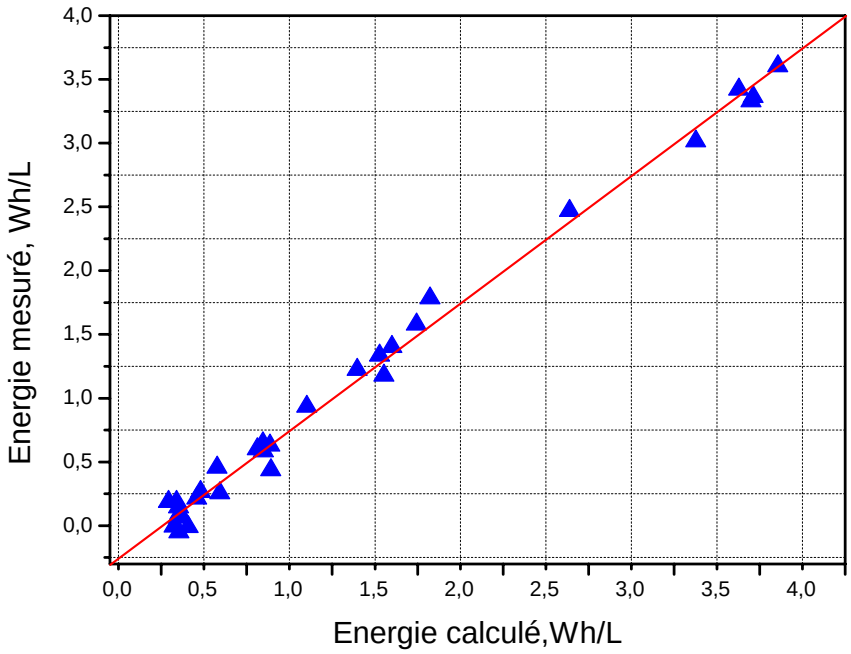


Figure III.3. Graphe d'adéquation du modèle de l'énergie électrique consommée.

III.4.3. Analyse statistique des résidus

Bien que les résidus aient été minimisés grâce à l'utilisation de la méthode des moindres carrés, il est important de s'assurer que ces résidus ne sont pas anormalement importants en certains points. Notez que les résidus des moindres carrés sont un outil important pour juger de l'exactitude du modèle [89], la probabilité normale ayant été vérifié en traçant la probabilité normale des résidus. L'hypothèse de normalité est satisfaisant puisque résidus normaux tombent le long d'une ligne droite comme le montre les figures III-4 et III-5. Pour cela, nous avons utilisé la méthode graphique d'Henry présenté en figures III-4 et III-5. La construction des droites d'Henry donne des nuages de points dont l'alignement est proche d'une droite.

Pour rappel, si les résidus sont normalement distribués, les points doivent être alignés. La répartition des résidus est donc ici satisfaisante.

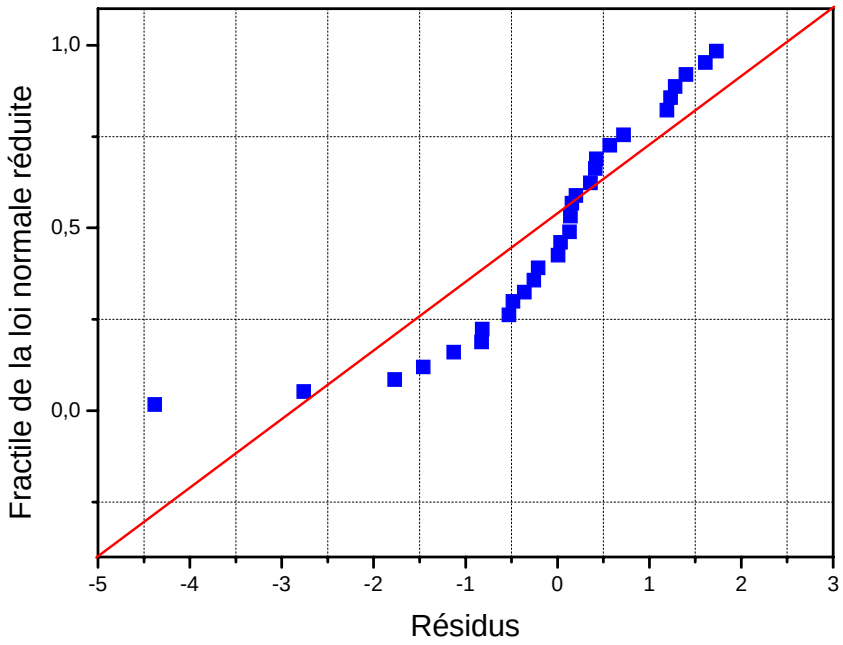


Figure III.4.Droite d'Henry du modèle de taux de déminéralisation

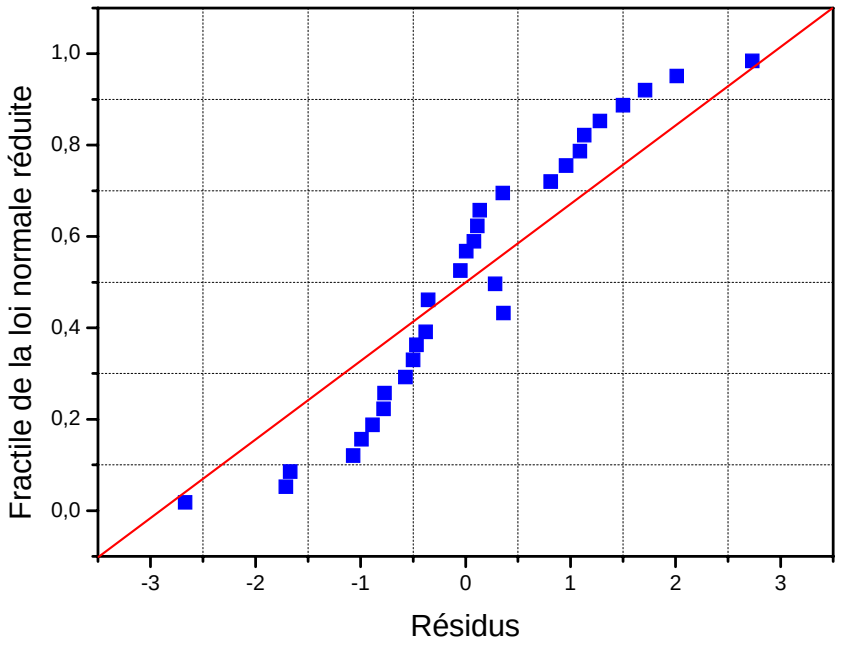


Figure III.5.Droite d'Henry du modèle de l'énergie électrique consommée

Les valeurs expérimentales de la réponse sont comparées aux valeurs de la réponse calculées par le modèle et leur différence est appelée résidu. Ces résidus permettent de

vérifier la validité du modèle. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux III.13 et III.14.

Tableau.III.13: *Résultats du taux de déminéralisation par électrodialyse calculés par le modèle.*

N° de l'essai	$TD_{Mésuré}$ (%)	$TD_{Prédit}$ (%)	$TD_{Résidu}$ (%)
1	11,3	11,0489	0,251055
2	27,5	27,4188	0,081171
3	99,6	104,262	-4,66161
4	62,6	65,6387	-3,03868
5	88,1	87,1232	0,976761
6	94,8	92,9386	1,86141
7	95,5	92,7305	2,76955
8	92,8	89,4856	3,31445
9	17,4	19,5557	-2,15574
10	12,3	14,8694	-2,56938
11	29,2	27,9471	1,25289
12	11,4	9,10052	2,29947
13	28,1	29,6402	-1,54019
14	95,1	94,774	0,325966
15	90,6	91,2259	-0,625893
16	98,7	99,7987	-1,09869
17	98,5	97,6837	0,816284
18	97,7	97,6749	0,025116
19	16,3	16,6886	-0,388618
20	33,5	32,716	0,783966
21	8,3	5,36267	2,93733
22	27,9	28,852	-0,952023
23	95,4	94,0367	1,36333
24	98,4	98,0973	0,302704
25	83,4	84,9314	-1,53143
26	98,7	96,454	2,24604
27	82,1	82,7386	-0,638557
28	85,3	84,6983	0,601715
29	87,7	86,5856	1,11443
30	81,7	85,8228	-4,1228

Tableau.III.14: *Résultats de l'énergie électrique consommée par électrodialyse calculés par le modèle.*

N° de l'essai	$E_{Mésuré}$ (W.h/L^{-1}) Energie consommée	$E_{Prédit}$ (W.h/L^{-1}) Energie consommée	$E_{Résidu}$ (W.h/L^{-1}) Energie consommée
1	0,1028	0,144714	-0,041914
2	0,1096	0,0971515	0,0124485
3	3,45	3,32854	0,121464
4	0,3424	0,255338	0,0870616
5	0,636	0,629174	0,00682628
6	1,146	1,2228	-0,0768024
7	0,8512	0,93314	-0,0819401
8	1,2768	1,33364	-0,0568433
9	0,0748	-0,0061515	0,0809515
10	0,1576	-0,00965815	0,167258
11	0,3276	0,455308	-0,127708
12	0,09	0,186847	-0,096847
13	0,2088	0,213688	-0,00488786
14	2,388	2,4696	-0,081604
15	1,35	1,40148	-0,0514797
16	3,126	3,01387	0,112134
17	3,378	3,42021	-0,042208
18	3,606	3,60503	0,000971556
19	0,0996	0,0648046	0,0347954
20	0,2308	0,263894	-0,0330939
21	0,0428	0,18882	-0,14602
22	0,1048	-0,0502162	0,155016
23	1,494	1,57735	-0,0833465
24	3,462	3,36198	0,100018
25	0,642	0,436732	0,205268
26	1,572	1,78324	-0,211241
27	0,5984	0,583049	0,0153511
28	0,5952	0,646453	-0,0512533
29	1,3024	1,17803	0,124372
30	0,5632	0,599947	-0,0367471

Les résultats obtenus pour les deux modèles (rendement de déminéralisation et énergie électrique consommée) sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Cela explique que le modèle du 2ème degré explique bien les résultats expérimentaux.

Les différences entre les réponses expérimentales et calculées (résidus) ne dépassent pas 5 % pour le taux de déminéralisation et 0,3 % pour l'énergie consommée, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur des résultats expérimentaux due à la manipulation. La comparaison de ces valeurs montre qu'on a une bonne estimation du modèle.

III.5. Analyse graphique du modèle

Un graphique est un vecteur de communication des informations obtenues grâce au modèle empirique : il facilite donc l'interprétation et la restitution des variations des résultats d'essais. De nombreux graphiques sont disponibles pour restituer de manière interprétable l'équation du modèle empirique. Dans le contexte des plans d'expériences destinés à l'étude des surfaces de réponse, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes différentes :

- Les courbes de surface de réponse matérialisent la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à tris dimensions.
- Les courbes iso-réponses, qui constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux destinées sur une carte topographique. Une courbe iso-réponse représente le résultat d'une coupe de la surface de réponse par un plan horizontal.

