Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL: mailto:scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Institut National Polytechnique de Lorraine - École doctorale RP2E
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Wei LU

Master Recherche en Génie des Procédés-INPL
Master en Génie Chimique-Université Polytechnique du Hebei, Chine

Étude de l'échange d'ions modulé électriquement : Application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules

Soutenue publiquement le 21 juin 2010 devant le jury composé de :

Président :	F. LAPICQUE, Directeur de Recherche CNRS (LRGP, Nancy)
Rapporteurs :	D. PAOLUCCI, Maître de Conférences (ENSCM, Montpellier)
	D. SACCO, Professeur (Université de Perpignan, Perpignan)
Examinateurs :	G. GREVILLOT, Directeur de Recherche CNRS (LRGP, Nancy)
	L. MUHR, Maître de Conférences (ENSIC, Nancy)
	M-A. THEOLEYRE, Directeur Technique (EURODIA, Pertuis)

Je dédie ce travail à Wei, mon époux, pour son amour, ses conseils, son soutien moral.

Je dédie aussi ce travail à mes parents, sans qui je ne serais pas où j'en suis aujourd'hui.

献给我的父母-路士保，代光荣

献给我的丈夫-李伟

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Génie des Séparations en Milieux Poreux » du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (ancien « Génie des Procédés de Séparation » du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique), à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC), partie intégrante de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL).

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Madame Laurence MUHR, ma directrice de thèse, non seulement pour son appui scientifique, sa grande disponibilité et sa gentillesse mais aussi pour la lecture soigneuse de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur Georges GREVILLOT pour sa participation active à cette thèse en tant que co-encadrant, pour ses conseils scientifiques, son encouragement et sa confiance.

Je remercie tous particulièrement tous les membres de mon jury, c'est-à-dire Monsieur Daniel SACCO, ainsi que Madame Delphine PAOLUCCI pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs, Monsieur Marc-André THEOLEYRE pour en avoir été examinateur et Monsieur François LAPICQUE pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse.

Je souhaite aussi remercie mes collègues de bureau : Fleur lise, Frédéric, Jacques, Nabil pour les bons moments passés ensemble, ainsi qu'à tous les membres du GPS pour l'ambiance sympathique et charmante de travail.

Je ne pourrais terminer sans remercier tous mes amis pour leur encouragement et leur soutien moral.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....5
SOMMAIRE.....9
INTRODUCTION GENERALE.....15
1 Etude bibliographique.....21
Introduction 21
1.1 Echange d'ions 21
1.1.1 Introduction 21
1.1.2 Propriétés générales des résines échangeuses d'ions (Helfferich, 1962) 22
1.1.3 Opération d'échange d'ions en colonne 24
1.1.4 Types d'opérations d'échange d'ions en colonne 28
1.2 Electrodialyse 30
1.2.1 Introduction 30
1.2.2 Principe des membranes d'électrodialyse 30
1.2.3 Application de l'électrodialyse (Roux-de Balmann et Casademont, 2006) 35
1.2.4 Phénomène de transport 39
1.2.5 Aspects énergétiques 41
1.3 Combinaison Echange d'ions-Electrodialyse 43
1.3.1 Introduction 43
1.3.2 Principe et fonctionnement 44
1.3.3 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions 46
1.3.4 Applications 52
1.4 Les acides aminés et les peptides 53
1.4.1 Introduction 53
1.4.2 Propriétés acido-basiques 55
1.4.3 La purification ou la séparation des acides aminés et des peptides 57
Bibliographie 60
2 Purification de biomolécules dans un processus cyclique : Echange d'ions, Elution par l'acide carbonique, Electrorégénération.....67
Introduction 67
2.1 Montage expérimental : matériels et méthodes 68

2.1.1 Principe des montages expérimentaux 68
2.1.2 Choix des produits et matériaux 70
2.2 Echange d'ions OH^-/HCO_3^- en colonne 71
2.2.1 Introduction 71
2.2.2 Réalisation expérimentale 73
2.2.3 Résultats et discussions 73
2.3 Electrorégénération 75
2.3.1 Introduction 75
2.3.2 Réalisation expérimentale 75
2.3.3 Résultats et discussions 77
2.4 Processus cyclique –application à la purification de peptide 84
2.4.1 Introduction 84
2.4.2 Réalisation expérimentale 85
2.4.3 Résultats et discussions 90
2.5 Electrodéionisation 97
2.5.1 Introduction 97
2.5.2 Réalisation expérimentale 98
2.5.3 Résultats et discussions 99
Conclusion et perspectives 103
Bibliographie 104
3 Purification de biomolécules dans un processus électromembranaire : contrôle du pH par la dissociation de l'eau 109
Introduction 109
3.1 Etude bibliographique de la dissociation de l'eau 110
3.1.1 Dissociation de l'eau dans la membrane homopolaire 110
3.1.2 Dissociation de l'eau dans le cas de l'électrodéionisation (EDI) 118
3.1.3 Dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB) 122
3.1.4 Méthode expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau 126
3.2 Montage expérimental : matériels et méthodes 128
3.2.1 Principe des montages expérimentaux 128
3.2.2 Choix des produits et matériaux 129
3.3 Etudes expérimentales de la dissociation de l'eau 131
3.3.1 Configurations de la cellule 131
3.3.2 Résultats et discussions 134

3.3.3 Mécanisme proposé pour la dissociation de l'eau en EDI 154
3.3.4 Conclusion 156
3.4 Application de la dissociation de l'eau : la purification ou la séparation de biomolécules 157
3.4.1 Introduction 157
3.4.2 Méthodologie pour purifier ou séparer des biomolécules 158
3.4.3 Etude expérimentale de l'élution de Glygly 160
3.4.4 Etude expérimentale de la fixation de Glylgy 165
Conclusion et perspectives 171
Bibliographie 173
4 Modélisation 181
4.1 Description du système physique 181
4.1.1 Introduction 181
4.1.2 Représentation schématique du compartiment 182
4.1.3 Définition des variables 183
4.2 Paramètres électriques 184
4.2.1 Nombres de transport 184
4.2.2 Conductivité du lit et mobilités ioniques 184
4.2.3 Couple I-E 185
4.3 Mise en équations 185
4.3.1 Bilans de matière 185
4.3.2 Equilibres thermodynamiques 186
4.3.3 Electroneutralité 187
4.4 Conditions aux limites et initiales 187
4.5 Résolution du système 190
4.6 Exploitations des résultats 190
4.7 Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle et discussions 191
4.7.1 Echange d'ions 192
4.7.2 Electrorégénération 197
4.7.3 Electrodéionisation 204
Conclusion 210
Bibliographie 211
CONCLUSION GENERALE 215
NOMENCLATURE 219

ANNEXES.....223

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'échange d'ions est largement utilisé pour le traitement de l'eau, la récupération de métaux ou encore pour les purifications et les séparations dans l'industrie pharmaceutique. Les procédés d'échange d'ions comportent cependant une étape de régénération qui est à l'origine de la formation d'effluents salins concentrés difficilement valorisables.

L'électrodialyse repose sur le transport 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. Les limites de son domaine d'application sont liées à la faible conductivité des solutions purifiées. La résistance de la cellule conduit alors à une forte consommation énergétique. L'électrodialyse ne peut donc pas être utilisée dans le cas de solutions de concentration trop faible.

Afin de pallier à cette limitation, l'idée est d'introduire des résines échangeuses d'ions dans les compartiments d'électrodialyse, entre les membranes échangeuses d'ions. La conductivité des résines contribue alors à la conductivité du lit. Deux modes opératoires peuvent alors être envisagés pour cette technique hybride : l'électrodéionisation et l'électrorégénération.

Nous avons choisi dans ce travail d'étudier les potentialités de ces techniques dans le cas de la purification de biomolécules, plus spécialement dans le cas de la séparation d'acides aminés et de petits peptides.

En effet, les bioséparations mettent en jeu de nombreuses étapes d'échange d'ions, à l'origine de la génération d'effluents, en raison notamment de l'utilisation de tampons de pH.

Il s'agit donc de concevoir des architectures ou modes opératoires fondés sur l'hybridation échange d'ions-électrodialyse pour minimiser la quantité d'effluents. Ainsi, deux types d'approches seront présentés :

- une première approche, met en jeu un processus à trois étapes où l'éluant, l'acide carbonique dissout dans l'eau, est régénéré et donc réutilisé à chaque cycle grâce à une étape d'électrorégénération.

- la deuxième approche, quant à elle, vise à rechercher un mode opératoire qui permettrait de s'affranchir, au moins partiellement, de l'utilisation de tampon de pH en substituant cet « apport chimique » par une génération de protons et d'ions hydroxyles grâce à la dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire.

Enfin, dans une dernière partie, une modélisation des phénomènes observés sera réalisée. Ce modèle permettra de simuler la troisième étape du procédé cyclique décrit précédemment, et de comprendre le mécanisme du couplage des phénomènes d'échange d'ions, d'électromigration et de convection du fluide.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

1 Etude bibliographique.....21

Introduction 21

1.1 Echange d'ions 21

1.1.1 Introduction 21

1.1.2 Propriétés générales des résines échangeuses d'ions (Helfferich, 1962) 22

A. Taux de DVB et porosité 22

B. Capacité d'échange 22

C. Gonflement 23

1.1.3 Opération d'échange d'ions en colonne 24

A. Introduction 24

B. Les processus mis en jeu lors d'une opération d'échange d'ions en colonne 25

1.1.4 Types d'opérations d'échange d'ions en colonne 28

A. Chromatographie d'élution 28

B. Analyse frontale 29

C. Chromatographie de déplacement 30

1.2 Electrodialyse 30

1.2.1 Introduction 30

1.2.2 Principe des membranes d'électrodialyse 30

A. Membrane échangeuse d'ions (MEI) 31

B. Membrane bipolaire (MB) 33

1.2.3 Application de l'électrodialyse (Roux-de Balmann et Casademont, 2006) 35

A. Electrodialyse conventionnelle 35

B. Electrodialyse à membrane bipolaire 37

1.2.4 Phénomène de transport 39

A. Exclusion de Donnan 39

B. Polarisation de concentration-courant limite 40

C. Rendement faradique 40

D. Osmose et électro-osmose 41

1.2.5 Aspects énergétiques 41

1.3 Combinaison Echange d'ions-Electrodialyse 43

1.3.1 Introduction 43

1.3.2 Principe et fonctionnement 44

A. Electrorégénération 44
B. Electrodéionisation 45
1.3.3 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions 46
A. La conductivité et la mobilité ionique (Helfferich, 1962) 46
B. Le nombre de transport 51
1.3.4 Applications 52
A. Electrorégénération 52
B. Electrodéionisation 52
1.4 Les acides aminés et les peptides 53
1.4.1 Introduction 53
1.4.2 Propriétés acido-basiques 55
1.4.3 La purification ou la séparation des acides aminés et des peptides 57
A. Introduction 57
B. Par chromatographie d'échange d'ions 57
Bibliographie 60

1 Etude bibliographique

Introduction

Cette étude bibliographique présente tout d'abord les techniques de séparation étudiées, à savoir l'échange d'ions, l'électrodialyse et leur combinaison (l'électrorégénération et l'électrodéionisation).

La deuxième partie de cette bibliographie concerne le domaine d'application étudié, à savoir la séparation des acides aminés et des peptides.

1.1 Echange d'ions

1.1.1 Introduction

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'un certain signe contenus dans une solution sont retirés de cette solution par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par d'autres ions de même signe libérés par le solide. L'échange d'ions est stœchiométrique : un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électroneutralité dans l'échangeur et dans la solution.

Les échangeurs d'ions se présentent le plus souvent sous forme de billes sphériques, mais peuvent exister parfois sous forme de fibres. Un échangeur d'ions est composé d'une matrice insoluble qui porte des groupes chargés (le groupe fonctionnel), chimiquement liés et des ions mobiles de charge opposée. La matrice peut se composer de silicates d'alumine, de résines synthétiques, de polysaccharides, etc. La nature de la matrice détermine principalement la stabilité mécanique, la porosité et la capacité d'échange. Les ions ayant la même charge que le groupe fonctionnel de l'échangeur sont appelés co-ions, tandis que ceux ayant une charge opposée sont dits contre-ions.

Si la matrice comporte des groupes fonctionnels positifs, le contre-ion devra être négatif. L'échangeur d'ions qui échange des ions négatifs est désigné sous le nom d'échangeur d'anions. De la même façon, si la matrice comporte des groupes fonctionnels négatifs, le contre-ion devra être positif et l'échangeur est dit échangeur de cations.

L'échange de deux cations C_1 et C_2 de valences Z_{C_1} et Z_{C_2} est représenté par :

$$Z_{C_2} R - C_1 + Z_{C_1} C_2 \leftrightarrow Z_{C_1} R - C_2 + Z_{C_2} C_1 \qquad \textbf{(1-1)}$$

De même, l'échange de deux anions A_1 et A_2 de valences Z_{A_1} et Z_{A_2} est représenté par :

$$Z_{A_2} R - A_1 + Z_{A_1} A_2 \leftrightarrow Z_{A_1} R - A_2 + Z_{A_2} A_1 \qquad \textbf{(1-2)}$$

La force motrice d'échange d'ions est la distribution des contre-ions entre la phase solide et la phase liquide. La distribution dépend de la structure physique et chimique de l'échangeur, des charges et des tailles des contre ions, ainsi que de la composition et de la concentration totale de la solution.

1.1.2 Propriétés générales des résines échangeuses d'ions (Helfferich, 1962)

A. Taux de DVB et porosité

Les résines échangeuses d'ions sont généralement fabriquées par polymérisation de styrène, ou à partir d'un squelette acrylique ou méthacrylique (matrice), avec un pourcentage de divinylbenzène (DVB) comme agent de réticulation. Ce taux est généralement compris entre 2 et 15%. Plus le taux de DVB est élevé, plus les pontages entre les chaînes polystyréniques sont nombreux et donc plus la résine est rigide.

En plus du taux de DVB et de la nature du groupe fonctionnel ($-SO_3^-, -COO^-$ pour les résines cationiques ; $-NH_3^+$, $=NH_2^+, =NH^+$ pour les résines anioniques), les résines échangeuses d'ions sont également classées par leur porosité. En conséquence on peut distinguer des résines de type gel et des résines macroporeuses.

Les résines type gel se présentent en général sous la forme de petites billes transparentes. Ces résines ne contiennent pas une vraie porosité, et les ions à échanger doivent diffuser à travers la structure gel. La distance intermoléculaire qui limite la taille d'un ion qui peut pénétrer le gel est souvent appelée porosité apparente. En général, la porosité apparente ne dépasse pas 40 Angströms, même pour les résines ayant un taux de DVB faible.

Les résines macroporeuses (le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur de 1000 Angströms) présentent beaucoup d'avantages sur les résines type gel. Premièrement, l'existence de larges pores signifie que les ions ayant une masse (ou taille) moléculaire élevée peuvent être enlevés de la solution et élués de la résine plus complètement qu'avec les résines de type gel. Deuxièmement, dans ces résines, la cinétique devient plus rapide car les ions échangeables contenus dans les macropores peuvent pénétrer jusqu'aux sites actifs de la résine plus vite que dans les micropores.

B. Capacité d'échange

Les résines échangeuses d'ions sont caractérisées d'une façon quantitative par la capacité d'échange. Il s'agit du nombre de sites actifs où les ions vont pouvoir s'échanger. On peut exprimer cette capacité sous forme d'une concentration, nombre d'équivalents ioniques par unité de quantité de résine, chaque groupement comptant pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé. Les

valeurs de capacité d'échange peuvent être données en éq/L ou en éq/g. Dans la pratique, on se rapporte souvent à un volume de lit de résine échangeuse d'ions (éq/L_{lit}).

En général, les échangeurs forts ont une capacité d'échange constante, puisque leurs groupements sont toujours totalement ionisés. La capacité des échangeurs faibles, au contraire, varie en fonction de l'environnement ionique de la solution, et en particulier du pH. La capacité d'un échangeur acide faible augmente avec le pH, tandis que celle d'un échangeur base faible diminue lorsque le pH augmente.

Dans le cas de l'échangeur faible, deux sortes de capacités sont distinguées : la capacité totale et la capacité apparente. La capacité totale est la quantité de groupes chargés et de groupes potentiellement chargés par unité d'échangeur d'ions. La capacité apparente est la capacité réelle obtenue dans des conditions expérimentales données. Elle est inférieure ou égale à la capacité totale. On utilise également le degré de dissociation qui est le rapport de la capacité apparente à la capacité totale.

C. Gonflement

Le gonflement d'un échangeur d'ion placé dans l'eau est causé principalement par la tendance des groupes fonctionnels à devenir hydratés. Le degré de gonflement est directement proportionnel aux nombres de groupes fonctionnels hydrophiles attachés à la matrice et varie en sens inverse du taux de DVB. Ce dernier facteur (taux de DVB) est le facteur le plus important pour déterminer la possibilité de gonflement ou de contraction de l'échangeur. En augmentant le taux de DVB, la quantité d'eau retenue par la résine diminue. En conséquence, un échangeur d'ions disposant d'un taux de DVB faible, sous la même forme ionique, gonfle plus que celui ayant un taux de DVB élevé.

Le gonflement est un processus réversible où l'équilibre est la conséquence de deux effets opposés : la tendance des parties polaires et ioniques de la résine à s'hydrater et à se repousser, et ainsi à augmenter la pression osmotique dans le grain d'une part, et la résistance mécanique de la matrice d'autre part. La pression osmotique est attribuée presque entièrement à l'hydratation des groupes fonctionnels. Compte-tenu que les ions diffèrent par leur degré d'hydratation, la spécificité du contre-ion lui-même a une influence considérable sur le degré de gonflement.

Lorsqu'un échangeur d'ions est placé dans une solution concentrée d'un sel, il y a une compétition entre la résine et la solution pour l'eau. Si la concentration de la solution est élevée, le sel va déssorber de l'eau de la résine et l'échangeur d'ions va dégonfler. Ce phénomène se produit pendant l'utilisation normale en cycles et est souvent appelé « choc osmotique » dans l'industrie de traitement d'eau (Simon, 1991).

1.1.3 Opération d'échange d'ions en colonne

A. Introduction

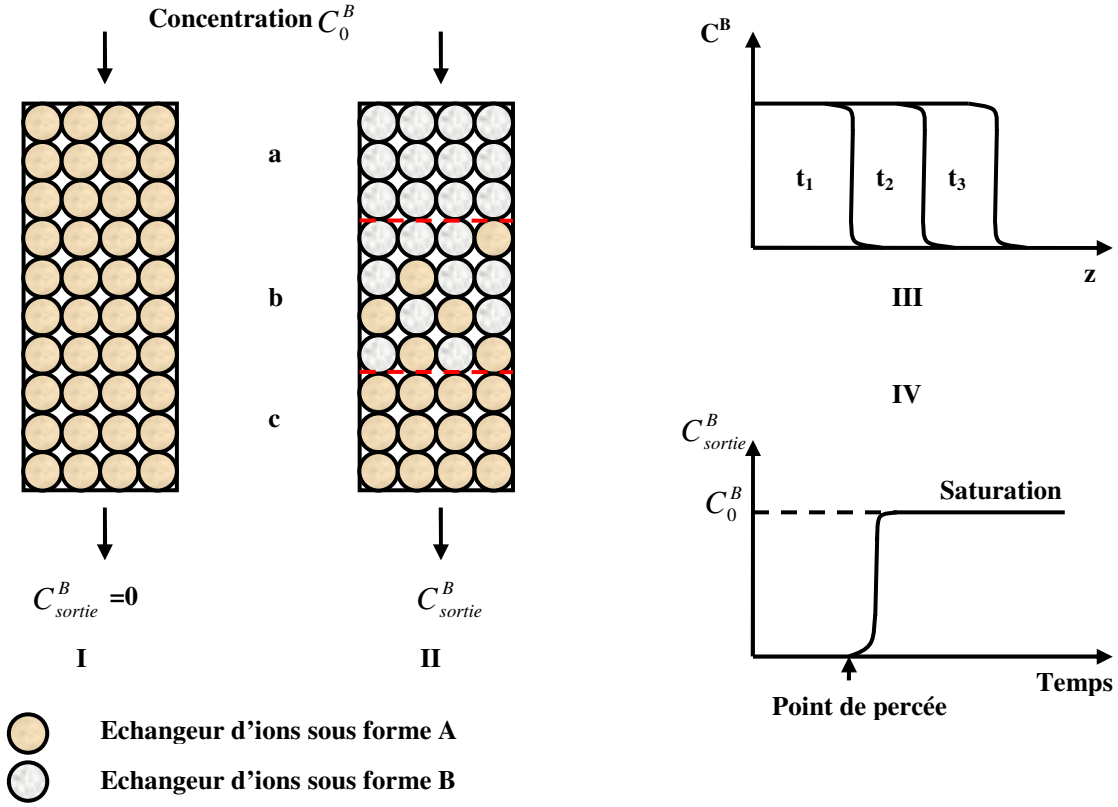


Figure 1-1: I : Permutation d'ions par une colonne; II : Front de saturation dans une colonne de résine; III : Propagation d'un front de saturation dans la colonne (isochrone) ; IV : Front de percée de saturation.

Supposons une colonne remplie d'une résine initialement sous forme A (Cas I sur la figure 1-1). Si on fait percoler une solution contenant des ions B susceptibles de s'échanger avec les ions A, un front d'échange se forme et se déplace vers la sortie de la colonne (Cas II sur la figure 1-1). Les premières couches de résine vont fixer les ions B et libérer une quantité équivalente d'ions A. Le processus se poursuivant, les premières couches de résine se saturent en B ; c'est-à-dire qu'elles atteignent un état d'équilibre avec la solution entrante. A partir de ce moment, ces couches ne se fixent donc plus de B et ce sont les couches situées en aval qui vont se saturer progressivement. Il y a donc propagation d'une onde ou d'un front de saturation. On peut représenter graphiquement la répartition des ions dans la colonne par une courbe donnant, en fonction de la distance à l'entrée de la colonne, à des valeurs croissantes du temps, la concentration en ions B. Cette courbe à un instant donné est appelée « isochrone » de concentration (un exemple est illustré sur la figure 1-1). Au fur et à mesure de l'introduction de la solution d'alimentation de B dans la colonne, le front de saturation atteint les dernières couches de résine. Des ions B apparaissent alors dans l'effluent : c'est le point de percée. Au bout d'un certain temps, toute la colonne est saturée et la composition de l'effluent est identique à celle de la solution entrante. On peut représenter, en fonction du temps, la concentration en ions B

dans l'effluent à la sortie de la colonne (un exemple est donné sur la figure 1-1). Cette courbe est le front de percée de saturation.

Les profils de concentration obtenus dépendent en fait de trois types de facteurs : les facteurs d'ordre thermodynamique, les facteurs cinétiques et l'hydrodynamique.

B. Les processus mis en jeu lors d'une opération d'échange d'ions en colonne

B.1 Les équilibres d'échange d'ions

La réaction d'échange peut s'écrire avec le même formalisme qu'une réaction chimique. L'équilibre de l'échange binaire s'écrit alors :

$$Z_B R - A + Z_A B \leftrightarrow Z_A R - B + Z_B A \quad \textbf{(1-3)}$$

L'équilibre thermodynamique pourra être décrit grâce à une loi d'action de masse :

$$K_{th} = \frac{\overline{\alpha}_B^{|z_A|} \alpha_A^{|z_B|}}{\overline{\alpha}_A^{|z_B|} \alpha_B^{|z_A|}} \quad \textbf{(1-4)}$$

où K_{th}, $\overline{\alpha}$ et α sont respectivement la constante d'équilibre et les activités dans les phases solide et liquide.

Il est plus commode d'utiliser, à la place des activités, les concentrations des deux ions dans les deux phases. On définit alors un coefficient de sélectivité $K_{B,A}$:

$$K_{B,A} = \frac{\overline{[B]}^{|z_A|} [A]^{|z_B|}}{\overline{[A]}^{|z_B|} [B]^{|z_A|}} \quad \textbf{(1-5)}$$

Si on utilise les fractions ioniques, qui sont des concentrations normées et adimensionnelles, on obtient :

$$K_{xB,A} = \frac{\overline{X}_B^{|z_A|} X_A^{|z_B|}}{\overline{X}_A^{|z_B|} X_B^{|z_A|}} \quad \textbf{(1-6)}$$

Où $\overline{X}$ et X sont respectivement les fractions ioniques équivalentes dans les phases solide et liquide.

Ces deux types de coefficient de sélectivité ne sont cependant pas constants. D'autres facteurs sont souvent utilisés pour décrire l'échange d'ions, par exemple le facteur de séparation défini par :

$$S_{B,A} = \frac{\overline{X}_B X_A}{\overline{X}_A X_B} = \frac{\overline{[B]}[A]}{\overline{[A]}[B]} \quad \textbf{(1-7)}$$

Ce facteur étant adimensionnel, le choix des unités n'influencera pas sa valeur. Si l'ion préféré par l'échangeur est B, alors $S_{B,A} > 1$ et inversement si A est l'ion préféré, $S_{B,A} < 1$.

Généralement, on représente l'équilibre par un diagramme appelé « isotherme » d'équilibre d'échange d'ions. Il représente la répartition entre la phase liquide et la phase solide d'un ion à l'équilibre, soit $\overline{X}_i = f(X_i)$, à température constante. La figure 1-2 représente quatre types d'isotherme d'échange d'ions.

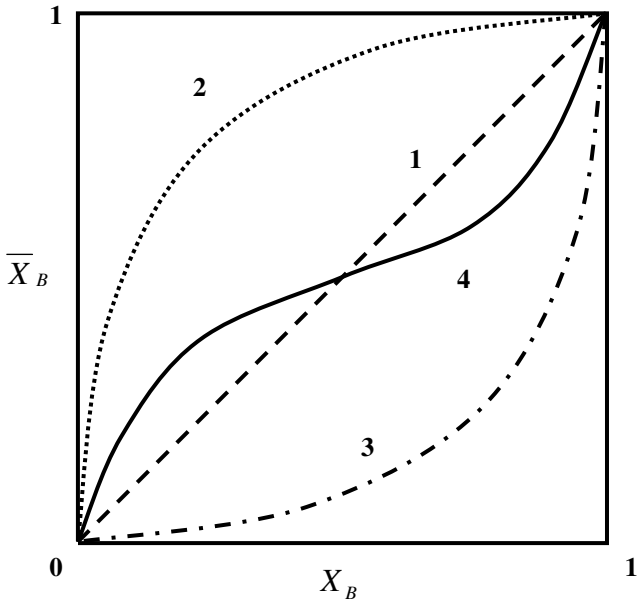


Figure 1-2: Isotherme d'échange d'ions A et B (Helfferich, 1962). 1 : une isotherme linéaire $K_{B,A}$ =1 ; 2 : une isotherme concave $K_{B,A}$ >1 (échange favorable à l'ion B) ; 3 : une isotherme convexe $K_{B,A}$ <1 (échange défavorable à l'ion B) ; 4 : une isotherme sigmoïde (inversion d'affinité).

En présence de plusieurs ions, l'échangeur a une préférence pour l'un ou l'autre : quelques règles peuvent être données de manière qualitative.

- Sélectivité et valence : un échangeur d'ions préfère en général le contre-ion de valence la plus élevée. De plus, cette préférence est d'autant plus forte que la solution est diluée et que la capacité de l'échangeur est grande.
- Affinité, phénomènes de solvatation et de gonflement : la pression de gonflement et la taille des ions solvatés affectent aussi l'équilibre d'échange d'ions. La résine préfère le contre-ion qui produit le plus faible gonflement (à valence égale), autrement dit, celui dont le volume hydraté est le plus faible.

  On rencontre les séquences suivantes pour une résine cationique forte (type sulfonique) :

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+$$

$$Mg^{++} < Ca^{++} < Sr^{++} < Ba^{++}$$

$$Al^{+++} < Fe^{+++}$$

  Et pour une résine anionique forte :

$$F^- < OH^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SO_4^{--}$$

- Autres phénomènes : il existe d'autres phénomènes qui influent sur l'équilibre d'échanges comme la complexation, la formation de paire d'ions, etc…

B.2 Cinétique

La loi d'action de masse s'applique lorsque le système est à l'équilibre. Comme tout équilibre, il n'est en principe jamais atteint. La vitesse à laquelle le système se déplace vers l'état d'équilibre est réglée par un ensemble de phénomènes cinétiques.

Le mécanisme de l'échange lui-même (en dehors de la sorption de solvant, du gonflement…) peut être décrit en deux étapes :

- Diffusion des contre-ions entre les deux phases
- « Réaction » d'échange chimique

Il est admis que le phénomène cinétique prépondérant dans les résines classiques est l'étape de diffusion, la réaction d'échange des deux ions sur le site étant très rapide (ce n'est pas le cas des résines complexantes).

On distingue deux types de limitation par la diffusion :

- La diffusion dans la particule elle-même, à l'intérieur du grain de solide : on parle de diffusion interne ou diffusion dans la particule.
- La diffusion dans un film de liquide stagnant entourant la bille, ou couche limite laminaire (ce film est parfois appelé film de Nernst) : on parle alors de diffusion externe ou diffusion dans le film.

Il est important de souligner que ces deux phénomènes diffusionnels sont en série : un ion donné franchit les deux étapes successivement. Par conséquent, le phénomène le plus lent déterminera la cinétique globale des deux. Ces deux phénomènes sont schématisés sur la figure 1-3.

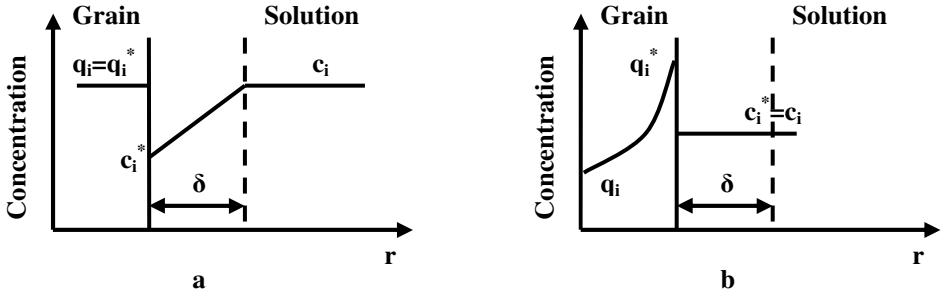


Figure 1-3: Deux types de limitation par la diffusion : a : diffusion dans le film ; b : diffusion dans la particule)

Le fait que l'échange d'ions soit stœchiométrique entraîne que les flux de diffusion des deux contre-ions échangés soient égaux, même si leur mobilité est différente. Cette équivalence de flux peut être expliquée de la manière suivante : l'ion le plus rapide va avoir tendance à diffuser plus rapidement, cependant cet excès de flux va avoir tendance à générer un champ électrique. Ce champ électrique

aura tendance à ralentir l'ion le plus rapide jusqu'à l'égalité des deux flux d'échange. Les flux des contre-ions sont ainsi couplés électriquement ; les forces électriques ont un rôle prépondérant dans la cinétique d'échange d'ions. On parlera d'interdiffusion des contre-ions.

B.3 Hydrodynamique

L'étude de l'hydrodynamique concerne les effets qui sont liés à l'écoulement de la phase mobile et à la nature du lit. On peut citer parmi ces effets : l'épaisseur de la couche limite, le mode d'écoulement et les pertes de charges. Nous allons expliciter particulièrement l'épaisseur de la couche limite.

La vitesse d'écoulement a une influence sur l'épaisseur du film δ. Cette grandeur n'est pas mesurable directement. On estime son ordre de grandeur à la dizaine de microns. On peut évaluer cette épaisseur à l'aide de corrélations classiques du génie chimique et au nombre de Sherwood en particulier :

$$\delta = \frac{d_g}{Sh} \qquad \textbf{(1-8)}$$

Où d_g est le diamètre de la particule.

1.1.4 Types d'opérations d'échange d'ions en colonne

Le cycle complet d'une opération classique d'échange d'ions se déroule en 4 phases :

- La saturation ou production : la solution passe à travers le lit de la résine jusqu'à saturer cette dernière. Au point de percement ou lorsque la valeur limite de la fuite est atteinte, on arrête la phase de production.
- Le soulèvement : cette phase permet d'éliminer les particules qui ont pu se déplacer à la surface du lit à l'aide d'un courant d'eau ascendant.
- La régénération : elle se fait par introduction de la solution régénérante par percolation. Les colonnes peuvent être utilisées pour des régénérations soit à co-courant soit à contre-courant.
- Le rinçage : pendant cette phase, on déplace le régénérant à l'eau, à faible débit, jusqu'à ce que la résine ne contienne plus que de faibles traces de régénérant : phase de rinçage lent. Puis il y a une étape de rinçage rapide à débit élevé de façon à éliminer les dernières traces de régénérant.

Les plus importantes techniques de chromatographie d'échange d'ions sont :

- La chromatographie d'élution
- L'analyse frontale
- La chromatographie de déplacement

A. Chromatographie d'élution

Une faible quantité d'un mélange de contre ions B, C, D est introduite à l'entrée d'une colonne remplie d'un échangeur d'ions sous forme A. L'ordre des sélectivités des contre ions est le suivant :

A<B<C<D

Une solution AY est ensuite passée dans la colonne. Les différentes espèces A, B, C, D migrent dans la colonne dans l'ordre de leurs sélectivités. A étant le moins retenu et le plus rapide et D est le plus retenu et le plus lent.

Le mélange est séparé en bandes individuelles ou pics qui traversent la colonne à des vitesses différentes. Ces pics s'élargissent au fur et à mesure de leur passage dans la colonne (figure 1-4).

Les concentrations des pics sont plus faibles que la concentration totale. Ce type d'opération entraîne une dilution des produits.

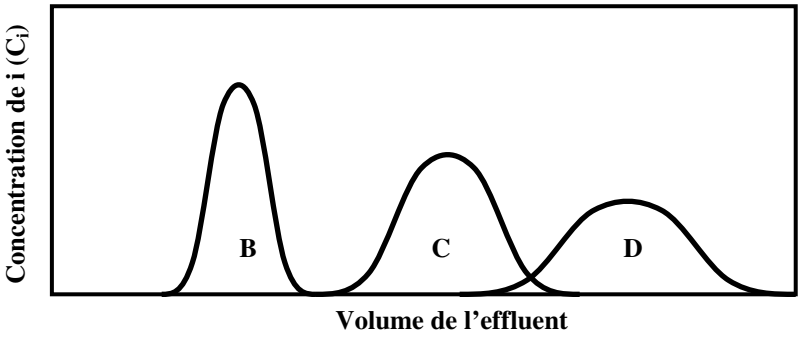


Figure 1-4: Courbes de percées: chromatographie d'élution

B. Analyse frontale

Dans ce cas, un mélange B, C, D est continuellement passé dans la colonne qui est sous forme A. Si on a l'ordre suivant des sélectivités :

A<B<C<D

Dans l'effluent on a la séquence suivante des produits : A est suivi par B seul, ensuite par un mélange de B et C et à la fin par un mélange de B, C et D. Cet ordre est imposé par les propriétés des systèmes ordonnés vues précédemment (figure 1-5). L'échange d'ions est stœchiométrique, en conséquence la concentration totale reste constante.

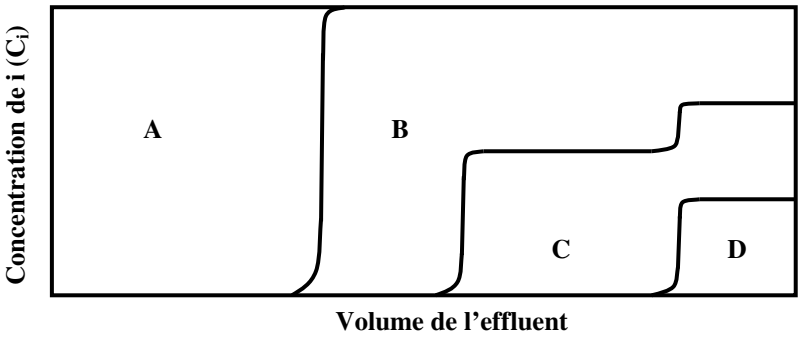


Figure 1-5: Courbes de percées: analyse frontale

C. Chromatographie de déplacement

Une colonne uniformément présaturée avec une espèce de faible affinité A est utilisée pour séparer un mélange d'espèces d'affinités intermédiaires, B, C, D par développement par une espèce de grande affinité E. On a l'ordre suivant des sélectivités :

$$A<B<C<D<E$$

Le développement permet la séparation du mélange B, C, D en bandes individuelles relatives à chaque espèce. Tous les fronts sont raides et les différentes espèces s'arrangent dans la colonne dans l'ordre décroissant de leurs affinités respectives. Les concentrations des paliers s'élèvent à des valeurs importantes (figure 1-6).

Ceci s'explique de la façon suivante :

- au moment de la saturation, les espèces B, C et D migrent dans la colonne et déplacent A selon un processus d'analyse frontale.
- au moment du déplacement, l'espèce E ayant l'affinité la plus élevée déplace le mélange avec un front raide.

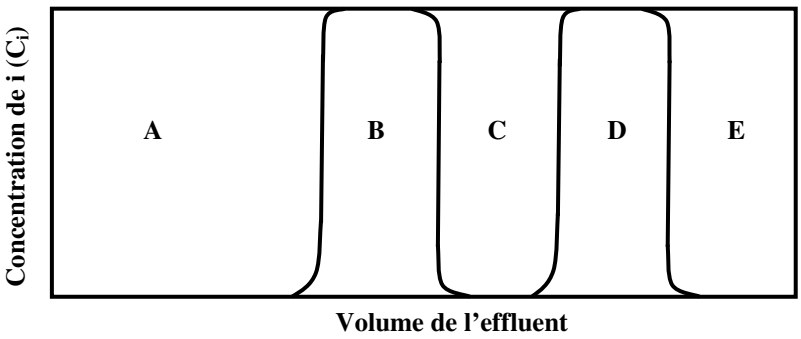


Figure 1-6: Courbes de percées: chromatographie de déplacement

1.2 Electrodialyse

1.2.1 Introduction

L'électrodialyse est une technologie membranaire qui utilise l'énergie électrique pour transférer des espèces chargées. Il s'agit à l'origine, dans les années 1930, d'utiliser un courant électrique pour accroître le transfert de matière des espèces chargées par rapport à celui obtenu par une simple dialyse. A l'heure actuelle, l'électrodialyse utilise des membranes spécifiques, disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique. Le réacteur est constitué d'un empilement de membranes, souvent désigné par le terme « stack », lui-même composé d'une répétition de motifs élémentaires identiques, montés dans un arrangement type « filtre-presse ».

1.2.2 Principe des membranes d'électrodialyse

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

A. Membrane échangeuse d'ions (MEI)

A.1 Introduction

Les membranes échangeuse d'ions sont parfois qualifiées de membranes homopolaires, par opposition aux membranes bipolaires. Les membranes échangeuses d'ions permettent le transfert sélectif d'espèces chargées selon leur signe de charge, transfert de cations dans le cas des membranes échangeuses de cations (MC), transfert d'anions dans le cas des membranes échangeuses d'anions (MA).