III.5.1. Représentation graphique des courbes d'iso-réponse

En mettant les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'iso-réponse, nous pouvons analyser l'effet de facteur sur la réponse. Les courbes d'iso-réponse du taux de déminéralisation (T.D) en fonction du pH et de la tension sont représentées sur la figure III-6. Elles confirment ce que nous avons déjà constaté précédemment dans le tableau III-10, soit un effet négatif du pH sur la réponse qui se traduit d'une manière générale par une diminution du taux de déminéralisation lorsqu'on augmente le pH du milieu.

L'examen de ces courbes d'une manière générale montre que l'augmentation de la tension de 5 à 10 Voltes et la diminution de la valeur du pH de 6 à 2, accélère le transfert des ions du compartiment dilué vers le compartiment concentré. La valeur du pH pour le maximum du taux de déminéralisation (T.D) se situe dans l'intervalle :

- $3 < pH < 5$ pour le cation Na^+
- $3,5 < pH < 5$ pour le cation K^+
- $2 < pH < 5,5$ pour le cation Ca^{2+}

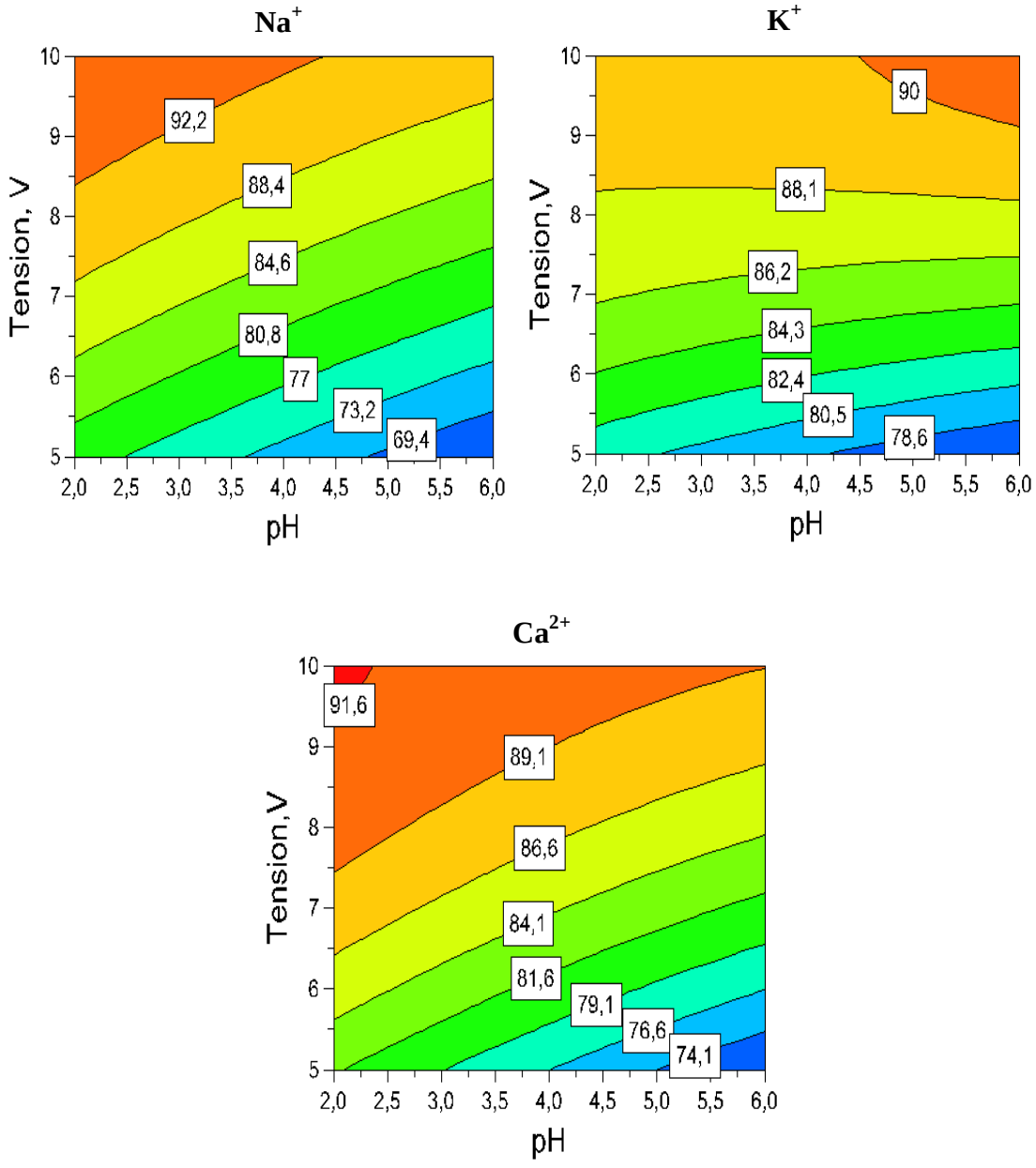


***Figure III-6**: Courbes d'iso-réponse du taux de déminéralisation en fonction du temps de la tension et du pH de la solution.*

Ces résultats confirment les résultats des travaux obtenus par N. Kabay [85] qui montrent que l'influence du pH est très peu ressente à U = 10 Voltes, le fonctionnement optimum de l'opération de l'électrodialyse est obtenu à un pH < 4 et avec une tension de travail : 5 < U < 10 V.

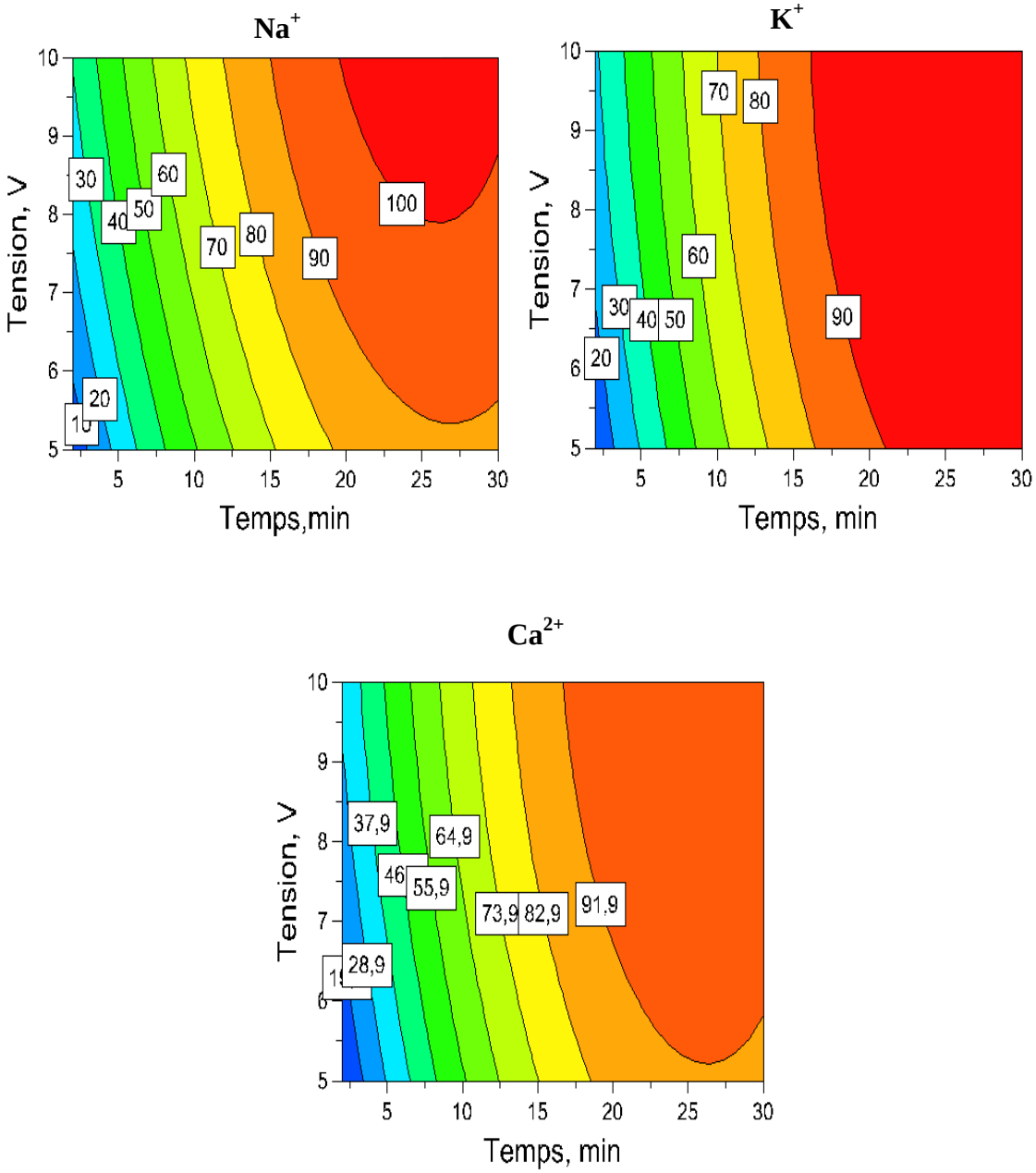


***Figure III-7**: Courbes d'iso-réponse du taux de déminéralisation en fonction du temps de déminéralisation et de la tension.*

L'analyse des courbes iso-réponses du T.D en fonction du temps de déminéralisation et de la tension (Figure III.7) montre :

Lorsque la tension est comprise entre 5 et 6 V, le T.D est très faible au début de l'opération (t = 5 min) surtout pour les cations Na^+ et relativement fort pour les cations K^+ et Ca^{2+}. On remarque que le T.D est maximal à la fin de l'opération de déminéralisation par électrodialyse lorsque la tension se situe entre 7,5 et 8,5 Volts et ceci pour le Na^+. Par contre, la déminéralisation du K^+ n'est pas totale après 25 min de l'opération. La valeur optimale du T.D est obtenue avec une tension de 6 à 7 volts après des pies de tension de 9 à 10 Volts. La déminéralisation du Ca^{2+} n'est pas aussi totale à la fin de l'opération de l'électrodialyse. La valeur de la tension pour la quelle la cinétique de déminéralisation est maximale se retrouve presque autour de 7 Volts. Ces résultats confirment les études faites par Sadrzdeh et al [90]. Ces travaux ont prouvé l'importance de la tension qui a un rôle déterminant pour obtenir le maximum de transfert d'ions à travers la membrane échangeuse d'ions.

La figure III.8, représente les courbes iso-réponse de l'énergie électrique consommée au cours du processus d'électrodialyse en fonction de la tension et le temps de déminéralisation. D'une manière générale, la consommation d'énergie électrique augmente au cours de l'opération d'électrodialyse. Dans le cas du cation K^+, la consommation énergétique est très importante lorsque la valeur de la tension se situe entre 7 et 7,5 V et continue de croitre de sorte qu'à la fin de l'opération, l'énergie électrique consommée est presque 15 fois plus importante que celle du début à des tensions supérieures à 7 V.