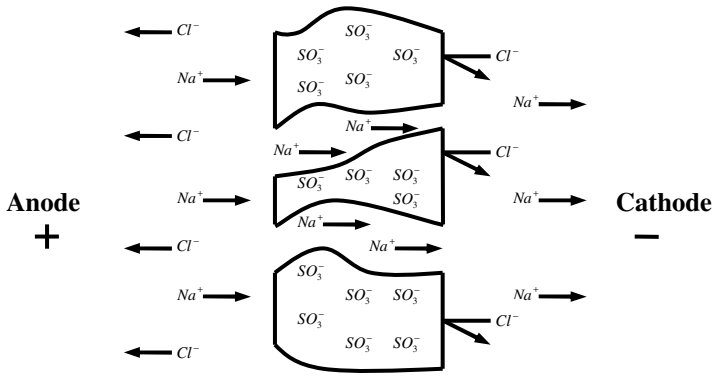


Figure 1-7: Représentation schématique du fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations

Le transfert sélectif des espèces chargées s'effectue suivant un mécanisme d'échange d'ions de site en site entre les ions de la solution et les contre-ions de la membrane (figure 1-7). Par exemple, les membranes échangeuses de cations portent des groupements fonctionnels de charge négative. Ces mécanismes d'échange d'ions, et donc la nature chimique des matériaux constituant les membranes échangeuses d'ions, sont très proches de ceux des résines échangeuses d'ions.

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 du polychlorure de vinyle (PVC). Les membranes hétérogènes contiennent souvent plus de 65% en masse de particules échangeuses d'ions, et souffrent donc d'un taux de gonflement élevé. Les membranes homogènes sont obtenues par polymérisation directe de monomères fonctionnels ou en fonctionnalisant des films de polymères, c'est-à-dire en y fixant des groupements fonctionnels, par voie chimique ou radiochimique.

Les groupements fonctionnels sont identiques, que les membranes soient hétérogènes ou homogènes. De même que dans le cas des résines, on distingue des échangeurs forts, groupements fonctionnels acide et base fort pour les MC et les MA respectivement, et des échangeurs faibles, groupements fonctionnels acide et base faibles pour les MC et les MA respectivement.

A.2 Propriétés caractéristiques

Les propriétés essentielles pour qualifier les membranes échangeuses d'ions sont citées ci-dessous :

La sélectivité est exprimée par **le nombre de transport** t. Le nombre de transport représente la fraction du courant transporté par une espèce i, ou par une famille d'espèces, les cations par exemple. Le nombre de transport d'une espèce i est défini par la relation suivante :

$$t_i = \frac{u_i z_i C_i}{\sum_i u_i z_i C_i} \quad \textbf{(1-9)}$$

avec u_i : mobilité ionique, z_i : valence de l'ion, C_i : concentration de l'ion.

Le nombre de transport est positif pour tous les ions et zéro pour le solvant (neutre électriquement). Par définition, la somme des nombres de transport de toutes les espèces est égale à 1 :

$$\sum_i t_i = 1 \quad \textbf{(1-10)}$$

On distingue le nombre de transport en solution (noté t) et dans la membrane (noté $\bar{t}$). Une membrane cationique idéale ne laisse migrer que des cations, tout en bloquant les anions, on aura donc :

$$\sum_{cations} \bar{t}_i = 1 \text{ et } \sum_{anions} \bar{t}_i = 0$$

De même, pour une membrane anionique idéale :

$$\sum_{cations} \bar{t}_i = 0 \text{ et } \sum_{anions} \bar{t}_i = 1$$

En général, les valeurs du nombre de transport données par le fabricant sont celles obtenues dans une solution électrolytique simple, de type KCl ou NaCl (0,1 à 1 M).

La permsélectivité P d'une membrane décrit le rapport des fractions de courant transporté par le contre-ion et le co-ion à l'intérieur de la membrane. Elle s'exprime en fonction des nombres de transport de chacune des espèces, selon :

$$P = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad \textbf{(1-11)}$$

Dans le cas idéal, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane, et l'on a donc P =1, mais la permsélectivité des membranes n'étant jamais idéale, un transport non désiré à travers la membrane arrive fréquemment.

Détermination de nombre de transport :

Le nombre de transport peut être obtenu à travers deux méthodes différentes : la méthode de Hittorf et la méthode de pile de concentration.

La méthode de Hittorf (Helfferich, 1962) est directement basée sur la définition du nombre de transport, c'est-à-dire, la fraction de courant électrique transportée par le contre ion.

$$t_i = \frac{z_i J_i F}{i} \qquad \textbf{(1-12)}$$

Où z_i est la valence de l'espèce i, J_i est le flux de l'espèce i, i la densité de courant passant à travers la surface S de la membrane, F est la constante de Faraday qui vaut 96485,3 C/mol.

Le principe de la mesure consiste à faire passer une intensité du courant à travers une cellule contenant la membrane séparant deux compartiments remplis d'un même électrolyte, à la même concentration initiale. Le flux à travers une membrane de surface S, dans un compartiment de cellule de volume initial V_i et final V_f est mesuré au bout d'un temps t donné en utilisant les méthodes analytiques usuelles. Le nombre de transport, dits vrais ou dynamiques, est ensuite calculé à partir de la relation :

$$t_i = \frac{z_i J_i F}{i} = \frac{z_i (V_f C_f - V_i C_i) F}{iSt} \qquad \textbf{(1-13)}$$

Où C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiales et finales dans ce compartiment.

La méthode dite de « pile de concentration » (Lteif et coll., 2001) est une méthode indirecte dont le principe consiste à mesurer la différence de potentiel entre deux solutions d'activités différentes (α') et (α'') séparées par une membrane échangeuse d'ions à l'aide de deux électrodes. Le nombre de transport est ensuite calculé à partir de différentes relations théoriques, et est connu sous le nom du nombre de transport apparent ou statique. L'équation de Nernst-Planck est la plus utilisée pour relier le potentiel de membrane au nombre de transport d'un contre-ion ou d'un co-ion.

La capacité d'échange, exprimée en équivalents par gramme de matériau échangeur, est directement liée au nombre de sites échangeurs.

Le taux de gonflement, résulte d'un compromis entre l'accessibilité des sites échangeurs d'ions, d'autant plus élevée que le taux d'hydratation est important, et la résistance mécanique, d'autant plus grande que ce taux est faible.

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

B. Membrane bipolaire (MB)

B.1 Introduction

L'utilisation d'une membrane bipolaire permet de réaliser une titration physique en produisant des protons et des ions hydroxyles par la dissociation de l'eau sans l'ajout d'acide ou de base. La structure

et le fonctionnement d'une membrane bipolaire ainsi que son mécanisme de la dissociation de l'eau seront présentés dans le chapitre III.

La première préparation de ce type de membrane 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. Enthousiasmée par les atouts écologiques du procédé, la firme Aquatech met sur le marché une première installation industrielle en 1988. Depuis, les membranes bipolaires suscitent un intérêt croissant, comme indiqué sur la figure 1-8. Aujourd'hui, plus de 3000 m^2 de membranes (les Etats Unis, 1660 m^2 ; l'Asie, 650 m^2, l'Europe, 700 m^2) sont installées dans le monde (Pourcelly et Bazinet, 2007). Les deux principaux producteurs sont Tokuyama/Asahi Kasei (Neosepta) et FumaTech/Aqualytics (Fumasep).

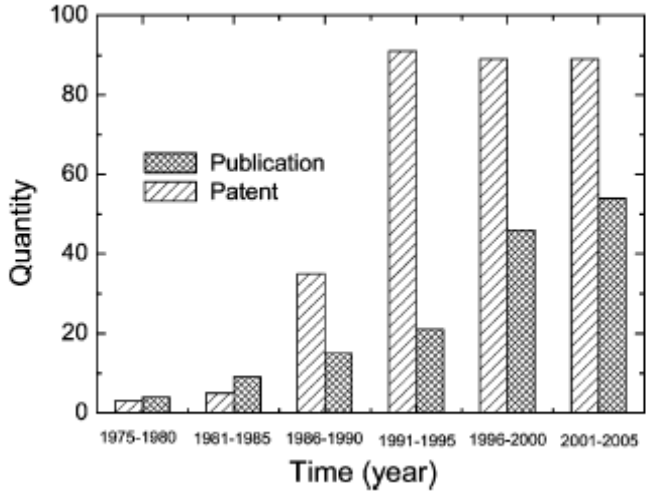


Figure 1-8: Evolution du nombre de brevets et de publications sur l'électrodialyse à membrane bipolaire (Huang et Xu, 2006)

B.2 Propriétés caractéristiques

Les caractéristiques principales sont directement liées au principe décrit précédemment :

- 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.

1.2.3 Application de l'électrodialyse (Roux-de Balmann et Casademont, 2006)

A. Electrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse conventionnelle repose sur l'utilisation de membranes homopolaires. Différentes configurations peuvent être employées pour constituer le motif élémentaire afin de permettre diverses opérations de transformation.

A.1 Electrodialyse à deux compartiments

La figure 1-9 nous présente les configurations d'un motif élémentaire à deux compartiments (…/MC/MA/…). Le système consiste en une alternance de membranes anioniques et cationiques délimitant des compartiments diluat et concentrat. On alimente en solution saline MX (M^+, X^-) de concentration donnée C_0. Sous l'effet d'un champ électrique, les cations migrent vers la cathode : ils sortent des compartiments diluat en traversant une membrane cationique, mais ils ne peuvent quitter les compartiments concentrat car ils sont bloqués par une membrane anionique. Simultanémant, les anions migrent vers l'anode : ils sortent des compartiments diluat en traversant une membrane anionique, mais ils ne peuvent quitter les compartiments concentrat car ils sont bloqués par une membrane cationique.

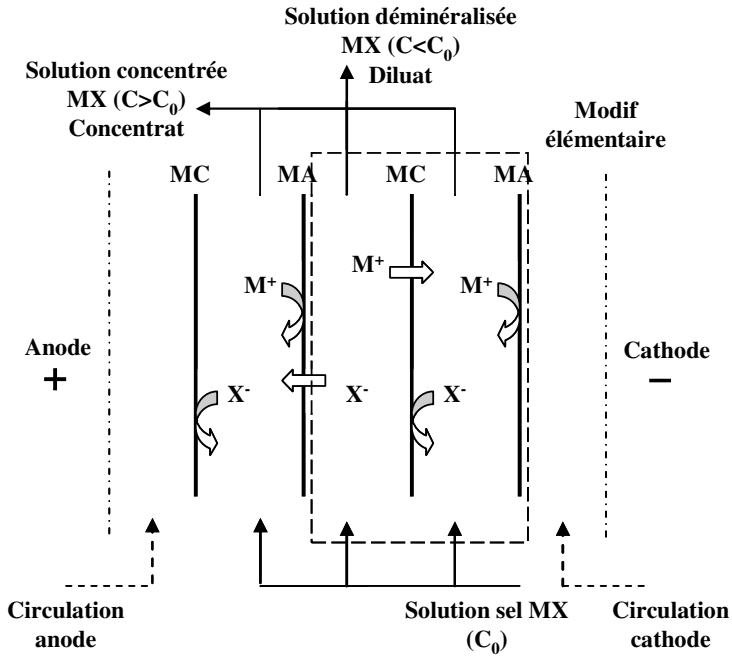


Figure 1-9: Schéma de principe de l'électrodialyse à deux compartiments

En conséquence, on obtient en sortie du système deux solutions : une solution MX déminéralisée dont la concentration est inférieure à la concentration d'entrée, et une solution MX concentrée dont la concentration est supérieure à la concentration d'entrée. Cette configuration permet de concentrer et/ou de déminéraliser des solutions contenant des espèces chargées telles que des espèces minérales

(sels minéraux, ions métalliques), ou organiques (sels d'acides faibles). L'usage de l'électrodialyse est également très répandu dans le domaine de la purification des solutés neutres. En effet, les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas affectées par le passage du courant et ne migrent pas, leur transfert résulte du seul phénomène de diffusion. La concentration en sels peut donc s'accompagner d'une diminution de la proportion en solutés neutres.

Aux bornes du système, deux solutions électrolytiques (sels, acides ou bases selon la nature de l'opération) baignent les compartiments où sont disposées les électrodes afin d'assurer la conductivité du courant. Ces deux compartiments ne sont pas impliqués dans le bilan de transfert des ions.

Il est possible de superposer N motifs élémentaires à l'intérieur d'un même stack, en respectant l'agencement des membranes : le courant électrique est alors utilisé N fois, ceci afin de diminuer les coûts de fonctionnement et d'investissement d'un tel système.

A.2 Electrodialyse à trois compartiments

Un électrodialyseur à trois compartiments a pour objectif d'assurer une substitution d'ions (cation ou anion) sur l'effluent circulant dans le compartiment central.

Dans l'exemple choisi présentant un empilement de type MA/MC/MC sur la figure 1-10, on effectue une transformation de type : $MA + HX \rightarrow HA + MX$, c'est-à-dire, une substitution de l'ion M^+ par un proton dans l'effluent d'entrée MA. De la même manière, un empilement de type MC/MA/MA permettra de substituer un anion dans l'effluent à traiter. Elle est utilisée, par exemple, pour substituer des ions chlorures, qui posent des problèmes de rejet dans l'environnement, par des ions sulfates.

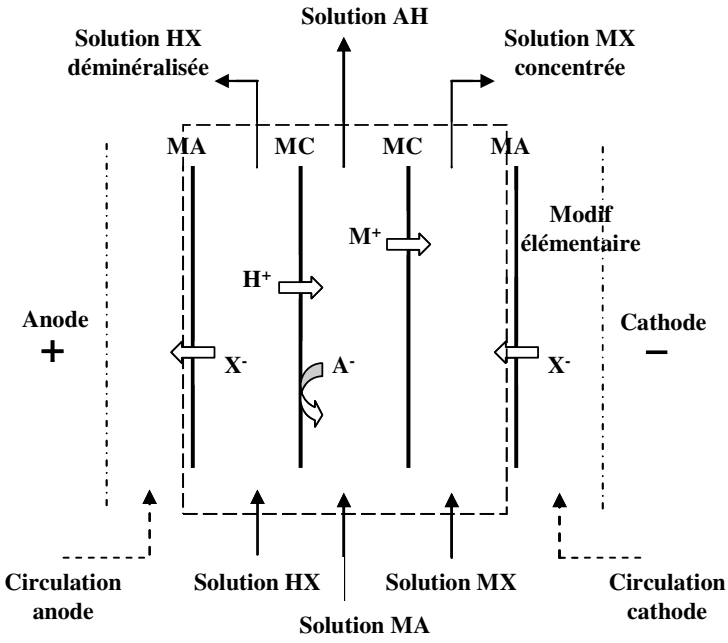


Figure 1-10: Schéma de principe de l'électrodialyse à trois compartiments

A.3 Electrodialyse à quatre compartiments

Un électrodialyseur à quatre compartiments a pour objectif d'assurer une double substitution entre les ions de deux solutions alimentées, par exemple MX et BA sur la figure 1-11. Un empilement de type MA/MC/MA/MC a été choisi. On effectue une transformation de type : $MX + BA \rightarrow MA + BX$. Cette double substitution s'accompage d'une déminéralisation des solutions MX et BA.

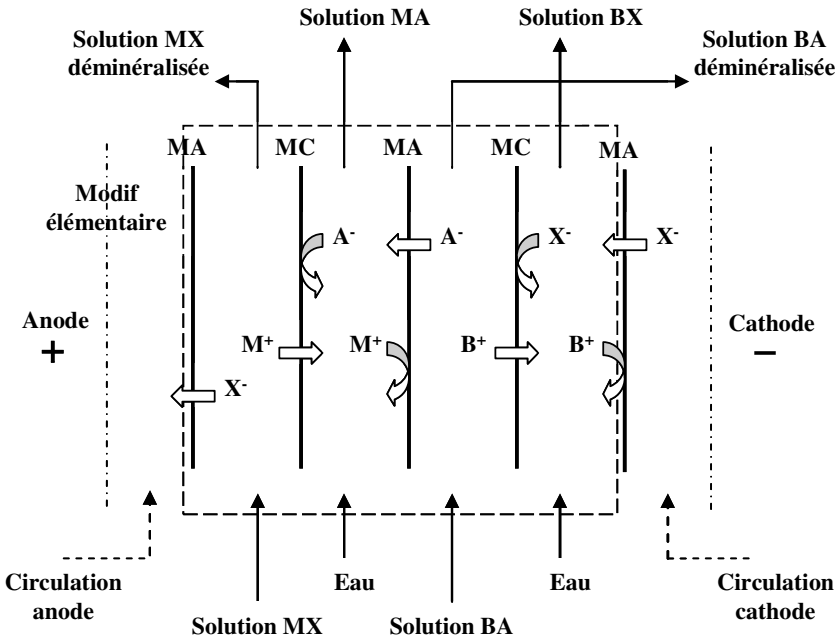


Figure 1-11: Schéma de principe de l'électrodialyse à quatre compartiments

B. Electrodialyse à membrane bipolaire

De nombreuses applications dans les domaines chimiques, agro-alimentations, et environnementaux ont été investiguées.

B.1 Configuration à deux compartiments

En adoptant une configuration à deux compartiments combinant une membrane bipolaire (MB) et une membrane cationique, il est possible de convertir un sel d'acide faible en acide conjugué, voir la figure 1-12 (Paleologou et coll., 1997; Xu et Yang, 2002).

Si l'on alimente le compartiment adjacent à la face cationique de la MB avec un sel de sodium, les protons produits dans la MB vont provoquer une diminution du pH, et remplacer les Na^+ dans le compartiment produit. Donc une conversion du sel suivant la réaction : $Ac^- + H^+ \leftrightarrow HAc$.

Simultanément, les cations Na^+ migrent à travers la MC et se combinent avec les ions OH^- produits par la MB. On récupère donc en co-produit du côté cathodique une solution de soude. Les deux produits sont revalorisables, et aucun autre effluent polluant n'est exigé ou produit.

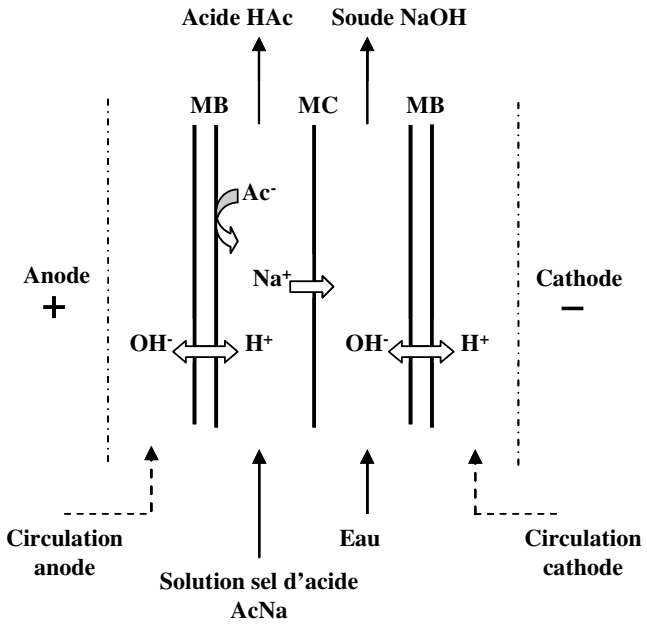


Figure 1-12: Electrodialyse à membrane bipolaire - configuration à deux compartiments

Ce procédé offre notamment des perspectives intéressantes et déjà commercialisées pour la production d'acides organiques à partir de sels d'acides formique, acétique, citrique ou lactique. De la même façon, en remplaçant la membrane cationique par une anionique dans l'empilement, il est possible de produire une base à partir d'un sel de base faible.

B.2 Configuration à trois compartiments

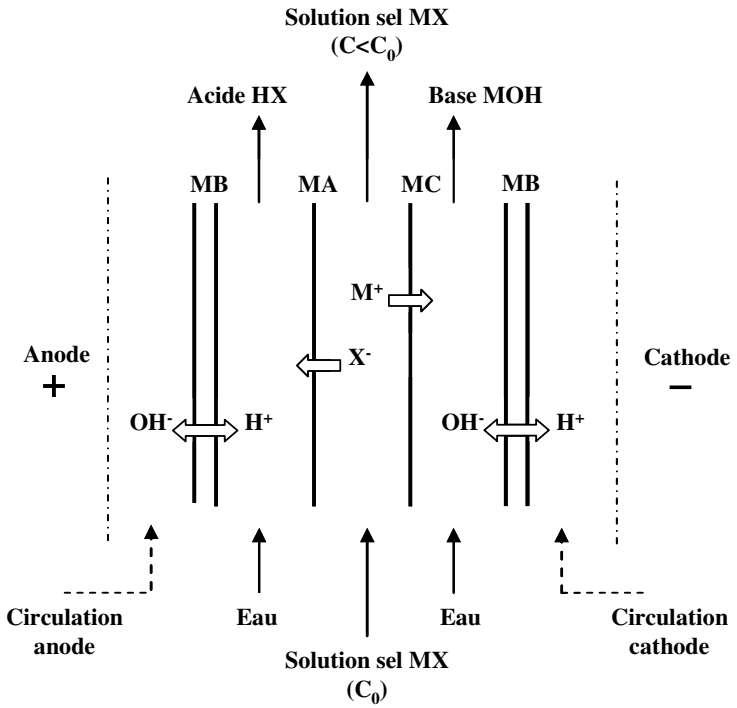


Figure 1-13: Electrodialyse à membrane bipolaire - configuration à trois compartiments

La figure 1-13 illustre le fonctionnement de l'électrodialyse à membrane bipolaire dans une configuration à trois compartiments. Cette configuration permet de réaliser une transformation de type :

$MX + H_2O \leftrightarrow MOH + HX$. C'est-à-dire, la production de solutions d'acide et de base à partir d'une solution de sel (Trivedi et coll., 1999 ; Huang et coll., 2006).

La solution saline MX est introduite dans le compartiment central, délimité par les deux membranes homopolaires. Ces membranes sont disposées de façon à permettre la migration des ions vers les compartiments adjacents. La migration des cations et des anions, combinée à la production d'ions OH^- et H^+ par la membrane bipolaire, permet d'obtenir une solution de base MOH et une solution d'acide HX.

1.2.4 Phénomène de transport

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

A. Exclusion de Donnan

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

Considérons le cas d'un matériau échangeur d'anions, plongeant dans une solution d'électrolyte simple (A^+, B^-). La résolution du système d'équations, 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, $\overline{C}_R$:

$$\overline{C}_A = \frac{z_R \overline{C}_R}{2}\left(\sqrt{1+\left(\frac{2C_A}{z_R \overline{C}_R}\right)^2} - 1\right) \qquad \textbf{(1-14)}$$

Cette équation permet d'identifier deux cas limites, selon la valeur du rapport $\frac{2C_A}{z_R \overline{C}_R}$ par rapport à 1.

- 1er cas : $\frac{2C_A}{z_R \overline{C}_R} << 1$: 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.

- 2e cas : $\frac{2C_A}{z_R \overline{C}_R} >> 1$: 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.

B. Polarisation de concentration-courant limite

La notion de courant limite découle d'un phénomène accompagnant l'électrodialyse, à savoir la polarisation de concentration, c'est-à-dire, l'établissement d'un gradient de concentration sur l'épaisseur d'une couche de diffusion aux abords des membranes. Le phénomène de la polarisation ainsi que la notion de courant limite sera présenté dans le chapitre III.

Dans le cas de l'électrodialyse conventionnelle, il est indispensable de travailler avec une densité de courant inférieure à la densité de courant limite afin de concentrer et/ou déminéraliser des solutions. En travaillant au-delà du courant limite, la consommation d'énergie augmente inutilement, les variations de pH et de température risquant d'endommager de manière irréversible la membrane.

S'il s'agit d'assurer la dissociation de l'eau pour produire des ions H^+ et OH^-, la densité de courant doit être supérieure à la densité de courant limite ; c'est dans le cas de l'électrodialyse à membrane bipolaire.

C. Rendement faradique

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

$$\eta = \frac{Q_{réel}}{Q_{théorique}} \qquad \textbf{(1-15)}$$

avec

$$Q_{théorique} = \left(\int_0^t Idt \right) / F \qquad \textbf{(1-16)}$$

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

$$Q_{théorique} = It / F \qquad \textbf{(1-17)}$$

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

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

- De l'imparfaite sélectivité des membranes, migration d'anions à travers les MC ou de cations à travers les MA.
- De l'existence d'autres contre-ions migrant à travers les membranes échangeuses d'ions et faisant diminuer le rendement faradique vis-à-vis la molécule cible
- De l'existence de « courts-circuits » électriques se produisant dans les canaux de circulation des fluides, internes ou externes à l'empilement, d'autant plus importants que les conductivités sont élevées

D. Osmose et électro-osmose

Lorsque deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable sont baignés d'une solution électrolytique de nature similaire mais de concentration différente, un transfert de solvant va se mettre en place, dans le sens du compartiment dilué vers le compartiment concentré visant à équilibrer les potentiels chimiques de chaque compartiment.

De plus, la migration des ions à travers les membranes s'accompagne d'un transport d'eau, puisque les ions entraînent avec eux un cortège de molécules d'eau de solvatation: ce phénomène est connu sous le nom d'électro-osmose.

Enfin, notons que lorsque le gradient de concentration entre deux compartiments voisins devient trop important, on peut observer une rétro-diffusion des sels concentrés vers le compartiment plus dilué.

L'ensemble des effets évoqués ci-dessus limite l'efficacité d'une opération d'électrodialyse.

1.2.5 Aspects énergétiques

Le champ électrique E (en V/m) entraîne une différence de potentiel U=E·l que l'on relie à l'intensité via la loi d'Ohm :

$$U = R \cdot I = \frac{I}{\Lambda} \quad \textbf{(1-18)}$$

Où R est la résistance totale (en Ω) du système, c'est-à-dire, est égale à la somme des résistances des membranes et des résistances des solutions :

$$R_{empilement} = \sum R_{membranes} + \sum R_{solutions} \quad \textbf{(1-19)}$$

et

$$R_{solution} = \frac{l}{\kappa \cdot S} \quad \textbf{(1-20)}$$

Avec l distance entre les membranes,

κ conductivité de la solution en S/m, l'inverse de la résistivité :

$$\rho = \frac{1}{\kappa} \quad \textbf{(1-21)}$$

La conductance Λ (en S) est quand à elle l'inverse de la résistance :

$$R = \frac{1}{\Lambda} \tag{1-22}$$

La résistance de l'empilement est généralement proche de celle de la solution constituant le diluat, étant donné sa faible conductivité électrique. Par ailleurs, la contribution de la résistance électrique des membranes à la consommation électrique est négligeable. Mais cette résistance peut augmenter sensiblement en fonction du temps, en particulier en présence d'espèces colmatantes.

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

$$P_e = UI = R \cdot I^2 \tag{1-23}$$

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

$$W = \int UIdt = \int R \cdot I^2 dt \tag{1-24}$$

Le tableau 1-1 nous montre quelques caractéristiques et la consommation énergétique correspondante de l'installation d'électrodialyse utilisée dans les domaines du dessalement de l'eau de mer (production du sel) et de la production de l'acide organique.

Tableau 1-1 Caractéristiques et consommation énergétique de l'installation d'électrodialyse

Domaine d'application	Dessalement de l'eau de mer et production du sel	Production de l'acide organique
Caractéristiques de l'empilement d'électrodialyse	Surface active/membrane : 2 m^2 (1) Surface active/empilement : 2400 m^2 (1) Epaisseur de l'espaceur inter-membranaire : 2,54 mm (1)	Deux empilements d'EUR20-240 (81 m^2/motif unitaire) Membrane bipolaire BP1 Membrane échangeuse de cations CMB Mode de fonctionnement : batch
Débit de fonctionnement	0,011 m^3/s (1) 250,000 gallon/jour (1) 20-50% enlèvement du sel (1)	2600 T/an 8000 h/an 98% pureté 390 g/L sous forme d'acide
Consommation d'énergie électrique	~20 kWh/m^3 de l'eau dessalée (2) Densité de courant appliquée : 300 A/m^2 (3)	0,88 kWh/kg de l'acide produit D'autres consommations : Membranes : 0,08 euro/kg de l'acide produit Electrodes/maintenance : 0,01 euro/kg de l'acide produit Investissement : 840,000 euros
Références	(1)Leitz (1976) (2)Turek (2002) (3)Tanaka et coll. (2003)	Bailly (2002)

La conductivité et la mobilité ionique

En solution diluée un ion de charge z, placé dans un champ électrique E, acquiert une vitesse limite v_0 résultant d'un équilibre entre la force électrique et les forces de freinage dues à la viscosité du milieu. Le rapport $u = v_0 / E$ est appelé mobilité ionique (en $m^2/V/s$).

On peut évaluer cette mobilité en la reliant à la conductivité d'une solution κ de concentration C :

$$\kappa = F \sum_i z_i^2 u_i C_i \qquad \textbf{(1-25)}$$

ou encore

$$\kappa = \sum_i |z_i| C_i \lambda_i \qquad \textbf{(1-26)}$$

avec λ_i est la conductivité molaire des ions. λ_i peut être exprimé par :

$$\lambda_i = F |z_i| u_i \qquad \textbf{(1-27)}$$

D'autre part, l'équation de Nernst-Einstein pour des solutions très diluées met en relation le coefficient de diffusion ionique et la mobilité ionique :

$$u_i = \frac{D_i F}{RT} \qquad \textbf{(1-28)}$$

où F est la constante de Faraday, soit 96485,3 C/mol, R est la constante de gaz, soit 8,314 J/(K·mol) et T est la température absolue en Kelvin.

1.3 Combinaison Echange d'ions-Electrodialyse

1.3.1 Introduction

Deux techniques sont issues de la combinaison Echange d'ions-Electrodialyse : l'électrorégénération et l'électrodéionisation (EDI).

La technique d'électrorégénération appelée aussi l'électromigration a été décrite il y a 50 ans par Spiegler et Coryell. (1952) sans connaître une grande application jusqu'à ce jour. Mais face à la croissance des prix des produits purs et aux problèmes de pollution causés par les rejets industriels, le procédé d'électromigration a pris une place prépondérante dans l'industrie mondiale. L'électromigration sur une résine a été reprise par Strathmann (1980) et Kock pour traiter les effluents contenant du plomb. Ce procédé sera décrit dans la partie du principe et fonctionnement.

L'électrodéionisation en continu (EDI) est un procédé de purification. L'électrodialyse seule ne peut que difficilement être appliquée dans le cas de solutions diluées de concentrations de l'ordre du ppm en raison de leur trop forte résistance. Cela limite la valeur du courant électrique qui peut être appliqué, ce qui entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût élevé de l'installation. Pour faire face à cette difficulté, des matériaux échangeurs d'ions, plus conducteurs que

la solution à traiter, sont introduits dans le compartiment diluat. Ils apportent en effet une conductivité ionique qui permet de réduire la résistance électrique et d'augmenter la surface disponible pour l'échange d'ions.

Les premières publications de l'EDI datent de 1955 (Walters et coll., 1955), puis Kollsman dépose deux brevets sur la technique en 1957 (Kollsman, 1957). Dès 1959, Glueckauf pose les bases de la théorie des transports ioniques lors d'une électrodéionisation (Glueckauf, 1959). Cependant, le premier système n'est commercialisé qu'en 1987 par la société Millipore, sous le nom commercial Ionpure et est aujourd'hui commercialisé par la société U. S. Filter. Il est désormais majoritairement employé pour obtenir de l'eau ultra-pure, avec une résistivité de l'ordre de 18 MΩ.cm. Depuis, l'intérêt porté sur cette technique est croissant car il s'agit d'une alternative très avantageuse à l'échange d'ions classique. De nombreux brevets furent déposés depuis 1987 jusqu'à nos jours, concernant les améliorations technologiques du système, la préparation des résines ou le pré-traitement de l'effluent à déminéraliser.

1.3.2 Principe et fonctionnement

A. Electrorégénération

En prenant le procédé réalisé par Strathmann et Kock (1980) pour traiter les effluents contenant du plomb, on explique le fonctionnement de l'électrorégénération.

Ce procédé est représenté schématiquement sur la figure 1-14. Ce procédé est basé sur une résine échangeuse de cations placée entre deux membranes de même type dans une cellule d'électrodialyse. Les deux compartiments électrolytiques contiennent une solution d'acide sulfurique. Dans un premier temps, l'ion Pb^{2+} est fixé sur la résine par échange avec les protons. Après saturation, on applique un champ électrique entre les électrodes pour régénérer la résine. Le courant induit une migration des protons à travers la première membrane échangeuse de cations. Ces protons remplacent les ions Pb^{2+} qui migrent de la résine à travers la deuxième membrane échangeuse de cations vers la cathode où ils peuvent soit se concentrer, soit se déposer après réduction (électrodéposition).

La différence entre la régénération conventionnelle des résines échangeuses d'ions par réactifs chimiques et le procédé par électrorégénération est la nature de la force de transfert. Dans le premier cas, les protons sont fournis par des solutions d'acide qui génèrent des volumes importants de rejets. Dans le second, les protons provenant d'un acide dissocié et/ou généré à une anode, sont injectés sous l'action d'un champ électrique au travers d'une membrane échangeuse de cations et le plomb extrait se trouve confiné dans un volume réduit et/ou déposé sur une cathode.

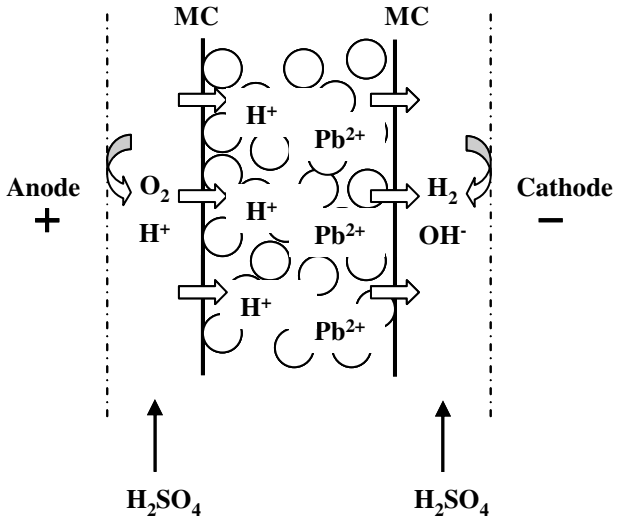


Figure 1-14: Schéma du principe d'électrorégénération appliqué à l'extraction des ions Pb^{2+}

B. Electrodéionisation

La figure 1-15 présente le principe de fonctionnement de l'électrodéionisation tel qu'il est généralement présenté dans la littérature.

L'alimentation est divisée en plusieurs fractions. La fraction d'effluent qui passe dans le compartiment central (diluat) est purifiée tandis que les fractions dans les autres compartiments de part et d'autre sont concentrées. En passant de bille en bille, les ions vont migrer respectivement vers la cathode et l'anode sous l'effet du courant électrique, et traverser les membranes cationiques et anioniques. Ainsi les ions polluants se retrouvent dans les compartiments concentrés, et l'on obtient en sortie un effluent purifié.

Souvent, plusieurs compartiments de purification sont alternés avec des compartiments de concentration. Le compartiment de purification est garni d'un lit mélangé de résines échangeuses d'ions cationiques et anioniques qui captent les ions Na^+ et Cl^- de l'effluent.

Usuellement dans la littérature, il est dit que les résines sont régénérées électrochimiquement en continu (Thate et coll., 1999) par dissociation de l'eau dans le compartiment produit : les H^+ et OH^- produits régénèrent respectivement les résines cationiques et anionique du lit mélangé, en prenant la place des ions sodium et chlorure fixés sur les résines.

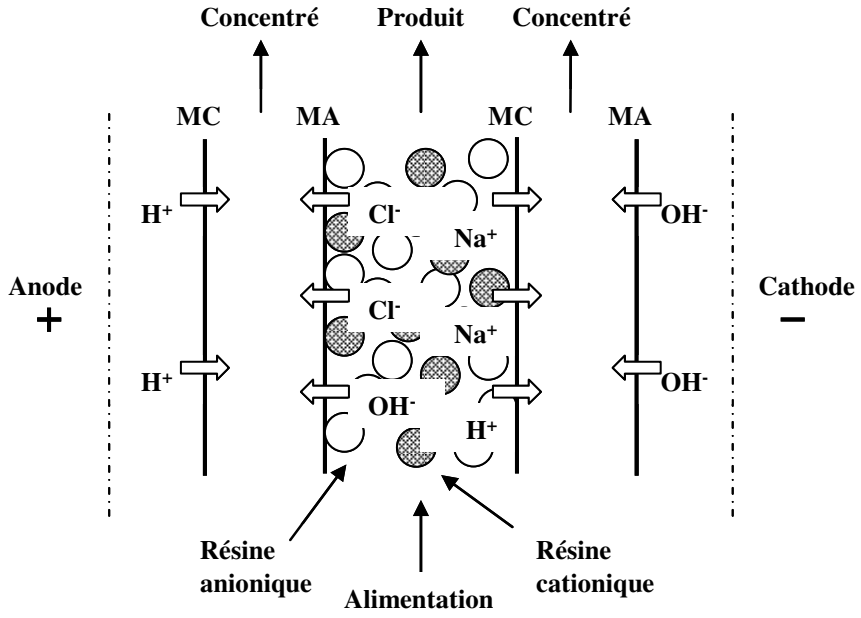


Figure 1-15: Schéma du principe de l'électrodéionisation (Ganzi et coll., 1987)

1.3.3 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions

Les propriétés électrochimiques mises en jeu telles que la conductivité, la mobilité des ions, et le nombre de transport correspondent à des processus analogues pour une solution électrolytique et pour un matériau échangeur d'ions. La spécificité de ces matériaux conduit toutefois à quelques particularités.

Les résines humides peuvent être considérées comme des électrolytes concentrés mettant en jeu une espèce ionique et un groupement fonctionnel non mobile. Les résines humides dont les groupements fonctionnels sont totalement ionisés (sulfonate, ammonium quaternaire) se comportent comme des électrolytes forts. Ce sont les plus conductrices. Les résines dont les groupements sont complexes (nombreuses formes métalliques des résines carboxylate, aminodiacétate, phosphonate, etc.) se comportent comme des électrolytes faibles.

A. La conductivité et la mobilité ionique (Helfferich, 1962)

La conductivité spécifique d'un matériel est essentiellement déterminée par la concentration et la mobilité des porteurs des charges que le matériel possède (équation 1-29). La résine échangeuse d'ions comprend des ions mobiles et est un conducteur ionique comme la solution électrolytique.

En assimilant la résine échangeuse d'ions à un milieu électrolytique, la conductivité d'une résine échangeuse d'ions est donnée par les relations suivantes :

$$\overline{\kappa} = F\sum_{i=1}^{n} z_i^2 \overline{u_i} q_i \quad \textbf{(1-29)}$$

$$\overline{\kappa} = \sum_{i} |z_i| q_i \overline{\lambda_i} \quad \textbf{(1-30)}$$

où :

- F est la constante de Faraday (96485,3 C/mol) ;
- q_i est la concentration en ions fixés dans la résine ;
- z_i correspond à la valence de l'espèce ionique ;
- $\overline{u_i}$ est la mobilité électrique de l'espèce ionique. La barre désigne la phase solide (résine) ;
- $\overline{\lambda_i}$ est la conductivité molaire de l'ion sur la résine.