Dans le cas de Ca^{2+}, l'énergie consommée croit en fonction du temps de déminéralisation et de la tension jusqu'à atteindre plus de 27 fois la valeur initiale de l'énergie consommée à 15 mn de l'opération de l'électrodialyse. Pour les ions Na^+ l'énergie consommée augmente très lentement et atteint une valeur de 1,9 Wh/L.

Les résultats obtenus sont conforme avec ceux obtenus par N. Kabay et al [85]. Les résultats de cette étude ont montré que la consommation de l'énergie électrique au cours du processus d'électrodialyse devient importante à un potentiel élevé (U= 10 V).

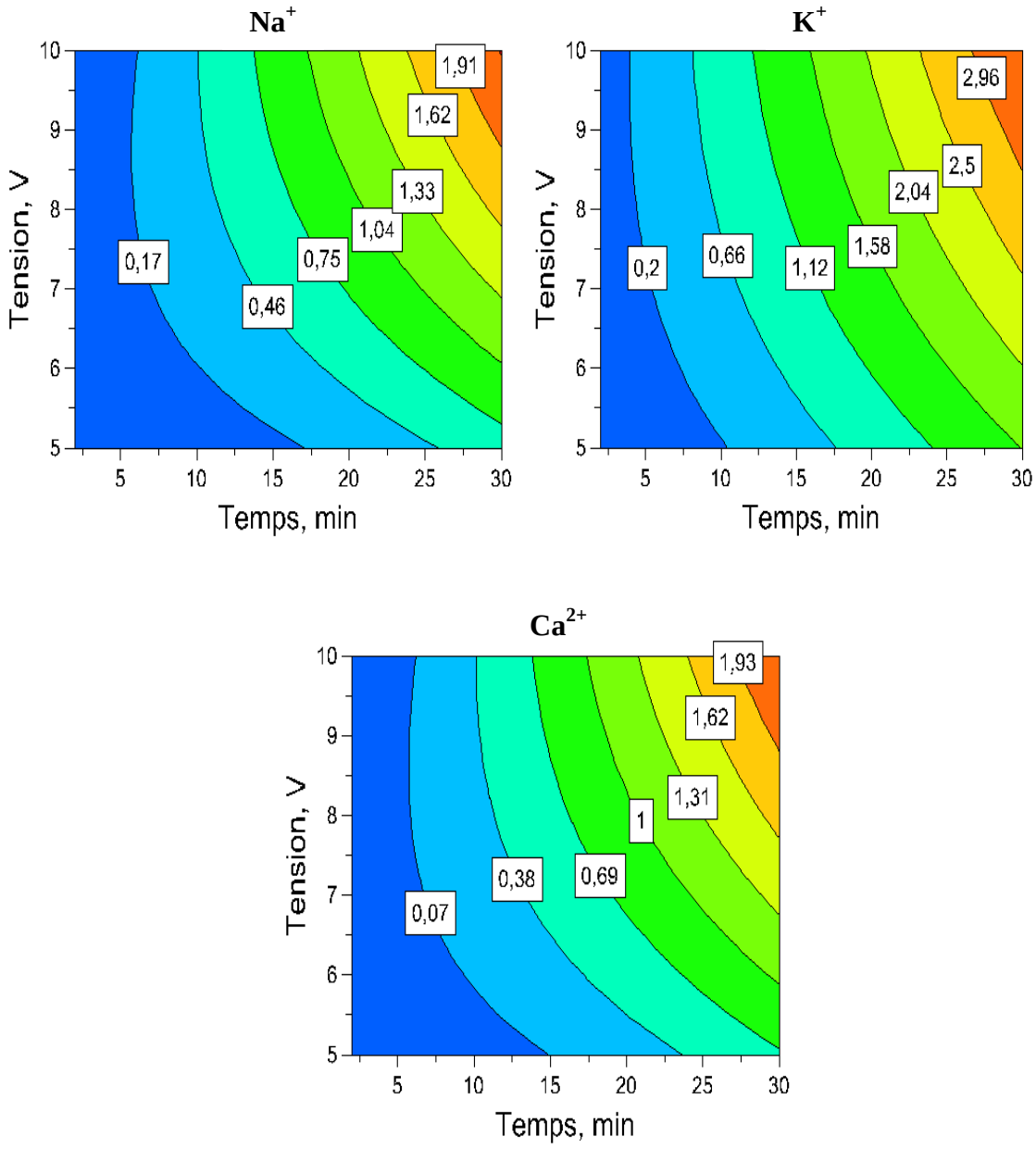


Figure III-8*: Courbes d'iso-réponse de l'énergie électrique consommée en fonction du temps de déminéralisation et de la tension.*

III.5.2. Représentation graphique des surfaces de réponses

Les surfaces de réponses peuvent présenter les variations des réponses en fonction de seulement deux facteurs à la fois, les autres facteurs étant réglés sur une valeur fixe. Les surfaces de réponses sont des graphiques en trois dimensions. Le plan horizontal de la figure indique le domaine de variation de deux facteurs ; l'axe vertical indique la variation de la réponse à partir du modèle. Au-delà des deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal.

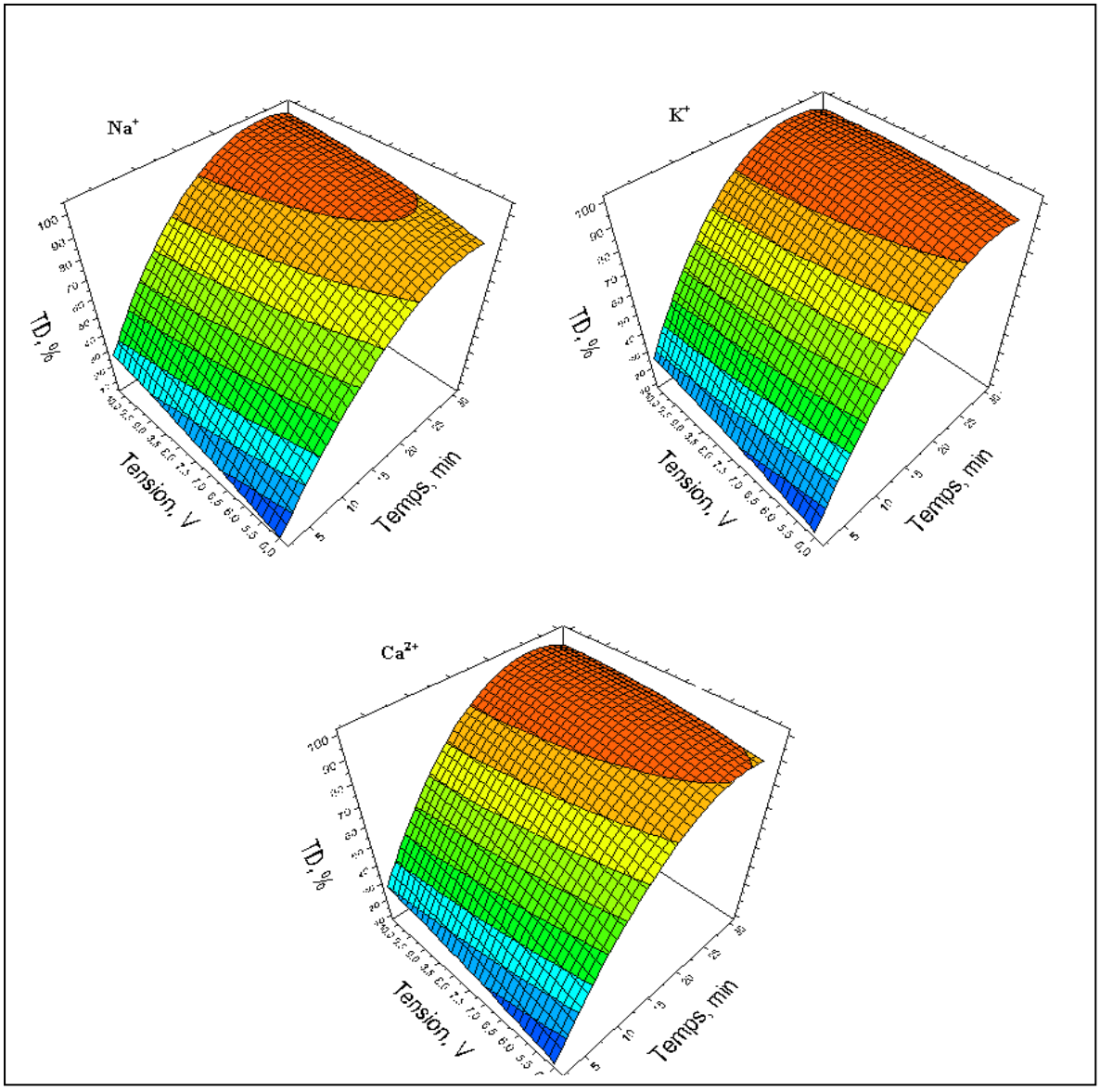


***Figure III-9**: Courbes de surface de réponse du taux de déminéralisation en fonction du temps de déminéralisation et de la tension.*

La représentation graphique du modèle par des courbes de surfaces de réponses permet assez facilement de déceler graphiquement la localisation de l'optimum.

La figure III.9 représente les surfaces de réponses associées au modèle du taux de déminéralisation des trois types d'ions en fonction du temps de déminéralisation et la tension appliquée à la cellule d'électrodialyse.

La figure III.9, montre l'effet de la tension et le temps de déminéralisation sur la réponse tout en maintenant le troisième facteur à un nivaux fixe (X_2 : pH de la solution). Il apparaît clairement, que le taux de déminéralisation (T.D) croit avec l'augmentation de la tension et le temps de déminéralisation. Les courbes présentées montrent que dans l'intervalle de la tension étudié et un pH de solution donné, le temps de déminéralisation (X_3) a une influence plus importante que la tension (X_1) appliquée à la cellule d'électrodialyse ($|\beta_3| > \beta_1$).

De plus, le rapport β_{33} / β_{11} vaut 11,295 pour le taux de déminéralisation, ce qui explique que l'effet du terme quadratique dû au temps de déminéralisation est prédominant sur l'effet de la tension, et par conséquent la courbure de la surface de réponse est due principalement au temps de déminéralisation.

III.6. CONCLUSION

La méthode de surface de réponse a permit de modéliser le taux de déminéralisation des ions monovalent (Na^+ K^+) et des ions divalents (Ca^{2+}) en fonction des paramètres opératoires ([Tension], [temps] et pH) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de tension de 5 – 10 Volts, le temps de déminéralisation de 2 à 30 min et à un pH de la solution variant de 2 à 6. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le taux de déminéralisation des trois ions (Na^+, K^+, Ca^{2+}) et l'énergie consommée au cours du processus d'électrodialyse qui est dans l'ordre décroissant : [temps] > U > [pH] et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le taux de déminéralisation et l'énergie consommée sans avoir recours à l'expérimentation.

Chapitre IV.

MODELISATION MATHEMATIQUE DU PROCESSUS D'ELECTRODIALYSE

IV.1. INTRODUCTION

L'électrodialyse repose sur le transfert d'espèces ioniques à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'action d'un champ électrique. Cette migration peut être mise à profit pour épurer ou concentrer des solutions.