La concentration ionique dans les résines échangeuses d'ions est souvent assez élevée, généralement supérieur à 1 mol/L. Donc la conductivité électrique des résines échangeuses d'ions est importante.

Cependant, la mobilité des ions dans les résines échangeuses d'ions est inférieure à celle des ions dans une solution électrolytique de la même concentration du fait de la présence du réseau macromoléculaire qui freine ses mouvements. La mobilité des ions peut être exprimée par le coefficient de diffusion (équation 1-28). Le coefficient de diffusion dans les résines échangeuses d'ions dépend de quelques facteurs physiques (Helfferich, 1962) : la taille, la valence et la nature chimique des ions, le taux de DVB, la capacité d'échange de la résine, la nature chimique de la matrice, la composition et la concentration de la solution extérieure et enfin la température.

Ainsi, les facteurs déterminants la conductivité électrique de la résine échangeuse d'ions sont connus. La conductivité spécifique est favorisée par :

- Une concentration élevée du groupement fonctionnel
- Un taux de DVB faible
- Une petite taille et une valence basse de contre-ions
- Une concentration importante de la solution extérieure avec laquelle les résines sont en équilibre
- Une température élevée

La concentration du groupement fonctionnel et celle de la solution extérieure déterminent la concentration des ions dans les résines échangeuses d'ions. Le taux de DVB, la nature du contre-ions et la température déterminent la mobilité des ions.

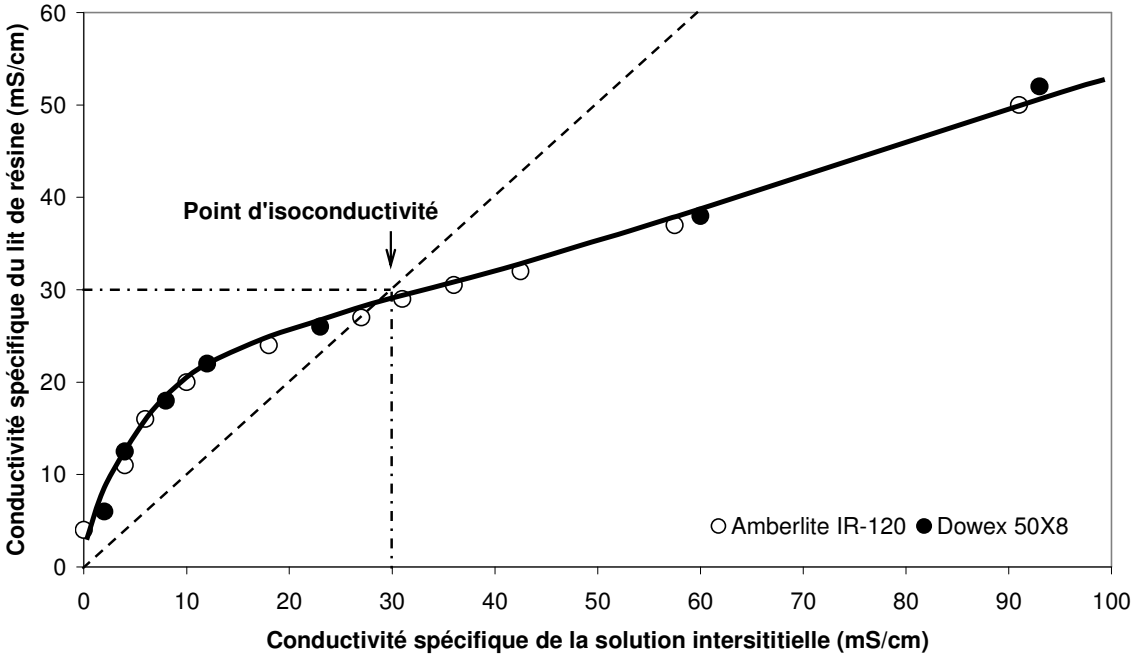


Figure 1-16: Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution interstitiel (NaCl) (Helfferich, 1962) : ● valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120 ○ valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8

La conductivité de la résine échangeuse d'ions n'est pas constante, mais dépend de la nature des contre-ions. Pour le même ion, elle dépend de la concentration de la solution extérieure. Tant que la solution extérieure est diluée, la conductivité de la résine échangeuse d'ions, dont la concentration ionique est élevée, est supérieure à celle de la solution. Quand la concentration de la solution augmente, la concentration des ions dans les résines augmente aussi, mais moins rapidement. Donc, la conductivité de la solution extérieure augmente plus rapidement que celle de la résine et devient la plus grande. L'effet de la concentration ionique importante dans les résines échangeuses d'ions est compensé par celui de la mobilité des ions élevée dans la solution extérieure. Le point où la conductivité des résines échangeuses d'ions et celle de la solution sont égales est appelé point d'isoconductivité (Figure 1-16). Le domaine dans lequel l'EDI devient plus efficace que l'ED est quand la conductivité des résines échangeuses d'ions est supérieure à la conductivité de la solution seule, en deçà d'une certaine conductivité et donc concentration de solution.

La conductivité du lit de résines échangeuses d'ions

Un lit de résines échangeuses d'ions est un mélange composé de deux phases de propriétés différentes, la phase discontinue (la résine échangeuse d'ions) et la phase continue (le liquide interstitiel autour du grain de résine.

Le modèle utilisé pour le calcul de la conductivité spécifique du lit de résine échangeuse d'ions dans notre travail est un modèle simple « porous-plug » proposé par Wyllie et coll. en 1955. Ce modèle

calcule les propriétés électrochimiques à partir des paramètres géométriques empiriques. Il est fondé sur l'idée suivante :

Dans leur parcours à travers un lit de résine échangeuse d'ions, les lignes de courant peuvent suivre trois chemins possibles :

- A travers les particules de la résine et la solution interstitielle ;
- Dans les particules de la résine ;
- Dans la solution intersititielle, autour des grains de résine.

Sur un plan électrique, comme l'illustre dans la figure 1-17, le lit de résine échangeuse d'ions a un comportement analogue à celui d'un circuit électrique équivalent représenté par trois éléments conducteurs (trois résistances) montés en parallèle qui représentent les trois chemins possibles.

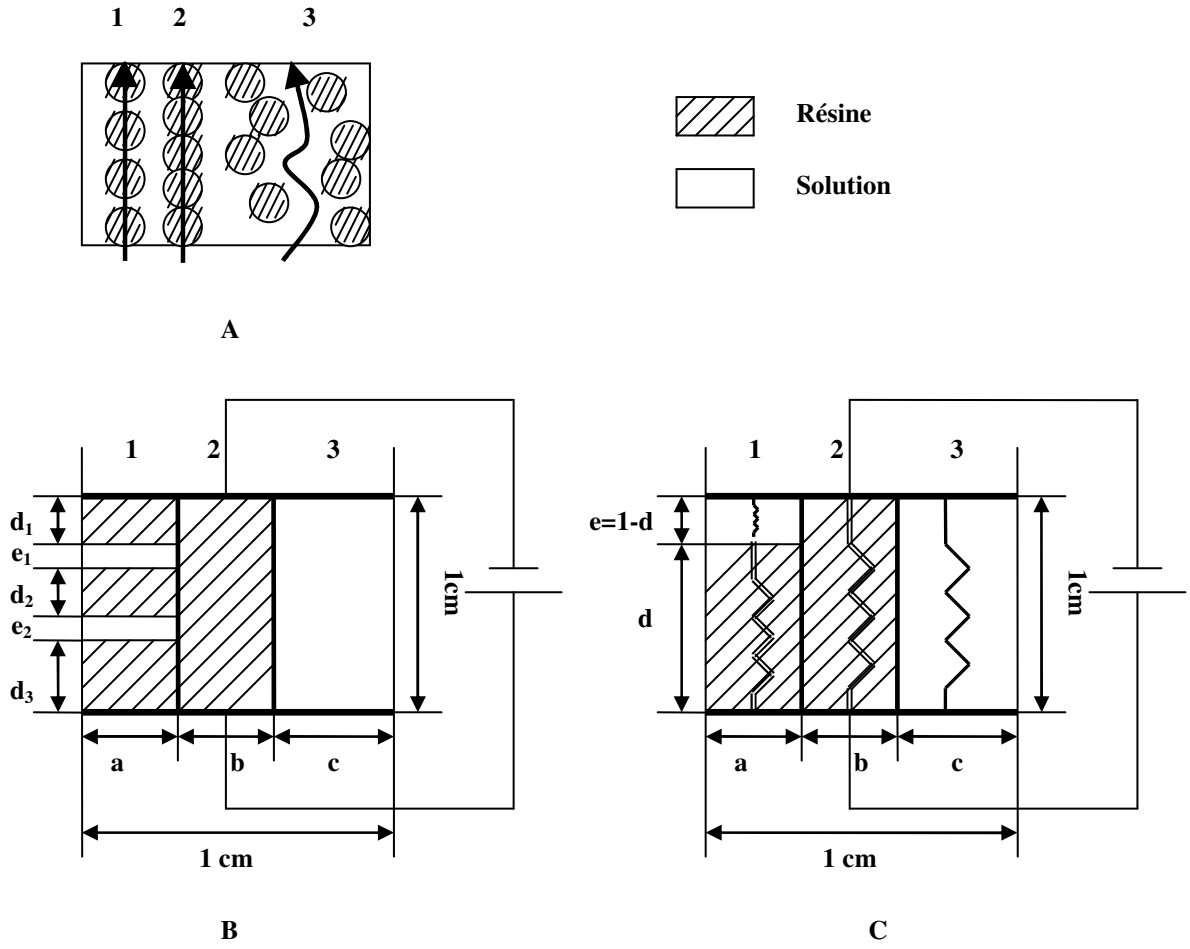


Figure 1-17: le modèle « Porous-Plug » : A-Schéma des trois chemins de passage du courant électrique dans un lit de résine échangeuse d'ions ; B-Modèle simplifié des trois éléments couducteurs en parallèle ; C-Schéma du circuit électrique équivalent. Les paramètres géométriques d et e sont donnés par $d=d_1+d_2+d_3$ et $e=e_1+e_2$

Les valeurs de ces différentes résistances varient avec la concentration de la solution interstitielle. Ce schéma est pratiquement inexploitable compte tenu du grand nombre de variables à déterminer. Il peut cependant se simplifier dans des cas particuliers :

- Solution très diluée : dans ce cas, les lignes de courant électrique suivent principalement la zone des particules de résine qui est pratiquement la seule zone conductrice.
- Solution concentrée : dans ce cas, la conductivité de la solution interstitielle peut être nettement supérieure à celle de la zone des particules de la résine et l'ensemble des lignes de courant électrique passent pratiquement alors dans la zone de la solution.
- Solution de concentration intermédiaire : les lignes de courant passeront tantôt dans des zones des particules de résine tantôt dans des zones de la solution.

En conclusion, pour une concentration de solution quelconque, nous ne connaissons pas les valeurs exactes des résistances du schéma électrique correspondant au modèle étudié ; en revanche, nous pouvons comparer l'importance relative des trois comportements possibles du lit de résine échangeuse d'ions cités au dessus en associant les schémas électriques équivalents en parallèle (Figue 1-17). Les valeurs des différentes conductivités qui figurent sur ce schéma ne peuvent être obtenues à partir d'une seule mesure ; au contraire, il est nécessaire de travailler dans une gamme de concentrations de solution la plus large possible pour les déterminer.

● Mise en équation :

Nous utiliserons les notations décrites sur la figure 1-17 en utilisant la lettre κ pour les conductivités. Dans ce modèle « porous-plug », le lit est représenté par trois éléments conducteurs en parallèle qui représentent les trois chemins possibles. La fraction des sections traversées équivalentes à a, b et c des trois éléments conducteurs et les contributions d et e des particules sont des constantes expérimentales.

Avec ces notations, la conductivité spécifique du lit de résine échangeuse d'ions, qui est en équilibre avec une solution dont on connaît la conductivité spécifique, peut être écrite comme la somme des contributions des trois éléments conducteurs κ_1, κ_2, κ_3 :

$$\kappa_b = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 \qquad \textbf{(1-31)}$$

Les contributions, une fois définies selon cette relation, sont données par les équations suivantes :

$$\kappa_1 = \frac{a\kappa\bar{\kappa}}{d\kappa + e\bar{\kappa}} \;; \qquad \kappa_2 = b\bar{\kappa} \;; \qquad \kappa_3 = c\kappa \qquad \textbf{(1-32)}$$

En combinant les équations 1-31 et 1-32, la conductivité spécifique du lit de résine (solution + résines), κ_b, peut se calculer à partir de la relation suivante :

$$\kappa_b = \frac{a\kappa\bar{\kappa}}{d\kappa + e\bar{\kappa}} + b\bar{\kappa} + c\kappa \qquad \textbf{(1-33)}$$

Pour calculer la conductivité du lit de résine, il s'avère donc nécessaire de connaître ou d'estimer les paramètres géométriques a, b, c, d et e présents dans l'équation 1-33. Les valeurs de ces paramètres géométriques dépendent de la taille des particules et de la nature de l'électrolyte.

Connaissant alors la conductivité $\overline{\kappa}$, les paramètres géométriques peuvent être calculés à partir de la conductivité du lit κ_b à κ=0 et de la dérivée de la conductivité du lit κ_b à κ=0 et $\kappa = \overline{\kappa}$:

$$\left(\frac{\kappa_b}{\overline{\kappa}}\right)_{\kappa=0} = b \;\; ; \qquad \left(\frac{\partial \kappa_b}{\partial \kappa}\right)_{\kappa=0} = \frac{a}{e} + c \;\; ; \qquad \left(\frac{\partial \kappa_b}{\partial \kappa}\right)_{\kappa=\overline{\kappa}} = ae + c \qquad \textbf{(1-34)}$$

Ces relations sont obtenues à partir de l'équation 1-32, de la dérivation de l'équation 1-33, et en utilisant les équations suivantes :

$$a + b + c = 1 \;\; ; \qquad d + e = 1 \qquad \textbf{(1-35)}$$

Les équations 1-34 et 1-35 fournissement cinq relations pour calculer les cinq paramètres inconnus. En alternative à cette méthode très complexe, une mesure de la conductivité peut être faite avec un lit de particules non conductices de même taille et de même forme. De cette façon, le paramètre c peut être calculé directement à partir de l'équation 1-32.

Les valeurs empiriques ont été données par Helfferich (1962) pour des résines échangeuses de cations fortement acides qui procèdent une forme sphérique et un taux de DVB modéré (Dowex 50-X8, Amberlite IR-120) dans une solution aqueuse :

a=0,63 ; b=0,01 ; c=0,34 ; d=0,95 ; e=0,05

Ces valeurs dépendent peu de la taille de particule et de la nature de l'électrolyte.

B. Le nombre de transport

Dans une solution électrolytique, la concentration de cations et celle d'anions sont stéochiométriquement équivalentes selon l'électroneutralité. Donc le ratio des nombres de transport est déterminé par le ratio des mobilités des ions (équation 1-9). Cependant, dans le cas de résines échangeuses d'ions, la situation est différente. La concentration des contre-ions est beaucoup plus élevée que celles de co-ions si la solution extérieure est diluée. Si on applique un champ électrique, le transport du courant électrique est fait presque totalement par les contre-ions. Le nombre de transport de contre-ions est égal à 1. Quand la concentration de la solution augmente, selon l'exclusion de Donnan, la concentration de co-ions augmente dans les résines échangeuses d'ions et entraine une diminution du nombre de transport des contre-ions.

1.3.4 Applications

A. Electrorégénération

La régénération du lit de résines par voie électrochimique permet de réduire les effluents par rapport au processus classique : l'échange d'ions. Différentes utilisations de l'électrorégénération ont été proposées dans la littérature :

- L'électrorégénération est utilisée pour l'extraction des ions métalliques, par exemple Pb^{2+} (Strathmann et Kock, 1980 ; Basta et coll., 1998), sur les résines échangeuses d'ions.
- L'électrorégénération de lits de charbons actifs est réalisée dans un objectif d'éliminer l'odeur de H_2S dans un traitement de l'eau usée (Drouiche et coll., 2006) et d'extraire l'acide d'orange 7 (Han et coll., 2008).
- Lounici et coll. (2001) ont réalisé une électrorégénération d'un lit d'alumine active afin d'enlever les ions F^- fixés initialement.

B. Electrodéionisation

Le procédé d'électrodéionisation est aujourd'hui principalement commercialisé dans le but d'obtenir de l'eau ultrapure (DiMascio et coll., 1998 ; Wang et coll., 2000 ; Grabowski et coll., 2006). L'électrodéionisation permet d'obtenir couramment de l'eau ultrapure ayant une résistivité de 18 MΩ.cm, soit une conductivité inférieure à 0,06 µS/cm. Il existe en effet de nombreux domaines d'activités où l'on recherche une eau très pure, tels que la fabrication de composants électriques, informatiques ou optiques, et la synthèse de composés pharmaceutiques ou agroalimentaires…

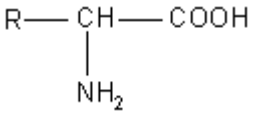
Voici quelques autres exemples d'utilisation du système EDI :

- L'EDI permet de récupérer les ions de métaux dans les effluents et de purifier la solution. Les métaux étudiés sont Ni (Dzyazko et Belyakov, 2004 ; Dzyazko, 2006 ; Feng et coll., 2007), Co (Yeon et coll., 2004), Cu (Mahmoud, 2004), Zn (Souilah et coll., 2004), Cd (Feng et coll., 2007), Cr (Chaudhary et coll., 2006 ; Feng et coll., 2007) etc.
- L'EDI permet de produire des acides organiques, tels que l'acide citrique (Widiasa et coll., 2004) et des acides inorganiques, tels que l'acide phosphorique (Elleuch et coll., 2006).
- Lors de l'électrodéionisation se produit l'électrolyse de l'eau dans les compartiments électrolytiques externes : O_2 et H^+ sont formés à l'anode, H_2 et OH^- à la cathode. Les variations de pH qui en résultent permettent l'ionisation d'espèces comme la silice (Dunleavy et coll., 1994 ; Hernon et coll., 1999) : cela constitue donc un procédé intéressant pour l'industrie de la micro-électronique qui nécessite des eaux de rinçage exemptes de silice pour ses composants.
- D'autre part, l'usage de l'EDI se répand de plus en plus au sein des procédés de synthèse pharmaceutique (Ganzi et Parise, 1990) ou agro-alimentaire, tels que la purification des sirops ou le traitement du vin etc.

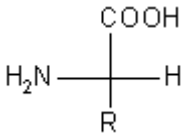
1.4 Les acides aminés et les peptides

1.4.1 Introduction

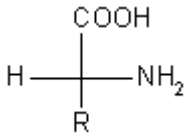
La plupart des acides aminés ont un groupe amine primaire en α d'une fonction carboxylique. Leur formule générale est



A l'exception de la glycine (l'acide aminé le plus simple $R = H$), tous les acides aminés naturels ont un centre d'asymétrie en position α et correspondent à un de deux isomères optiques L ou D :

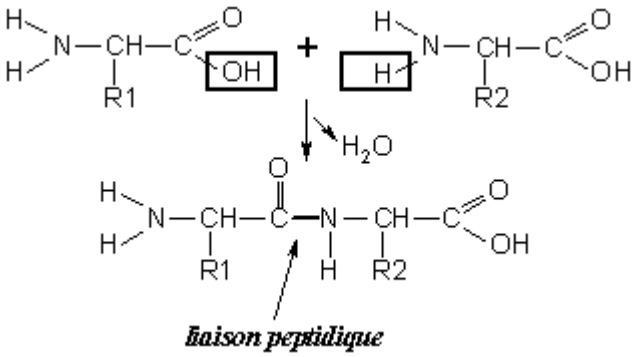


Acide aminé L



Acide aminé D

Les réactions de polycondensation entre la fonction acide carboxylique d'un acide aminé et le groupe amine d'un autre donnent naissance aux peptides :

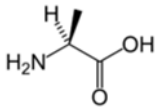


Certains gros polypeptides naturels sont appelés protéines. Ils existent des protéines qui contiennent plus de 8000 acides aminés.

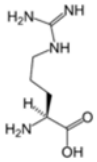
Bien que l'on connaisse plus de cinq cents acides aminés naturels, les protéines de toutes les espèces, des bactéries aux êtres humains, sont essentiellement constituées de seulement vingt acides aminés différents. Les structures et les noms de ces acides aminés ont été regroupés dans la figure 1-18. Ils correspondent tous à la série L.

Le corps humain peut synthétiser tous les acides aminés exceptés 10, appelés acides aminés essentiels, et qui doivent être fournis par l'alimentation : L-Arg, L-His, L-Ileu, L-Lys, L-Phe, L-Val, L-Thr, L-Tyr et L-Cys.

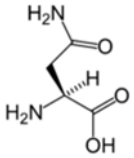
Alanine (Ala)



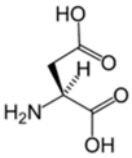
Arginine (Arg)



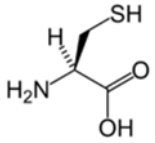
Asparagine (Asn)



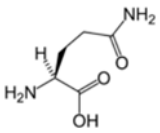
Acide aspartique (Asp)



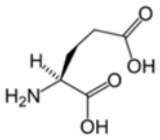
Cystéine (Cysh)



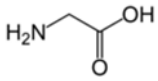
Glutamine (Gln)



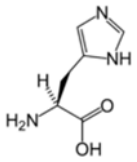
Acide glutamique (Glu)



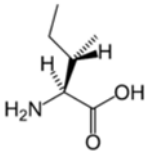
Glycine (Gly)



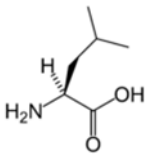
Histidine (His)



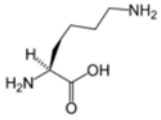
Isoleucine (Ileu)



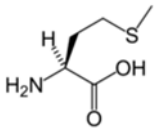
Leucine (Leu)



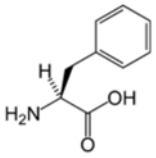
Lysine (Lys)



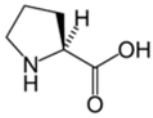
Méthionine (Met)



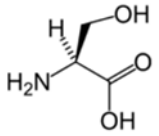
Phenylalanine (Phe)



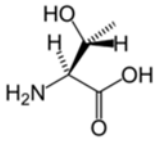
Proline (Pro)



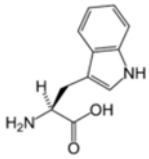
Serine (Ser)



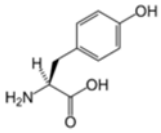
Threonine (Thr)



Tryptophane (Try)



Tyrosine (Tyr)



Valine (Val)

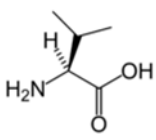


Figure 1-18 : Structure d'acides aminés protéiques (Lide, 1993)

1.4.2 Propriétés acido-basiques

Les acides aminés réagissent avec les acides forts comme des accepteurs de protons (bases) et avec les bases fortes comme des donneurs de protons (acides). Ce sont des ampholytes. Cette propriété est due à la présence simultanée de la fonction amine et de la fonction carboxylique. Les acides aminés ayant plus de groupes amines que de groupes acides sont appelés acides aminés basiques (lysine, arginine). Ceux qui ont plus de groupes acides sont appelés acides aminés acides (acide aspartique et acide glutamique). Les autres sont appelés acides aminés neutres.

Un ion ammonium est sensiblement moins acide qu'un acide carboxylique, par conséquent les acides aminés existent sous forme d'ammonium carboxylates appelés zwittérions. La nature fortement polaire de cette structure permet aux acides aminés de former des réseaux cristallins particulièrement solides.

Une solution aqueuse d'un acide aminé contient 4 espèces en équilibre rapide. Considérons par exemple le cas de la glycine :

$$\underset{\textit{acide conjugué de la glycine}}{NH_3^+CH_2CO_2H} \overset{-H^+}{\underset{+H^+}{\leftrightarrow}} \underset{\textit{acide neutre}}{NH_2CH_2CO_2H} \leftrightarrow \underset{\textit{zwittérion}}{NH_3^+CH_2CO_2^-} \overset{-H^+}{\underset{+H^+}{\leftrightarrow}} \underset{\textit{base conjuguée de la glycine}}{NH_2CH_2CO_2^-}$$

La proportion de ces différentes espèces est dépendante du pH de la solution. La valeur du pH à laquelle la forme zwittérionique est prépondérante est appelée point isoélectrique : pI. C'est le pH auquel le nombre de molécules chargées positivement est égal au nombre de celles chargées négativement. Généralement le point isoélectrique correspond aussi au pH de solubilité minimale de l'acide aminé dans l'eau.

La valeur de pI peut être calculée à partir de K_{COOH} et K_{NH3}^+ :

$$pK_{COOH} = pH + \log \frac{\left|RNH_3^+CHCOO^-\right|}{\left|RNH_3^+CHCOOH\right|} \quad \textbf{(1-36)}$$

$$pK_{NH_3^+} = pH + \log \frac{\left|RNH_2CHCOO^-\right|}{\left|RNH_3^+CHCOO^-\right|} \quad \textbf{(1-37)}$$

$$pI = \frac{pK_{COOH} + pK_{NH_3^+}}{2} \quad \textbf{(1-38)}$$

où pK_{COOH} et pK_{NH3}^+ désignent les constantes de dissociation des groupes carboxyl et amine d'un acide aminé. Notons que, dans le tableau suivant, pK_x est la constante de dissociation du groupement situé sur la chaîne latérale. Les valeurs de pK_{COOH} (pK_C), pK_{NH3}^+ (pK_N) et pI pour les vingt acides aminés déjà cités sont rassemblées dans le tableau 1-2.

Tableau 1-2: Constantes d'équilibres de dissociation des acides aminés (Lide, 1993)

Abréviation	Nom	M(1)	pK_{COOH}	pK_{NH3}^{+}	pK_x	pI	S(2)
Ala	Alanine	89,09	2,34	9,69		6,00	167
Arg	Arginine	174,2	2,17	9,04	12,48	10,76	181
Asn	Asparagine	132,12	2,02	8,80		5,41	25
Asp	Acide aspartique	133,10	1,88	9,60	3,65	2,77	5
Cysh	Cystéine	121,15	1,96	10,28	8,18	5,07	
Gln	Glutamine	146,15	2,17	9,13		5,65	42
Glu	Acide glutamique	147,13	2,19	9,67	4,25	3,22	
Gly	Glycine	75,07	2,34	9,60		5,97	251
His	Histidine	155,16	1,82	9,17	6,00	7,59	43
Ile	Isoleucine	131,17	2,36	9,60		6,02	34
Leu	Leucine	131,17	2,36	9,60		6,02	34
Lys	Lysine	146,19	2,18	8,95	10,53	9,74	>100
Met	Méthionine	149,21	2,28	9,21		5,74	56
Phe	Phénylalanine	156,19	1,83	9,13		5,48	29
Pro	Proline	115,13	1,99	10,6		6,30	1622
Ser	Serine	105,09	2,21	9,15		5,68	422
Thr	Thréonine	119,12	2,09	9,10		5,60	97
Try	Tryptophane	204,23	2,83	9,39		5,89	12
Tyr	Tyrosine	181,19	2,20	9,11	10,07	5,66	0,5
Val	Valine	117,15	2,32	9,62		5,96	58

(1) Masse moléculaire g/mol
(2) Solubilité dans l'eau à 25°C en g/kg d'eau

La variation de l'état d'ionisation de l'acide aminé en fonction du pH de la solution est montrée dans la figure 1-19 en prenant l'alanine comme exemple.

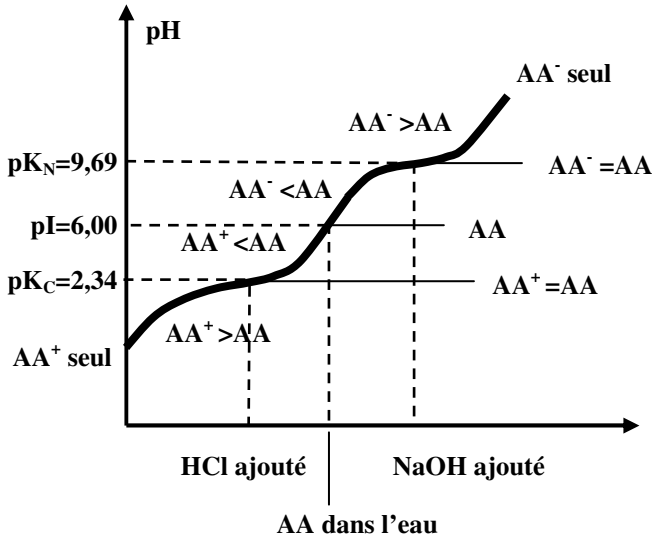


Figure 1-19: Variation de l'état d'ionisation de l'alanine en fonction du pH

1.4.3 La purification ou la séparation des acides aminés et des peptides

A. Introduction

Certains acides aminés ne peuvent être produits qu'à partir d'une solution d'hydrolysat qui se compose d'une vingtaine d'acides aminés individuels. En disposant d'une telle solution, le but, en général est d'obtenir plusieurs composants purs, et donc les séparer. La séparation d'une vingtaine d'acides aminés en une seule étape à l'échelle analytique est bien connue depuis longtemps, néanmoins à l'échelle préparative elle est illusoire, et probablement impossible à réaliser. En conséquence la mise en œuvre de plusieurs étapes et la combinaison de différentes méthodes de séparation sont nécessaires.

Les techniques de séparation des acides aminés et des peptides, basées sur le comportement des molécules en solution, sont très diversifiées. Les méthodes les plus répandues sont la précipitation et la chromatographie.

Les biomolécules et notamment les protéines peuvent être précipitées en occasionnant une perturbation du milieu qui les contient, par une modification du pH, de la force ionique et de la température. Les propriétés du milieu sont aussi modifiées par addition de certains sels très solubles ou de solutions organiques miscibles. L'addition de cations métalliques spécifiques tels que Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+} ou de groupes anioniques du genre tannate, picrate, tungstate, perchlorate, trichloroacétate ou sulfosalicylate sont aussi aptes à précipiter les protéines (Sine, 2003).

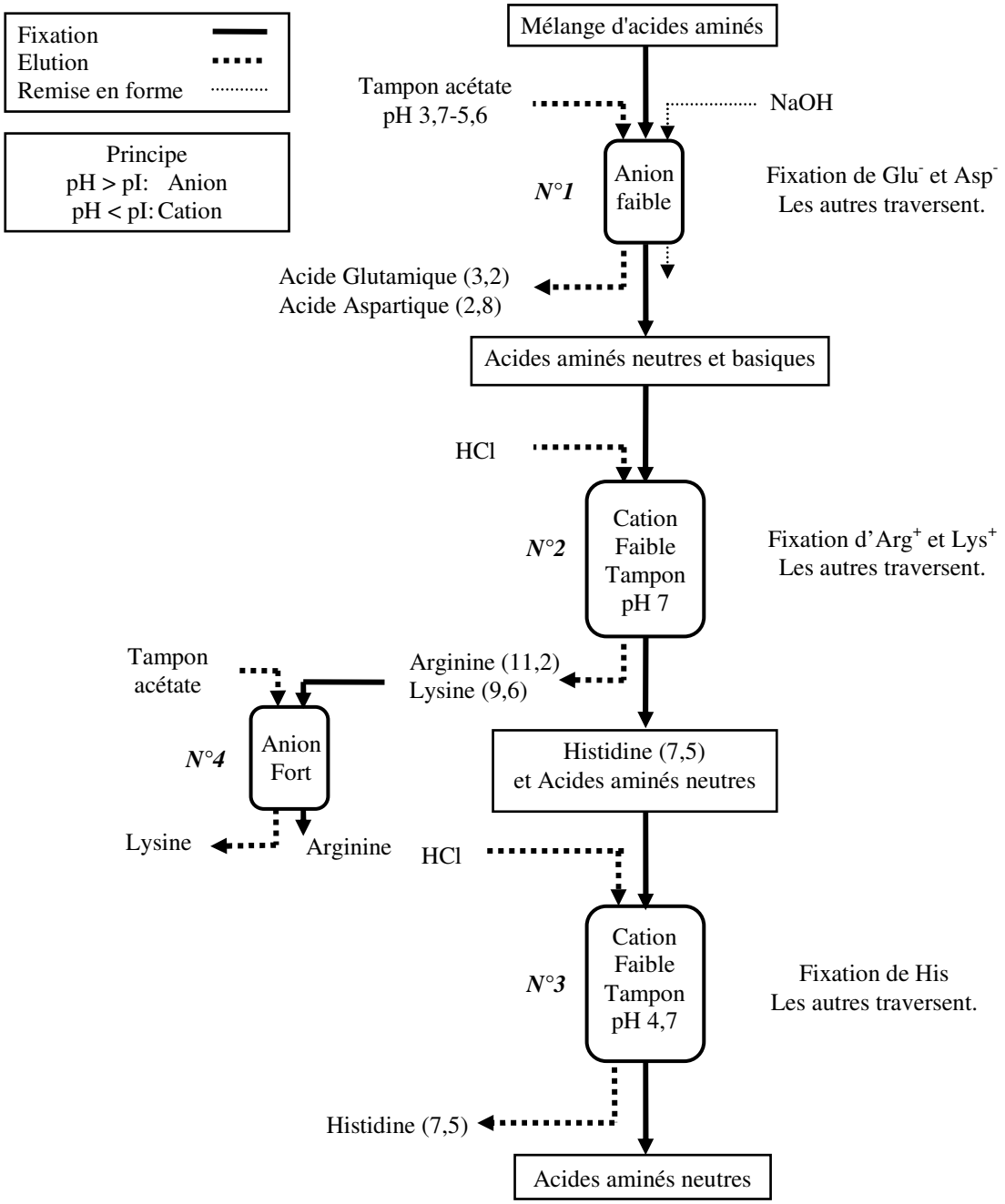
Les techniques chromatographiques peuvent être classées selon le mécanisme de séparation qu'elles mettent en jeu et les propriétés de la phase stationnaire, on distingue ainsi : la chromatographie de partage (phase normale), la chromatographie d'adsorption (phase inverse), la chromatographie d'exclusion et enfin la chromatographie d'échange d'ions. Parmi celles-ci, la chromatographie d'échange d'ions s'avère être la méthode la plus efficace pour la purification et la séparation des biomolécules non seulement au niveau analytique mais aussi au niveau industriel.

B. Par chromatographie d'échange d'ions

Du fait des propriétés amphotères de l'acide aminé et des peptides, leurs charges varient en fonction du pH de la solution, ce qui permet leur fixation ou leur élution sur des échangeurs d'ions.

Un procédé classique utilisé pour la séparation des acides aminés à l'échelle industrielle est présenté sur la figure 1-20. Principalement la séparation se joue sur le pH. Quand le pH de la solution est supérieur à la valeur de pI (point isoélectrique de l'acide aminé), l'acide aminé est sous forme anionique ; Au contraire, quand le pH est inférieur à pI, l'acide aminé est sous forme cationique. Dans ce procédé, quatre colonnes échangeuses d'ions sont utilisées :

Séparation des acides aminés



pI= point isoélectrique = pH pour lequel la molécule est neutre

Figure 1-20: Illustration d'un procédé de la séparation des acides aminés

- Colonne N°1 : Le lit de résines échangeuses d'anions faibles est initialement sous forme OH^-. Durant l'étape de fixation, un mélange d'acides aminés est percolé dans ce lit. L'acide glutamique (Glu) et l'acide aspartique (Asp) se fixent très bien car les ions OH^- réagissent avec les ions H^+ de Glu en donnant de l'eau. Les anions Glu^- et Asp^- résultants sont donc fixés. Les autres acides aminés traversent. Pour l'élution, un tampon acétate est percolé dans le lit. Dans ce tampon, il y a de l'acide acétique dont le pKa est de 4,76 donc moins acide que Glu

(pI=3,2) et Asp (pI=2,8). Donc les anions Glu^- et Asp^- prennent les H^+ de l'acide acétique du tampon et deviennent neutres donc s'éluent. Les anions acétates du tampon se fixent à la place. Afin de remettre le lit en forme initiale, on passe de la soude NaOH. La résine de base faible prend tous les ions OH^- disponibles et élue les anions acétates.

- Colonne N°2 : Après avoir éliminé les Glu et Asp, un mélange d'acides aminés neutres et basiques dissous dans un tampon de pH 7 est percolé dans la colonne N°2 où les résines cationiques faibles sont initialement sous forme H^+. L'arginine et la lysine sont sous forme de cations (Arg^+ et Lys^+) et se fixent. Les autres traversent. Durant l'étape de l'élution, on passe d'une solution HCl. La résine acide faible prend tous les ions H^+ et élue les ions Arg^+ et Lys^+. Les résines sont donc remises sous leur forme initiale.

- Colonne N°3 : Après avoir passé par la colonne N°2, le mélange d'acides aminés est un mélange d'histidine et d'acides aminés neutres. Ce mélange dissous dans un tampon de pH 4,7 est percolé dans la colonne N°3 où les résines cationiques faibles sont initialement sous forme H^+. L'histidine est sous forme cationique (His^+) et donc se fixe. Les autres acides aminés neutres traversent. Pour l'élution, on passe une solution de HCl. La résine d'acide faible prend tous les ions H^+ et élue les ions His^+. Les résines sont donc remises sous leur forme initiale.

- Colonne N°4 : l'arginine et la lysine élués par HCl dans la colonne N°2 sont ensuite percolés dans la colonne N°4 où les résines sont des résines anioniques fortes initialement sous forme OH^-. La lysine se fixe en réagissant avec les ions OH^- pour donner de l'eau. Les anions Lys^- résultants sont donc fixés. L'arginine traverse. Pour l'élution de Lys^-, un tampon acétate est percolé dans le lit. Les anions Lys^- prennent les H^+ de l'acide acétique du tampon et deviennent neutres donc s'éluent. Les anions acétates du tampon se fixent à la place.

Le contenu en acides aminés très variable des protéines permet de constater que leurs points isoélectriques (pI) peuvent être situés dans une gamme de pH relativement large comme l'indiquent les exemples du tableau 1-3 :

Tableau 1-3 : Points isoélectrique (pI) de quelques protéines (Sine, 2003)

Protéine	pI	Protéine	pI	Protéine	pI
Pepsine	<1,0	Fibrinogène	5,8	Ribonucléase	7,8
Ovalbumine	4,6	γ-Globuline	6,6	Cytochrome c	10,6
Sérum albumine	4,9	Collagène	6,6	Histone	10,8
Tropomyosine	5,1	Myoglobine	7,0	Lysozyme	11,0
Insuline	5,4	Hémoglobine	7,1	Salmine	12,1

Bibliographie

Bailly, 2002., Bailly, M., Production of organic acids by bipolar electrodialysis: realizations and perspectives, Desalination 144 (2002) 157-162.

Basta, 1998., Basta, K., Aliane, A., Lounis, A., Sandeaux, R., Sandeaux, J., Gavach, C., Electroextraction of Pb2+ ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes, Desalination 120 (1998) 175-184.

Chaudhary, 2006., Chaudhary, A. J., Ganguli, B., Grimes, S. M., The regeneration and recycle of chromium etching solutions using concentrator cell membrane technology, Chemosphere 62 (2006) 841-846.

Danckwerts, 1966., Danckwerts, P. V., Sharma, M. M., The adsorption of carbon dioxide into solution of alkalis and amines (with somme notes on hydrogen sulphide and carbon sulphide), The chemical Engineer 2 (1966).

DiMascio, 1998., DiMascio, F., Wood, J., Fenton, M., Continuous Electrodeionization: Production of High-purity Water without Regeneration Chemicals, The electrochemical society interface (1998) 26-29.

Drouiche, 2006., Drouiche, N., Mahmoudi, H., Mameri, N., Lounici, H., Ghaffour, N., Utilization of electrodialysis for the regeneration of granular activated carbon packed in beds saturated with H2S, Desaliantion 200 (2006) 629-631.

Dunleavy, 1994., Dunleavy, M. J., Wood, J., Wilkins, F. C., Silica removal by electrodeionization, Ultrapure Water 2 (11) (1994) 50-55.

Dzyazko, 2004., Dzyazko, Y. S., Belyakov, V. N., Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electrodialysis, Desalination 162 (2004) 179-189.

Dzyazko, 2006., Dzyazko, Y. S., Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization, Desalination 198 (2006) 47-55.

Elleuch, 2006., Elleuch, M. B. C., Amor, M. B., Pourcelly, G., Phosphoric acid purification by a membrane process : Electrodeionization on ion-exchange textiles, Separation and Purification Technology 51 (2006) 285-290.

Feng, 2007., Feng, X., Wu, Z. Chen, X., Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water, Separation and Purification Technology 57 (2007) 257-263.

Ganzi, 1987., Ganzi, G. C., Egozy, Y., Guiffrada, A. Jha, A. D., Deionization: High purity water by électrodéionisation performance of the Ionpure^{TM} continuous deionization system, Ultrapure Water (1987) 43-50

Ganzi, 1990., Ganzi, G. C., Parise, P. L., The production of pharmaceutical grades of water using continuous deionisation post-reverse osmosis, Journal of Parenteral Science and Technology 4 (44) (1990) 231-241.

Glueckauf, 1959., Glueckauf, E., Electro-deionization through a packed bed, British Chemical Engineering 4 (1959) 646.

Grabowski, 2006., Grabowski, A., Zhang, G., Strathmann, H., Eigenberger, G., The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectvitiy, Journal of Membrane Science 281 (2006) 297-306.

Han, 2008., Han, Y., Quan, X., Ruan, X., Zhang, W., Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers, Separation and Purification Technology 59 (2008) 43-49.

Helfferich, 1962., Helfferich, F., Ion exchange, McGraw-Hill, New York (1962).

Hernon, 1999., Hernon, B. P., Zanapalidou, R. H., Zhang, L., Prato, T., Zhang, L., Deionization: Removal of weakly ionized species by EDI, Ultrapure Water (1991) 45-49.

Huang, 2006., Huang. C., Xu, T., Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development, Environmental Science and Technology 40 (2006) 5233-5243.

Huang, 2006., Huang, C. H., Xu, T. W., Jacobs, M. L., Regenerating flue-gas desulfurizing agents by bipolar membrane electrodialysis, AIChE Journal 52 (2006) 393-401.

Kollsman, 1957., Kollsman, P., Method and apparatus for treating ionic fluids by dialysis, U. S. Patent N° 2815320 (1957).

Leitz, 1976., Leitz, F. B., Electrodialysis for industrial water cleanup, Environmental Science&Technology 10 (2) (1976) 136-139.

Lide, 1993., Lide, D. R. (Ed.), Handbook of Chemstry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 74th Edn., (1993).

Lounici, 2001., Lounici, H., Adour, L., Belhocine, D., Elmidaoui, A., Bariou, B., Mameri, N., Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions, Chemical Engineering Journal 81 (2001) 153-160.

Lteif, 2001., Lteif, R., Dammak, L., Larchet, C., Auclair, B., Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration, European Polymer Journal 37 (2001) 627-639.

Mahmoud, 2004., Mahmoud, A., Phénomène de transfert dans un procédé d'électrodéionisation de solutions diluées de cuivre: etude expérimentale et modélisation, Thèse INPL (2004).

Nagasubramanian, 1977., Nagasubramanian, G., Chlanda, F. P., Use of bipolar membrane or generation of acide and base-An engineering and economic ananlysis, Journal of Membrane Science 2 (1977) 109-124.

Simon, 1991., Simon, G. P., Ion Exchange Training Manual, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).

Sine, 2003., Sine, J. P., Séparation et analyse des biomolécules, Ellipses Edition Marketing S. A. (2003).

Souilah, 2004., Souilah, O., Akretche, D. E., Amara, M., Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation, Desalination 167 (2004) 49-54.

Spiegler, 1952., Spiegler, K., Coryell, C., Electromigration in a cation exchange resin. II. Detailed analysis of two-comonent systems, Journal of Physical Chemistry 1 (65) (1952) 106-113.

Strathmann, 1980., Strathmann, H., Kock, K., Effluent free regeneration of a lead-charged ion-exchange resin by electrodialysis, Journal of the American Chemical Society 2 (21) (1980) 105.

Tanaka, 2003., Tanaka, Y. Ehara, R., Itoi, S., Goto, T., Ion-exchange membrane electrodialytic salt production using brine discharged form a reverse osmosis seawater desalination plant, Journal of Membrane Science 222 (2003) 71-86.

Thate, 1999., Thate, S., Specogna, N., Eigenberger, G., Electrodeionisation: a comparison of different EDI concepts used for the production of high purity water, Ultrapure water (1999) 42-49.

Trivedi, 1999., Trivedi, G. S., Shah, B. G., Adhikary, S. K., Rangarajan, R., Studies on bipolar membranes Part III: conversion of sodium phosphate to phosphoric acid and sodium hydroxide, Reactive & Functional Polymers 39 (1999) 91-97.

Turek, 2002., Turek, M., Cost effective electrodialytic seawater desalination, Desalination 153 (2002) 371-376.

Paleologou, 1997., Paleologou, M., Thibault, A., Wong, P. Y., Thompson, R., Berry, R. M., Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system, Separation and Purificaiton Technology 11 (1997) 159-171.

Pourcelly, 2007., Pourcelly, G., Bazinet, L. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical and Biotechnological Applications; Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., Sastre, A. M., Eds.; CRC Pr I Llc: Florida (2007).

Roux de-Balmann, 2006., Roux de-Balmann, H., Casademont, E., Electrodialyse, Techniques de l'ingénieur J2840 (2006).

Walters, 1955., Walters, W. R., Weiser, D. W., Marek, L. J., Concentration of radioactive aqueous wastes: Electromigration through ion-exchange membranes, Industrial and Engineering Chemistry 47 (1955) 61.

Wang, 2000., Wang, J., Wang, S., Jin, M., A study of the electrodeionization process-high purity water production with a RO/EDI system, Desalination 132 (2000) 349-352.

Widiasa, 2004., Widiasa, I. N., Sutrisna, P. D., Wenten, I. G., Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery, Separation and Purification Technology 39 (2004) 89-97.

Wyllie, 1955., Wyllie, M. R. J., Sauer, M. C., Southwick, P. F., Spiegler, K. S., Electrical conductance of porous plugs: Ion exchange resin-solution systems, Industrial and Engineering Chemistry 10 (47) (1955) 2187-2193.

Xu, 2002., Xu, T., Yang, W., Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes, Chemical Engineering and Processing 41 (2002) 519-524.

Yeon, 2004., Yeon, K. H., Song, J. H., Moon, S. H., A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant, Water Research 38 (2004) 1911-1921.

CHAPITRE II

Purification de biomolécules dans un processus cyclique : Echange d'ions, Elution par l'acide carbonique, Electrorégénération

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

2 Purification de biomolécules dans un processus cyclique : Echange d'ions, Elution par l'acide carbonique, Electrorégénération.....67

Introduction 67

2.1 Montage expérimental : matériels et méthodes 68

2.1.1 Principe des montages expérimentaux 68

A. Présentation du pilote d'électrodialyse 68

B. Eléments connexes 68

C. Analyse TA/TAC 68

D. Dosage de peptides 69

2.1.2 Choix des produits et matériaux 70

A. Choix des produits chimiques 70

B. Choix des membranes échangeuses d'ions 71

C. Choix des résines échangeuses d'ions 71

2.2 Echange d'ions OH^-/HCO_3^- en colonne 71

2.2.1 Introduction 71

2.2.2 Réalisation expérimentale 73

2.2.3 Résultats et discussions 73

2.3 Electrorégénération 75

2.3.1 Introduction 75

2.3.2 Réalisation expérimentale 75

2.3.3 Résultats et discussions 77

A. Forme initiale du lit : HCO_3^- 77

B. Forme initiale du lit: CO_3^{2-} 81

2.4 Processus cyclique –application à la purification de peptide 84

2.4.1 Introduction 84

2.4.2 Réalisation expérimentale 85

A. Fixation et élution de Glygly dans une colonne échangeuse d'ions 85

B. Processus cyclique dans un pilote EDI 87

2.4.3 Résultats et discussions 90

A. Fixation de Glygly 90

B. Elution de Glygly par l'acide carbonique 94

C. Electrorégénération 96
2.5 Electrodéionisation 97
2.5.1 Introduction 97
2.5.2 Réalisation expérimentale 98
2.5.3 Résultats et discussions 99
Conclusion et perspectives 103
Bibliographie 104

2 Purification de biomolécules dans un processus cyclique : Echange d'ions, Elution par l'acide carbonique, Electrorégénération

Introduction

Les procédés de séparation des acides aminés décrits dans le chapitre précédent (figure 1-20) mettent en jeu l'utilisation de nombreuses solutions tampon. L'utilisation de ces tampons de pH est à l'origine de la génération d'une quantité non négligeable d'effluents.

Pour satisfaire les exigences écologiques, de plus en plus sévères, il faut minimiser la quantité de déchets industriels. De nouvelles résines et de nouveaux procédés sont apparus en vue d'augmenter la pureté des produits et la productivité tout en diminuant les coûts de production ainsi que la pollution. En ce qui concerne la minimisation des réactifs polluants en échange d'ions, trois travaux (Pasztor, 1995 ; Zammouri et coll., 1998 ; Harscoat et coll., 2003) ont été réalisés dans notre laboratoire. Ces travaux consistent à étudier la séparation des acides aminés par échange d'ions sans utiliser de tampons de pH. Ils ont introduit une technique : l'utilisation du dioxyde de carbone dissous dans l'eau comme agent de séparation. Avec un simple dégazage on peut l'éliminer de l'effluent, ce qui permet l'obtention des produits purs. Lors du dégazage, le dioxyde de carbone peut être récupéré. Le travail de Zammouri a montré la faisabilité de ce processus pour la purification et la séparation des acides aminés. Le travail d'Harscoat et coll. a été consacré à l'étude de la séparation des dipeptides, molécules plus larges, i.e. glycylglycine et glycylphenylalanine.

Cependant, ce procédé mettait en jeu une étape de régénération des résines échangeuses d'anions. Traditionnellement, il s'agit d'une régénération chimique qui produit des effluents salins. Pour régénérer une colonne initialement sous forme HCO_3^- et la faire passer sous forme OH^-, il faut en effet faire percoler une solution de NaOH assez concentrée.

La régénération par voie électrochimique qui va être étudiée dans ce chapitre vise à éviter l'usage de réactifs chimiques. Tout d'abord, une étude préliminaire concernant l'équilibre d'échange d'ions entre HCO_3^- et OH^- sera réalisée. Ensuite, la faisabilité expérimentale de l'électrorégénération du lit de résines anioniques initialement sous forme HCO_3^- par les ions OH^- sera étudiée. Enfin, un processus complet en trois étapes, comprenant une étape de fixation d'acides aminés ou de peptides sur un lit de résines anioniques, l'élution par l'acide carbonique et l'électrorégénération sera proposé afin de réaliser une purification ou une séparation de biomolécules. Pour finir, une extension de ce processus de régénération pour des applications au traitement de gaz de fumées sera développée.

2.1 Montage expérimental : matériels et méthodes

2.1.1 Principe des montages expérimentaux

A. Présentation du pilote d'électrodialyse

Le pilote EDI de type « filtre-presse » a été construit avec l'aide de l'atelier du LSGC. Ce pilote est modulable, et peut comporter entre 2 et 7 compartiments, formés de blocs indépendants. Les dimensions de chaque élément sont données ci-dessous :

- Les deux compartiments électrolytiques présentent une surface d'échange de 30x200 mm, pour une épaisseur de 15 mm. Ils contiennent chacun une électrode sous forme de grille en titane platiné dont la maille est environ 3 mm.
- Les compartiments internes présentent une surface d'échange de 20x200 mm, pour une épaisseur de 15 mm.

L'épaisseur de nos éléments est supérieure à celle des systèmes commercialisés (de 6 à 10 mm usuellement) : l'objectif est de permettre une étude plus approfondie de l'état de la résine après manipulation. Des joints toriques ainsi qu'un système de serrement par vis assurent l'étanchéité du système.

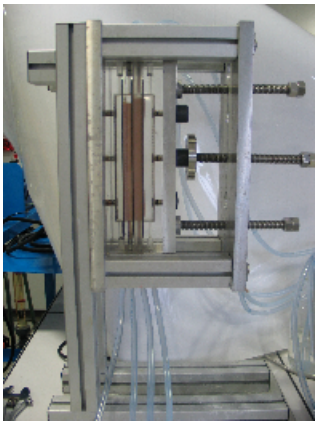


Figure 2-1: Pilote EDI sur son support

On peut monter ce pilote selon de multiples configurations : écoulement en série, en parallèle, à co- ou contre-courant. La figure 2-1 permet de visualiser le pilote monté sur son support en configuration « quatre compartiments ». Les vis de serrage de l'appareil y sont clairement visibles.

B. Eléments connexes

La circulation des liquides est assurée par des pompes péristaltiques Ismatec. La tension électrique est délivrée par un générateur de courant « Sorensen » du type DCS 150-7^{E} de capacité maximale 150 V-7 A. Il peut fonctionner soit en mode « intensité » soit en mode « voltage ».

Le conductimètre utilisé est le modèle de « Amersham Biosciences » N° 18-1500-00. La gamme de détection est comprise entre 1 µS/cm et 999,9 mS/cm.

C. Analyse TA/TAC

Cette méthode est souvent utilisée pour analyser la quantité d'ions carbonate ou bicarbonate ou encore éventuellement hydroxyle contenus dans une eau minérale.

On définit respectivement le titre alcalimétrique (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC) :

- Le titre alcalimétrique : il existe différentes définitions du titre alcalimétrique d'une eau. Il peut être défini comme le volume d'acide chlorhydrique, de concentration égale à 0,02 mol/L, nécessaire pour doser 100 cm^3 de cette eau. Le TA peut être aussi défini comme le dosage des hydroxyles et des carbonates contenus dans l'échantillon. Il correspond à une concentration. Cette dernière définition est retenue.

- Le titre alcalimétrique complet : comme le TA, le TAC d'une eau peut être défini comme le volume d'acide chlorhydrique, de concentration égale à 0,02 mol/L, nécessaire pour doser 100 cm^3 de cette eau. Il peut aussi être défini comme le dosage de la totalité des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} contenus dans l'échantillon étudié. Il est égal à une concentration. On retiendra de même cette dernière définition.

La répartition des différents ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction des valeurs du TA et TAC est montrée dans le tableau 2-1. Le tableau n'est valable que si les concentrations sont exprimées en meq/L ou en °F mais pas en mol/L.

Tableau 2-1: Répartition des ions d'hydroxyle, carbonate et bicarbonate en fonction du TA et TAC

	Hydroxyde	Carbonate	Bicarbonate
TA=0	0	0	TA
TA<TAC/2	0	2TA	TAC-2TA
TA=TAC/2	0	2TA	0
TA>TAC/2	2TA-TAC	2(TAC-TA)	0
TA=TAC	TA	0	0

D. Dosage de peptides

Le spectrophotomètre UV-Visible Cary « Varian » permet de réaliser un spectre d'absorption de la solution d'acide aminé ou du peptide, ainsi que d'analyser les échantillons. La cuve de mesure utilisée est une cuve en quartz, qui doit être employé dans l'ultraviolet. Un PC, via le logiciel CaryWin, gère le fonctionnement général du spectrophotomètre, assure l'acquisition, le traitement et l'affichage des données expérimentales.

Les liaisons peptidiques absorbent la lumière UV entre 180 et 230 nm. Après avoir réalisé un spectre d'absorption pour le glycylglycine, la longueur d'onde appropriée est de 214 nm. Cette longueur d'onde est fréquemment utilisée pour détecter la présence de liaisons peptidiques et par conséquent de peptides, polypeptides et protéines.

2.1.2 Choix des produits et matériaux

A. Choix des produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont les suivants:

- Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) de Sigma-Aldrich dont la masse molaire est de 84,01 g/mol et la pureté supérieure à 99,5%
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3) de Sigma-Aldrich dont la masse molaire est de 105,99 g/mol et la pureté supérieure à 99,5%
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de Sigma-Aldrich dont la masse molaire est de 40 g/mol et la pureté supérieure à 98%
- Glycylglycine (Glygly : $C_4H_8N_2O_3$) de Sigma dont la masse molaire est de 132,1 g/mol et la pureté supérieure à 99%

Les solutions à différentes concentrations de ces produits sont préparées avec de l'eau déminéralisée obtenue par un système de laboratoire de purification d'eau du type « Purelab Classic » (ELGA). Il s'agit d'eau ultra pure d'une qualité de 18,2 MΩ•cm.

Les propriétés de Glygly sont rassemblées dans le tableau 2-2. La répartition des différentes espèces en fonction du pH a été obtenue à partir des valeurs de pK_C et pK_N du Glygly et est présentée par le pourcentage de chaque espèce porté sur la figure 2-2.

Tableau 2-2: Propriétés de glycylglycine

Dipeptide	M	pK_C	pK_N	pI	Formule
Glycylglycine	132,1	3,12	8,17	5,71	$NH_3^+CH_2CONHCH_2COO^-$

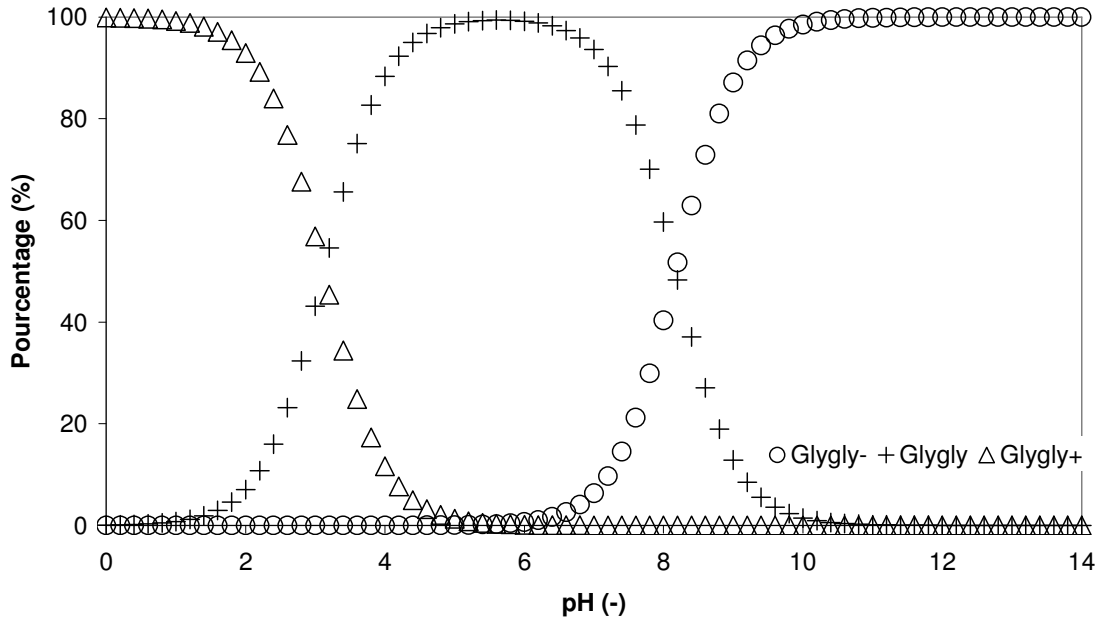


Figure 2-2: Répartition des différentes espèces de glycylglycine

B. Choix des membranes échangeuses d'ions

Deux types de membranes échangeuses d'ions ont été utilisés : anionique et bipolaire. Leurs caractéristiques principales sont données dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3: Propriétés des membranes utilisées

Nom	Société	Type	Epaisseur (mm)	Résistance (ohm•cm^2)
AMH-PES	RALEX	Anionique forte	0,75	7,5
BP-1	Tokuyama Soda	Bipolaire	0,25	-

C. Choix des résines échangeuses d'ions

Une résine échangeuse d'anions a été utilisée lors de notre travail. Ses caractéristiques principales sont rassemblées dans le tableau 2-4.

Tableau 2-4: Propriétés de la résine échangeuse d'anions

Nom	Matrice	Porosité	Type	Capacité (meq/mL)	Masse volumique (g/L)	Température maximale (°C)
AMBERLITE IRA-900	Styrene DVB	Macroréticulée	Anion (base forte)	1,0	670	60 (OH) 77 (Cl)

2.2 Echange d'ions OH^-/HCO_3^- en colonne

2.2.1 Introduction

Dans un système contenant une solution aqueuse de CO_2 et de $NaOH$ dans une proportion quelconque, les espèces présentes sont Na^+, CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^-, H^+ et OH^-. Si cette solution est en contact avec un lit de résines échangeuses d'anions fortes, les résines peuvent être sous forme CO_3^{2-}, HCO_3^- ou OH^-. Les équilibres mis en jeu sont les suivants :

- Equilibre de dissociation de l'eau :

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad \textbf{(2-1)}$$

Avec la constante d'équilibre $$K_w = C_{H^+} C_{OH^-} \quad \textbf{(2-2)}$$

- Equilibres de dissociation de l'acide carbonique:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad \textbf{(2-3)}$$

Avec la constante d'équilibre $$K_{a1} = \frac{C_{HCO_3^-} C_{H^+}}{C_{H_2CO_3}} \quad \textbf{(2-4)}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad \textbf{(2-5)}$$

Avec la constante d'équilibre $$K_{a2} = \frac{C_{CO_3^{2-}} C_{H^+}}{C_{HCO_3^-}} \quad \textbf{(2-6)}$$

- Equilibre d'échange d'ions :

$$R - OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow OH^- + R - HCO_3^- \quad \textbf{(2-7)}$$

Avec le facteur de séparation $$S_{HCO_3^-,OH^-} = \frac{\overline{C_{HCO_3^-}} C_{OH^-}}{\overline{C_{OH^-}} C_{HCO_3^-}} \quad \textbf{(2-8)}$$

$$R - OH^- + 1/2 CO_3^{2-} \leftrightarrow OH^- + 1/2 R - CO_3^{2-} \quad \textbf{(2-9)}$$

Avec le coefficient de sélectivité $$K_{CO_3^{2-},OH^-} = \frac{\left(\overline{C_{CO_3^{2-}}}\right)^{1/2} C_{OH^-}}{\left(C_{CO_3^{2-}}\right)^{1/2} \overline{C_{OH^-}}} \quad \textbf{(2-10)}$$

En plus, l'électroneutralité en solution et sur la résine doit être respectée :

$$2C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} + C_{OH^-} = C_{Na^+} + C_{H^+} \quad \textbf{(2-11)}$$

$$2\overline{C_{CO_3^{2-}}} + \overline{C_{HCO_3^-}} + \overline{C_{OH^-}} = Capacité \cdot du \cdot lit \quad \textbf{(2-12)}$$

Les valeurs des constantes de dissociation (K_w, K_{a1}, K_{a2}) en fonction de la température sont données dans les tableaux 2-5 et 2-6 :

Tableau 2-5: Constantes de dissociation de CO_2 dans l'eau à dilution infinie (Dankwerts et Sharma, 1966)

Température (°C)	0	10	20	30	40	50
K_{a1} x10^7 (mol/L)	2,64	3,44	4,16	4,71	5,05	5,19
K_{a2} x10^{11} (mol/L)	2,36	3,24	4,2	4,13	6,03	3,73

Tableau 2-6: Constantes de dissociation de l'eau (Moore, 1965)

Température (°C)	0	18	25	34	50
K_w x10^{14} (mol^2/L^2)	0,12	0,61	1,04	2,05	5,66

Le travail réalisé par Helfferich et Bennett (1984) a permis d'évaluer, dans le cas des résines Amberlite IRA-400, la valeur du facteur de séparation $S_{HCO_3^-,OH^-}$ à 2,68 et celle du coefficient de sélectivité $K_{CO_3^{2-},OH^-}$ à 2,0.

2.2.2 Réalisation expérimentale

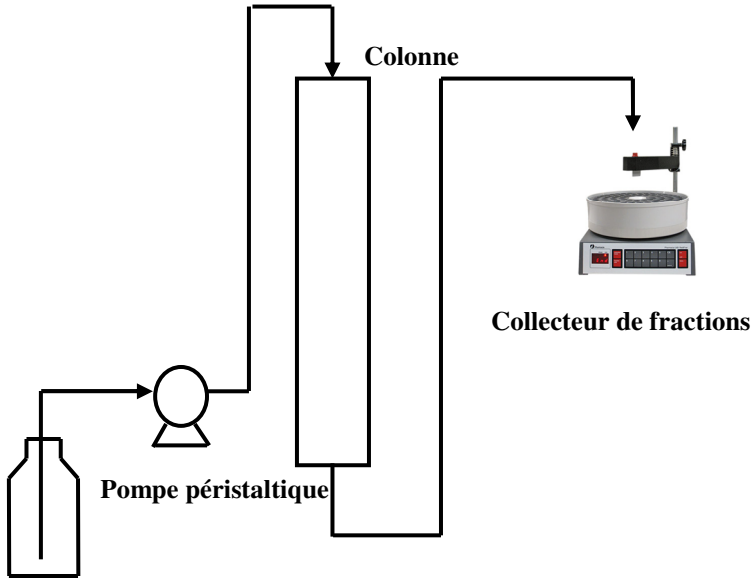


Figure 2-3: Dispositif expérimental pour l'étude de l'échange d'ions entre OH^- et HCO_3^-

La colonne d'échange d'ions utilisée contient un lit de résines échangeuses d'anions du type AMBERLITE IRA-900. La longueur du lit est de 18 cm quand les résines sont sous forme OH^-. Le diamètre de la colonne est de 1 cm ; La capacité du lit déterminée en faisant un échange Cl^-/OH^- est de 20 méq. Le dispositif expérimental est montré sur la figure 2-3.

Les expériences sont menées de la façon suivante : le lit de résine anionique forte est mis sous forme OH^- par une solution de soude concentrée. Il est ensuite rincé à l'eau jusqu'à élimination totale de la soude du liquide interstitiel. Une fois que le lit est entièrement sous forme OH^-, on commence à alimenter la colonne avec une solution de $NaHCO_3$ d'une concentration de 0,11 mol/L, avec une vitesse d'alimentation de 2 mL/min. Les fractions sortantes de la colonne sont collectées au cours du temps et analysées ensuite par la méthode TA/TAC.

2.2.3 Résultats et discussions

La figure 2-4 présente la composition de la solution sortant de la colonne en fonction du volume percolé de la solution $NaHCO_3$. Un front d'élution de OH^- et un front de saturation de HCO_3^- sont observés. On peut observer une formation assez transitoire d'ions CO_3^{2-} lorsque la concentration en ions HCO_3^- augmente et que celle en ions OH^- décroit.

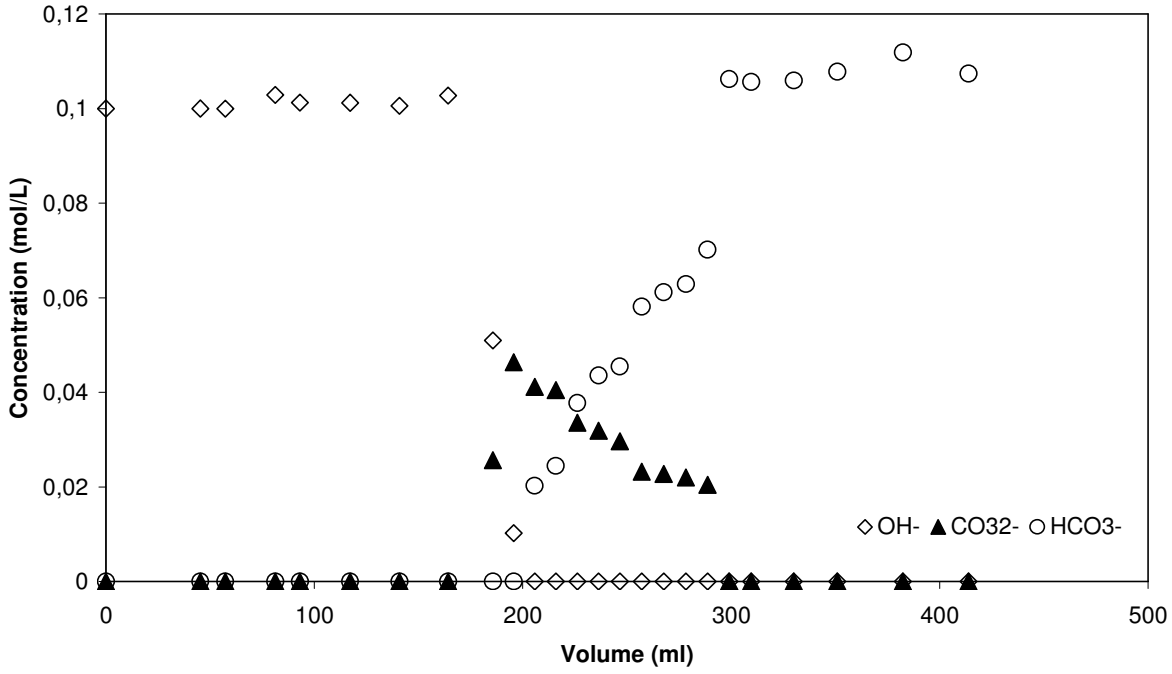


Figure 2-4: Front de percée de saturation de HCO_3^- dans une colonne échangeuse d'anions sous forme OH^-

Le lit est initialement sous forme OH^-. Quand les ions HCO_3^- arrivent sur le site d'échange par un flux convectif, ils vont remplacer les ions OH^- et se fixer sur le site tandis que les ions OH^- vont être libérés. Les ions OH^- libérés en solution réagissent immédiatement avec les ions HCO_3^- pour former CO_3^{2-}. Selon l'électrosélectivité (Helfferich, 1962), les ions divalents sont préférés pour la fixation sur les résines quand la solution est diluée. Donc, les ions CO_3^{2-} formés vont se fixer et vont ainsi « libérer » les ions HCO_3^- précédemment fixés. Ces processus mettent en jeu les relations suivantes :

$$R-OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow R-HCO_3^- + OH^- \quad \textbf{(2-13)}$$

$$OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad \textbf{(2-14)}$$

$$R-HCO_3^- + 1/2CO_3^{2-} \leftrightarrow 1/2R-CO_3^{2-} + HCO_3^- \quad \textbf{(2-15)}$$

En combinant ce couplage de l'échange d'ions, de la réaction acido-basique et du déplacement d'équilibre, la réaction globale est illustrée ci-dessous :

$$R-OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow 1/2R-CO_3^{2-} + 1/2CO_3^{2-} + H_2O \quad \textbf{(2-16)}$$

Les ions CO_3^{2-} peuvent également faire libérer les ions OH^- directement :

$$R-OH^- + 1/2CO_3^{2-} \leftrightarrow 1/2R-CO_3^{2-} + OH^- \quad \textbf{(2-17)}$$

En raison d'une alimentation en ions HCO_3^-, ces derniers vont ensuite se fixer sur les sites tandis que les ions CO_3^{2-} vont être élués :

$$1/2R-CO_3^{2-}+HCO_3^- \leftrightarrow R-HCO_3^-+1/2CO_3^{2-} \quad \textbf{(2-18)}$$

La figure 2-5 nous montre la saturation de HCO_3^- dans la colonne d'échange d'ions. Deux fronts d'échange OH^-/CO_3^{2-} et CO_3^{2-}/HCO_3^- sont formés.

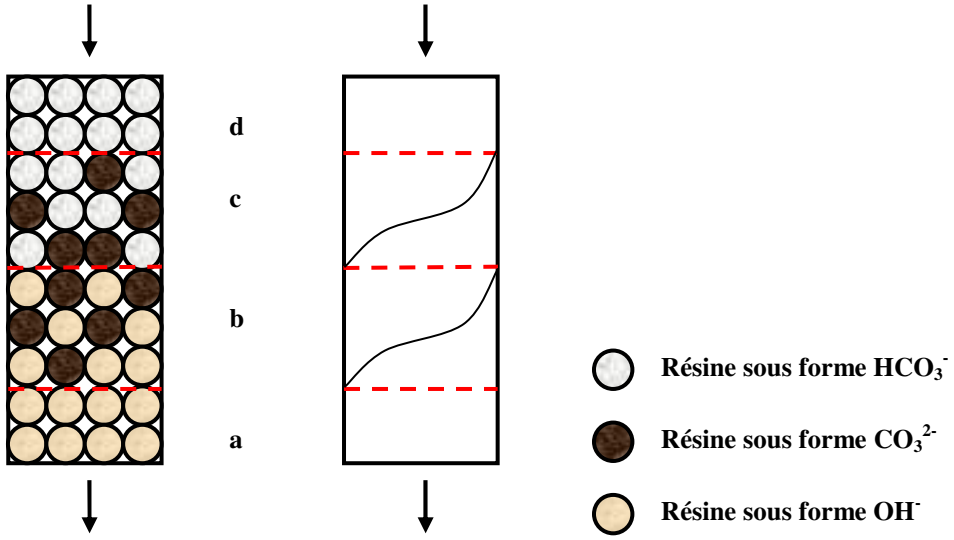


Figure 2-5: Illustration de la saturation de HCO_3^- dans un lit de résines sous forme OH^-

2.3 Electrorégénération

2.3.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier la faisabilité d'une régénération électrochimique des résines anioniques. Cela consiste à utiliser une combinaison de l'électrodialyse à membrane bipolaire et de l'échange d'ions. Il s'agit d'étudier la possibilité de l'électrorégénération d'un lit sous forme HCO_3^- en un lit sous forme OH^-. Cela permet de plus de récupérer une solution de CO_2 dissous dans l'eau ; Nous verrons dans la partie suivante que cette solution peut être recyclée comme déplaceur. Dans ce processus, le seul « réactif » est l'électricité. Nous allons donc étudier spécifiquement le rendement faradique et la consommation énergétique.

2.3.2 Réalisation expérimentale

La figure 2-6 nous montre la configuration de la cellule d'électrodialyse à membrane bipolaire. La cellule est composée de quatre compartiments séparés de gauche à droite par une membrane bipolaire, une membrane échangeuse d'anions et une deuxième membrane bipolaire. Le compartiment N°2 est

rempli d'un lit de résines échangeuses d'anions initialement sous forme HCO_3^- . La capacité du lit est de 0,06 équivalents.

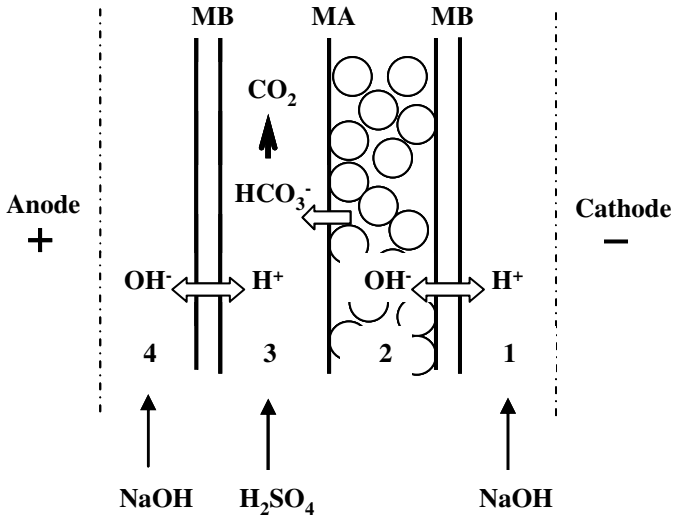


Figure 2-6: Configuration de la cellule EDI

Dans le compartiment N°2, le lit est rincé avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer $NaHCO_3$ dans la solution interstitielle. Durant l'électrorégénération, aucun liquide ne circule dans ce compartiment où les résines sous forme HCO_3^- sont immergées dans l'eau. Une solution de NaOH à 0,1 mol/L circule dans les compartiments d'électrode N°1 et 4 en mode batch avec un débit d'alimentation de 5,5 ml/min. Une solution d'acide sulfurique de pH 2 circule dans le compartiment N°3 avec le même débit que la soude.

Quand on applique un champ électrique aux bornes de la cellule, la membrane bipolaire produit des ions OH^- qui vont échanger avec les ions HCO_3^- initialement fixés sur les résines dans le compartiment N°2. Les ions HCO_3^- libérés sont transportés par le courant électrique et traversent la membrane échangeuse d'anions pour ensuite former CO_2 dans le compartiment N°3 où le milieu est acide.

Un système permettant de déterminer la quantité de gaz formé est connecté avec la cellule d'électrodialyse (figure 2-7). L'utilisation du ballon tricol permet de séparer la phase gazeuse de la phase liquide. Le débit de CO_2 est déterminé en utilisant un débitmètre digital et une acquisition numérique dans le temps. Dans la mesure où le gaz est produit sous forme de bulles, le débit est instable et fluctuant. Afin d'amortir ces pulsations, différentes précautions ont été prises : un fritté est placé au bout de tuyau par où sort le CO_2, le tricol est agité à l'aide un agitateur magnétique et un erlenmeyer est intercalé entre le tricol et le débitmètre.

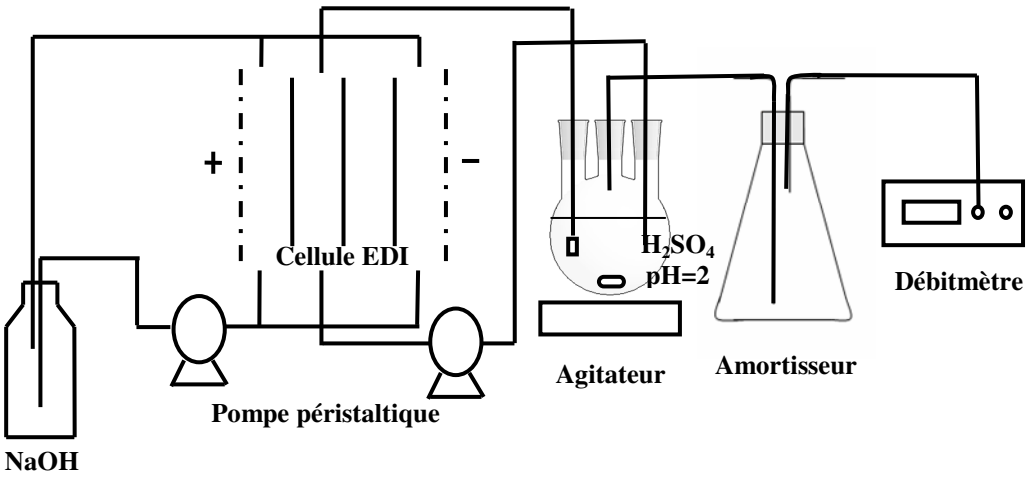


Figure 2-7: Montage expérimental pour l'étude de l'électrorégénération

En raison de l'équilibre thermodynamique du CO_2 existant entre la phase gazeuse et la phase liquide, l'acide sulfurique est présaturé avec du gaz CO_2 avant l'électrorégénération afin d'avoir une détermination véritable de la quantité de gaz libéré par l'électrorégénération.