Ce chapitre est consacré à la modélisation puis à la simulation du processus de déminéralisation des solutions aqueuses contenant seulement des minéraux (Na^+, Ca^{2+} et K^+) par électrodialyse. Le modèle établit permettra de simuler l'évolution du taux de déminéralisation lors de l'opération d'électrodialyse.

IV.2. OBJECTIF

Le modèle que nous proposons permet de simuler le taux de déminéralisation des solutions aqueuses contenant seulement des minéraux (Na^+, Ca^{2+} et K^+). Ce modèle est utilisé pour la prévision de la déminéralisation d'un milieu de compostions plus proche que le lactosérum contenant de lactose et de protéines.

Pour étudier la modélisation de déminéralisation des solutions ioniques nous allons procéder par étapes.

En premier lieu, en se basant sur une analyse bibliographique des phénomènes de transfert d'ions dans le procédé d'électrodialyse, nous allons développer un modèle mathématique qui décrit la déminéralisation par l'électrodialyse de solutions contenant des espèces minérales à différentes compositions. Dans un second temps, nous nous attacherons au choix d'une étude expérimentale a été réalisée par V. J. VIOLLEAU [51] sur la déminéralisation des solutions synthétiques par électrodialyse. Il s'agira de valider le modèle mathématique proposé et de déterminer les performances du processus d'électrodialyse en comparant les valeurs obtenues expérimentalement avec celles calculées grâce au modèle. En suite, nous allons vérifier que les autres composés présents, lactose et protéines sont inertes vis à vis de la déminéralisation.

IV.3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

IV.3.1. Matières premières

Les solutions synthétiques étudiées ont une composition ionique en sodium, calcium et potassium voisine de la composition habituellement constatée dans un lactosérum de fromagerie. Les produits chimiques utilisés sont fournis par *OSI-FISHER* ont une pureté

supérieure à 99%. L'ensemble des types de solutions utilisés est présenté dans le tableau IV.1.

	Type de solution					
Composés	***I***	***II***	***III***	***IV***	***V***	***VI***
Na^+ (mol/l)	3.10^{-2}		2.10^{-2}	2.10^{-2}	2.10^{-2}	2.10^{-2}
Ca^{2+}(mol/l)	-	3.10^{-2}	9.10^{-3}	9.10^{-3}	9.10^{-3}	9.10^{-3}
K^+ (mol/l)	-	-	-	2.10^{-2}	2.10^{-2}	2.10^{-2}
Lactose (g/l)	-	-	-	-	*50*	*50*
SAB (g/l)	-	-	-	-	-	*5*

Tableau IV.1. Type de solutions synthétiques utilisées pour l'étude.

IV.3.3. Pilote d'électrodialyse

L'électro-dialyseur utilisé est un pilote de laboratoire *EURODIA* modèle *EUR2D*- 5 à 5 circuits : 2 circuits "concentré", 2 circuits "dilué" et un circuit "électrolyte". Il est équipé de 5 réservoirs de 2,5 litres permettant un fonctionnement en mode discontinu avec recyclage. La circulation des fluides est assurée par 5 pompes magnétiques *IWAKI* modèle MD-30RX de capacité maximale 1000 L/h. La mesure des débits se fait au moyen de rota-mètres GEMO.

Les membranes utilisées, au nombre total de n=22, sont de marque *NEOSEPTA-TOKUYAMA SODA*, modèle *AMXsb* pour les membranes anioniques au nombre de n_a=10 et *CMXsb* pour les membranes cationiques au nombre de n_c=12 (10 dans l'empilement et 2 au contact du compartiment d'électrode).

La surface active de chaque membrane est 2 dm^2 et est notée "a". Donc la surface totale de membrane de notre empilement est notée « A » et est de 44 dm^2.

Entre chaque membrane, un cadre séparateur constitué d'un joint et d'un séparateur-distributeur permet l'écoulement des fluides. L'ensemble est constitué par:

- une membrane cationique,
- un cadre séparateur,
- une membrane anionique,
- un cadre séparateur, délimite deux compartiments, un "dilué" et un "concentré".

Cette paire de compartiments représente le motif élémentaire d'électrodialyse et est appelée "cellule". C'est la succession de ces cellules qui forme l'empilement membranaire. Aux extrémités de l'empilement sont placées les électrodes : l'anode est en INOX Sus.316 et la cathode en Titane platiné. Le tout est maintenu par deux plaques de serrage en inox.

Pour effectuer les déminéralisations le pilote fonctionne en mode discontinu avec recyclage. Les circuits "dilué" et "concentré sont indépendants et le contact entre les solutions ne se fait que dans l'empilement par l'intermédiaire des membranes. La circulation des fluides est maintenue jusqu'à obtention du taux de déminéralisation du fluide à traiter. (Figure IV.1).

La déminéralisation est réalisée en mode discontinu avec recyclage par application d'une tension constante U_T jusqu'à ce que la concentration ionique totale atteigne 5.10^{-4} mol/l.

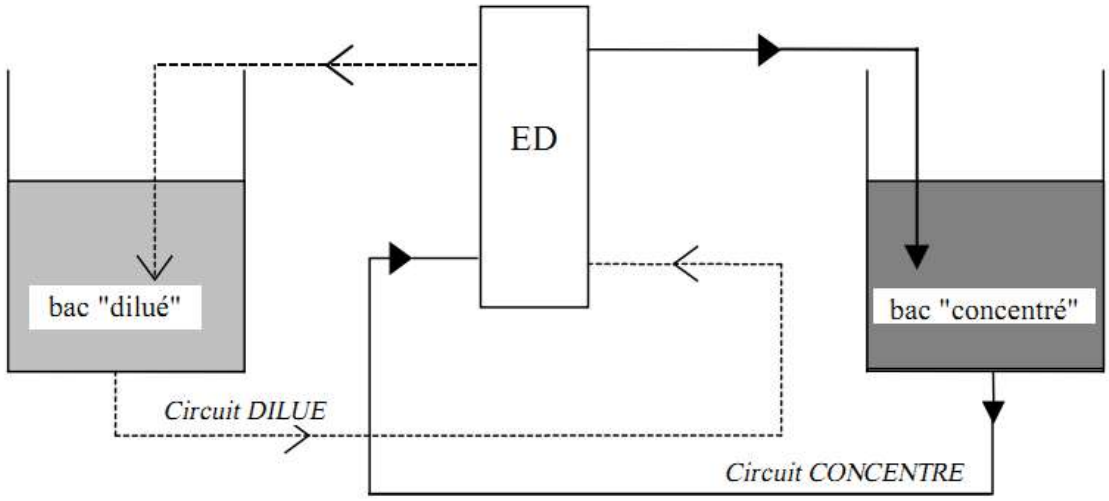


Figure IV.1. Fonctionnement en mode discontinu avec recyclage

Les solutions synthétiques contiennent au plus trois espèces ioniques: le chlorure de sodium, NaCl, le chlorure de calcium, $CaCl_2$ et le chlorure de potassium, KCl. Na^+, Ca^{2+} et K^+ sont les trois cations majoritaires habituellement rencontrés dans un lactosérum. Les

sels sont tous sous forme de chlorures pour simplifier l'étude, Cl^- étant aussi l'anion majoritaire dans les lactosérums.

IV.4. FORMULATION MATHEMATIQUE

IV.4.1. Equation du nombre de transport :

Le nombre de transport d'un ion mesure la fraction de courant transporté par cet ion. L'expression du nombre de transport est :

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_T} \qquad \text{(IV.1)}$$

i_i est la densité de courant transportée par l'ion i (exprimée en $A.m^{-2}$) et i_T la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution.

La densité de courant i_i est reliée au flux d'ion correspondant, J_i (exprimé en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) par l'expression:

$$i_i = Z_i F J_i \qquad \text{(IV.2)}$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane s'écrit :

$$\bar{t}_i = \frac{Z_i J_i}{\sum_i Z_i J_i} \qquad \text{(IV.3)}$$

Par ailleurs, par définition, la vitesse de l'ion i dans un champ électrique E s'écrit :

$$V = U_i E \qquad \text{(IV.4)}$$

Où U_i est la mobilité de l'ion i [37]. De plus, la densité de flux J_i s'écrit :

$$J_i = V_i C_i \qquad \text{(IV.5)}$$

On peut écrire aussi: $J_i = U_i C_i E$

En introduisant l'expression de J_i dans l'équation (IV.3), on obtient finalement l'expression du nombre de transport :

$$\bar{t} = \frac{U_i Z_i C_i}{\sum_i (U_i Z_i C_i)} \qquad \text{(IV.6)}$$

IV.4.2. Equation du rendement faradique

Le rendement faradique de l'opération d'électrodialyse, défini comme le rapport de la quantité d'électricité qui sert à transporter les ions sur la quantité totale d'électricité qui a traversé l'empilement.

$$\eta = \frac{Q_i}{Q_T} = \frac{i_i}{i_T} \qquad \text{(IV.7)}$$

IV.4.3. Equations du flux molaire

Considérons le réacteur d'électrodialyse comme un réacteur fermé avec recirculation, contenant un volume V de solution à traiter. A chaque ion i présent dans le milieu correspond un flux de transport J_i. (Figure IV.2). En l'absence de réaction chimique, le nombre de moles de l'ion i qui disparaît de la solution traitée, noté dN pendant un intervalle de temps dt s'écrit [91]:

$$-\frac{dN_i}{dt} = J_i.A \qquad \text{(IV.8)}$$

Avec $\frac{dN_i}{dt}$ en mol/s, J_i en mol/m^2.s et A en m^2.

De l'équation (IV.2) on écrit: $J_i = \frac{i_i}{Z_i F}$. (IV.9)

$$i_i = \bar{t}_i \eta . i_t \qquad \text{(IV.10)}$$

Donc le flux de transport devient : $J_i = .\frac{\eta\, i_t \bar{t}_i}{Z_i F}$ (IV.11)

en posant $N_i = C_i V$, ou V est le volume de la solution.

D'après (IV.8) et (IV.11) on obtient :

$$-V\frac{dC_i}{dt} = \frac{\eta\, i_t A \bar{t}_i}{Z_i F} \qquad \text{(IV.12)}$$

On peut écrire aussi : $\frac{dC_i}{dt} = -\frac{\eta\, i_t A}{Z_i F V}.\bar{t}_i$ (IV.13)

En exprimant le nombre de transport de chacun des cations qui est en fonction de la concentration en cations en solution, équation (IV.6) et on faisant l'hypothèse que la mobilité de chaque cation U_i est une caractéristique de valeur constante.

Lorsque le taux de déminéralisation est faible, on exprime $\bar{t}$ comme une fonction linéaire de la concentration, et on nomme K, le coefficient de proportionnalité. Ainsi, l'équation (IV.6) devient :

$$\bar{t}_i = K.C_i \tag{IV.14}$$

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{\eta\, i_t \theta\gamma}{Z_i F V}.C_i \tag{IV.15}$$

Après intégration de l'équation (IV.15) on obtient l'expression de la concentration de l'ion i en fonction du temps tel que :

$$\ln\frac{C_i}{C_i^0} = -\frac{\eta\, i_t A\theta\gamma}{Z_i F V}.t \tag{IV.16}$$

Soit: $C_i = C_i^0 \exp(-B).t$ (IV.17)

$$\text{Avec, } B = \frac{\eta\, i_t A\theta\gamma}{Z_i F V} \tag{IV.18}$$

Le taux de déminéralisation, TD est donné par :

$$TD = \frac{N_{i(0)} - N_{i(f)}}{N_{i(0)}} \times 100 \tag{IV.19}$$

Où $N_{i(0)}$ est le nombre de moles d'ions total initial et $N_{i(f)}$ le nombre de moles d'ions total final en moles.