L'état final du lit après l'électrorégénération est déterminé par élution à l'aide d'une solution NaCl (0,5 mol/L). La solution est ensuite collectée et analysée par dosage acido-base.

Durant l'électrorégénération, nous travaillons à densité de courant imposée. Trois densités de courant ont été utilisées : 125 A/m^2, 250 A/m^2, 375 A/m^2.

2.3.3 Résultats et discussions

A. Forme initiale du lit : HCO_3^-

La figure 2-8 nous montre le taux de régénération du lit en fonction du temps dans le cas des trois densités de courant utilisées. Nous pouvons observer qu'une densité de courant élevée conduit à un taux de régénération plus grand pour une durée donnée de l'électrorégénération. Plus la densité de courant est élevée, plus on obtient rapidement un taux de régénération donné. Par exemple, pour avoir un taux de régénération de 60%, nous avons besoin de 50 minutes quand la densité de courant est de 375 A/m^2, de 95 minutes quand la densité de courant est de 250 A/m^2 et de 195 minutes quand la densité de courant est de 125 A/m^2.

NB : Le taux de régénération du lit est calculé par la relation suivante :

$$T_{régénération} = \frac{\text{Quantité de } CO_2 \text{ récupérée}}{\text{Capacité du lit}} \times 100\% \qquad \textbf{(2-19)}$$

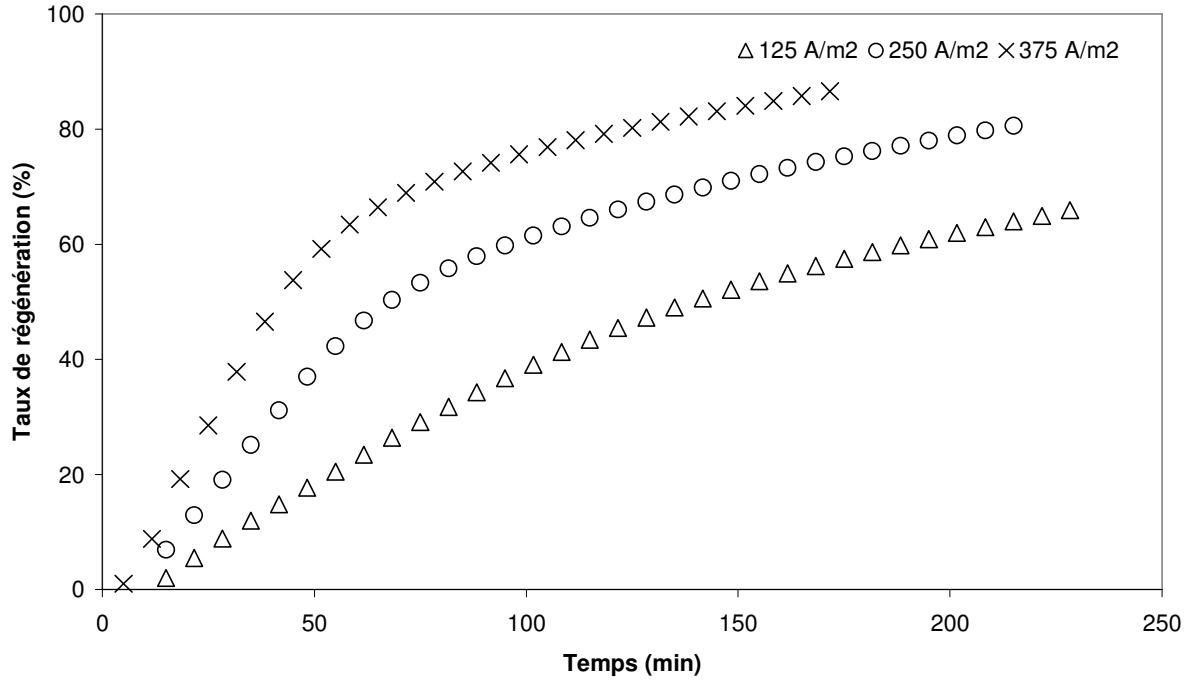


Figure 2-8: Taux de régénération du lit sous forme HCO_3^- en fonction du temps

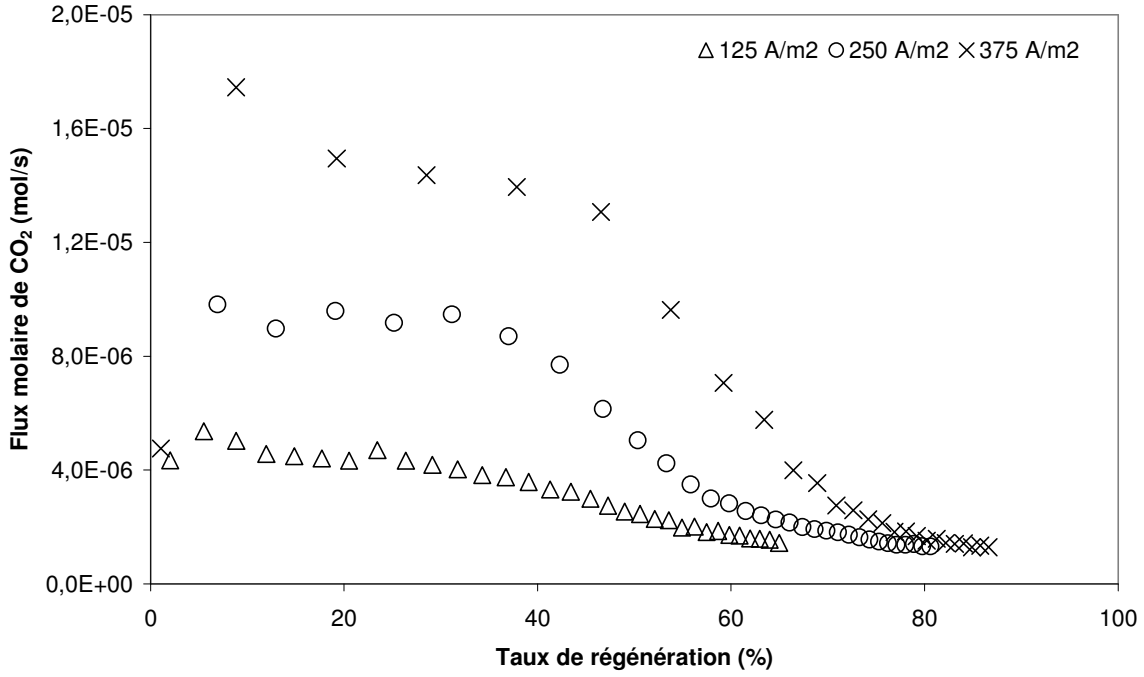


Figure 2-9: Flux molaire de CO_2 sortant de la cellule d'électrodialyse en fonction du taux de régénération du lit

La figure 2-9 nous montre le flux molaire de CO_2 sortant de la cellule d'électrodialyse en fonction du taux de régénération avec les trois densités de courant utilisées. Nous pouvons observer que plus la densité de courant est élevée, plus le flux molaire de CO_2 est important et donc plus la régénération est rapide.

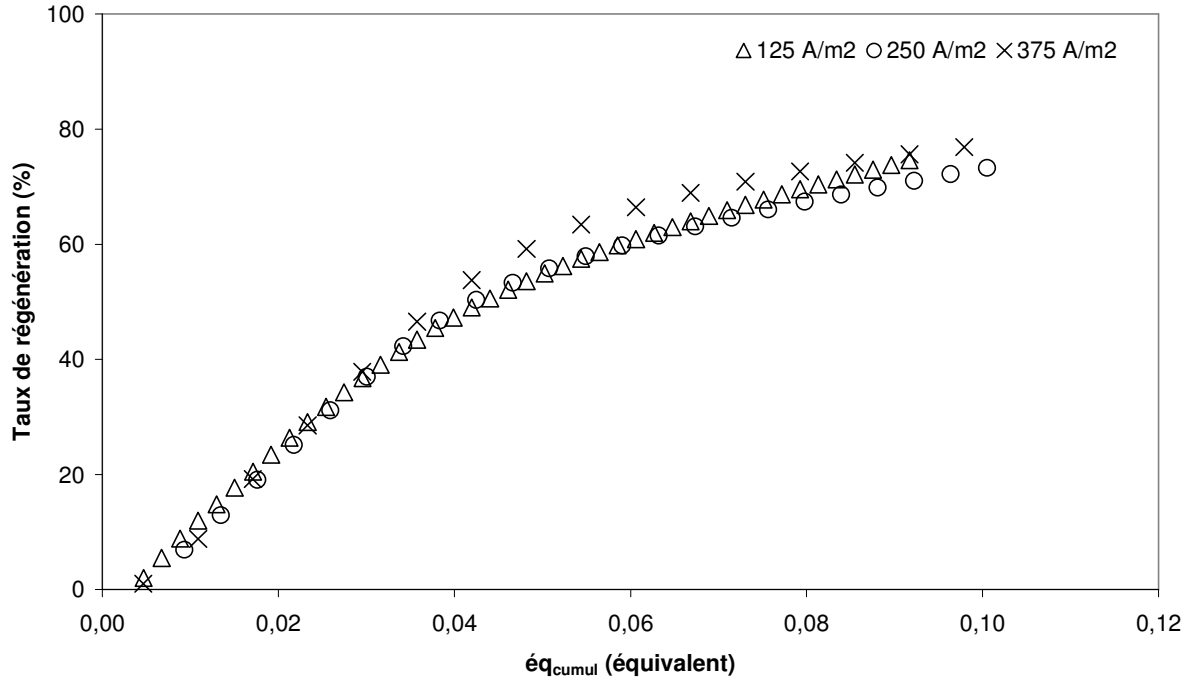


Figure 2-10: Taux de régénération du lit en fonction d'éq$_{cumul}$

Par ailleurs, le taux de régénération est également tracé en fonction d'une grandeur que nous appellerons $éq_{cumul}$ et qui est proportionnelle à la quantité de courant utilisé (figure 2-10). Cette grandeur calculée comme suit : $éq_{cumul} = \frac{\int Idt}{F}$ a pour unité l'équivalent. Nous pouvons observer que le taux de régénération augmente avec $éq_{cumul}$. Nous pouvons aussi observer que la courbe obtenue dépend très peu de la densité de courant utilisée. Le lit a une capacité de 0,06 éq. Pour obtenir un taux de régénération de 60% (soit 0,036 éq sur le lit de résine), nous avons besoin d'environ 0,06 éq de charge électrique, soit 5700 C.

La figure 2-11 nous montre la consommation énergétique (en Watt) en fonction du temps quand la densité de courant appliquée est de 375 A/m^2 durant l'électrorégénération d'un lit sous forme HCO_3^- par les ions OH^-. Nous pouvons observer que la consommation énergétique diminue rapidement au début et ensuite tend vers un palier. La diminution rapide de la consommation énergétique est due à la production des ions OH^- par la membrane bipolaire quand un champ électrique est appliqué dans le compartiment N°2. Dans ce compartiment, les résines étaient initialement sous forme HCO_3^- et immergées dans l'eau déminéralisée ; la conductivité initiale est donc faible mais elle croît avec la production des ions OH^-.

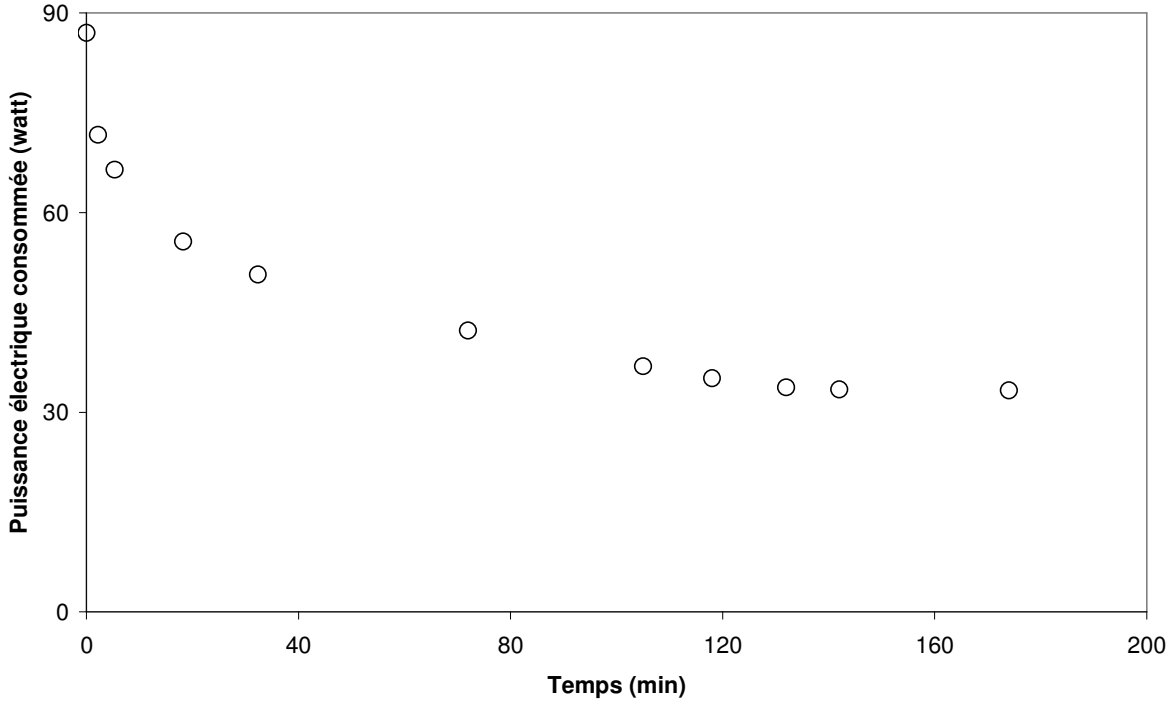


Figure 2-11: Puissance électrique consommée en fonction du temps quand la densité de courant appliquée est de 375 A/m^2

De façon analogue à ce que nous avons observé en échange d'ions, l'étude de l'état final du lit nous montre que les ions CO_3^{2-} sont formés durant l'électrorégénération. Nous pouvons par ailleurs comparer les conductivités molaires des ions sur les résines : $\overline{\lambda}_{OH^-} > \overline{\lambda}_{HCO_3^-} > \overline{\lambda}_{CO_3^{2-}}$ (les valeurs sont données en annexe II). Ainsi, plus les résines sont conductibles, plus la tension aux bornes de la cellule est faible et moins nous consommons d'énergie électrique.

Outre la consommation énergétique, le rendement faradique est également un critère pour décrire l'efficacité de l'utilisation du courant. La figure 2-12 nous montre le rendement faradique différentiel en fonction du taux de régénération avec les trois densités du courant utilisées. Quand le taux de régénération est de 50% pour une transformation de HCO_3^- à OH^-, le rendement faradique est supérieur à 50% pour les trois cas de différentes densités de courant. Plus la densité de courant est importante, plus le rendement faradique est élevé. Nous pouvons transformer le lit totalement sous forme OH^-, mais avec un rendement faradique faible de 10% à la fin de la régénération.

Quand le taux de régénération est de 50% pour la transformation de HCO_3^- à OH^-, les résultats de l'état final du lit nous montrent que le lit est totalement sous forme CO_3^{2-}. La réaction est illustrée ci-dessous :

$$2\overline{HCO_3^-} + OH^- \leftrightarrow \overline{CO_3^{2-}} + H_2O + HCO_3^- \qquad \textbf{(2-20)}$$

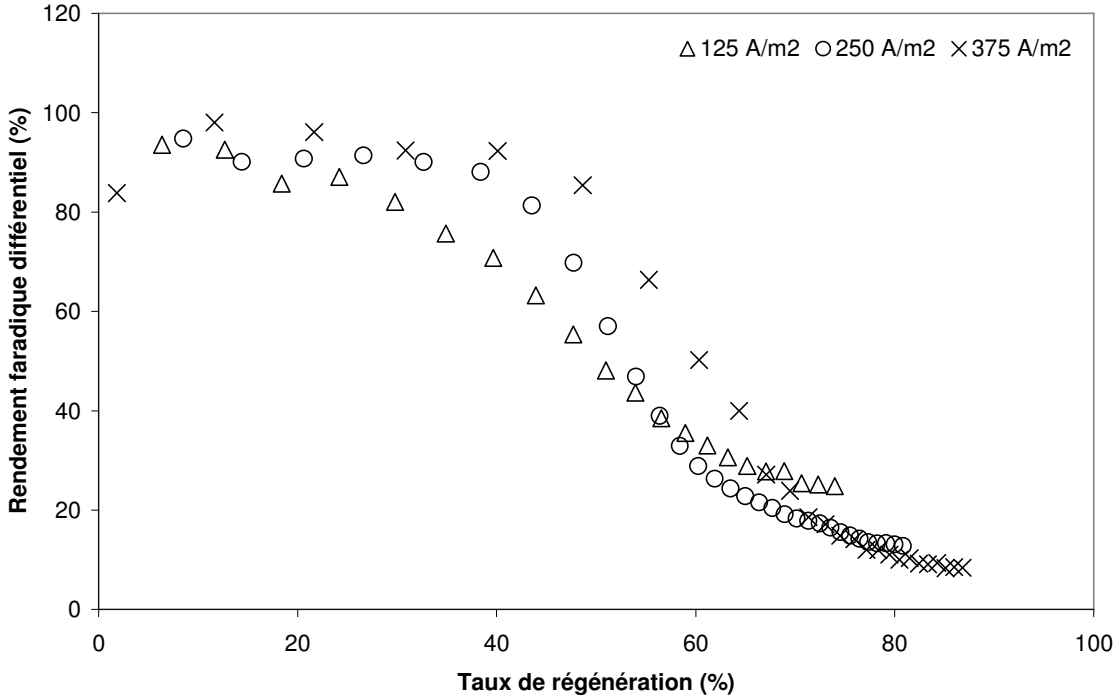


Figure 2-12: Rendement faradique différentiel en fonction du taux de régénération en utilisant trois densités de courant

En conclusion, l'état de régénération du lit dépend de la densité de courant utilisée et de la durée de l'électrorégénération. Quand la densité de courant est donnée, une durée optimale dépend du rendement faradique et de la consommation énergétique. Par exemple, quand la densité de courant appliquée est de 125 A/m^2, une durée de 140 minutes correspond à un taux de régénération de 100% pour une transformation de HCO_3^- à CO_3^{2-} et d'un rendement faradique différentiel supérieur à 50%. La consommation énergétique dépend fortement de la conductivité de la cellule. Dans nos conditions, nous avons consommé environ 70 kJ durant l'électrorégénération.

B. Forme initiale du lit: CO_3^{2-}

Quand le lit est transformé de la forme HCO_3^- en forme CO_3^{2-}, les ions OH^- produits par la membrane bipolaire commencent à remplacer les ions CO_3^{2-} fixés sur les résines. Pour mieux comprendre ce processus, le lit est initialement mis sous forme CO_3^{2-}. La régénération du lit est réalisée en appliquant une densité de courant de 250 A/m^2 et 375 A/m^2 dans la cellule d'électrodialyse illustrée sur la figure 2-6.

Les figures 2-13, 2-14, 2-15 nous montrent une comparaison des résultats obtenus dans les cas du lit sous forme HCO_3^- et sous forme CO_3^{2-}.

Sur la figure 2-13, le flux molaire de CO_2 sortant de la cellule est porté en fonction du taux de régénération. Dans le cas où le lit est initialement sous forme CO_3^{2-}, plus la densité de courant est élevée, plus le flux molaire de CO_2 est important à taux de régénération donné. Nous pouvons constater également qu'en appliquant la même densité de courant, par exemple, 375 A/m^2, pour un taux de régénération inférieur à 50% le flux molaire de CO_2 est deux fois plus grand dans le cas du lit sous forme HCO_3^- que dans le cas du lit sous forme CO_3^{2-}. Ceci peut s'expliquer par le fait que les ions HCO_3^- sont monovalents et occupent un site d'échange d'ions tandis que les ions CO_3^{2-} sont bivalents et occupent deux sites d'échange d'ions. Quand on a la même capacité du lit, la quantité des ions CO_3^{2-} fixée est deux fois plus petite que celle des ions HCO_3^- et le flux molaire de CO_2 est donc deux fois moins important.

Sur la figure 2-14, le taux de régénération du lit est exprimé en fonction d' $éq_{cumul}$ (en équivalent). Dans le cas du lit initialement sous forme HCO_3^-, le taux de régénération du lit ne dépend pas de la densité de courant utilisé. Cependant dans le cas du lit initialement sous forme CO_3^{2-}, la régénération du lit est favorisée en appliquant une densité de courant élevée. Quand la quantité totale de la charge électrique utilisée dans la cellule est donnée, plus la densité de courant appliquée est importante, plus le taux de régénération du lit est élevé.

Le rendement faradique différentiel du système est porté en fonction du taux de régénération sur la figure 2-15. Dans le cas du lit initialement sous forme CO_3^{2-}, le rendement faradique différentiel est plus élevé en appliquant une densité de courant élevée pour un taux de régénération donné. Quand le taux de régénération du lit est inférieur à 50%, le rendement faradique différentiel est plus important dans le cas du lit sous forme HCO_3^- que celui du lit sous forme CO_3^{2-}, pour un taux de régénération donné, à la même densité de courant utilisée. Dans le cas du lit initialement sous forme HCO_3^-, le lit est entièrement sous forme CO_3^{2-} quand le taux de régénération du lit est égal à 50%. Donc, les quatre courbes s'entrecroisent.

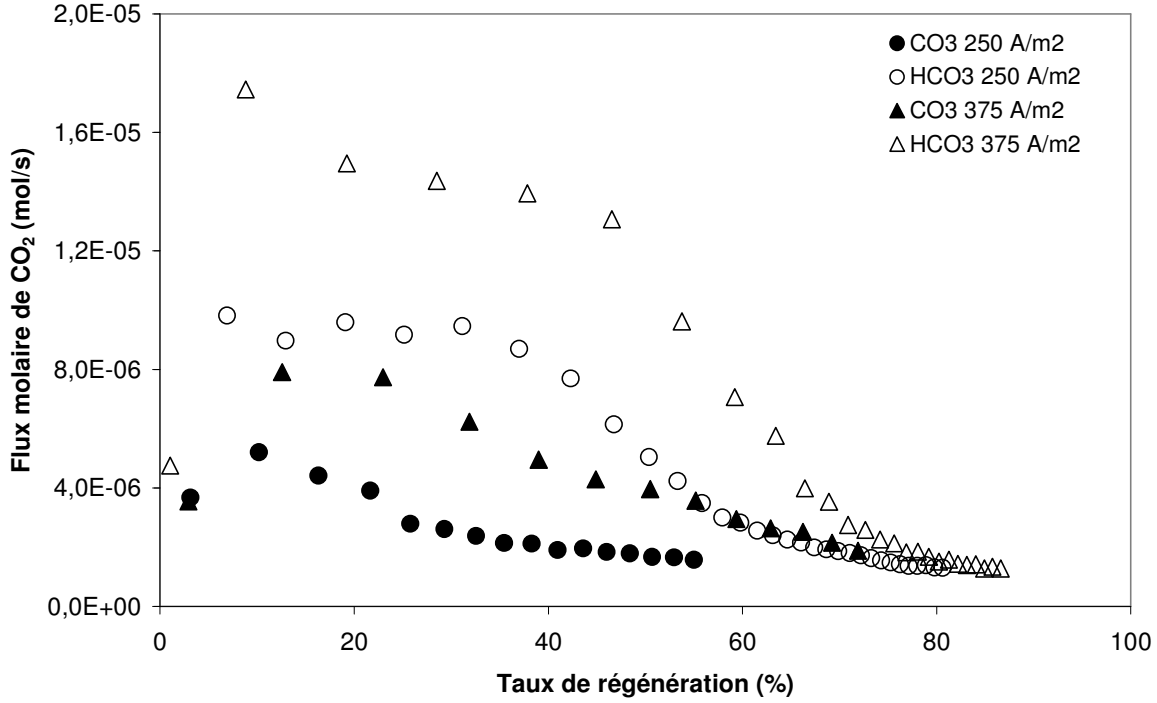


Figure 2-13: Flux molaire de CO_2 sortant de la cellule d'électrodialyse en fonction du taux de régénération du lit pour différents états initiaux du lit (CO_3^{2-} et HCO_3^-) et différentes densités de courant (250 A/m^2 et 375 A/m^2)

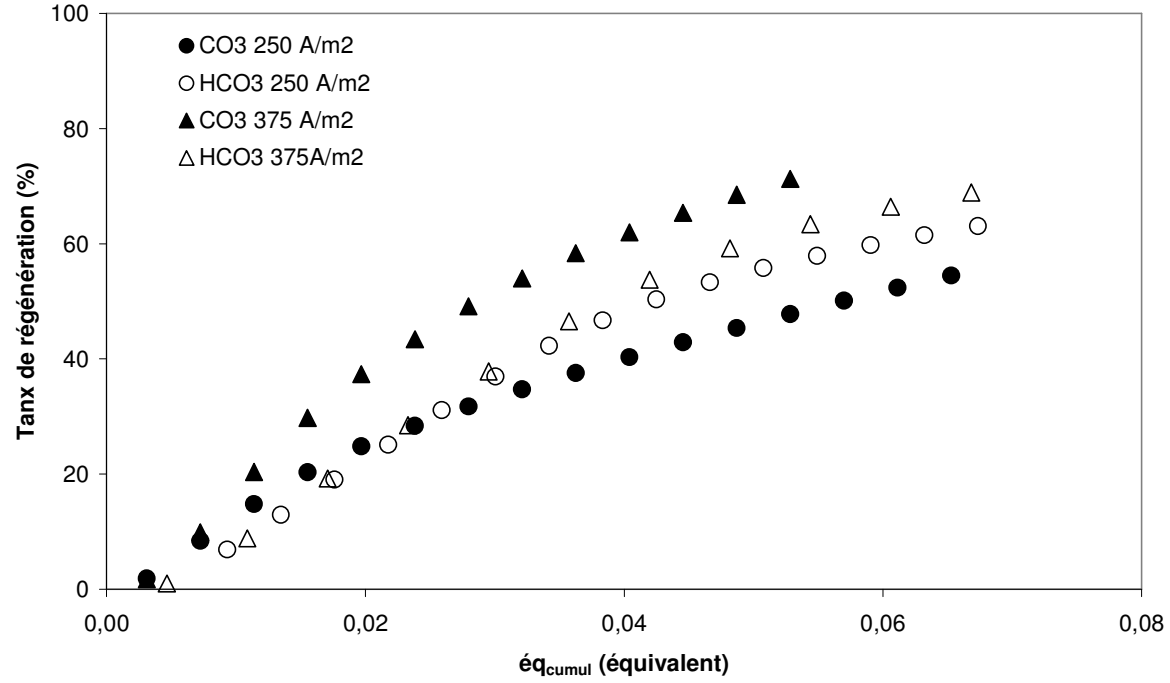


Figure 2-14: Taux de régénération du lit en fonction du courant électrique utilisé

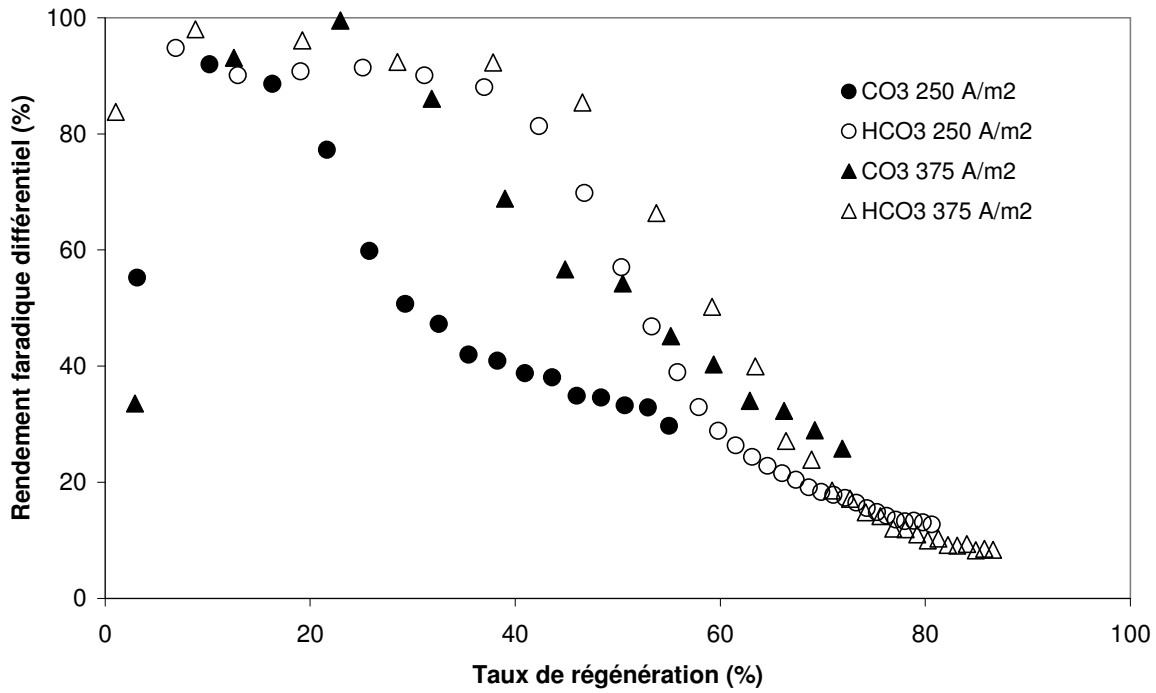


Figure 2-15: Rendement faradique différentiel en fonction du taux de régénération

2.4 Processus cyclique –application à la purification de peptide

2.4.1 Introduction

L'électrorégénération d'un lit de résines anioniques sous forme HCO_3^- par les ions OH^- a été étudiée précédemment. Les résultats nous montrent que le lit pourrait être régénéré et mis totalement sous forme OH^-, mais avec un rendement faradique faible de 10% à la fin de la régénération. Les résultats nous montrent également que, quand le taux de régénération du lit est de 50% pour une transformation de HCO_3^- à OH^-, le lit est totalement sous forme CO_3^{2-}. Le rendement faradique est supérieur à 50%.

Dans cette partie, l'électrorégénération sera intégrée dans un processus de fixation et d'élution de biomolécules. La dipeptide-glycylglycine (Glygly) a été choisie. Dans un premier temps, la fixation de Glygly sur des résines anioniques sous forme CO_3^{2-} sera étudiée dans une colonne échangeuse d'ions. Ensuite, un processus complet, comprenant trois étapes – la fixation de Glygly, l'élution de Glygly par l'acide carbonique et l'électrorégénération du lit de résines, réalisé dans une cellule d'électrodialyse à membrane bipolaire sera présenté.

2.4.2 Réalisation expérimentale

A. Fixation et élution de Glygly dans une colonne échangeuse d'ions

A.1 Fixation de Glygly

L'installation expérimentale a été présentée et schématisée sur la figure 2-3. La colonne d'échange d'ions utilisée contient un lit de résines échangeuses d'anions du type AMBERLITE IRA-900. La capacité du lit est déterminée en faisant un échange OH^- / Cl^- et est de 30 méq.

Les expériences sont réalisées de la façon suivante : le lit de résine anionique forte initialement sous forme OH^- est mis sous forme CO_3^{2-} par une solution de Na_2CO_3 de 0,25 mol/L. Il est ensuite rincé à l'eau jusqu'à élimination totale de la solution de Na_2CO_3 du liquide interstitiel. Une fois que le lit est entièrement sous forme CO_3^{2-}, on commence à alimenter la colonne avec une solution de Glygly d'une concentration donnée avec une vitesse d'alimentation de 1,5 mL/min. Les fractions sortantes de la colonne sont collectées au cours du temps et analysées ensuite par la spectrométrie UV visible à 214 nm. Deux concentrations de Glygly ont été utilisées : 0,030 mol/L et 0,065 mol/L.

L'état final du lit est étudié en faisant l'élution de la solution NaCl (0,5 mol/L). La solution récupérée est ensuite analysée par le dosage acido-base décrit au paragraphe 2.1.1.

A.2 Elution de Glygly

Une fois que la fixation de Glygly sur le lit de résines anioniques est achevée, on commence à alimenter la colonne avec la solution d'acide carbonique (voir la figure 2-16). Cette solution est préparée de la façon suivante : on place une certaine quantité d'eau déminéralisée dans un réacteur en acier inox de 2 litres contenant un agitateur magnétique et relié à une bouteille de CO_2 comprimé. On maintient à l'aide d'un détendeur une pression p_0 =1 bar de CO_2 dans le réacteur.

La solution d'acide carbonique est pompée à travers la colonne à l'aide d'une pompe à membrane. La pression est régulée en sortie de la colonne à l'aide d'un déverseur réglé à une pression d'environ p_1 =1,5 bar. La pression p_1 est supérieure à la pression p_0. Cette surpression est nécessaire pour que le gaz CO_2 ne soit pas dégagé dans la colonne d'échange d'ions. La pression dans la colonne est donc p_1. La valeur de p_1 n'influence par les équilibres et cinétiques d'échange d'ions qui sont peu sensibles à la pression. Par contre, la pression p_0 ainsi que la température T de la solution dans le réacteur sont très importantes, car elles déterminent la quantité de CO_2 dissous dans l'eau et par conséquent la concentration du déplaceur – l'acide carbonique.

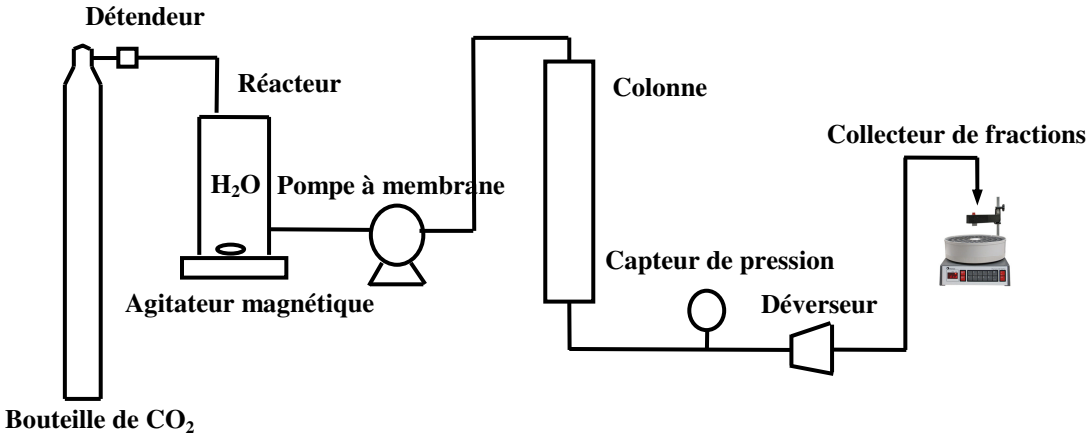


Figure 2-16: Montage expérimental pour l'élution de Glygly par l'acide carbonique dans une colonne échangeuse d'ions

La concentration de CO_2 dissous se calcule par la loi de Henry :

$$C_{CO_2} = He \cdot p_{CO_2} \qquad \textbf{(2-21)}$$

Où $He = 1/H$. Le coefficient de Henry aux différentes pressions et températures peut être trouvé dans plusieurs références (Perry, 1963 ; Carvantes et coll., 1988).

Danckwerts et Sharma (1966) donnent la relation suivante pour la solubilité de CO_2 dans l'eau pure, qui dépend fortement de la température. Cette relation est valable jusqu'à plusieurs bars de pression totale :

$$\log He = \frac{1140}{T} - 5{,}3$$

L'unité de He dans cette équation est mol/(L•atm), tandis que T doit être en degré K.

Le tableau 2-7 montre la concentration de CO_2 dissous dans l'eau pure à différentes pressions à 20°C.

Dans nos conditions expérimentales, la concentration de l'acide carbonique obtenue est de 0,039 mol/L (p_0 =1 bar, T=293,15 K). Le débit d'alimentation de l'acide carbonique est de 2 mL/min. Les fractions sont collectées et analysées par spectrophotométrie UV Visible à 214 nm afin de déterminer la concentration de Glygly.

Tableau 2-7: Concentration de CO_2 dissous dans l'eau pure à 20°C

Pression de CO_2 (bar)	0,5	1	2	3	4	5
Concentration de l'acide carbonique (mol/L)	0,019	0,039	0,078	0,116	0,155	0,194

B. Processus cyclique dans un pilote EDI

Le processus cyclique comprend trois étapes : la fixation de Glygly, l'élution de Glygly par l'acide carbonique et l'électrorégénération du lit de résines. Ces trois étapes sont réalisées dans une cellule de l'électrodialyseur à membrane bipolaire. La figure 2-17 nous montre la configuration de la cellule EDI. La cellule est composée de quatre compartiments séparés de droite à gauche par une membrane bipolaire, une membrane anionique et une deuxième membrane bipolaire. Deux lits de résines échangeuses d'anions sont introduits dans les compartiments N°2 et N°3.

La figure 2-18 est une photographie de toute l'installation expérimentale, comprenant une bouteille de CO_2, un réacteur en acier inox, un agitateur magnétique, la cellule EDI, un potentiostat, une pompe à membrane, deux pompes péristaltiques, un capteur de pression, un déverseur et enfin un collecteur de fractions. La figure 2-19 schématise les trois étapes :

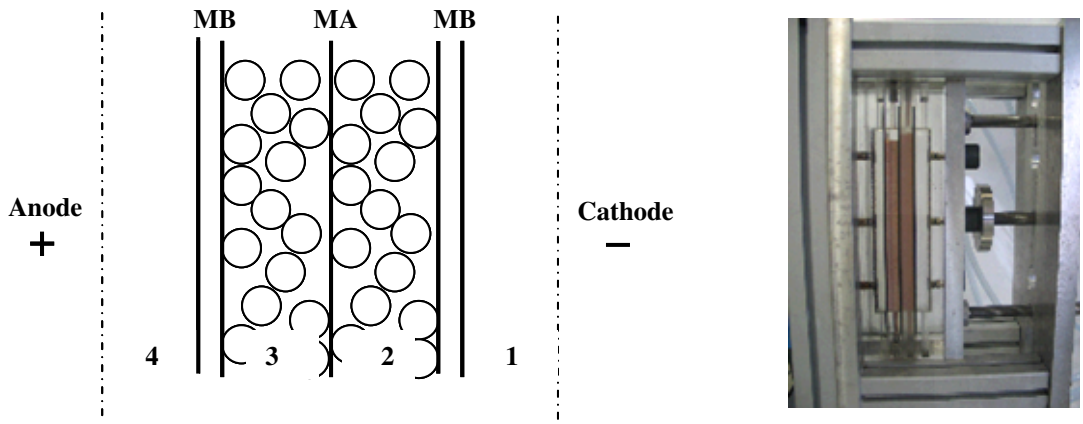


Figure 2-17: Schéma et photo de la cellule EDI à membrane bipolaire (MB) : deux lits de résines échangeuses d'anions sont insérés et séparés par une membrane échangeuse d'anions (MA)

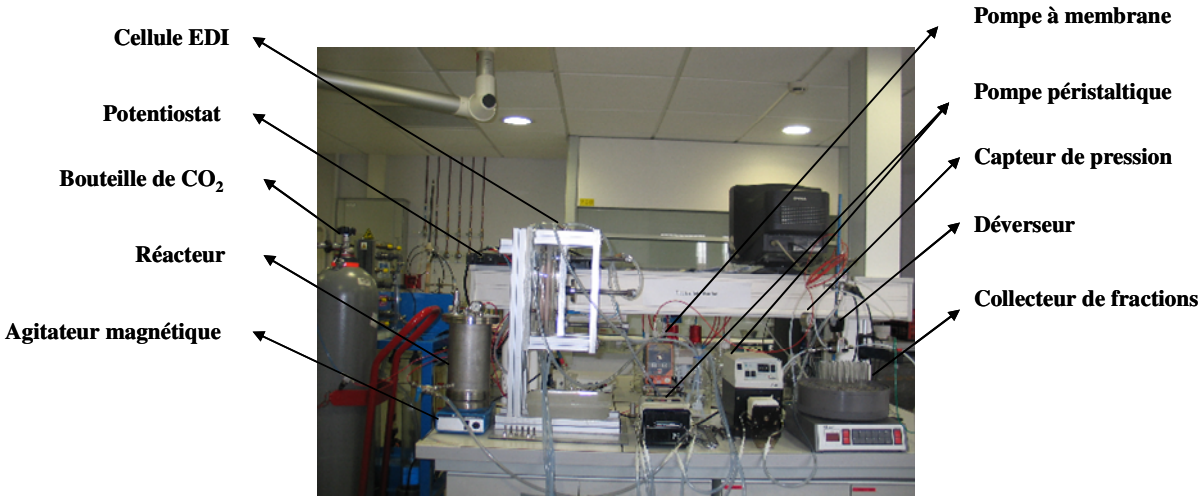


Figure 2-18: Photo de toute l'installation expérimentale

- Dans la première étape, la solution Glygly de 0,068 mol/L est percolée sur le lit de résines échangeuses d'anions dont la forme initiale est CO_3^{2-} dans le compartiment N°2 avec un débit de 2,2 mL/min. Les fractions sont collectées et analysées par spectrophotométrie UV Visible à 214 nm. Ensuite, le lit est rincé avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer Glygly dans la solution interstitielle.

- Dans la deuxième étape, l'éluant, une solution d'acide carbonique récupérée dans la troisième étape, est percolée avec un débit de 2,1 mL/min sur le lit de résines dans le compartiment N°2. Au fur et à mesure que l'acide carbonique est consommé, la concentration de l'acide carbonique diminue en raison d'une baisse de pression de CO_2 dans la phase gazeuse. Cette baisse de pression est due à l'augmentation du volume de la phase gazeuse. Une pression de 1 bar est maintenue dans le réacteur durant toute l'étape à l'aide d'un détendeur relié à une bouteille de CO_2 afin de maintenir une concentration de l'acide carbonique à 0,039 mol/L dans le réacteur. Afin d'éviter le dégazage de CO_2 dans la cellule EDI, une surpression de 0,5 bar est régulée à la sortie de la cellule à l'aide d'un déverseur. Les fractions sont collectées et analysées afin de déterminer la concentration de Glygly par spectrophotométrie UV Visible à 214 nm.

- Dans la troisième étape, le lit sous forme HCO_3^- est régénéré et mis sous forme CO_3^{2-} qui est la forme initiale du lit dans la première étape. Durant cette étape, une solution de NaOH de 0,1 mol/L circule dans les deux compartiments N°1 et N°4 en batch. De l'eau déminéralisée circule dans le compartiment N°3 en batch. En raison du caractère résistif de l'eau, un lit de résines échangeuses d'anions sous forme HCO_3^- est inséré dans le compartiment N°3 afin d'augmenter la conductivité de la cellule. Il n'y a pas de liquide qui circule dans le compartiment N°2 où les résines sont immergées dans l'eau. Une densité de courant de 125 A/m^2 est appliquée aux bornes de la cellule.

La solution de NaOH et l'eau circulent avec un débit de 50 mL/min qui est le débit maximal de la pompe. Ce débit maximal est choisi afin d'éviter une sursaturation de CO_2 dans l'eau, ce qui aurait pour conséquence une formation de CO_2 gazeux dans le lit de résines dans le compartiment N°3. Cela nous permet également d'améliorer la conductivité de la cellule. Le gaz n'est pas conducteur. Une formation de gaz dans la cellule N°3 entrainerait une diminution de la conductivité de cette cellule.

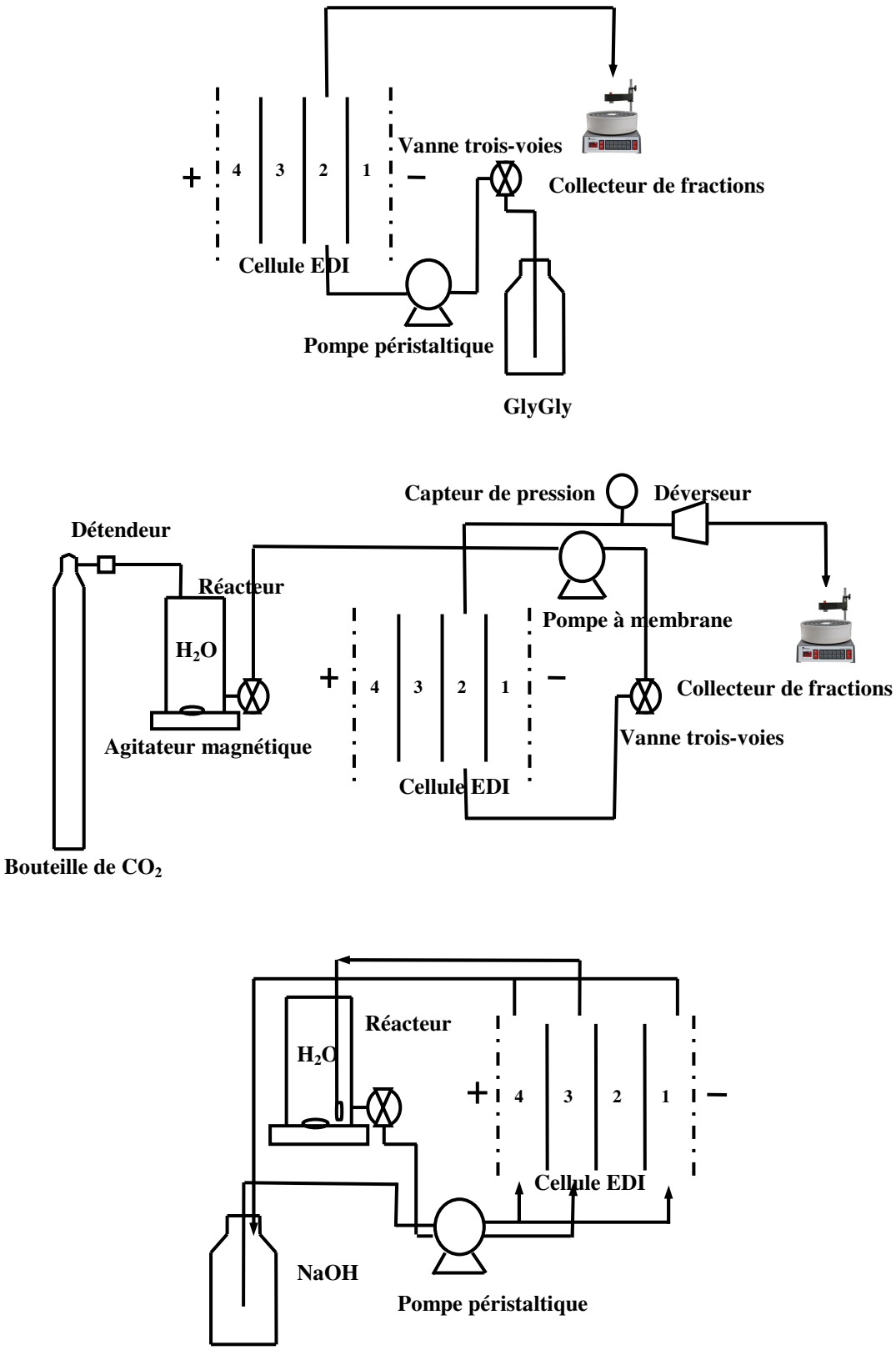


Figure 2-19: Trois étapes de processus cyclique-(de haut en bas) la fixation de Glygly, l'élution de Glygly par l'acide carbonique et l'électrorégénération

2.4.3 Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux montrent les transformations de l'état du lit pendant les trois étapes:

- Dans la première étape de la fixation de Glygly (HA) sur le lit initialement sous forme $\overline{CO_3^{2-}}$, l'échange d'ions mis en jeu est le suivant :

$$HA + \overline{CO_3^{2-}} \leftrightarrow \overline{A^-} + \overline{HCO_3^-} \quad \textbf{(2-22)}$$

  Les ions CO_3^{2-} fixés sur les résines, plus basiques que les ions Glygly$^-$, prennent les H^+ et forment HCO_3^- tandis que Glygly (HA) perd les H^+ et forme Glygly$^-$ (A^-), qui se fixe également sur les résines. Par conséquent, 50% du lit est sous forme HCO_3^- et l'autre 50% est sous forme Glygly$^-$.

- Dans la deuxième étape, les Glygly$^-$ fixés sur les résines sont élués par l'acide carbonique. Durant cette étape, les résines sont transformées sous forme HCO_3^- :

$$\overline{A^-} + \overline{HCO_3^-} + H_2CO_3 \leftrightarrow 2\overline{HCO_3^-} + HA \quad \textbf{(2-23)}$$

  Les ions Glygly$^-$ (A^-), moins acides que les ions HCO_3^-, prennent les H^+ de l'acide carbonique H_2CO_3, forment Glygly neutre (HA) et sont donc élués. Les ions HCO_3^- résultants se fixent. Par conséquent, le lit est entièrement sous forme HCO_3^-. Une solution de Glygly pure est récupérée.

- Dans la troisième étape, les résines sont transformées de nouveau sous forme CO_3^{2-} :

$$2\overline{HCO_3^-} + OH^- \leftrightarrow \overline{CO_3^{2-}} + H_2O + HCO_3^- \quad \textbf{(2-24)}$$

  Quand on applique un courant, la membrane bipolaire produit des ions OH^- qui sont transférés vers le lit de résines et réagissent avec les ions HCO_3^- fixés dans le compartiment N°2. La moitié des ions HCO_3^- est éluée et transférée à travers la membrane anionique vers le compartiment N°3 où ils réagissent avec des protons produits par une membrane bipolaire et forment l'acide carbonique dans l'eau : l'éluant dans la deuxième étape est donc régénéré. L'autre moitié des ions HCO_3^- est transformée en CO_3^{2-} sur les résines : la forme initiale du lit pour la première étape est donc obtenue.

A. Fixation de Glygly

Afin d'étudier la fixation de Glygly sur un lit de résines anioniques sous forme CO_3^{2-}, deux expériences ont été réalisées dans une colonne échangeuse d'ions avec deux concentrations différentes

de Glygly C_0: 0,030mol/L et 0,065mol/L. Les fronts de percée de saturation sont illustrés sur la figure 2-20. Les fronts sont donnés en unité relative. Le volume stœchiométrique Vs est défini comme la quantité d'ions fixés sur le lit quand la saturation est complète divisée par C_0. Cette figure nous montre que Glygly se fixe très bien sur le lit de résines sous forme CO_3^{2-}.

Selon la théorie de l'équilibre, s'il n'y a pas de dispersion hydrodynamique, pas de limitations de transfert de matière, le front devrait être discontinu quand V/Vs=1. Cela est dû partiellement à l'isotherme et principalement à la réaction d'échange d'ions entre Glygly et CO_3^{2-}. En comparant les deux fronts, le front correspondant à la concentration la plus élevée est plus dispersif. La limitation cinétique est plutôt le transfert interne de matière.

Sur la figure 2-21 sont comparés les fronts de percée obtenus quand la fixation de Glygly est réalisée dans la cellule EDI et quand elle est réalisée dans une colonne. Les concentrations de Glygly dans les deux cas sont très proches, à savoir 0,068 mol/L dans la cellule et 0,065 mol/L dans la colonne. On peut observer que les fronts obtenus dans la cellule et dans la colonne sont très proches. Le front obtenu dans la cellule est sensiblement moins dispersif. Ainsi, avec les conditions opératoires utilisées, la diffusion du Glygly à travers la membrane, due à la différence de concentration entre les deux compartiments, n'a pas d'effet significatif sur la forme du front de percée.

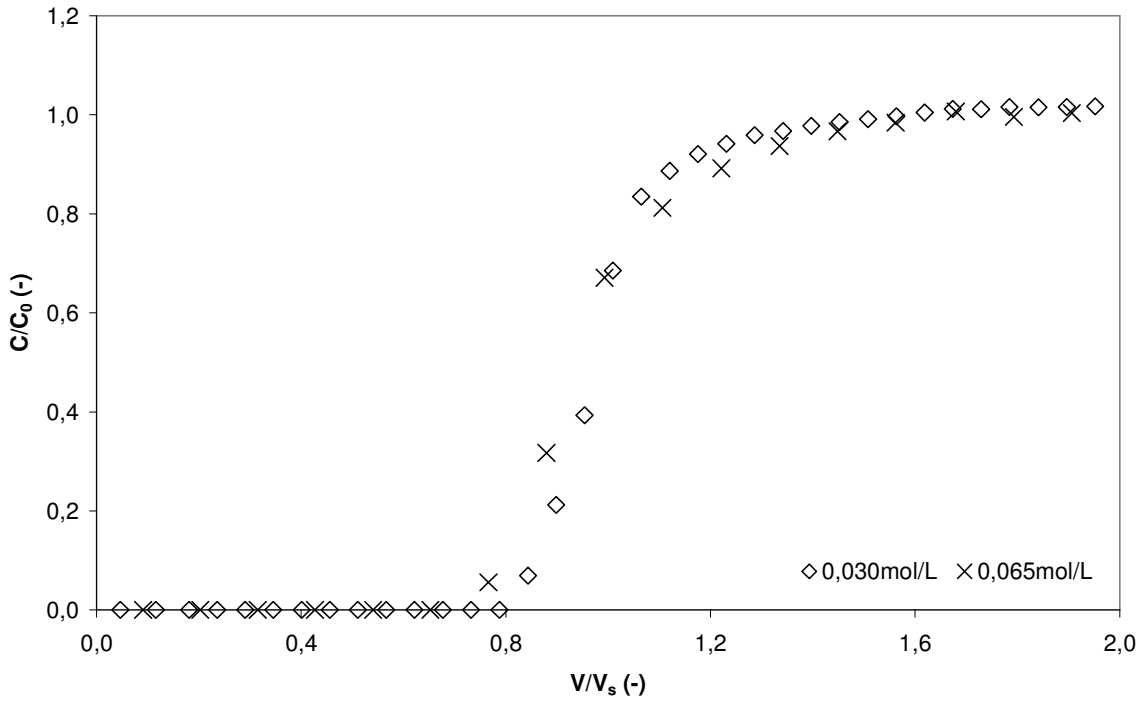


Figure 2-20: Courbes de percées de saturation de Glygly dans une colonne d'échange d'ions, deux concentrations de Glygly C_0 sont utilisées : 0,030 mol/L et 0,065 mol/L, les volumes stœchiométriques Vs sont respectivement 0,361 L et 0,178 L

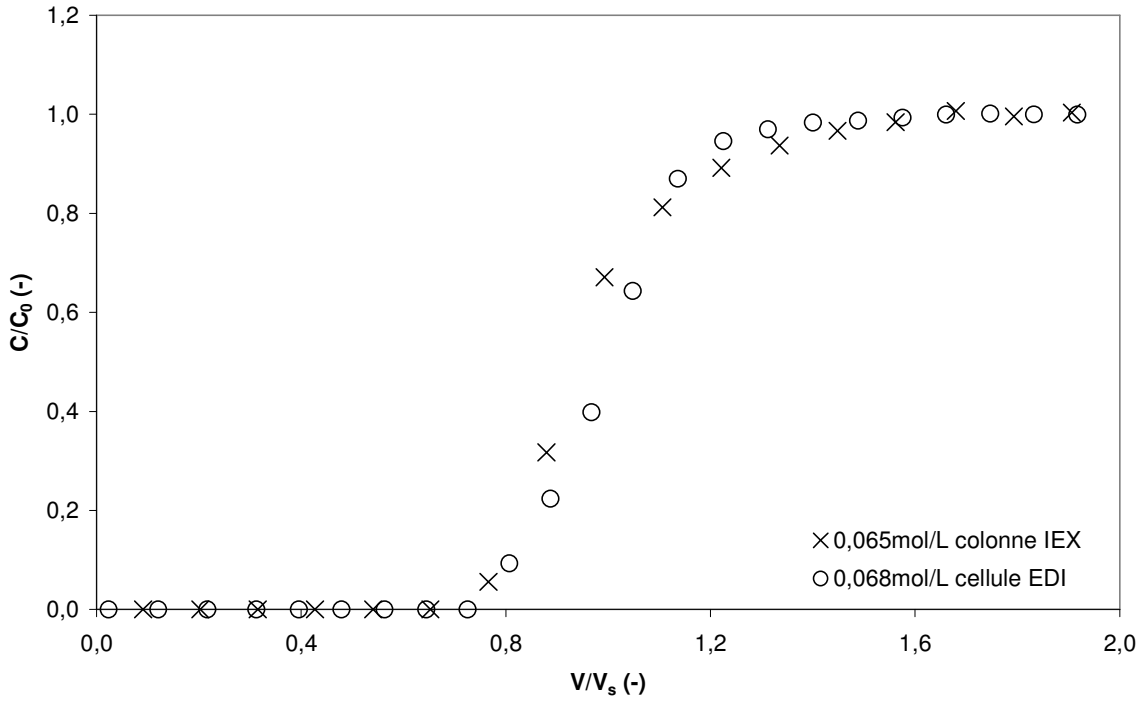


Figure 2-21: Courbes de percées de saturation de Glygly dans une colonne d'échange d'ions (C_0=0,065 mol/L, Vs=0,178 L) et dans la cellule EDI (C_0=0,068 mol/L, Vs=0,516 L)

Comme nous l'avons explicité précédemment, le processus mis en jeu au cours de cette étape est décrit par l'équation 2-22 :

$$HA + \overline{CO_3^{2-}} \leftrightarrow \overline{A^-} + \overline{HCO_3^-}$$

Où HA est la forme neutre de l'acide aminé ou du peptide tandis que A^- est sa forme anionique.

La constante d'équilibre de cette réaction $K_{A^-/CO_3^{2-}}$ est définie par :

$$K_{A^-/CO_3^{2-}} = \frac{\overline{[A^-]} \cdot \overline{[HCO_3^-]}}{\overline{[CO_3^{2-}]} \cdot [HA]} \quad \textbf{(2-25)}$$

Où $[X]$ et $\overline{[X]}$ sont les concentrations des ions dans les phases liquide et solide.

En tenant compte de l'affinité des espèces pour les résines,

$$K_{A^-/CO_3^{2-}} = \frac{a_{A^-} a_{HCO_3^-}}{a_{CO_3^{2-}}} \cdot \frac{\overline{[A^-]} \cdot \overline{[HCO_3^-]}}{[HA] \cdot \overline{[CO_3^{2-}]}} \quad \textbf{(2-26)}$$

Où a est l'affinité définie par $a = \frac{\overline{[X]}}{[X]}$.

Considérons l'exemple d'un acide aminé neutre, sa dissociation dans la solution est exprimée par :

$$HA \xleftrightarrow{K_{acide}} A^- + H^+$$

Avec la constante de dissociation $K_{acide} = \frac{\alpha_{A^-}\alpha_{H^+}}{\alpha_{HA}}$ où α est l'activité des ions dans la phase liquide.

Notons que, dans un cas plus général, la constante d'équilibre à prendre en compte est celle qui correspond à l'équilibre entre la forme neutre et la forme anionique.

La dissociation de l'acide carbonique dans la solution est exprimée par :

$$CO_2 + H_2O \xleftrightarrow{K_{a1}} HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \xleftrightarrow{K_{a2}} CO_3^{2-} + H^+$$

Avec $K_{a1} = \frac{\alpha_{HCO_3^-}\alpha_{H^+}}{\alpha_{H_2CO_3}}$ et $K_{a2} = \frac{\alpha_{CO_3^{2-}}\alpha_{H^+}}{\alpha_{HCO_3^-}}$.

Les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} sont données en fonction de la température dans le tableau 2-8 :

Tableau 2-8: pK_{a1} et pK_{a2} calculé à partir de constantes de dissociation de CO_2 dans l'eau à dilution infinie fournies par Dankwerts et Sharma (1966)

Température (°C)	0	10	20	30	40	50
pK_{a1}	6,58	6,46	6,38	6,33	6,30	6,28
pK_{a2}	10,63	10,49	10,38	10,38	10,22	10,43

La valeur de la constante de dissociation dépend non seulement de la température, mais aussi de la normalité du carbonate en solution (McNeil et Danckerts, 1964).

En première approximation, on assimile l'activité à la concentration. La constante d'équilibre $K_{A^-/CO_3^{2-}}$ est donc,

$$K_{A^-/CO_3^{2-}} = \frac{a_{A^-}a_{HCO_3^-}}{a_{CO_3^{2-}}} \cdot \frac{K_{acide}}{K_{a2}} \qquad \textbf{(2-27)}$$

Dans cette équation, le facteur $\frac{a_{A^-}a_{HCO_3^-}}{a_{CO_3^{2-}}}$ quantifie l'influence de l'affinité de la résine pour les différents ions tandis que le facteur $\frac{K_{acide}}{K_{a2}}$ quantifie l'influence des équilibres en solution qui vont déplacer les équilibres d'échange d'ions.

Un ordre de grandeur du facteur $\frac{a_{A^-}a_{HCO_3^-}}{a_{CO_3^{2-}}}$ peut être évalué, en se basant sur des données de la littérature :

$$\frac{a_{A^-}a_{HCO_3^-}}{a_{CO_3^{2-}}} = \frac{S_{A^-,OH^-}S_{HCO_3^-,OH^-}}{K_{CO_3^{2-},OH^-}}$$

où S_{A^-,OH^-} =1,32 sur la résine IRA-900 (Harscoat et coll., 2003) ; $S_{HCO_3^-,OH^-}$ =2,68 et $K_{CO_3^{2-},OH^-}$ =2,0 sur la résine IRA-400 (Helfferich et Bennett, 1984). Donc $\frac{a_{A^-}a_{HCO_3^-}}{a_{CO_3^{2-}}} \approx 1{,}77$.

Dans le cas de Glygly, le facteur $\frac{K_{acide}}{K_{a2}}$ =162,2 où K_{acide} =6,8x10^{-9} et K_{a2} =4,2x10^{-11} à 20°C (Dankwerts et Sharma, 1966).

Il peut donc être observé dans ce cas que les équilibres en solution jouent un rôle prédominant devant l'affinité de la résine. Un résultat analogue a été obtenu par Harscoat et coll. (2003) dans le cas de plusieurs dipeptides. C'est la raison pour laquelle nous allons, en première approximation, considérer que la réaction 2-22 est possible si $\frac{K_{acide}}{K_{a2}} >> 1$. Cette approche permet de proposer un critère de faisabilité de la fixation d'un peptide ou acide aminé sur une colonne initialement sous forme CO_3^{2-} en considérant le K_{acide} . Nous sommes toutefois conscients de l'hypothèse réalisée et donc des précautions requises.

B. Elution de Glygly par l'acide carbonique

Les courbes d'élution de Glygly par l'acide carbonique obtenues dans la colonne d'échange d'ions et dans la cellule EDI sont montrées sur la figure 2-22. Théoriquement, la concentration du plateau est égale à la concentration de l'acide carbonique de l'alimentation, soit environ 0,039 mol/L (1 bar, 293,15 K). Expérimentalement, nous avons trouvé une concentration C_0=0,034 mol/L dans le cas de la colonne d'échange d'ions et C_0=0,029 mol/L dans le cas de la cellule EDI. Les variations de concentration de l'acide carbonique sont dues à la variation de la température ambiante.

En raison d'un phénomène de déplacement, la courbe d'élution devrait présenter un plateau à une concentration donnée, i.e. la concentration de l'acide carbonique. Cependant, sur la figure 2-22, la courbe d'élution obtenue dans la cellule EDI ne comporte pas exactement un plateau. La concentration de l'acide carbonique diminue légèrement. La diminution de concentration est due à une désorption de CO_2 de l'eau dans le réacteur en raison d'une augmentation du volume dans la phase gazeuse. Malgré le fait qu'une bouteille de CO_2 maintienne la pression dans la phase gazeuse, la sorption de CO_2 dans l'eau est si lente que sa concentration dans l'eau diminue légèrement.

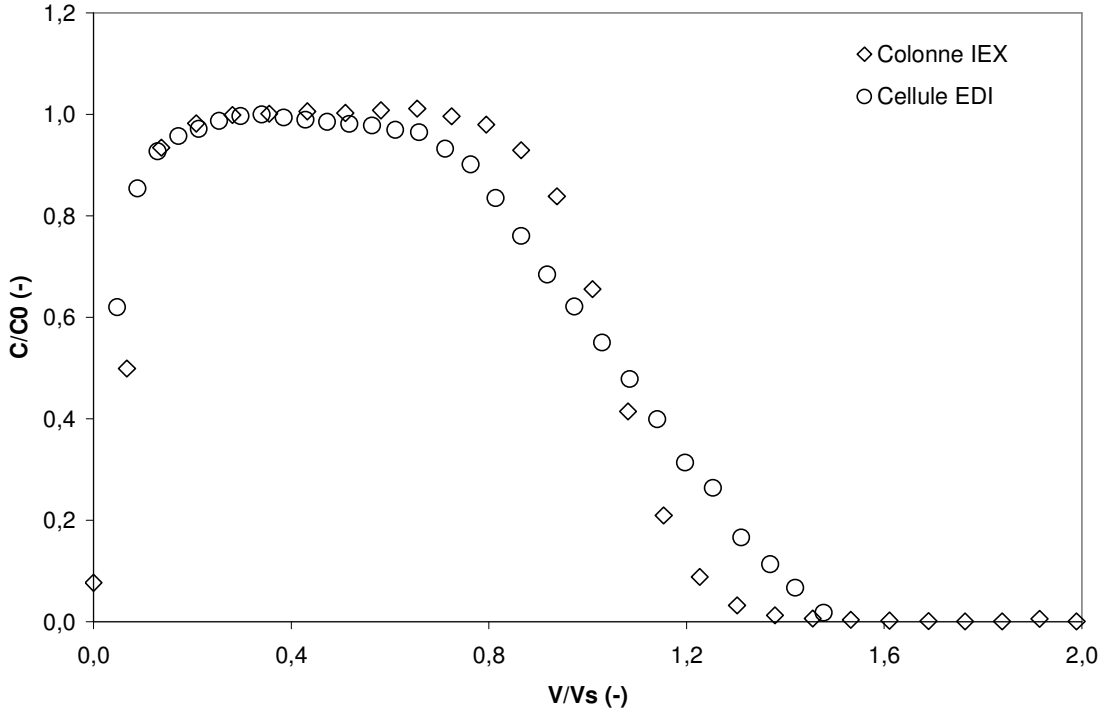


Figure 2-22:Courbes d'élution de Glygly par l'acide carbonique dans la colonne d'échange d'ions (C_0=0,034 mol/L, Vs=0,340 L) et dans la cellule EDI (C_0=0,029 mol/L, Vs=0,909 L)

En comparant les deux fronts obtenus sur la figure 2-22, le front obtenu dans la cellule EDI est plus dispersé que celui obtenu dans la colonne d'échange d'ions. Cette dispersion du front est due non seulement à une dispersion hydrodynamique et à une limitation du transfert de matière, mais aussi à une désorption de CO_2 de l'eau.

La quantité de CO_2 consommée est le produit de la concentration de la solution d'acide carbonique et du volume consommé. L'expression suivante permet ainsi d'évaluer le taux de perte de CO_2 :

$$R_{perte} = (1 - \frac{\text{Quantité de Glygly fixé sur le lit}}{\text{Quantité de } CO_2 \text{ consommé}}) \times 100\% \qquad \textbf{(2-28)}$$

Expérimentalement, nous avons un taux de perte de CO_2 de 40%. L'origine de cette perte est une désorption de CO_2 à partir de l'eau. La perte de CO_2 est compensée par la bouteille de CO_2.

Nous avons vu précédemment qu'une condition pour que l'acide aminé ou le peptide puisse être fixé sur une résine sous forme CO_3^{2-} était $pK_{acide} < pK_{a2}$. Il s'agit maintenant de déterminer les conditions pour qu'il puisse être élué par l'acide carbonique.

Durant l'étape de l'élution, l'échange d'ions est illustré par :

$$\overline{A^-} + \overline{HCO_3^-} + H_2CO_3 \leftrightarrow 2\overline{HCO_3^-} + HA$$

La constante d'équilibre de la réaction $K_{HCO_3^- / A^-}$ est défini par :

$$K_{HCO_3^- / A^-} = \frac{\left[HCO_3^-\right] \cdot [HA]}{\left[A^-\right] \cdot [H_2CO_3]} \quad \textbf{(2-29)}$$

En considérant des hypothèses analogues aux précédentes, La constante d'équilibre $K_{HCO_3^- / A^-}$ est approché par :

$$K_{HCO_3^- / A^-} \approx \frac{K_{a1}}{K_{acide}} \quad \textbf{(2-30)}$$

Afin d'avoir une bonne élution de l'acide aminé ou du peptide, la constante de dissociation de l'acide aminé ou du peptide doit répondre à la condition suivante : $K_{acide} << K_{a1}$, donc $pK_{acide} > pK_{a1}$.

En conclusion, les acides aminés ou les peptides pouvant être fixés et élués dans ce procédé doivent avoir une valeur de pK_{acide} comprise entre pK_{a1} et pK_{a2} de l'acide carbonique, i.e. 6,38 et 10,38 (293,15K).

C. Electrorégénération

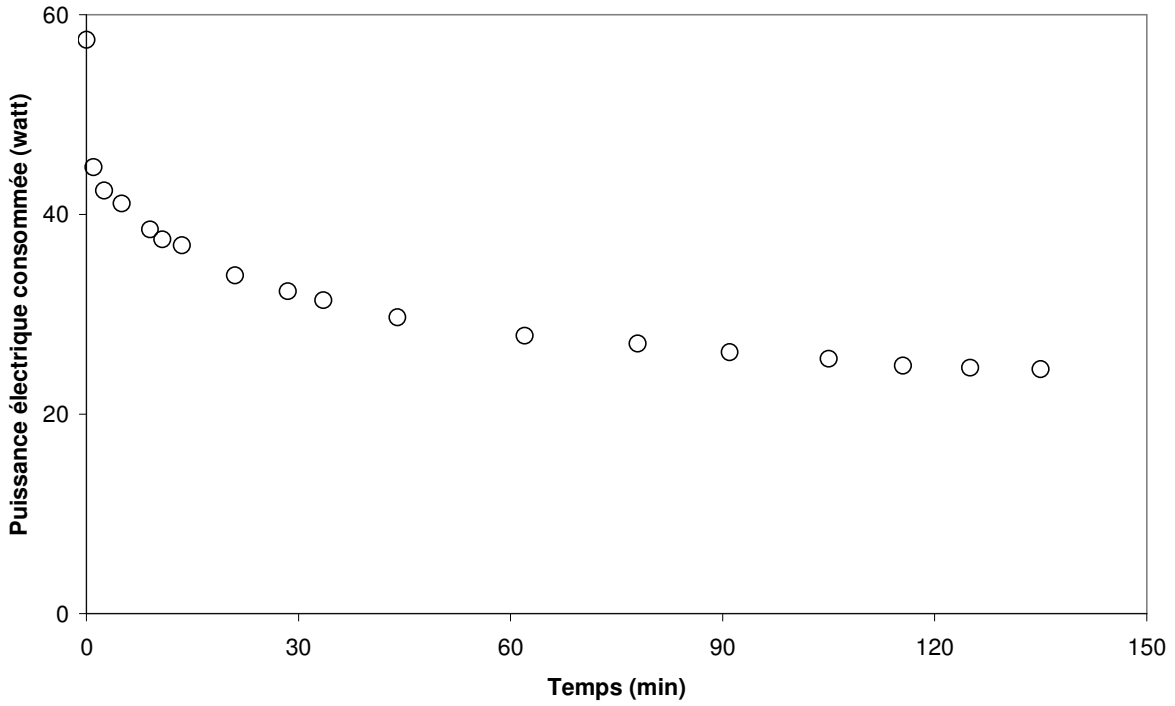


Figure 2-23: Puissance électrique consommée en fonction du temps: I=0,5A

La figure 2-23 nous montre la consommation énergétique (en Watt) en fonction du temps quand la densité de courant appliquée est de 125 A/m^2 durant l'électrorégénération. La consommation énergétique est de 200 kJ dans nos conditions opératoires. La résistance principale provient du

compartiment N° 3 où des bulles de gaz sont formées au sein du lit de résines échangeuses d'anions. Afin de diminuer la consommation énergétique, il faudrait augmenter le débit d'alimentation de l'eau dans le compartiment N°3. Ceci permet de diminuer la concentration de CO_2 dans l'eau et d'éviter son dégazage.

2.5 Electrodéionisation

2.5.1 Introduction

L'étude du système carbonate/hydrocarbonate/acide carbonique dans un électrodialyseur à membrane bipolaire, en présence de résines échangeuses d'ions, comporte d'autres applications que l'électrorégénération du lit utilisée dans le domaine de purification et de séparation des acides aminés. Les applications sont liées à la capture du CO_2.

Traditionnellement, le CO_2 contenu (environ 10-14 vol%) dans le gaz de fumée est récupéré par l'absorption physique (Méthanol, Amines), l'adsorption (charbon actif), et plus récemment par les contacteurs à membranes hydrophobes. En 2006, Roger D. Aines et coll. ont développé une nouvelle méthode de séparation du CO_2 de gaz de fumée. La méthode dite « pompage ionique » est basée sur une concentration des ions carbonate dissous dans l'eau grâce à l'osmose inverse ou l'électrodialyse. Le principe de cette méthode est représenté sur la figure 2-24.

Le gaz de fumée est dissous dans une solution de NaOH. Les gaz non-acides et la plupart de l'azote sont exclus. Les gaz acides, par exemple le CO_2 dissous, réagissent avec NaOH et forment des ions CO_3^{2-}. La concentration des ions HCO_3^- sera augmentée par la technique d'osmose inverse ou l'électrodialyse. Le gaz pur de CO_2 sortira du système quand il y a une sursaturation de CO_2 dans la solution. La solution de NaOH peut être recyclée. Nagasawa et coll. (2009) ont effectué ce travail dans un électrodialyseur à membrane bipolaire.

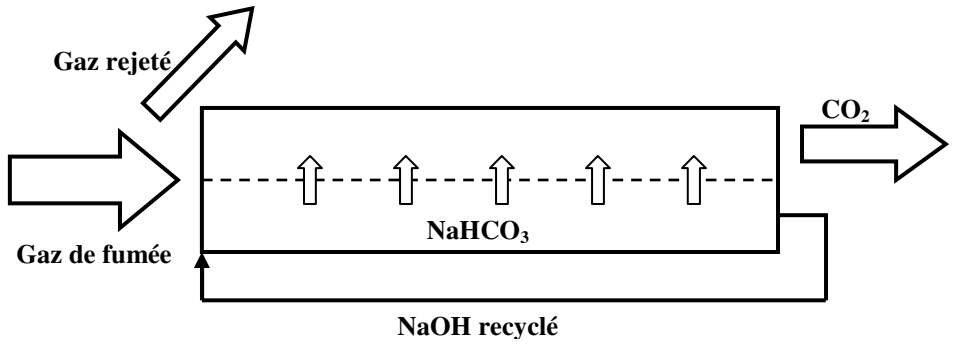


Figure 2-24: Représentation schématique du fonctionnement du "pompage ionique"

En raison d'une faible concentration des ions HCO_3^- en amont (inférieure à 0,1 mol/L), la technique d'électrodéionisation, c'est-à-dire, le couplage de l'électrodialyse et de l'échange d'ions, présente un avantage significatif au niveau de la consommation d'énergie électrique par une augmentation de la conductivité du compartiment type diluat (voir la mesure des points d'isoconductivité en annexe II). En se basant sur cette idée, quelques essais ont été réalisés et présentés ci-dessous dans l'objectif d'étudier la faisabilité et de trouver une idée sur la consommation énergétique afin de comparer avec les techniques traditionnelles.

2.5.2 Réalisation expérimentale

La figure 2-25 nous montre la configuration de la cellule d'électrodialyse à membrane bipolaire dans laquelle nous avons réalisé l'électrodéionisation d'une solution $NaHCO_3$ et la récupération de gaz CO_2 pur. La configuration de la cellule est identique à celle présentée dans les expériences d'électrorégénération. Le lit de résines échangeuses d'anions disposé dans le compartiment N°2 est mis initialement sous forme HCO_3^- ou OH^-. La capacité du lit est de 0,06 équivalents.

Durant l'expérience, une solution de NaOH de 0,1 mol/L circule dans les compartiments d'électrode N°1 et 4 en mode batch avec un débit d'alimentation de 5,5 mL/min. Une solution d'acide sulfurique de pH 2 circule dans le compartiment N°3 avec le même débit que la soude. Dans le compartiment N°2 circule une solution de $NaHCO_3$ de 0,1 mol/L en simple passe avec un débit donné, soit 3,3 mL/min ou 6,2 mL/min.

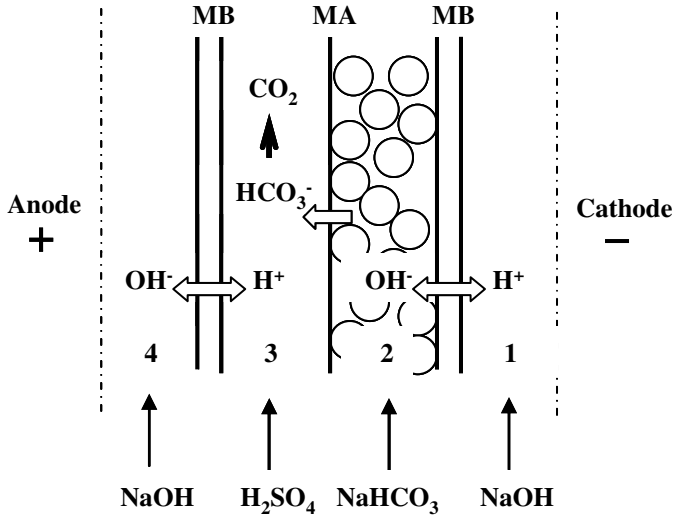


Figure 2-25: Représentation de la cellule d'électrodialyse à membrane bipolaire dans laquelle l'électrodéionisation d'une solution $NaHCO_3$ est réalisée

Quand on applique un champ électrique aux bornes de la cellule, les ions HCO_3^- vont migrer vers le compartiment N°3 à travers les résines, les solutions interstitielles et la membrane échangeuse d'anions. Dans le compartiment N°3, la solution d'acide sulfurique a un pH de 2. Donc, les ions HCO_3^- sont transformés tout de suite en gaz CO_2 dès qu'ils sont arrivés dans le compartiment N°3. Le flux de CO_2 est déterminé et suivi à l'aide du système présenté sur la figure 2-7. La densité de courant est imposée à 250 A/m^2.