On sait que : $N_i = C_i V$, donc le taux de déminéralisation, TD devient :

$$TD = \frac{C_{i(0)} - C_{i(f)}}{C_{i(0)}} \times 100 \tag{IV.20}$$

De (IV.17) et (IV.19) on obtient finalement :

$$TD = [1 - \exp(-B).t] \times 100 \quad \text{(IV.21)}$$

IV.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour pouvoir décrire la déminéralisation à travers la membrane échangeuse d'ion à partir des résultats d'analyses expérimentaux, des prélèvements régulièrement réalisés du compartiment dilué de différentes solutions synthétiques. Le logiciel Origine 8 a été utilisé pour simuler le taux de déminéralisation (T.D) dans différentes cas.

Les paramètres d'évaluation de la validité des modèles sont le coefficient de corrélation (R^2) et la moyenne de la valeur absolue du pourcentage d'erreur calculée en se basant sur l'équation IV.22.

$$Ecart\,(\%) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|TD_{EXP} - TD_{Simulé}\right|}{TD_{EXP}} \times 100 \quad \text{(VI.22)}$$

TD : Taux de déminéralisation (%)

N : nombre de points expérimentaux

Pour cela quatre (6) solutions ont été utilisées :

- Solution I : contenant des ions Na^+ seulement (cations monovalents)
- Solution II : contenant des ions Ca^{2+} (cations divalents)
- Solution III: mélange binaire de Na^+ et de Ca^{2+}
- Solution IV : mélange ternaire de Na^+, Ca^{2+} et K^+
- Solution V : solution IV + Lactose
- Solution VI : solution IV + SAB

Des courbes d'évolution du taux de déminéralisation (T.D) de l'équation IV.19 en fonction du temps ont été reportées sur les figures IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5.

En même temps, à partir des valeurs prédites, calculées par l'équation du modèle mathématique établit précédemment (Equation IV.20) sont reportées sur les mêmes figures pour pouvoir faire une comparaison entre le modèle mathématique et les courbes des résultats expérimentaux.

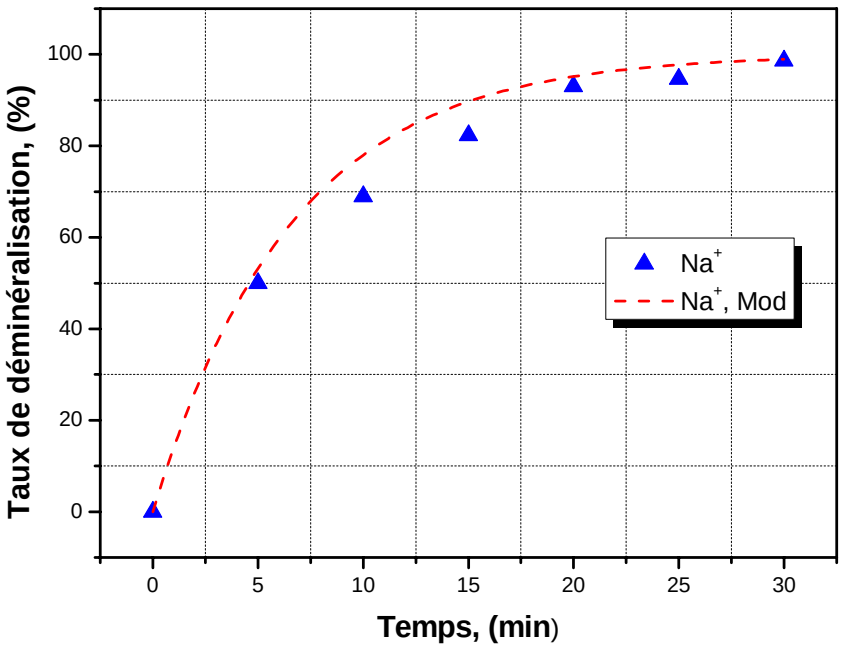


***Figure IV-2**: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions [Na^+]=3.10^{-2}mol/L*

Concernant la solution I, le graphique IV-2 (T.D de Na^+ en fonction de temps), on constate une cinétique de déminéralisation très rapide de sorte qu'après 5 mn le T.D de Na^+ atteint 50% et le maximum est obtenu après 30 mn.

La figure IV-2 présente la variation du taux de déminéralisation (T.D) en fonction de temps pour une solution à base de NaCl issue de la mesure expérimentale et de la simulation à partir de l'équation (IV.20). Les résultats expérimentaux sont très proches des valeurs prédites. Le modèle qui atteint un bon degré de corrélation (R^2 = 0,98) avec les résultats expérimentaux, réussit donc à simuler la déminéralisation par électrodialyse.

L'écart maximal entre l'expérience et la simulation est de 13,7% du taux de déminéralisation et l'écart moyen est de 5,69%.

La même remarque est constatée pour la solution II, figure IV-3 ou la concentration des cations bivalent (Ca^{2+}) diminue sensiblement du compartiment dilué.

La figure IV-3 montre la simulation des résultats expérimentaux obtenus par le modèle (IV.20) pour des solutions contenant les ions Ca^{2+}. Le même paramètre (B) du modèle (IV.20) est utilisé pour simuler les résultats de variation du taux de déminéralisation en fonction du temps.

Il en résulte une parfaite corrélation (R^2 = 0, 99) entre le modèle et l'expérience, prouvant ainsi que le modèle (IV.20) convient parfaitement à la simulation de la déminéralisation des solutions synthétiques contenant des ions Ca^{2+}. D'après les résultats de la figure IV-3, l'écart moyen entre l'expérience et la simulation est de 4,1%.

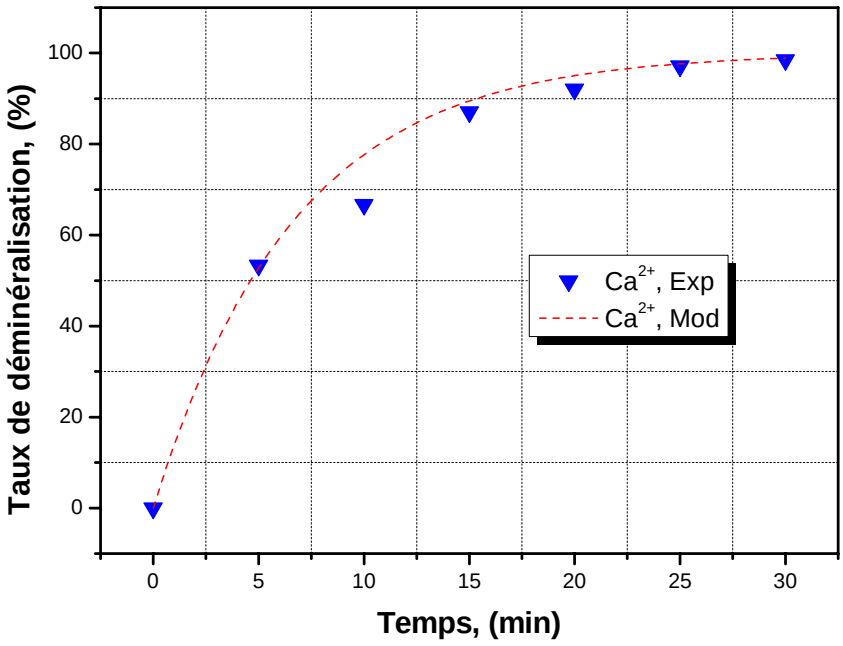


***Figure IV-3**: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions $[Ca^{2+}]=3.10^{-2}$mol/L*

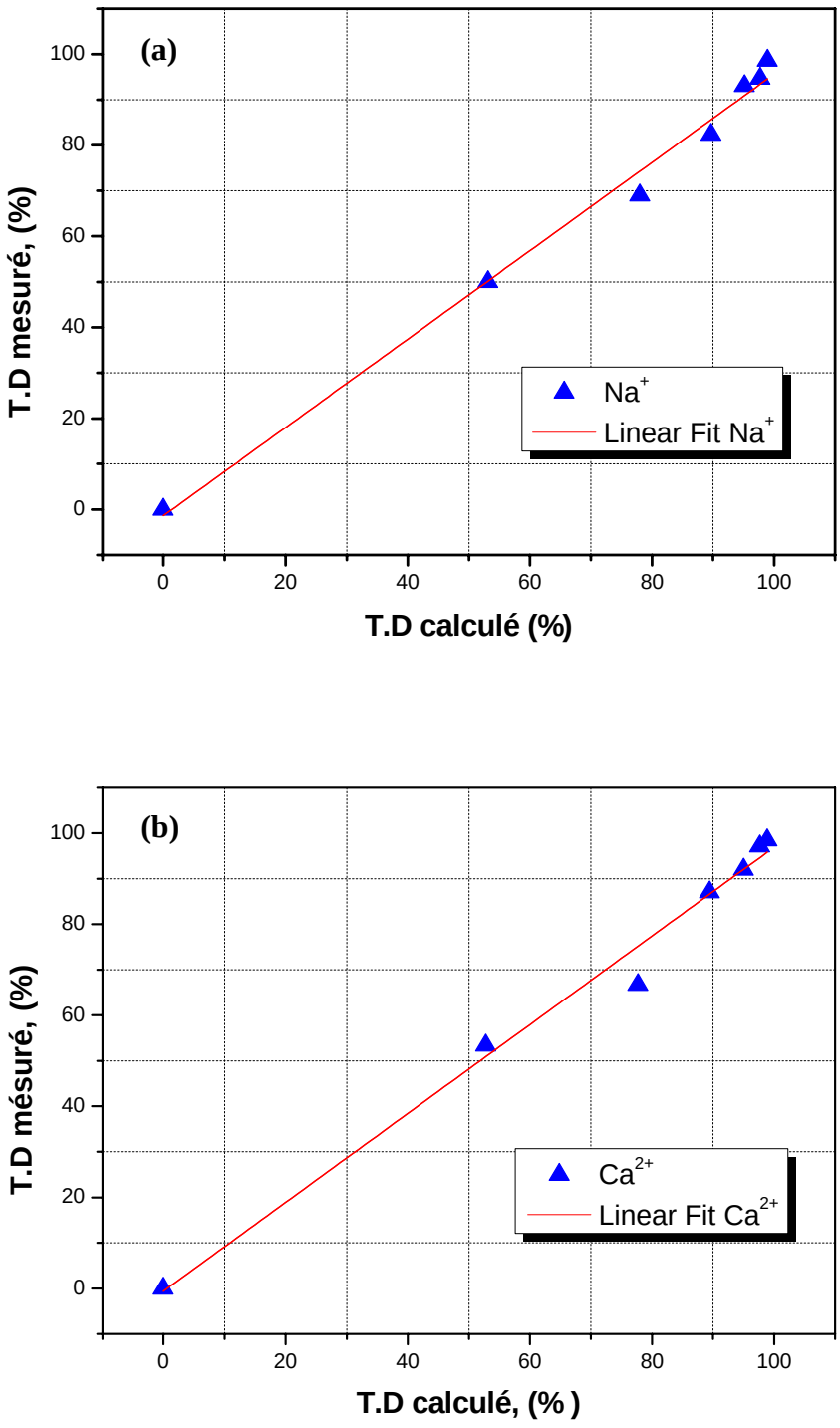


Figure IV-4. *Evaluation de la qualité du modèle du taux de déminéralisation,*

(a) solution synthétique contenant des ions Na^{+}

(b) solution synthétique contenant des ions Ca^{2+}

D'autre part, la figure IV-4 (a et b) montre que les valeurs prédites des réponses des modèles s'accordaient bien avec les valeurs expérimentales, les points de données sont répartis de façon relativement proche de la ligne droite (y = x). On remarque que le modèle représente bien les données expérimentales. On peut dire que le modèle est maintenant validé.