La conductivité de la solution sortant du compartiment N°2 est mesurée et suivie au cours du temps à l'aide d'un conductimètre afin de savoir quand le système sera en régime permanent. La composition de la solution sortant du compartiment N°2 est analysée par le dosage TA/TAC en sachant qu'elle est un mélange des anions OH^- et CO_3^{2-}.

2.5.3 Résultats et discussions

Sur la figure 2-26 et 2-27, la composition et la conductivité de la solution diluat sont exprimées en fonction du temps. On peut observer que, quand la conductivité de la solution ne varie plus, le système fonctionne en régime permanent. La composition de la solution diluat ne varie plus également.

Dans le cas d'un débit de $NaHCO_3$ de 6,2 mL/min, en régime permanent, la solution diluat se compose d'un mélange de NaOH et Na_2CO_3. Les concentrations des ions OH^- et CO_3^{2-} sont 0,06 et 0,02 mol/L respectivement. Les carbonates introduits dans le système n'ont pas été tous transportés du compartiment N°2 au compartiment N°3. Une fuite de carbonates a été observée à la sortie du compartiment N°2. En diminuant le débit de $NaHCO_3$ à 3,3 mL/min, la solution diluat devient une solution de NaOH pure. Tous les carbonates sont transportés et récupérés sous forme CO_2 dans le compartiment N°3.

Les ions dans le compartiment N°2 sont soumis à deux vitesses provoquées par deux flux : le flux convectif et le flux d'électromigration (voir la figure 2-28). Les ions peuvent se déplacer de bas en haut sous l'effet du flux convectif et de la membrane bipolaire à la membrane anionique sous l'effet du flux d'électromigration. Le flux convectif dépend du débit de la solution $NaHCO_3$ tandis que le flux d'électromigration dépend de la densité de courant appliquée. Quand la densité de courant appliquée est importante, un champ électrique fort est imposé dans le compartiment. Ce champ électrique fort conduit à une grande vitesse de migration pour les ions. Par conséquent, les ions sont tous transportés et récupérés sous forme CO_2. Quand le débit de la solution $NaHCO_3$ est important, la vitesse de convection des ions est plus élevée. Par conséquent, il y aura une fuite de carbonates à la sortie du compartiment N°2.

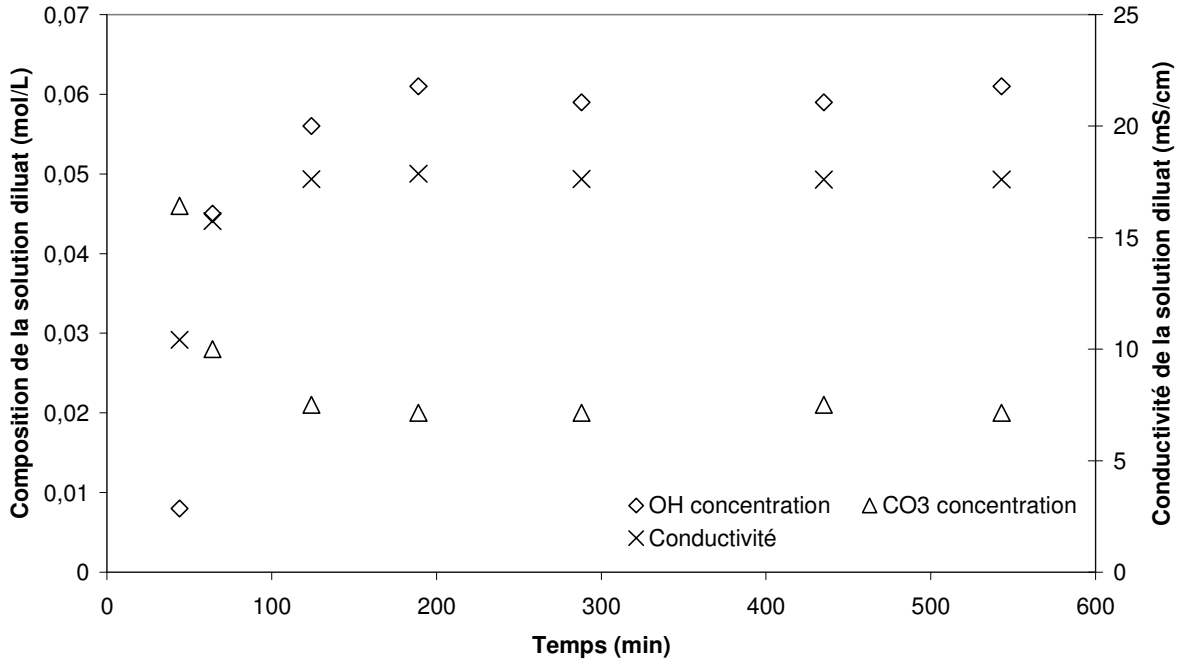


Figure 2-26: Composition et conductivité de la solution diluat en fonction du temps dans les cas du débit de NaHCO3 de 6,2 mL/min

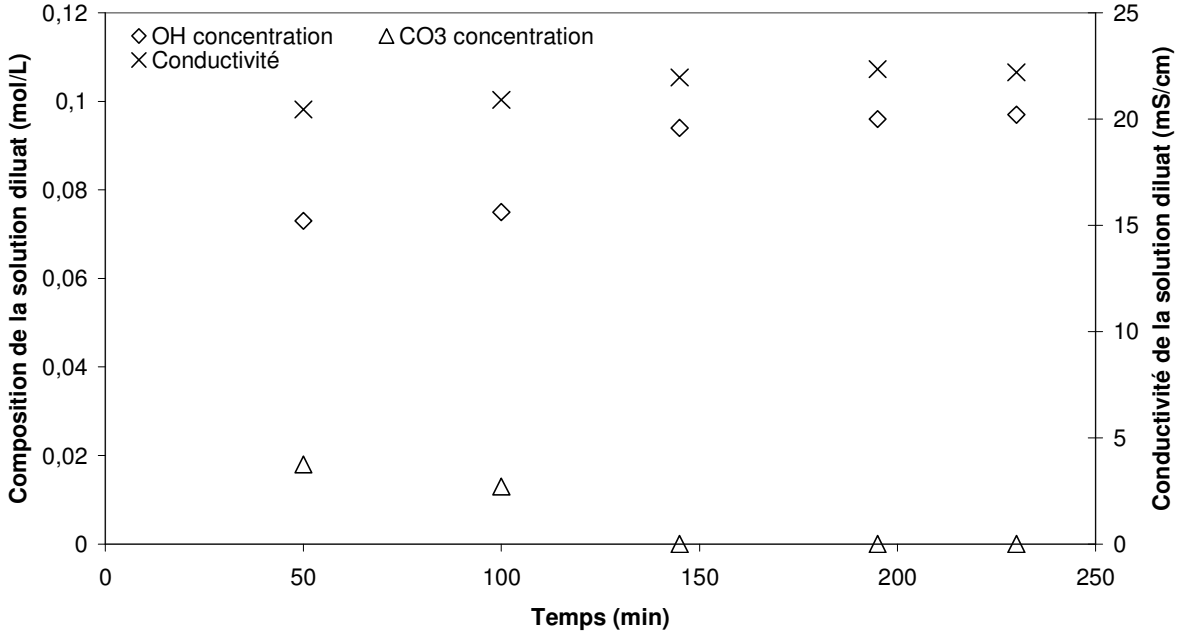


Figure 2-27: Composition et conductivité de la solution diluat en fonction du temps dans le cas du débit de $NaHCO_3$ de 3,3 mL/min

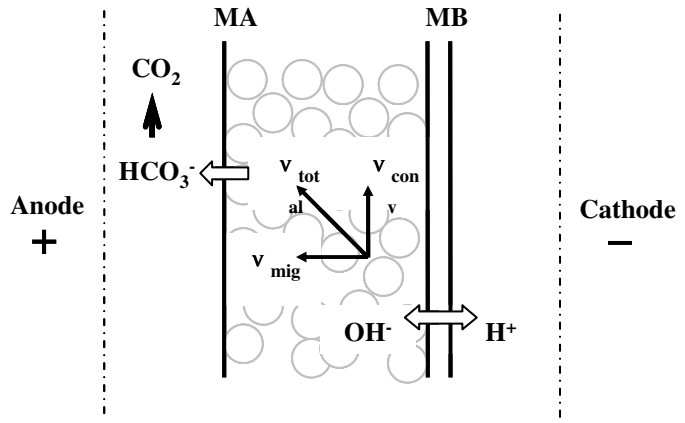


Figure 2-28: Illustration de la relation entre l'électromigration et la convection

Sur les figures 2-29 et 2-30, le flux molaire de CO_2 et le rendement faradique sont représentés en fonction du temps pour les deux débits utilisés. Le rendement faradique est calculé à partir du flux molaire de CO_2. Quand le débit de la solution $NaHCO_3$ est de 6,2 mL/min, le flux molaire de CO_2 constaté est d'environ $9{,}0 \times 10^{-6}$ mol/s en régime permanent. Le rendement faradique correspondant est de 80%. Quand le débit de la solution $NaHCO_3$ est de 3,3 mL/min, le flux molaire de CO_2 est de $5{,}5 \times 10^{-6}$ mol/s en régime permanent et le rendement faradique correspondant est de 53%.

Plus le débit de la solution $NaHCO_3$ est important, plus le flux molaire de CO_2 est grand et plus le rendement faradique est élevé. En augmentant le débit, le rendement faradique est amélioré. Notons qu'une fuite de carbonates a été constatée quand le débit de $NaHCO_3$ est de 6,2 mL/min. Quand la densité de courant appliquée est donnée, il existe un débit de $NaHCO_3$ optimal qui permet d'obtenir un rendement faradique optimal, sans fuite de carbonates.

La consommation énergétique a été calculée pour les deux débits utilisés. Quand le débit est de 3,3 mL/min, la consommation énergétique est de 82,6 GJ/tonne CO_2. Quand le débit est de 6,2 mL/min, la consommation énergétique est de 56,8 GJ/tonne CO_2. En ce qui concerne le procédé d'absorption physique, la consommation énergétique la plus importante est pour régénérer le solvant : environ 4 à 6 GJ par tonne de CO_2. Ainsi, le procédé d'électrodéionisation s'avère consommer dix fois plus d'énergie que le procédé par absorption.

Deux méthodes nous permettent de réduire la consommation énergétique :

- Premièrement, en multipliant le nombre de compartiments, la quantité de solution de $NaHCO_3$ à traiter est augmentée. La consommation énergétique par tonne de CO_2 sera diminuée.
- Deuxièmement, la réduction de la résistance de la cellule nous permet également de réduire la consommation énergétique. Dans nos expériences, le CO_2 gazeux est formé dans un des compartiments afin de déterminer la quantité d'hydrogénocarbonates transférés à travers la

membrane à partir du débit de gaz, à l'aide d'un débitmètre. Ces bulles de gaz ne sont pas conductrices. Par conséquent, une très grande résistance existe aux bornes du compartiment où le gaz est formé. En augmentant le débit de l'acide sulfurique afin d'éliminer les bulles de gaz, cette résistance pourrait être réduite.

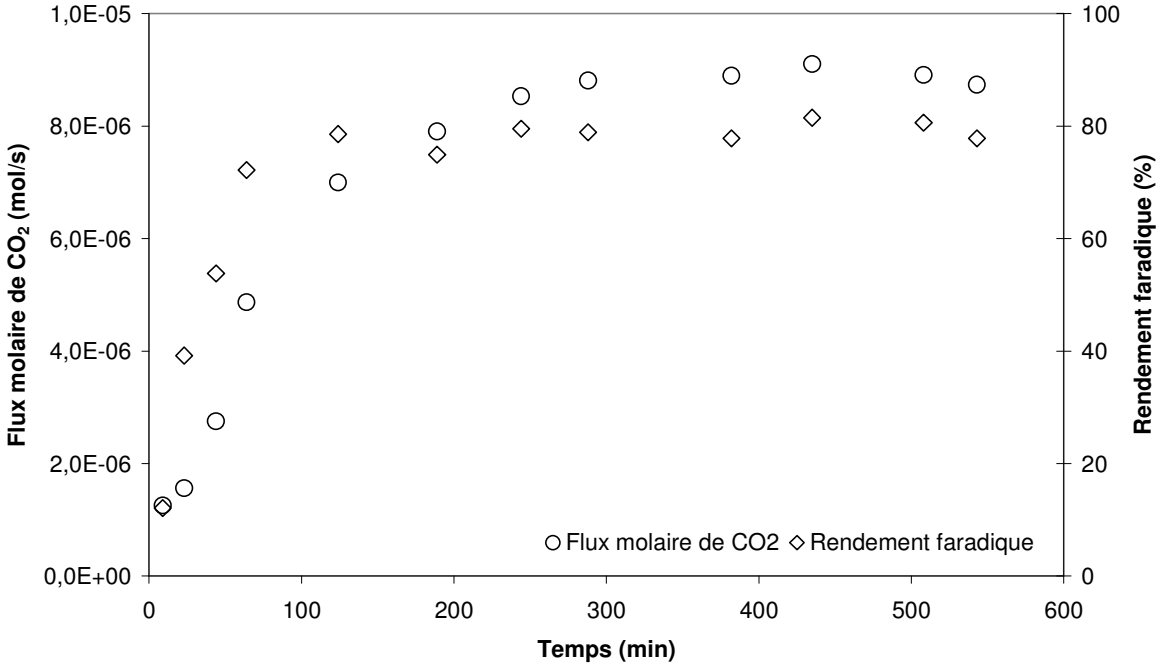


Figure 2-29: Le flux molaire de CO_2 et le rendement faradique en fonction du temps dans le cas du débit de NaHCO3 de 6,2 mL/min

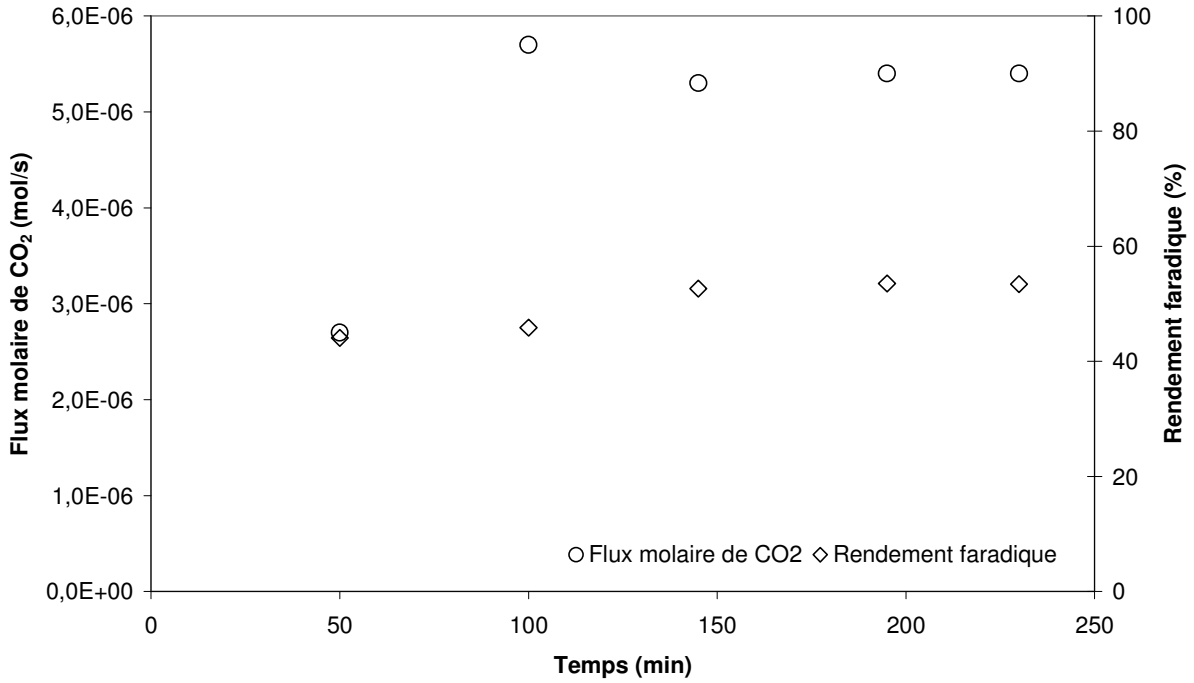


Figure 2-30: Le flux molaire de CO_2 et le rendement faradique en fonction du temps dans le cas du débit de NaHCO3 de 3,3 mL/min

Conclusion et perspectives

Les expériences réalisées montrent que la purification ou la séparation de biomolécules pourrait être effectuée à l'aide d'un processus cyclique en trois étapes mettant en jeu l'utilisation d'acide carbonique dissous dans l'eau comme éluant. Ce processus est une combinaison de l'échange d'ions et de l'électrodialyse à membrane bipolaire. Il n'utilise pas de tampon de pH, ne génère pas d'effluent. L'acide aminé ou le peptide est récupéré pur dans l'eau.

En faisant l'hypothèse que les équilibres en solution jouent un rôle prépondérant par rapport aux différences d'affinités des différents anions pour la résine, une condition a été proposée pour estimer si la méthode est applicable ou non pour un acide aminé ou un dipeptide donné. La condition est la suivante : $pK_{a1} < pK_{acide} < pK_{a2}$, où pK_{a1} et pK_{a2} sont les constants d'acidité de l'acide carbonique, soit 6,38 et 10,38 (à 293,15 K). Notons que la valeur de $pK_{acide}(-NH_2)$ de la plupart des acides amines neutres représentés dans le code génétique est autour de 9.

En fonction du pK_{acide} de l'espèce à séparer et des propriétés des autres constituants du mélange, on cherchera ainsi soit à retenir sélectivement l'espèce cible, soit à retenir les autres espèces et à laisser sélectivement passer l'espèce cible.

Durant l'élution de Glygly par l'acide carbonique dans ce processus, des pertes de CO_2 ont été observées. Nous devons donc fournir le CO_2 supplémentaire. La perspective de ce travail est donc de chercher une configuration ou un système qui permette de récupérer tout l'éluant.

Un processus d'électrodéionisation combinant également l'échange d'ions avec l'électrodialyse à membrane bipolaire a été proposé et étudié pour une application de traitement de gaz de fumée, plus précisément pour l'élimination et la récupération de CO_2.

Dans ces deux processus, le réactif « consommable » est l'électricité. La consommation énergétique devrait donc être minimisée. Certaines pistes ont été proposées dans ce chapitre. Une des perspectives de ce travail sera donc de mettre en œuvre expérimentalement ces différentes voies.

Bibliographie

Aines, 2006., Aines R. D., Bourcier, W. L., Johnson, M. R., Separation of carbon dioxide from flue gas using ion pumping, Lawrence Livermore National Laboratory, USA (2006).

Carvantes, 1988., Carvantes, A. M., Roizard, C., Midoux, N., Laurent, A., Etude expérimentale du transfert de matière et étude de l'équilibre entre phases dans un système gaz-liquide sous pression, Journal de Chimie Physique 85 (1988) 261.

Danckwerts, 1966., Danckwerts, P. V., Sharma, M. M., The adsorption of carbon dioxide into solution of alkalis and amines (with somme notes on hydrogen sulphide and carbon sulphide), The chemical Engineer 2 (1966).

Harscoat, 2003., Harscoat, C., Muhr, L., Grevillot, G., Reactive ion exchange chromatography: concentrations and separations of amino acids and peptides by means of an aqueous solution of carbon dioxide under pressure as displacer, Trans IChemE 81(10) (2003) 1333-1342.

Helfferich, 1984., Helfferich, F. G., Bennett, B. J., Weak electrolytes, polybasic acids, and buffers in anion exchange columns I. Sodium acetate and sodium carbonate systems, Reactive Polymers 3 (1984) 51-66.

McNeil, 1964., McNeil, K. M., Danckwerts, P. V., The reaction of carbon dioxide with glycine. Trans Inst Chem Engrs 176 (1964) 663.

Moore, 1965., Moore, W. J., Chimie Physique, Dunod, Paris (1965).

Nagasawa, 2009., Nagasawa, H., Yamasaki, A., Iizuka, A., Kumagai, K., Yanagisawa, Y., A new recovery process of carbon dioxide from alkaline carbonate solution via electrodialysis, AIChE Journal 55 (12) (2009).

Pasztor, 1995., Pasztor, Z., Comportement des acides aminés dans les colonnes d'échange d'ions : Fixation, elution-séparation, Thèse INPL-ENSIC (1995).

Perry, 1963., Perry, J. H., Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, Fourth Edition (1963).

Zammouri, 1999., Zammouri, A., Chanel, S., Muhr, L., Grevillot, G., Displacement chromatography of amino acids by carbon dioxide dissolved in water, Ind Eng Chem Res 38(12) (1999) 4860-4867.

CHAPITRE III

Purification de biomolécules dans un processus électromembranaire : contrôle du pH par la dissociation de l'eau

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

3 Purification de biomolécules dans un processus électromembranaire : contrôle du pH par la dissociation de l'eau....109

Introduction 109
3.1 Etude bibliographique de la dissociation de l'eau 110
3.1.1 Dissociation de l'eau dans la membrane homopolaire 110
A. Polarisation de concentration (Roux-de Balmann et Casademont, 2006) 110
B. Courant limite 112
C. Courbe courant – tension 113
D. Dissociation de l'eau (Dépassement du courant limite) 114
3.1.2 Dissociation de l'eau dans le cas de l'électrodéionisation (EDI) 118
A. Courbe courant-tension 119
B. Mécanisme de la dissociation de l'eau 120
3.1.3 Dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB) 122
A. Structure et fonctionnement 122
B. Courbe courant-tension 123
C. Mécanisme de la dissociation de l'eau 125
D. Catalyseurs de la réaction 126
3.1.4 Méthode expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau 126
3.2 Montage expérimental : matériels et méthodes 128
3.2.1 Principe des montages expérimentaux 128
A. Présentation du pilote d'électrodialyse 128
B. Eléments connexes 128
C. Dosage acido-basique 128
D. Dosage du peptide 128
3.2.2 Choix des produits et matériaux 129
A. Choix des produits chimiques 129
B. Choix des membranes échangeuses d'ions 130
C. Choix des résines échangeuses d'ions 130
3.3 Etudes expérimentales de la dissociation de l'eau 131
3.3.1 Configurations de la cellule 131
3.3.2 Résultats et discussions 134
A. Courbe courant-tension (Détermination de courant limite) 134

B. Variations du pH 140
C. Flux molaire et nombre de transport 147
D. Consommation énergétique 153
3.3.3 Mécanisme proposé pour la dissociation de l'eau en EDI 154
3.3.4 Conclusion 156
3.4 Application de la dissociation de l'eau : la purification ou la séparation de biomolécules 157
3.4.1 Introduction 157
3.4.2 Méthodologie pour purifier ou séparer des biomolécules 158
3.4.3 Etude expérimentale de l'élution de Glygly 160
A. Configuration de la cellule d'électrodialyse 160
B. Résultats et discussions 162
C. Elution de Glygly en mode batch 163
3.4.4 Etude expérimentale de la fixation de Glylgy 165
A. Configuration de la cellule d'électrodialyse 165
B. Résultats et discussions 166
C. Fixation de l'acide aminé 169
Conclusion et perspectives 171
Bibliographie 173

3 Purification de biomolécules dans un processus électromembranaire : contrôle du pH par la dissociation de l'eau

Introduction

Dans un processus d'électrodialyse, on travaille de préférence avec une densité de courant la plus élevée possible pour obtenir un dessalement rapide et efficace en utilisant une surface de membrane la plus petite possible. Cependant, dans la pratique, la densité de courant est limitée par le phénomène de polarisation de concentration. Au-delà du courant limite, l'eau se dissocie et produit des protons et des ions hydroxyles qui transportent le courant. En conséquence, le rendement faradique du courant diminue et l'efficacité de dessalement également. De plus, les variations de pH et de température (effet joule) risquent d'endommager de manière irréversible la membrane. Dans l'industrie, on travaille à densité de courant inférieure à la densité limite et on se réserve une marge de sécurité : une valeur de 250 A/m^2 est souvent conseillée en électrodialyse conventionnelle si la solution traitée n'est pas fortement conductrice.

Cependant, le travail au-delà du courant limite est possible et présente aussi certains intérêts. La nature du phénomène « dépassement » du courant limite (la dissociation de l'eau) est toujours largement discutée aujourd'hui par les chercheurs. Les mécanismes principaux proposés sont : la réaction protonation-déprotonation (Simons, 1979, 1984, 1985), second effet de Wien (Onsager, 1934), l'électroconvection (Rubinstein et Maletzki, 1991). Ces mécanismes seront détaillés ultérieurement dans ce chapitre.

La dissociation de l'eau dans la membrane homopolaire est assez faible, même pour la membrane échangeuse d'anions (Krol et coll., 1999). L'ajout de matériaux échangeurs d'ions (résine ou textile) dans le compartiment dilué améliore la dissociation de l'eau. C'est le cas de l'électrodéionisation (EDI) ; en travaillant au-delà du courant limite, les ions H^+ et OH^- produits dans le lit mélangé permettent de régénérer le lit grâce à la dissociation de l'eau sans l'utilisation de réactifs chimiques. L'invention de la membrane bipolaire remonte à 1956. La membrane bipolaire permet d'amplifier la dissociation de l'eau à l'aide d'une présence de catalyseur. Elle est largement utilisée dans l'industrie pour la production d'acide, l'ajustement de pH de produit agro-alimentaire etc.

L'objectif de ce chapitre est de rassembler les idées principales sur la dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire publiées dans la littérature, d'essayer de comprendre les mécanismes de la dissociation de l'eau dans les différents cas, de fournir des informations supplémentaires sur la

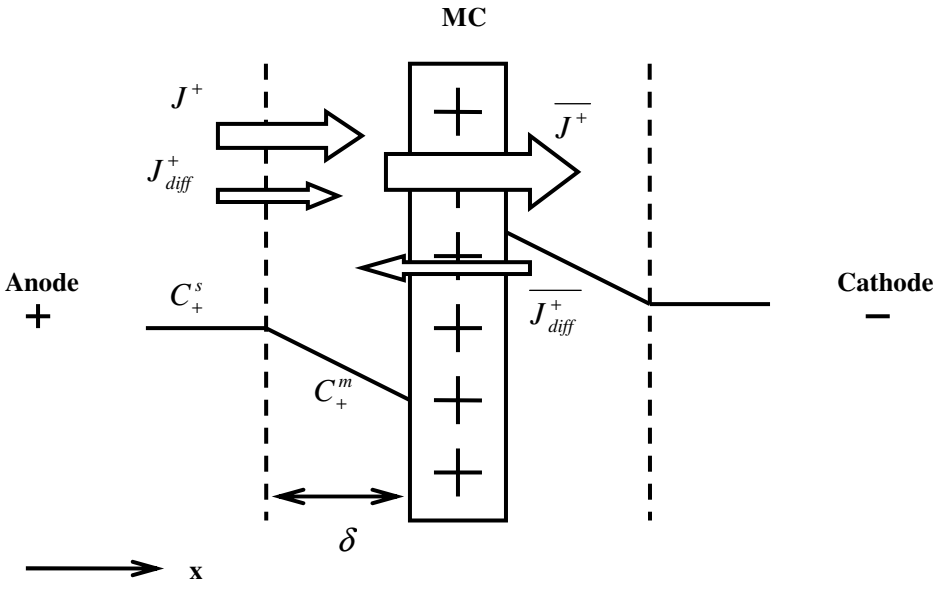
nature de la dissociation de l'eau et enfin de chercher des idées pour une application potentielle pour la purification ou la séparation de biomolécules (acide aminé, par exemple).

3.1 Etude bibliographique de la dissociation de l'eau

Le phénomène de dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire a été largement discuté dans la littérature. Dans cette étude bibliographique, trois cas seront présentés : la dissociation de l'eau dans la membrane homopolaire, la dissociation de l'eau dans l'électrodéionisation et enfin la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire.

3.1.1 Dissociation de l'eau dans la membrane homopolaire

A. Polarisation de concentration (Roux-de Balmann et Casademont, 2006)



δ	**Epaisseur de la couche limite**	J^+	**Densité de flux de migration**
C^s_+	**Concentration dans la solution (hors couche limite)**	J^+_{diff}	**Densité de flux de diffusion**
C^m_+	**Concentration à l'interface solution-membrane**	$\overline{J^+}$	**Densité de flux de migration à travers la membrane**
		$\overline{J^+_{diff}}$	**Densité de flux de diffusion à travers la membrane**

Figure 3-1: Polarisation de concentration dans le compartiment diluat. Cas du transport de cations au voisinage d'une MC

Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les systèmes opérant un transfert de matière sélectif à travers une interface. L'objectif de ces paragraphes est de discuter la nature de ce phénomène dans le cas de l'électrodialyse et d'en déduire les conséquences, en définissant la notion de courant limite. Ainsi, on considère dans la suite un compartiment de type diluat, c'est-à-dire un compartiment dans lequel les flux d'ions à travers les

membranes sont des flux sortants. Par ailleurs, le développement théorique, volontairement restreint au transfert de cations à travers une membrane échangeuse de cations (MC) représenté sur la figure 3-1, est bien évidemment transposable au transfert d'anions à travers une membrane échangeuse d'anions (MA).

La polarisation de concentration est liée à l'établissement d'un gradient de concentration sur l'épaisseur d'une couche de diffusion aux abords des membranes. La circulation d'un fluide entre deux membranes peut être considérée comme laminaire à la surface de la membrane et turbulent au sein de la solution. Lors du passage du courant, il s'établit un profil de concentration dans la couche limite laminaire, lié aux différences de nombre de transport des ions dans la membrane échangeuse d'ions ($\bar{t}$) et au sein de la solution électrolytique (t).

En solution, le courant est transporté par les cations et les anions, alors que, dans la membrane, la quasi-totalité du courant est transporté uniquement par les contre-ions. Il en résulte que le flux de cations dans une membrane échangeuse de cations est supérieur au flux de cations dans la solution ($\bar{t} > t$). La différence entre ces deux flux est compensée par un flux complémentaire de diffusion, et crée un déficit en cations en amont de la membrane dans la couche limite, et un enrichissement en aval (par rapport au sens de circulation des ions).

A l'état stationnaire, l'équation de continuité des flux s'écrit de la façon suivante en négligeant les effets dus au transport convectif dans la couche limite :

$$J^+ + J^+_{diff} = \overline{J^+} + \overline{J^+_{diff}} \qquad \textbf{(3-1)}$$

Par ailleurs, les flux de migration dans la solution et dans la membrane sont liés au nombre de transport et à la densité de courant par les relations suivantes :

$$J^+ F = it^+ \quad \text{et} \quad \overline{J^+} F = i\overline{t^+} \qquad \textbf{(3-2)}$$

Le flux de diffusion est donné par :

$$J^+_{diff} = -D\frac{\partial C_+}{\partial x} \qquad \textbf{(3-3)}$$

avec D : le coefficient de diffusion de l'ion en m^2/s, et x : la coordonnée de direction orthogonale à la membrane dans la couche limite. Le sens de l'orientation de l'axe x est indiqué dans la figure 3-1.

En négligeant le terme dû à la diffusion à travers la membrane, $\overline{J^+_{diff}}$, devant les autre termes de l'équation et en substituant les flux J^+, J^+_{diff} et $\overline{J^+}$ par leurs expressions, on obtient :

$$\frac{i}{F}(\overline{t^+} - t^+) + D\frac{\partial C_+}{\partial x} = 0 \qquad \textbf{(3-4)}$$

L'intégration de cette équation selon l'épaisseur de la couche limite, δ, conduit à la relation :

$$C_+^m = C_+^s - \frac{i}{F}(\overline{t^+} - t^+)\frac{\delta}{D} \qquad \textbf{(3-5)}$$

B. Courant limite

La conséquence majeure de la polarisation de concentration est la limitation du courant : lorsque la densité de courant augmente, le gradient de concentration dans la couche limite croît également, ce qui entraîne une diminution de la concentration à la surface de la membrane. Lorsque C_+^m devient nulle, alors la densité de courant atteint sa valeur limite. La densité de courant limite s'écrit de la façon suivante :

$$i_{\text{lim}} = \frac{C_+^s DF}{(\overline{t^+} - t^+)\delta} \qquad \textbf{(3-6)}$$

soit, en introduisant le coefficient de transfert de matière k :

$$i_{\text{lim}} = \frac{C_+^s Fk}{\overline{t^+} - t^+} \qquad \text{avec } k = \frac{D}{\delta} \qquad \textbf{(3-7)}$$

On constate que la densité de courant limite dépend des caractéristiques de l'espèce (coefficient de diffusion et nombre de transport) et de sa concentration, des propriétés de sélectivité de la membrane (qui fixent la différence entre les nombres de transport) et des conditions hydrodynamiques dans le compartiment (qui déterminent la valeur du coefficient de transfert k).

Une formule empirique de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de la solution dans le compartiment du type diluat a été proposée par Lee et coll. (2006) :

$$i_{\text{lim}} = aCv^b \qquad \textbf{(3-8)}$$

Dans leur travail, la densité de courant limite a été mesurée dans une cellule d'électrodialyse avec une configuration et une géométrie données. Les coefficients a et b sont déterminés en portant $\log\frac{i_{\text{lim}}}{C}$ en fonction de $\log v$. Les résultats montrent que le coefficient b est lié aux conditions hydrodynamiques et que le coefficient a est influencé par la géométrie de la cellule, la concentration d'électrolyte et les propriétés de la membrane.

Dans la pratique, i_{lim} est déterminé expérimentalement. Il existe deux méthodes qui seront détaillées dans les paragraphes suivants.

C. Courbe courant – tension

L'allure générale de la courbe donnant la variation de l'intensité débitée dans le système en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes est représentée sur la figure 3-2. Trois régions peuvent être distinguées sur cette courbe dans le sens des potentiels croissants :

- Dans la première, à basse densité de courant, une relation linéaire entre l'intensité et le potentiel est observée. Le système suit donc la loi d'Ohm. La résistance électrique, constante, est égale à l'inverse de la pente de la droite. Plus on augmente l'intensité, plus la polarisation de concentration s'accroît, et plus la concentration dans la couche limite côté dilué diminue.

- Dans la deuxième région, l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente et égale à l'intensité limite définie précédemment. Cela signifie aussi une augmentation de résistance en raison d'une baisse de concentration en ions dans la couche limite côté dilué.

- Dans la troisième région, l'intensité croît de nouveau avec le potentiel. Ce phénomène de « dépassement » du courant limite est communément attribué à la dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- à la surface de la membrane du côté dilué, où la concentration en ions vient à diminuer pendant l'opération (Kressman et Tye, 1969 ; Simons, 1985), et au transport du courant par les ions ainsi produits.

La connaissance de la valeur de la densité de courant limite permet de conditionner la nature des ions responsables de la conduction du courant. En-dessous du courant limite, le courant est transporté par les ions organiques ou minéraux présents dans la solution. Ainsi, lorsqu'il s'agit de concentrer ou de déminéraliser des solutions, il est indispensable de travailler avec une intensité inférieure à l'intensité limite.

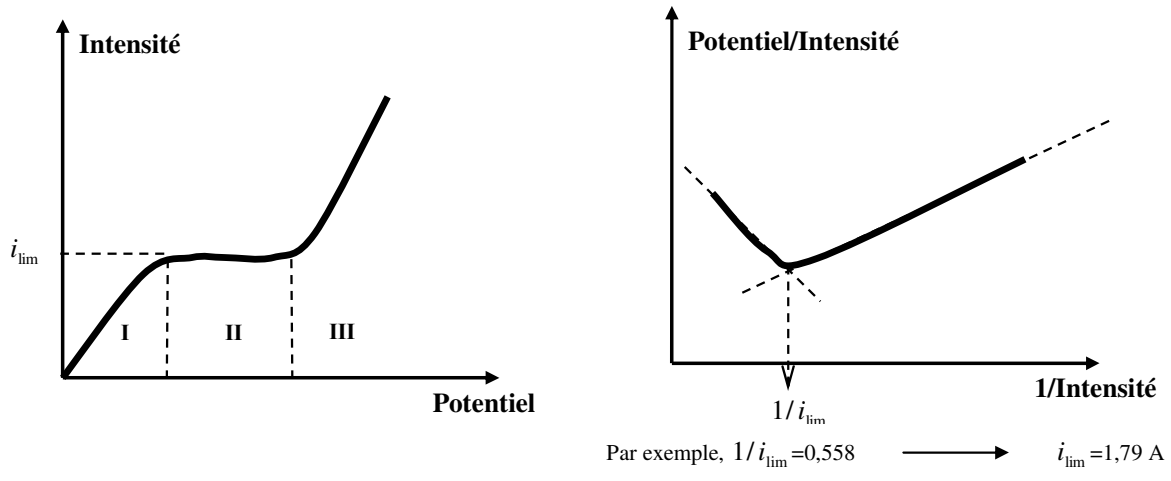


Figure 3-2: A (à droite) Courbe intensité/potentiel; B (à gauche) Principe de détermination du courant limite

L'équation 3-6 donne l'expression théorique de i_{lim} mais n'est pas utilisée dans la pratique puisqu'elle requiert la connaissance de divers paramètres difficilement accessibles. Dans la pratique, i_{lim} est déterminée expérimentalement. Une première méthode consiste à tracer la courbe de polarisation (figure 3-2) et à déterminer la valeur de l'intensité correspondant au plateau. Une autre méthode, qui fournit une meilleure précision, est préférentiellement utilisée (Cowan et Brown, 1959). Il s'agit de tracer la résistance, égale à U / I , en fonction de l'inverse de l'intensité $1 / I$. L'allure particulière de la courbe (figure 3-2) permet de déterminer la valeur de i_{lim} à partir de l'intersection de deux tangentes.