Pour la solution III (Ca^{2+} et Na^{+}), on remarque une certaine compétition entre les deux cations de sorte que le cation bivalent freine ou ralentit la vitesse de déminéralisation du cation monovalent du début jusqu'à la fin de l'opération de l'électrodialyse.

La figure IV-5, nous montre des comparaisons du taux de déminéralisation entre l'expérience et la simulation en fonction du temps dans le cas de l'électrodialyse des solutions ioniques contenant des ions Na^{+} et Ca^{2+}. On peut remarquer la bonne adéquation entre les données expérimentales et celles de simulation. En effet, l'écart moyen est de 8,3% pour les solutions de Na^{+} et de 2,86% pour les solutions de Ca^{2+}. Le modèle nous permet de bien simuler le taux de déminéralisation (T.D).

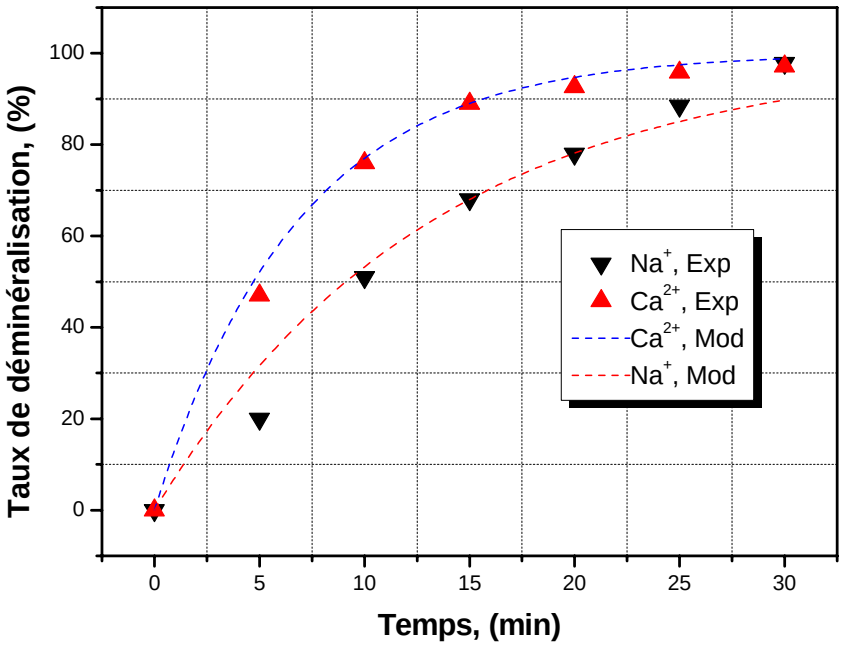


***Figure IV-5**: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions $[Na^{+}]=3.10^{-2}mol/L$ et $[Ca^{2+}]=9.10^{-3}mol/L$*

Pour la solution IV (Na^+, Ca^{2+} et K^+): On remarque une nette similitude et superposition des courbes expérimentales et simulées des deux cations (K^+ et Ca^{2+}) et toujours un ralentissement dans la cinétique de déminéralisation du petit cation monovalent Na^+ (figure IV-6).

On peut avoir d'après la figure IV-6 que les simulations sont en excellente adéquation avec les résultats expérimentaux. En effet, on note un écart moyen de 8,24% pour les Na^+, de 3,01% pour les Ca^{2+} et 3,37% pour les K^+. On peut ainsi confirmer le caractère prédictif du modèle développé pour la simulation du taux de déminéralisation dans le processus d'électrodialyse.

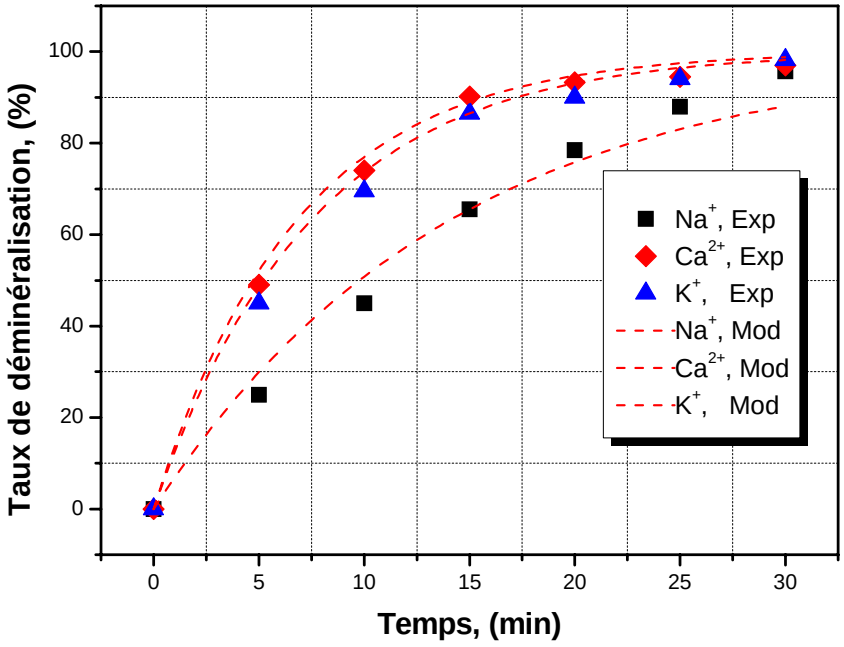
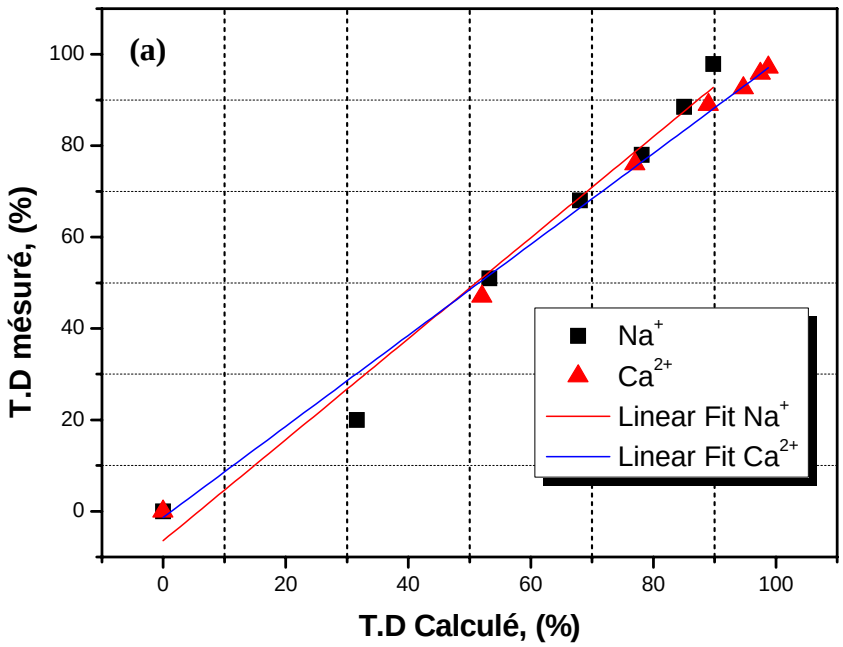


***Figure IV-6**: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions $[Na^+]=2.10^{-2}$mol/L, $[Ca^{2+}]=9.10^{-3}$mol/L et $[K^+]=2.10^{-2}$mol/L*

Le tracée des valeurs mesurées de TD et les valeurs prédites par le modèle (figure IV-7) montre un accord approprié entre les données réelles et les données obtenues à partir des modèles. Par conséquent, le modèle développé peut être utilisés pour décrire le processus de déminéralisation de lactosérum.



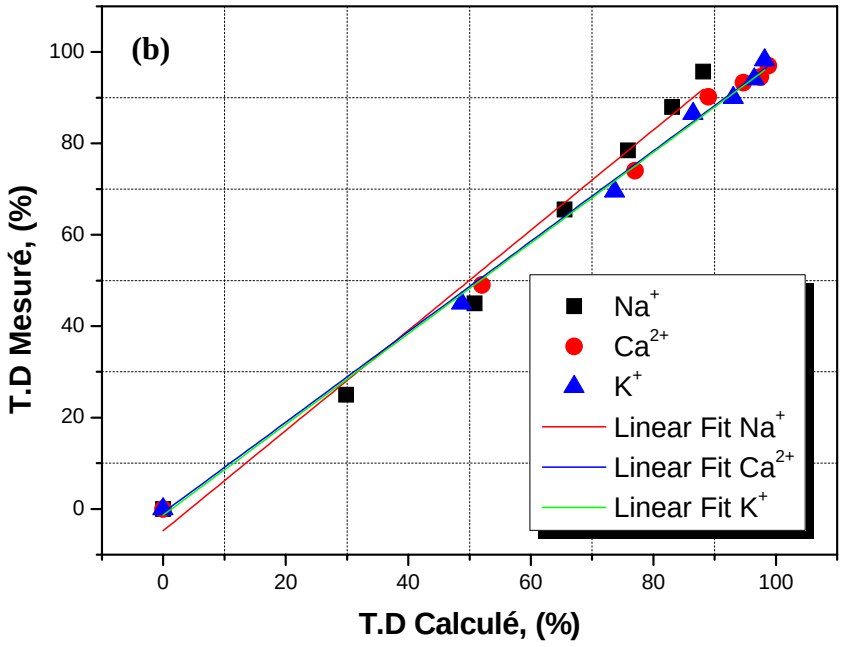


Figure IV-7. *Evaluation de la qualité du modèle du taux de déminéralisation,*

(a) solution synthétique contenant des ions Na^+et Ca^{2+},

(b) solution synthétique contenant des ions Na^+, Ca^{2+}et K^+

D'autre part, l'ajout à la solution de Type IV, successivement, du lactose (solution Type V) puis la Sérum Albumine Bovine (SAB, protéine) (solution Type VI) afin de juger des conséquences sur l'évolution du taux de déminéralisation. De plus, la composition des solutions synthétiques V et VI est très proche d'une solution du lactosérum.

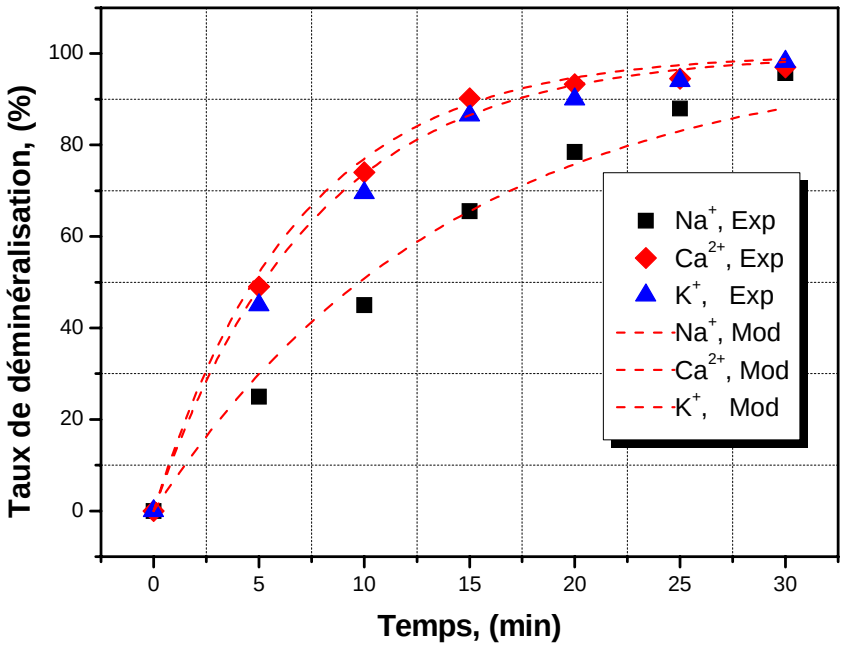


***Figure IV-8**: Taux de déminéralisation en fonction de la durée de déminéralisation pour une solution synthétique contenant des ions $[Na^+]=2.10^{-2}$mol/L, $[Ca^{2+}]=9.10^{-3}$mol/L, $[K^+]=2.10^{-2}$mol/L et, en présence du lactose ou du SAB.*

Le modèle mathématique décrit par l'équation IV. 21, a été utilisé pour simuler le taux de déminéralisation des solutions V et VI. On observe d'après la figure IV-8 que l'ajout de lactose ne présente aucun effet entre modèle et expérience de même que celle de SAB (figure IV.8). Cela montre que le modèle établit pour simuler le taux de déminéralisation est toujours valable. Les taux de déminéralisations obtenues sont à celles obtenues avec la solution IV, contenant uniquement des sels (NaCl, $CaCl_2$, KCl).

On présence de lactose ou de Sérum Albumine Bovine (SAB).

IV.6. CONCLUSION

En se basant sur les paramètres d'évaluation de la validité des modèles , à savoir le coefficient de corrélation (R^2) et la moyenne absolue du pourcentage d'erreur calculé ,des tests de simulation de déminéralisation de six (6) solutions synthétiques de composition chimiques voisines du lactosérum ont été réalisées afin de comparer les valeurs prédites par le modèle et les valeurs réelles expérimentales.

Le tracé des différents courbes de déminéralisation (TD) en fonction de sa durée, montre presque une nette superposition des deux types de courbes (calculées et réelles) en tenant compte du faible pourcentage d'erreur calculé pour les différents courbes de déminéralisation.

L'aspect compétitif du cation bivalent (Ca^{2+}) et de grand rayon ionique (K^{+}) sur le cation monovalent (Na^{+}) est nettement visible surtout sur les courbes : Figure IV-3, Figure IV-5 et Figure IV-6 ce qui a été clairement démontré par des études antécédents.

Notons enfin que l'addition de lactose ou de protéine Figure IV-8 ne modifie en rien dans l'allure des différents tracés.

D'après tout ces résultats probants, on peut dire que notre modèle pourra être utilisé dans l'étude de la prévision de la déminéralisation de la solution étudiée qu'est le lactosérum, et pourquoi pas encore dans l'application industrielle pour essayer de répondre aux grands problèmes de pollution de notre environnement.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est consacré à l'étude de la modélisation d'un processus de déminéralisation d'une solution synthétique par électrodialyse. Cette technique repose sur le transport d'espèces ioniques à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'action d'un champ électrique pour épurer ou concentrer des solutions.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons dans un premier temps présenté le procédé d'électrodialyse ainsi que les différentes approches qui ont été utilisées dans la description de transfert de matière dans cette technique de traitement d'effluents salins. Ceci nous a permis de proposer une méthodologie d'étude avec des solutions synthétiques, contenant du chlorure de sodium (NaCl), du chlorure de potassium (KCl) et du chlorure de calcium ($CaCl_2$).

Dans la première partie de ce travail, nous avons été amenés à réaliser une recherche expérimentale planifiée. Ainsi, un plan D-optimal a été défini, dans lequel on a tenu compte de l'influence des facteurs importants.

Cette étude a permis de démontrer l'intérêt des plans d'expériences comme outil de modélisation du comportement du processus de déminéralisation par électrodialyse. Ces méthodes permettent notamment d'établir des modèles quadratiques faisant intervenir des paramètres de différentes natures.

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le taux de déminéralisation et l'énergie consommée en fonction des paramètres opératoires ([tension U], [pH] et temps de déminéralisation) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de tension de 5 – 10 Volts et un pH de la solution variant de 2 à 6 et un temps de déminéralisation de 2 à 30 minutes. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le taux de déminéralisation et l'énergie consommée au cours du processus d'électrodialyse qui est dans l'ordre: [Temps] > [tension] > pH, d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

D'autre part, l'analyse de la variance a montré que les valeurs élevées du coefficient de régression R^2 (0,997 et 0,993) associée aux modèles de taux de déminéralisation et de l'énergie consommée respectivement, confirment la validité des modèles quadratiques développés et ses qualités prédictives.

Dans la deuxième partie de cette étude, en s'appuyant sur une analyse des phénomènes de transfert mis en jeu dans le procédé d'électrodialyse, nous avons proposé des équations reliant les performances de l'électrodialyse aux conditions opératoires et à la composition de l'effluent à traiter.

Dans cette étude on a tenté de développer un modèle qui traite la déminéralisation de solutions aqueuses contenant un à trois cations (Na^+, K^+ ou Ca^{2+}). Il est basé sur le calcul de la mobilité de chacun des ions dans la membrane.

Le modèle présenté dans ce travail présente l'avantage d'une grande simplicité, il permette de simuler convenablement la cinétique de déminéralisation et il fournit une bonne description du taux de déminéralisation en fonction du temps. Une comparaison des résultats de simulation de ce modèle avec les données expérimentales, montre à priori, que celui-ci représente convenablement la réalité du processus de déminéralisation.

Le modèle élaboré est certes destiné à simuler le processus de déminéralisation de l'lactosérum mais il peut être facilement adapté à d'autres systèmes similaires.

En conclusion, cette étude doit être considérée comme un premier pas dans la modélisation du processus de déminéralisation de lactosérum par électrodialyse, en partant des principes fondamentaux de transfert de matière et de thermodynamique d'où les possibilités qui restent à exploiter.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] **G. POURCELLY**, Communication orale. Atelier Procédés Électro-membranaires. Ministère de la Recherche, Paris (2005).

[2] **N. LEBLEU**, désinfection des eaux par procédés membranaires : étude des mécanismes de transfert des bactéries, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2007.

[3] **L. CHAABANE-DAMMAK**, Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures. Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII – Val de Marne 2007.

[4] **B. ESPINASSE**, Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2003.

[5**] J.L. HUMPHREY, G.E. KELLER**, Procédés de séparation. ISBN : 2100052187 Dunod, (2001).

[6] **H. STRATHMANN**, Ion Exchange Membrane Separation Processes, Membrane Science and Technology, Series 9, Elsevier, (2004).

[7] **J-P. BRUN**, Procédés de séparation par membranes: Transport, Techniques Membranaire, Applications, Masson (1989).

[8] **R.C. SQUIRES**, Removal of heavy metals from industrial effluent by cross flow microfiltration, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 55-67.

[9] **C. MENJEAUD**, Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes, Key Eng. Materials, 1991, 61(62), 589-592.

[10] **G. GESAN, G. DAUFIN**, Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, Cahier scientifique IAA, 1995, 112, 633-640.

[11] **G. GESAN, G. DAUFIN, U. MERIN**, Performance of whey cross flow microfiltration during transient and stationary operating conditions, J. Membrane Science, 1995, 104, 271-281.

[12] **S.H. Lin, W.J. Lan**., Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects of membrane type and operating conditions, Sep. Tech., 1995, 5, 97-103.

[13] **A. Zaidi**., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 263-276.

[14] **P.Y. Pontalier., A. Ismail., M. Ghoul**., Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, Cahier scientifique IAA, 1995, 112, 642-646.

[15] **C.E. Nielsen**., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), 1995, 77-80.

[16] **H.S. Alkhatim**., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 1998, 119, 177-183.

[17] **C. J. D. Fell**. Reverse Osmosis in: Membrane Separations Technology. Principles and applications. Noble R. D., Stern S. A. New York, Elsevier: 113-142. (1995).

[18] **C. SAGNE**, Etude des Mécanismes de Transfert de Molécules Organiques en Osmose Inverse, thèse de doctorat en Génie des Procédés, Paris, 2008.

[19] **A. Maurel**. Osmose inverse in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aimar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc: 68-85. (1998).

[20] **T. Jiang., M.D. Kennedy., W.G.J. Van der Meer., P.A.Vanroleghem., J.C Schippers.** The role of blocking and cake filtration in MBR fouling, Desalination, 157 (2003), 335-343.

[21] **J. Hermia**, Constant pressure blocking filtration laws'Application to power'law non Newtonian fluids. Trans.I. Chem. E60 (1982), 183-187.

[22] **H. Strathmann**, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination 264 (2010) 268–288.

[23] M**. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molénat et C. Gavach**, Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse, Revue des Sciences de l'Eau, Rev. Sci. Eau 12/4(1999) 671-686.

[24] **H. Roux-de Balmann**., Electrodialyse, Techniques de l'Ingénieur. Traité Génie des Procédés. n° J2840, (2006).

[25] **M. Bailly**, Production of organic acids by bipolar electrodialysis: realizations and perspectives, Desalination 144 (2002) 1.57-162.

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

[27] **H. BOULEHDID**, Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, thèse de doctorat en science, Université Libre de Bruxelles (ULB), 2008.

[28] **Le Xuan .Tuan**, Contribution à l'étude électrochimique des propriétés de membranes échangeuses cationiques en milieu acide sulfurique, thèse de doctorat, ULB (2006).

[29] **R. Dibiani**, Comportement des membranes bipolaires sous l'effet de mesures électrcochimiques à l'état stationnaire et dans des conditions transitoires. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles (ULB), 2001).

[30] **H. Strathmann**, Ion Exchange Membrane Separation Processes, Membrane Science and Technology, Series 9, Elsevier, (2004).

[31] **H-J. Lee., F. Sarfert., H. Strathmann. S-H. Moon**., Designing of an electrodialysis desalination plant, Desalination, Vol.142, 3, p. 267, (2002).

[32] **J. M. Ortiz., J. A. Sotoca., E. Exposito., F. Gallud., V. Garcia-Garcia., V. Montiel. A. Aldaz**., Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling, J. Membr. Sci., Vol.252, 1-2, p. 65, (2005).

[33] **J-H. Choi., S-H. Kim. S-H. Moon**., Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membrane, Sep. Purif. Technol., Vol.28, 1, p. 69, (2002).

[34] **L. Yu., Q. Guo., J. Hao. W. Jiang**., Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis, Desalination, Vol.129, 3, p. 283, (2000).

[35] **L. Yu., A. Lin., L. Zhang., C. Chen. W. Jiang**., Application of electrodialysis to the production of Vitamin C, Chemical Engineering Journal, Vol.78, 2-3, p. 153, (2000).

[36] **J. Rao. Raghava**, Electrodialysis in the Recovery and Reuse of Chromium from Industrial Effluents, J. Membr. Sci., 46 (1989) 215-224.

[37] **D. E.Akretche, H. Kerdjoudj, C. Gavach**, Influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électrodialyse de solutions cyanurées, Gruttee Proceedings, Poitiers, 59 (1994) 1-10.

[38] **K. L. Gering, J. F. Scamehorn**, Separation Science Technology, 23 (1988) 2231-2267.

[39] **F. Smagghe**., Recovery of calcium tartrate and calcium malate in effluent from grape sugar production by electrodialysis, Bioressource tech., 1992, 39, 185-189.

[40] **H. Yasunobu**, Demineralisation of cheese whey by electrodialysis using ion-exchange membranes, Snow Brand RD Rep., 1994, 101, 41-91

[41] **K.L. Gering., J.F. Scamehorn**., Use of electrodialysis to remove heavy metals from water, Separation Science Technology, 1988, 23, 2231-2267.

[42] **Y. Nomura, M. Iwahara, M. Hongo**. Lactic Acid Production by Electrodialysis Fermentation Using Immobilized Growing Cells. Biotechnol Bioeng 1987; 30: 788-793.

[43] **P. Boyaval, C. Corre, S. Terre**. Continuous Lactic Acid Fermentation with Concentrated Product Recovery by Ultrafiltration and Electrodialysis. Biotechnol Lett 1987; 9: 207-212.

[44] **Y. Nomura, M. Iwahara, M. Hongo**. Continuous Production of Acetic Acid by Electrodialysis Bioprocess with a Computerized Control of Batch Culture. J Biotechnol 1989; 12: 317-326.

[45] **V.J. Eysmondt, D. Vasik-Racki, C. Wandrey**. The Continuous Production of Acetic Acid by Electrodialysis Integrated Fermentation. Modeling and Computer Simulation. Chem Biochem Eng 1993; 7: 139-148.

[46] **P. Boyaval, J. Stata, C. Gavach**. Concentrated Propionic Acid Production by Electrodialysis. Enzyme Microb Technol 1993; 15:683-906.

[47] **AJ. Weier, BA. Glatz, CE. Glatz**. Recovery of Propionic and Acetic Acids from Fermentation Broth by Electrodialysis. Biotechnol Prog 1992; 8: 497-485.

[48] **M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon, C. Gavach**, J. Electroanal. Chem., 336 (1992) 171-194.

[49] **E. A. Bribiesca**, Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments, Université Laval, Canada, (2005).

[50] **L. Bazinet, D. Montpetit, D. Ippersiel, J. Amiot, F. Lamarche**, J. Colloid Interface Sci., 237 (2001) 62.

[51] **V. Voilleau**, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant - Application au lactosérum. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).

[52] **G. Saracco**,. Transport properties of monovalent-ion-permselective membranes. Chemical Engineering Science, v.52, p. 3019-3031, 1997.

[53] **P. Buck**., Microscopic base and limits for Nernst-Planck equation applied to membrane systems, J. Membrane Science, 1984, 17, 1-62.

[54] **F. LAMOUROUX**., Simulation d'une station de traitement des eaux usées par biofiltration, Mémoire de TFE, Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg, 2007.

[55] **U. Jeppsson**., Modelling aspects of wastewater treatment process. PhD. Thesis. Lund Institute of Technology. Lund, Suede. 1996.

[56] **K. Gernaey., M.C. Van Loosdrecht., M. Henze., L. Morten., B. Jørgensen**,. Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of art. Environmental Modelling & Software. 19(2004)763-783.

[57] **F. Di Palma., L. Magni**. A multi-model structure for model predictive control. Annual Reviews in Control. 28(2004)47-52.

[58] **L. Magni., R. Scattolini**,. Stabilizing model predictive control of nonlinear continuous times systems. Annual Reviews in Control. 28(2004)1-11.

[59] **H.R. Maier., G.C. Dandy,.** Neural network based modelling of environmental variables: A systematic approach. Mathematical and Computer Modelling. 33(2001)669-682.

[60] **M.M. Hamed., M.G. Khalafallah., E.A. Hassanien**,. Prediction of wastewater treatment plant performance using artificial neural networks. Environmental Modelling and Software. 19(2004)919-928.

[61] **L.F.M. Zorzetto., R.M. Filho., R.M. Wolf-Maciel**,. Process modelling development through artificial neural networks and hybrid models. Computers and Chemical Engineering. 24(2000)1355-1360.

[62] **E. Piron., E. Latrille., F. Rene,.** Application of artificial neural networks for crossflow microfiltration modelling : black-box and semi-physical approaches. Computers and Chemical Engineering. 21(1997)1021-1030.

[63] **G. Gehlert., J. Hapke**,. Mathematical modelling of a continuous aerobic membrane bioreactor for the treatment of different kinds of wastewater. Desalination. 146(2002)405-412.

[64] **S. Filfi**, Optimisation des batiments / systeme pour minimiser les consommations dues a la climatisation, Filfi S., These de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2006.

[65] **J. Goupy, L. Creighton**, Introduction aux plans d'expériences, *Editions Dunod*, Paris, 2006

[66] **F. Schoefs**., 'Surfaces de réponse des efforts de houle dans le calcul de fiabilité des ouvrages, Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur d'université, Novembre 1994.

[67] **F. Louvet, L. Delplanque**, "Design of experiments : the French touch / Les plans d'expériences : une approche pragmatique et illustrée", témoignage de l'association Expérimentique, 2006.

[68] **J. Goupy**, "Plan d'expériences pour surface de réponse", Dunod, 1999.

[69] **J. FAUCHER**, Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue, Thèse de Doctorat de l'institut polytechnique de Toulouse, (2006).

[70] **J.J. Droesbeke, J. Fine, G. Saporta**, "Plans d'expériences, Application à l'entreprise", Technip, Ed Paris, 1997.

[71] **Y. Dodge, V. Rousson**, Analyse de régression appliquée, Editions Dunod, Paris, 2004.

[72] **R.R. Zall**., Source and composition of whey and permeate in : Whey and lactose processing/ed. by Zadow J.G., London : Elsevier Applied Science, 1992, 1-72.

[73] **M.I. Gonzfilez Siso**., 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Bioresource Technology, 57, 1: 1-11.

[74] **S.S. Marwaha., J.F. Kenned**., 1988. Review: Whey-pollution problem and potential utilization. International Journal of Food Science and Technology, 23: 323 - 336.

[75] **J.C. Frigon, J. Breton, T. Bruneau, R. Moletta, S.R. Guiot**, The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic andaerobic steps in a single digester at pilot scale, Bioresource Technology 100 (2009) 4156–4163.

[76] **Nabil, ABLDI,** Valorisation du lactose et du lactosérum en acide succinique par fermentation bactérienne, mémoire en maître es Sciences (M. Se.), Université Laval, CANADA, 2009.
[77] **M. K. W. Auliffe., D.R. Scotter., A.N. Macgregor, K.W. Earl**. Casein whey wastewater effects on soil permeability. Journal of Environmental Quality, 11: 31 -34. (1982).
[78] **S.Y. Yang., J.H. Jones., F.J. Olsen., J. Peterson**. Soil as a medium for dairy liquid waste disposal. Journal of Environmental Quality, 9: 370 - 372. (1980).

[79] **J.J. Higgins., J.L. Short.,** Déminéralisation par électrodialyse de perméats dérivés d'ultrafiltration de lactosérums et de lait écrémé, J.Dairy Sc. and Tech., 1980, 15, 277-288.

[80] **U.N. Nandini., A. Bhowmick., S. Basu**., Membrane based separation technology in recovery of valuable products along with pollution abatement from dairy effluents, Biotechnol. Proc .Int. Semin. Processing, 1992, 98-110

[81] **L.J. Andrès., F.A. Riera., R. Alvarez**., Déminéralisation de lait écrémé par électrodialyse : comparaison entre des membranes conventionnelles et des membranes sélectives aux ions monovalents, J. Food Eng., 1995, 26, 57-66.

[82] **J. Goupy**, "La méthode des plans d'expériences – Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats", Ed. Dunod, 1996.

[83] **J. Goupy**, "Plan d'expériences : les mélanges" Dunod, 2000.

[84] **G.E.P. Box, N.R. Draper**, "Empirical model-building and response surfaces", Ed John Wiley & Sons, 1987.

[85] **N. Kabay, M. Ardab, 1. KurucaovalP, E. Ersoza, H. Kahveci, M. Can, S. Dal, S. Kopuzlua, M. Haner, M. Demircioglu, M. Yuksel**, Effect of feed characteristics on the separation performances of monovalent and divalent salts by electrodialysis, Desalination 1.58 (2003) 95-100.

[86] **G.E.P. BOX.; W.G. HUNTER.; J.S. HUNTER**., Statistics for experimenters, Wiley-Interscience, New-York,1978.

[87] **O. BRITEL, M. HAMAD, H. CHAAIR, K. DIGUA , B. SALLEK , H. OUDADESSE**. Modélisation de la synthèse de l'hydroxyapatite élaborée à partir du carbonate de calcium et l'acide phosphorique, Phos. Sulf.and Sil. , 2006, vol. 181, p. 325-336.

[88] **Y. Wang, C. Huang, T. Xu**, Optimization of electrodialysis with bipolar membranes by using response surface methodology, Journal of Membrane Science 362 (2010) 249–254.

[89] **Yin Li, Fengjie Cui, Zhiqiang Liu, Yingying Xud, Hui Zhao**, Improvement of xylanase production by *Penicillium oxalicum* ZH-30 using response surface methodology, Enzyme and Microbial Technology 40 (2007) 1381–1388.

[90] **M. Sadrzadeh, T. Mohammadi**, Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation, Desalination 249 (2009) 279–285.

[91] **E. E. ZAKI**, Electrodialysis of uranium (VI) through cation exchange membranes and modeling of electrodialysis processes, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol 252, N0. 1 (2002) 21-30.