D. Dissociation de l'eau (Dépassement du courant limite)

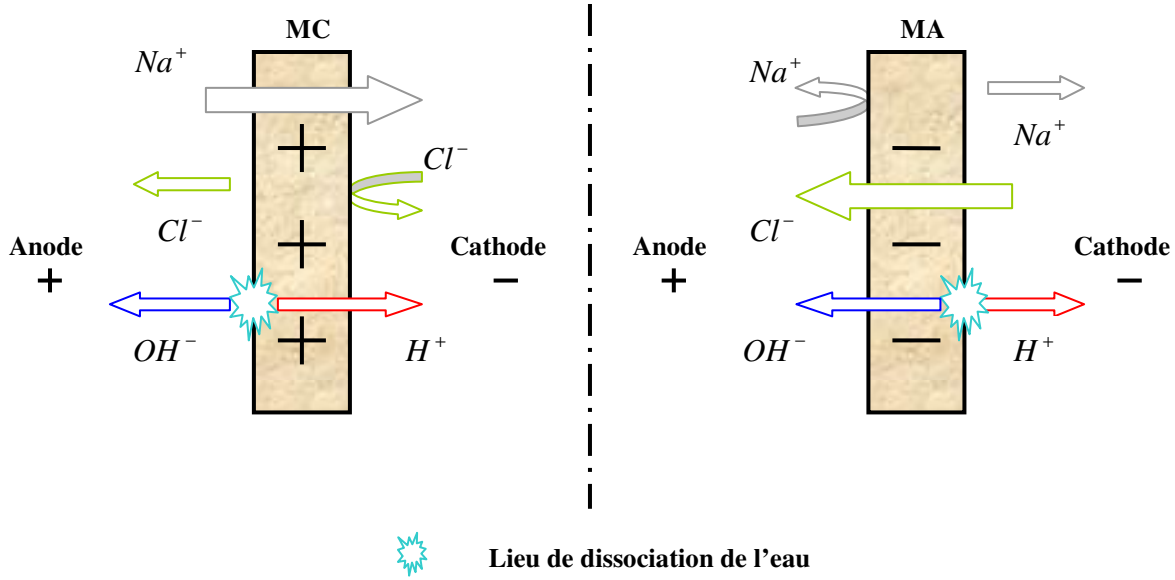


Figure 3-3: Effet de la dissociation de l'eau à la surface d'une membrane échangeuse de cations (MC) et d'anions (MA)

La dissociation de l'eau se traduit par une acidification du côté cathodique de la membrane en formant des protons, et une alcalinisation du côté anodique en formant des ions hydroxyles (figure 3-3). Cowan et Brown (1959) relèvent des variations de pH dans les solutions circulant aux abords de la membrane, variations qui peuvent d'ailleurs s'avérer gênantes en favorisant la précipitation et le dépôt de certaines espèces sur la membrane, ou en endommageant des membranes peu résistantes en milieu trop acide ou basique (Oda et Yawataya, 1968).

D.1 Mécanisme de dissociation de l'eau

Comme l'eau est une espèce amphotère, on peut envisager un équilibre d'échange de H^+ entre molécules d'eau dit équilibre d'autoprotolyse. Cette dissociation spontanée de l'eau est caractérisée par le produit ionique de l'eau, c'est-à-dire la constante d'équilibre liée à la réaction :

$$2H_2O \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^- \qquad \textbf{(3-9)}$$

avec K_1=2x10^{-5} s^{-1} et K_2=1,5x10^{14} cm^3/(mol•s) à 25°C.

La concentration en H_2O peut être considérée comme constante (H_2O = 55,5 M) dans les solutions diluées et son coefficient d'activité fixée à 1, donc:

$$K_i = K_{éq}[H_2O]^2 = [H_3O^+]\cdot[OH^-] \quad \textbf{(3-10)}$$

K_i dépend de la température et est appelé produit ionique de l'eau. A 25°C (298K), $K_i = \exp(-\Delta G^0 / RT) = 10^{-14}$ M^2, avec ΔG^0 =-79,9 kJ/mol. Ainsi dans l'eau pure, les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- sont les mêmes : $[H_3O^+] = [OH^-] = K_i^{0,5} = 10^{-7}$ M. Une petite proportion des molécules d'eau est donc ionisée, ceci provoquant une légère conduction du courant. Notons également que le produit ionique de l'eau s'applique à toute solution aqueuse, qu'elle soit neutre, acide ou basique, et reste donc valable dans le cas où $[H_3O^+]$ diffère de $[OH^-]$.

Ce mécanisme classique de dissociation de l'eau ne permet qu'un flux limité de protons et d'ions hydroxyles, déterminé par la constante de dissociation K_1et celle de réarrangement K_2. Cependant, le flux de protons mesuré expérimentalement par la dissociation de l'eau sous l'effet d'un champ électrique est de 10^5 à 10^7 fois plus grand que celui calculé à l'aide de K_1. Dans ce cas, la réaction de dissociation de l'eau est donnée ci-dessous :

$$2H_2O \underset{K_d^0}{\overset{K_d^E}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^- \quad \textbf{(3-11)}$$

dans laquelle $K_d^E >> K_1$; $K_d^0 = K_2$.

Pour expliquer ce phénomène de dissociation de l'eau améliorée, des mécanismes variés ont été proposés. Parmi ceux-ci, les plus acceptés sont « le second effet de Wien» (Onsager, 1934), «Réaction protonation-déprotonation » (Simons, 1979, 1984, 1985) et « Electoconvection » (Rubinstein et coll., 1979, 1984, 1988, 1991).

D.1.1 Second effet de Wien

Pour de faibles champs électriques, la loi d'Ohm s'applique usuellement pour les solutions électrolytiques : le courant est proportionnel au gradient de potentiel. Le coefficient de proportionnalité, la résistance, est alors indépendant de la valeur du champ. Cependant, selon Wien (1924, 1927), pour des champs électriques élevés (supérieurs à 10^6 V/m), la conductivité des solutions augmente. En effet, le champ électrique exerce une force importante sur l'ion et bouleverse l'environnement ionique autour de la charge. La vitesse élevée de l'ion empêche le réarrangement de cet environnement, et les effets de relaxation qui ralentissent normalement celui-ci sont amoindris, ce qui augmente la conductivité. Pour des champs très élevés, l'environnement ionique ne peut plus se

former, et la conductivité atteint une valeur limite correspondant à celle d'une dilution infinie (Erdey-Gruz, 1974). Cet effet est connu comme le premier effet de Wien.

Dans le cas d'électrolytes faibles, cet effet est encore accentué, pour des raisons différentes : les ions fortement accélérés entrent en collision avec les molécules non dissociées, ce qui déplace l'équilibre de dissociation vers la formation des ions (Erdey-Gruz, 1974). La constante de dissociation correspondant à la réaction $molécule \rightarrow cation + anion$ s'accroît. Ce phénomène est connu sous le nom de « Second effet de Wien». En raison de cet effet, dû à un champ électrique fort (10^8 V/m) à l'interface de la solution et de la membrane, k_1 pourrait augmenter d'un facteur 10^7.

L'un des défauts de ce concept est que, si l'accélération de la dissociation de l'eau était due seulement au second effet de Wien, elle devrait être identique pour la membrane échangeuse de cations et la membrane échangeuse d'anions. Or, il s'avère que la dissociation de l'eau est plus importante dans les membranes échangeuses d'anions (Rubinstein, 1984, Krol et coll., 1999).

D.1.2 Réaction protonation-déprotonation

La deuxième théorie propose que les protons et les ions hydroxyles puissent être produits par des réactions de transfert de protons (réaction protonation et réaction déprotonation) entre les groupes fonctionnels et l'eau.

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad \textbf{(3-12)}$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \quad \textbf{(3-13)}$$

et

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^- \quad \textbf{(3-14)}$$

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \quad \textbf{(3-15)}$$

où

B est un base neutre ;

BH^+ est le groupe fonctionnel de la membrane échangeuse d'anions, c'est-à-dire, le centre catalytique ;

A^- est le groupe fonctionnel de la membrane échangeuse de cations ;

AH est une acide neutre.

Avec la présence de certains groupes ioniques, la constante de dissociation de l'eau peut être quelques ordres de grandeurs plus grande que celle dans la solution. Cependant, les calculs à partir de ces réactions par étapes sont liés à certaines hypothèses. De plus, les groupes fonctionnels sont variés. Quand les résultats calculés à partir de ces réactions par étapes sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement pour la plupart des groupes catalytiques, le modèle peut être validé.

D.1.3 Electroconvection

Rubinstein et coll. (1979, 1984, 1988, 1991) ont publié une série d'articles dans lesquels ils ont expliqué le phénomène de « dépassement » du courant limite par une théorie s'appelant l'électroconvection. Quand la densité de courant tend vers sa valeur limite, la concentration en ions du sel à la surface de la membrane est très faible. L'hypothèse d'électroneutralité dans cette zone n'est plus valable. En raison d'une non uniformité de la conductance des ions à travers la membrane, le champ électrique n'est pas uniforme. Cette non-uniformité du champ électrique à la surface de la membrane est capable de générer le transport par convection du fluide à l'intérieur de celle-ci.

Notons également que plusieurs autres explications ont été avancées pour expliquer ce dépassement de densité de courant limite (électro-osmose, diminution de la permsélectivité…), mais s'avèrent peu convainquantes.

D.1.4 Autres études

Quelques études récentes et remarquables dans la littérature sont présentées ci-dessous :

La présence d'ions qui peuvent consommer les ions H^+ et OH^- dans la solution électrolytique fait avancer la réaction de dissociation de l'eau de gauche à droite. Par exemple, une dissociation violente se passe sur la membrane échangeuse de cations dans une solution de $MgCl_2$ ou $NiCl_2$ (Tanaka, 2002). Ce phénomène est dû à la formation de $Mg(OH)_2$ ou $Ni(OH)_2$ dans la couche de dissociation de l'eau.

Une idée intéressante pour étudier le phénomène de polarisation de concentration dans la membrane échangeuse de cations est l'utilisation d'une solution tampon (Bouhidel et Oulmi, 2000). La méthode consiste à comparer la courbe intensité-potentiel du même contre-ion avec un co-ion ayant un pouvoir tampon et sans. Par exemple, on compare Na_2SO_4 et ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$). Le rôle des ions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} est de maintenir la solution à un pH neutre. Les protons, quelle que soit leur origine, ne contribuent pas au transport du courant. La différence entre les deux courbes intensité-potentiel de Na_2SO_4 et ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$) représente donc la contribution de protons produits par la dissociation de l'eau au transport du courant (voir la figure 3-4). Suite à ce travail, ils ont réussi à prévenir la polarisation de concentration et ainsi la dissociation de l'eau en utilisant un sel amphotérique NH_4CH_3COO dans un processus

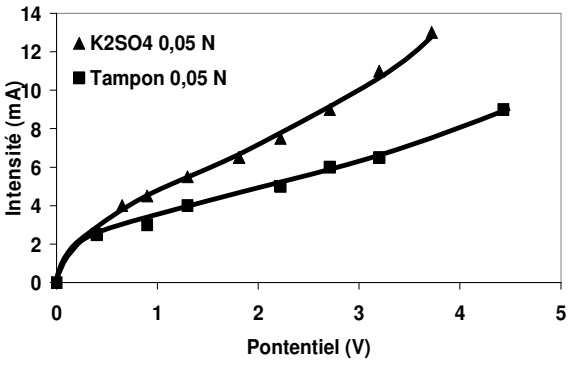


Figure 3-4: Courbe courant-tension de K^+ avec et sans tampon (Bouhidel et Oulmi, 2000)

d'électrodéionisation (Bouhidel et Lakehal, 2006). Le rendement faradique augmente en continu avec le potentiel appliqué, contrairement à la diminution de rendement faradique due au transport du courant non souhaité par les ions H^+ et OH^- produits par la dissociation de l'eau. En effet, les ions H^+ et OH^- produits sont immédiatement neutralisés par NH_4^+ et CH_3COO^-.

D.2 Dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse de cations et d'anions

Il est reconnu que la polarisation de concentration se passe plus facilement dans une membrane échangeuse de cations que dans une membrane échangeuse d'anions. Autrement dit, la valeur de la densité de courant limite est généralement supérieure pour les membranes échangeuses d'anions. Ceci est dû à la différence entre les mobilités en solution des contre-ions.

Prenons le cas d'un traitement de $NaCl$ à 0,1 N. On sait que : u_{Na^+} =5,19x10^{-8} m^2/(V•s) et u_{Cl^-} =7,9x10^{-8} m^2/(V•s). Pour une membrane échangeuse d'anions, le contre-ion est Cl^- dont le nombre de transport en solution vaut $t_i = \dfrac{u_i z_i C_i}{\sum_i u_i z_i C_i}$ =0,60 ; Pour une membrane échangeuse de cations, le contre-ion est Na^+ dont le nombre de transport vaut 0,39. Si l'on suppose que le nombre de transport du contre-ion dans la membrane vaut 0,95 (comme la permsélectivité), et que la couche limite a la même épaisseur pour les deux types de membranes, alors on peut écrire :

$$\frac{i_{\lim,MA}}{i_{\lim,MC}} = \frac{(\overline{t_{Na^+}} - t_{Na^+})_{MC}}{(\overline{t_{Cl^-}} - t_{Cl^-})_{MA}} = 1,6$$

La densité de courant limite est donc plus grande pour une membrane échangeuse d'anions que pour une membrane échangeuse de cations.

Cependant, la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse d'anions est généralement plus forte que dans une membrane échangeuse de cations (Rubinstein, 1984, Krol et coll., 1999, Tanaka, 2002). Ce phénomène est expliqué par le fait que la membrane échangeuse d'anions est moins hydrophile que la membrane échangeuse de cations.

3.1.2 Dissociation de l'eau dans le cas de l'électrodéionisation (EDI)

L'électrodéionisation en continu (EDI), combinaison de l'électrodialyse et de l'échange d'ions conventionnel, présente un avantage pour le traitement de solutions diluées en raison d'un apport de conductivité ionique élevé par le matériau échangeur d'ions. Cela permet de réduire la résistance électrique.

Walters et coll. (1955) et Spiegel et coll. (1999) mettent en évidence l'intérêt de deux mécanismes en EDI : le transport renforcé et l'électrorégénération. Dans le premier cas, le lit est sous forme du sel. Le

transport a lieu via la résine échangeuse d'ions. Le deuxième mécanisme correspond à la régénération du lit grâce à la réaction de dissociation de l'eau. La dissociation de l'eau produit les protons et les ions hydroxyles qui mettent le lit sous forme H^+ et OH^-. En conséquence, le lit est régénéré électrochimiquement en continu sans l'ajout de réactifs chimiques (Glueckauf, 1959 ; Ganzi, 1988 ; Thate et coll., 1999).

A. Courbe courant-tension

La figure 3-5 (Song et coll., 2007) montre la relation courant-tension dans un processus EDI avec des textiles échangeurs de cations (CIET) et d'anions (AIET). Trois régions peuvent être distinguées : pour une densité de courant faible, la densité de courant augmente linéairement avec le potentiel (Région I) ; pour une densité de courant élevée, la densité de courant augmente de façon abrupte (Région III) ; une région de courbure (Région II) existe entre les régions I et III.

Ces observations sont attribuées aux effets du transport des ions et à la dissociation de l'eau. Pour une densité de courant faible, le transport des ions du sel est le mécanisme dominant. La densité de courant augmente linéairement avec le potentiel. Quand la densité de courant est élevée, la dissociation de l'eau devient prédominante. Le transport du courant par les protons et les ions hydroxyles entraine une augmentation abrupte de la densité de courant. Ces observations sont identiques que celles de la courbe courant-tension pour la membrane bipolaire (sur la figure 3-10).

Cependant, la région de la limitation par la diffusion de l'eau apparue dans la membrane bipolaire (sur la figure 3-10) n'a pas été observée pour le système EDI dans leur travail. Cette disparation est due à une alimentation de molécule d'eau en continu par le flux de convection.

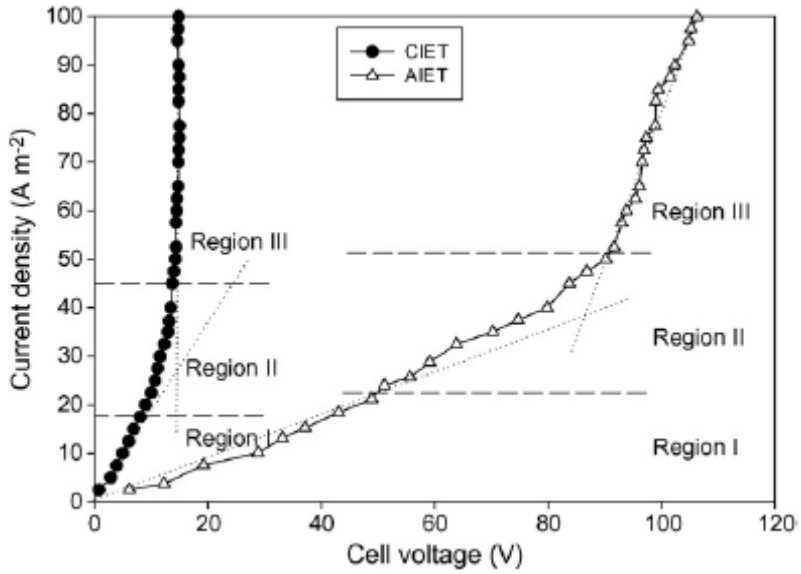


Figure 3-5: Courbe courant-tension en EDI avec des textiles échangeurs de cations et d'anions (Song et coll., 2007)

Les auteurs justifient la différence de comportement entre CIET et AIET en invoquant le rôle du groupe fonctionnel de matériaux échangeurs d'ions. Une forte concentration de groupes basiques provoque une augmentation rapide de la densité de courant (Strathmann et coll., 1997). La plus forte pente observée dans le cas de CIET, comparée au cas avec AIET, dans la figure 3-5, est attribuée à une concentration de groupes basiques plus importante dans le cas de CIET que dans celui d'AIET.

B. Mécanisme de la dissociation de l'eau

Les études de Song et coll. (2007) sur un système EDI avec le textile échangeur d'anions montrent que la dissociation de l'eau est provoquée par la réaction protonation-déprotonation de groupes d'amine tertiaire du textile. En utilisant la spectroscopie FTIR, ils ont observé une évolution de la structure du textile échangeur d'anions avant et après l'utilisation, c'est-à-dire avant et après la dissociation de l'eau. Des groupes ammonium quaternaire laissent place à des groupes amine tertiaire.

Les théories de « réaction protonation-déprotonation » et de « second effet de Wien » présentées dans la partie de la dissociation de l'eau dans la membrane homopolaire sont communes et donc utilisables pour un processus EDI. Dans les paragraphes suivants, on parlera de l'endroit possible où l'eau pourrait se dissocier.

Concept de l'interface bipolaire

Song et coll. (2004) ont tenté d'expliquer le mécanisme de dissociation de l'eau en EDI en utilisant le concept d'interface bipolaire. L'interface bipolaire est une zone entre la résine échangeuse de cations et la membrane échangeuse d'anions par exemple. Un potentiel appliqué à cette interface entraine une dissociation catalytique (une réaction de décomposition) produisant les protons et les ions hydroxyles. Yeon et coll. (2004) ont complété cette idée en disant que la dissociation de l'eau dépendait de la surface de contact entre les matériaux échangeurs d'ions.

Une représentation schématique (figure 3-6) plus détaillée a été donnée par Meng et coll. (2004) pour illustrer le mécanisme de la dissociation de l'eau en introduisant les différents cas de contact entre les résines échangeuses d'ions et les membranes échangeuses d'ions dans un compartiment du type diluat.

Les cas de contact peuvent être simplifiés en quatre types :

- Type A : RA est en contact avec RC et MA, RC est en contact avec RA et MC. Dans ce cas, les ions entre RA et RC peuvent être transportés rapidement du compartiment du type diluat vers le compartiment du type concentrat par les résines et les membranes. Une diminution rapide de concentration en ions a lieu entre RA et RC, conduisant à la dissociation de l'eau qui produit les ions H^+ et OH^- pour transporter le courant électrique.

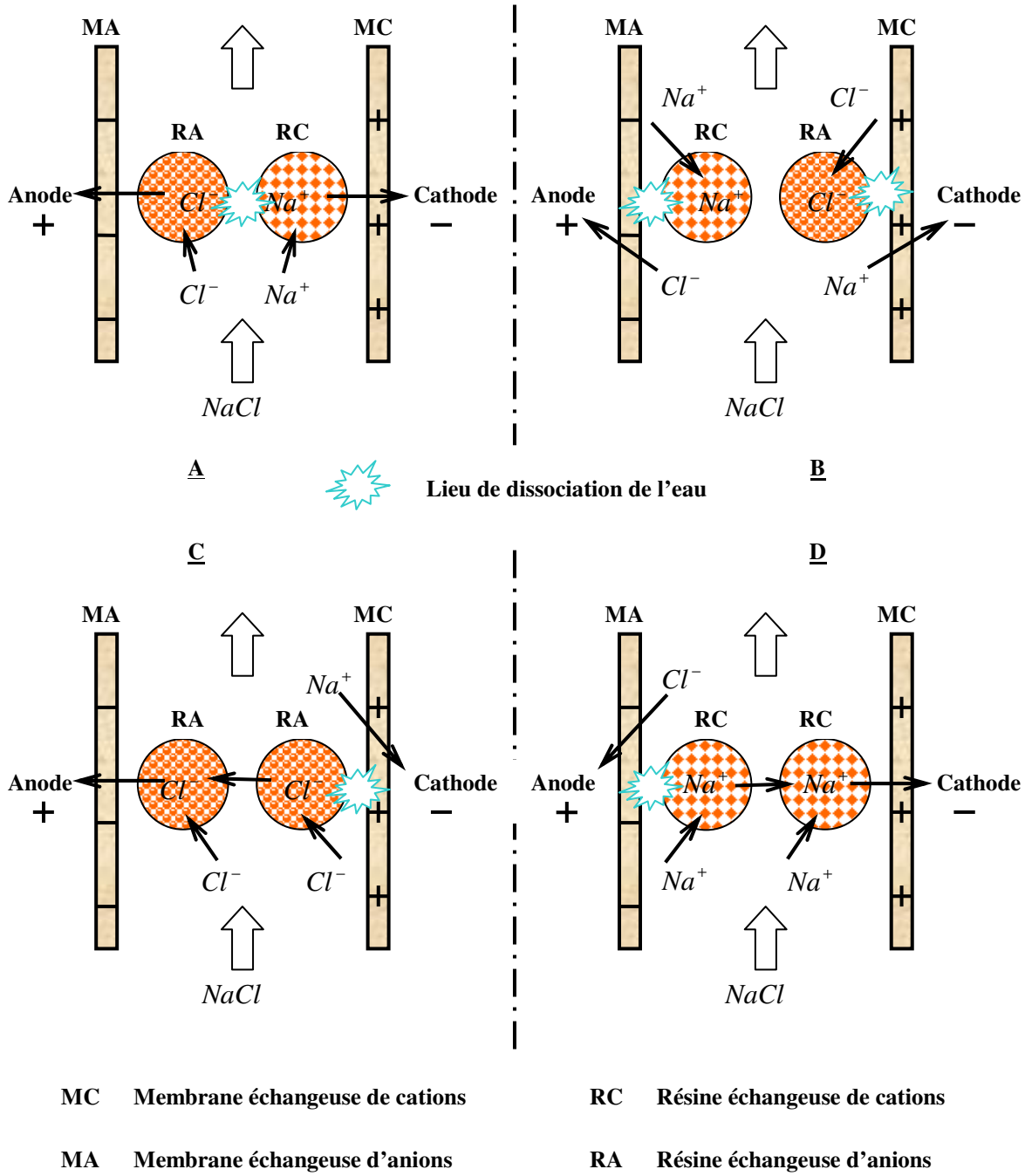


Figure 3-6: Représentation schématique de cas de contact entre les résines échangeuses d'ions et les membranes échangeuses d'ions dans un compartiment du type diluat (Meng et coll., 2004)

- Type B : RC est en contact avec RA et MA, RA est en contact avec RC et MC. Dans ce cas, la baisse de concentration en ions et la dissociation de l'eau auront lieu aux deux endroits : les contacts entre RC et MA et ceux entre RA et MC.
- Type C : RA est en contact avec RA et MA ou MC. Les anions peuvent être transportés rapidement du compartiment du type diluat vers le compartiment du type concentrat par les résines échangeuses d'anions et la membrane échangeuse d'anions. La dissociation de l'eau a lieu au niveau du contact entre RA et MC.

- Type D : RC est en contact avec RC et MC ou MA. La dissociation de l'eau a lieu entre RC et MA. Dans ce cas, les cations peuvent être transportés rapidement du compartiment du type diluat au compartiment du type concentrat par les résines échangeuses de cations et la membrane échangeuse de cations.

En conclusion, dans un processus EDI, où la membrane est en contact avec le matériau échangeur d'ions (résine ou textile), la dissociation de l'eau a lieu aux endroits où il existe une diminution rapide de concentration en ions (cation ou anion). Une fois que la concentration en ions diminue, il n'y a pas suffisamment d'ions pour transporter le courant électrique. De l'eau se dissocie et fournit des ions H^+ et OH^- pour transporter le courant. Cette diminution de concentration en ions peut se passer dans les zones de contact entre les résines et les membranes ou d'autres résines qui ont des charges opposées. Cette idée est en accord avec le concept de l'interface bipolaire proposée par Song et coll. (2004).

Cependant, le contact entre les matériaux échangeurs d'ions ayant des charges opposées n'est pas une condition unique pour avoir la dissociation de l'eau. Par exemple, dans la figure 3-6 de type B, il n'y a pas de dissociation de l'eau entre RC et RA, parce qu'il n'y a pas une diminution de concentration en ions à cet endroit.

3.1.3 Dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

A. Structure et fonctionnement

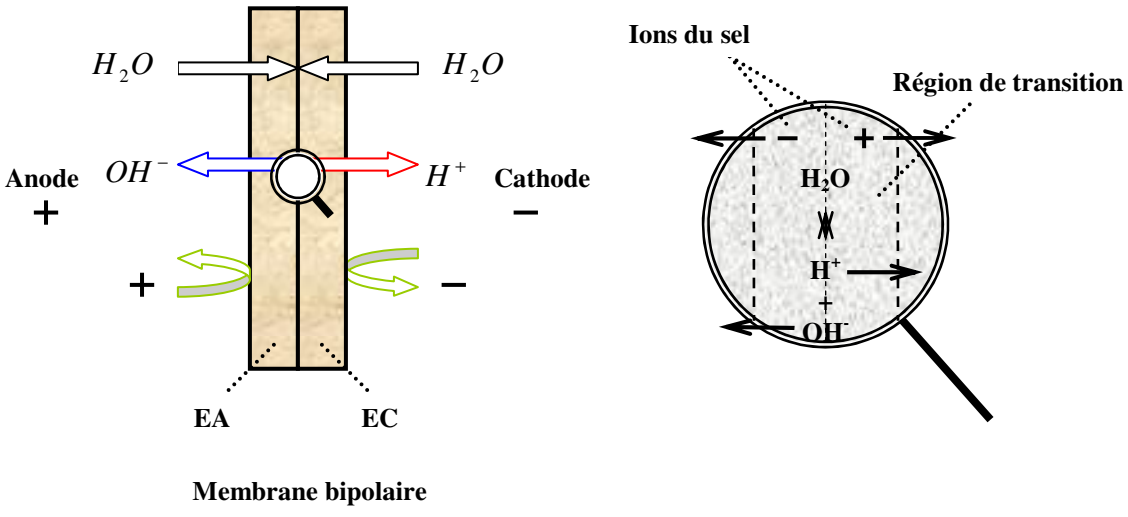


Figure 3-7: Illustration schématique de la structure et du fonctionnement de la membrane bipolaire

Une membrane bipolaire (figure 3-7) est constituée de deux couches échangeuses d'ions directement accolées une face contre l'autre, l'une cationique (EC), l'autre anionique (EA). Sous l'effet d'un champ électrique, les espèces chargées seront déplacées de la région de transition entre les deux

couches EC et EA. Quand tous les ions du sel sont déplacés de la région de transition, le transport du courant sera assuré par les ions H^+ et OH^- produits par la dissociation de l'eau contenue dans la membrane. Les couches EC et EA sont disposées respectivement du côté de la cathode et du côté de l'anode, de façon à permettre le transfert des ions ainsi produits vers les solutions adjacentes. La membrane bipolaire est souvent utilisée pour produire ou récupérer les acides et les bases à partir des solutions du sel correspondantes.

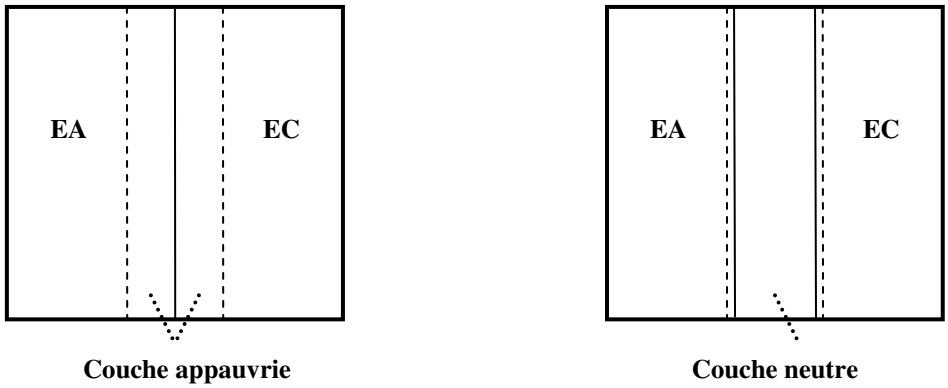


Figure 3-8: Illustration schématique de deux modèles de la membrane bipolaire: "couche appauvrie" et "couche neutre"

Il existe deux hypothèses sur la structure de la région de transition entre les deux couches EA et EC de la membrane bipolaire. L'une suppose que la distance entre EA et EC est nulle et que la région de transition se situe dans les deux couches. Au voisinage de la surface de contact entre EA et EC, une région est obtenue où la concentration de contre-ions diminue et les charges fixées non compensées existent. Cette région est appelée « zone de charge spatiale » ou « couche appauvrie » ou encore « jonction abrupte ». La deuxième hypothèse dit qu'une région neutre et très fine existe entre les deux couches. Cette hypothèse est appelée « modèle de couche neutre ». Ces deux hypothèses sont illustrées sur la figure 3-8. L'épaisseur de cette région de transition est beaucoup plus petite que 0,1 μm (Strathmann et coll., 1997).

B. Courbe courant-tension

La courbe courant-tension (I-V) d'une membrane bipolaire présente une allure singulière et traduit le comportement anisotrope de l'interface. Deux comportements distincts sont à considérer, selon l'orientation de la membrane dans le champ électrique (Mafé et coll., 1998). Ces deux orientations sont schématisées sur la figure 3-9.

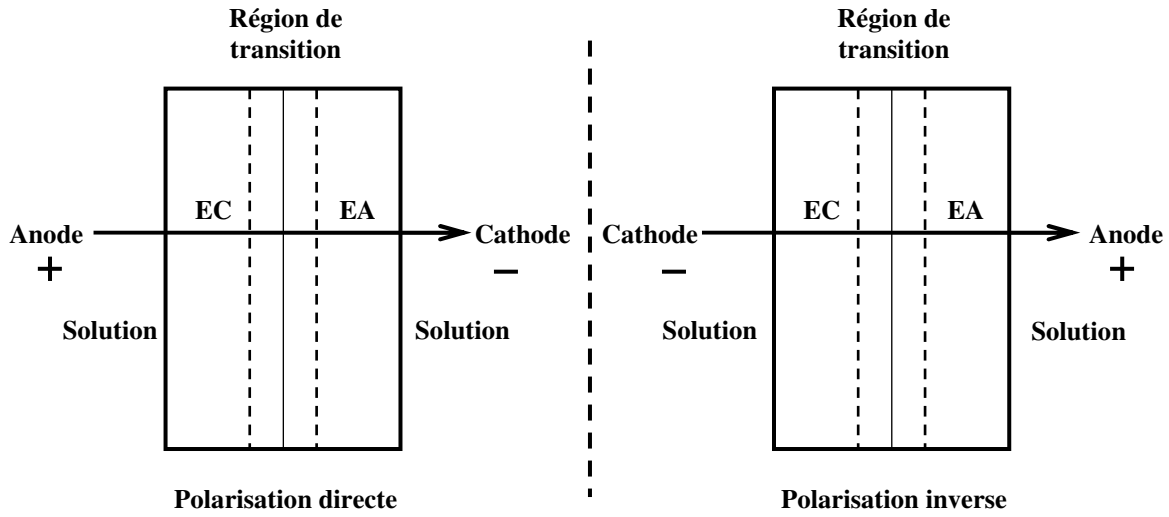


Figure 3-9: Schématisation des orientations de la membrane bipolaire dans un champ électrique

- Dans le premier cas (usuellement dénommé « polarisation directe »), si l'on dirige la face cationique de la membrane vers l'anode de la cellule et la face anionique vers la cathode), la tension augmente rapidement avec l'intensité électrique imposée.

- Dans le second cas (« polarisation inverse »), on dirige la face cationique de la membrane vers la cathode et la face anionique vers l'anode. Le comportement diffère alors radicalement. La courbe typique I-U pour une membrane bipolaire est présentée dans la figure 3-10. Pour un courant faible, la résistance est plus ou moins constante jusqu'au courant limite (I_{lim1}). Ensuite, la résistance augmente radicalement et le courant stagne vers un palier de faible intensité pendant que l'on augmente la tension électrique. Cependant, une fois atteinte une certaine tension, l'intensité augmente soudainement et très rapidement. Ceci est dû à un fort taux de dissociation de l'eau, qui ne peut s'expliquer par le simple mécanisme de dissociation spontanée (Ramirez et coll., 1988 ; Strathmann et coll., 1993, Simons, 1993). Ce phénomène est connu sous le nom de « electric field-enhanced water dissociation (EFE) », et son amplitude dépend beaucoup de la structure et de la composition de la région de transition. Quand le courant atteint une valeur (I_{lim2}), on observe une augmentation rapide du potentiel. Cela est dû à une limitation de diffusion de l'eau vers la région de transition (Aritomi et coll., 1996 et Krol et coll., 1998). La quantité d'eau dans la région de transition n'est pas suffisante pour assurer la dissociation de l'eau.

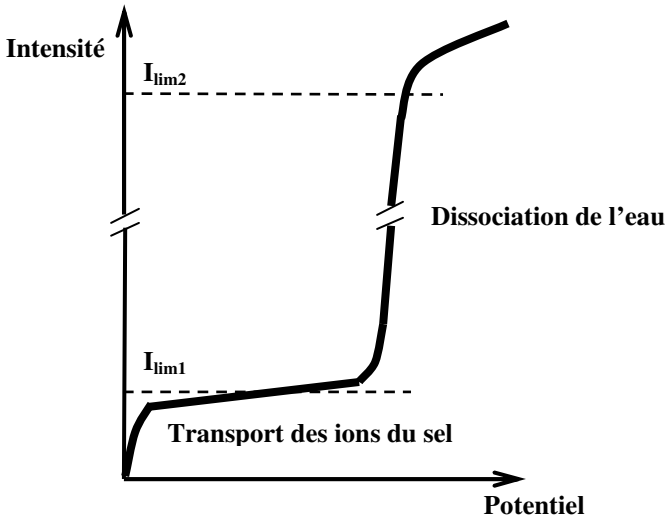


Figure 3-10: Courbe I-U typique d'une membrane bipolaire dans la configuration « polarisation inverse »

C. Mécanisme de la dissociation de l'eau

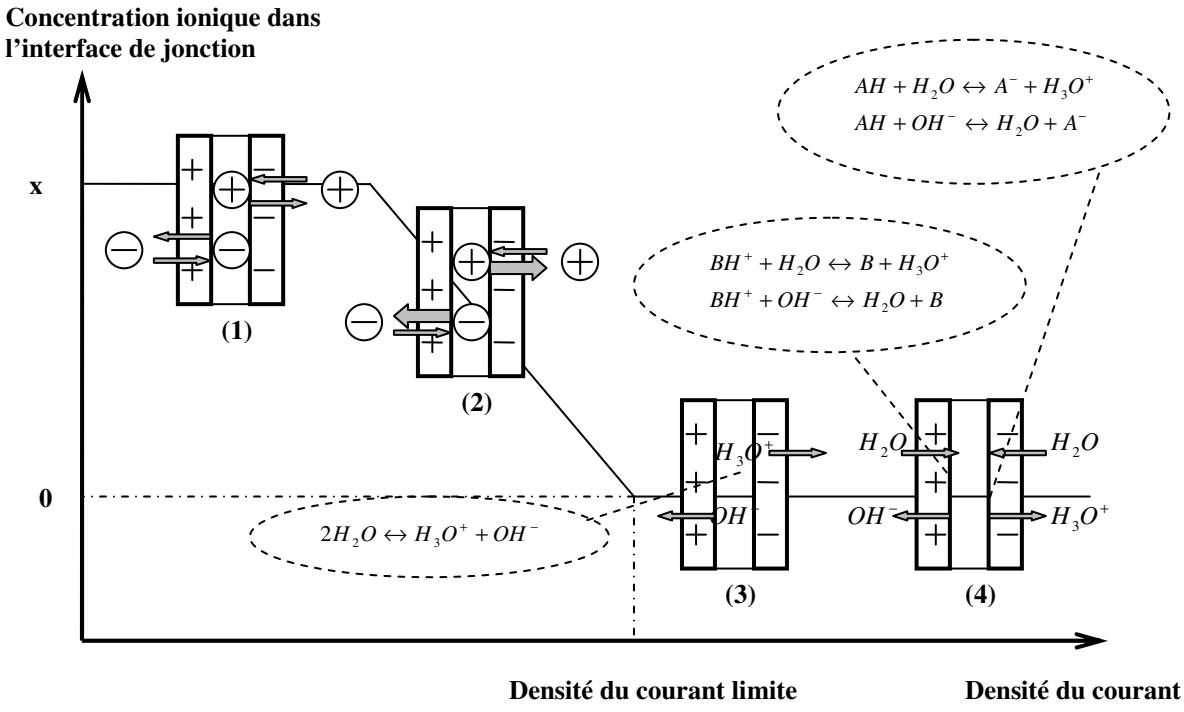


Figure 3-11: Mécanisme d'échange conduisant à la dissociation de l'eau dans une membrane bipolaire (Bazinet, 2003)

Avec un champ électrique faible, les ions du sel initialement présents dans la région de transition migrent et quittent cette région. Ces ions sont remplacés par diffusion et la migration du sel de la solution extérieure vers cette région en régime permanent avec une concentration du sel constante dans cette région (figure 3-11, étape 1). Quand la tension électrique augmente, la migration du sel de la région de transition ne peut plus être compensée par le flux de diffusion vers cette région. La densité

de courant limite est atteinte (figure 3-11, étape 2). La densité de courant limite dépend de la permsélectivité de la membrane bipolaire et du coefficient de diffusion du sel dans la membrane. Quand la densité de courant limite est atteinte, la dissociation de l'eau commence et le courant est alors transporté par les protons et les ions hydroxyles (figure 3-11, étapes 3 et 4).

D. Catalyseurs de la réaction

L'énergie d'activation de la réaction de dissociation de l'eau est très élevée. En introduisant un catalyseur dans la matrice de la membrane bipolaire, on fournit des chemins réactionnels alternatifs en formant des complexes activés très réactifs. L'énergie d'activation de la réaction de dissociation de l'eau peut être réduite, et l'on augmente donc en conséquence le rendement de dissociation (Simons, 1985, Mafé et coll., 1998).

Les catalyseurs employés peuvent notamment être des acides ou bases faibles. En utilisant les catalyseurs, la réaction de dissociation de l'eau est une réaction du type déprotonation-protonation qui a été présentée dans le paragraphe D.1.2. Le tableau 3-1 présente des catalyseurs adéquats fournissant de bons résultats pour ces réactions. En raison des potentialités de ces membranes, plusieurs laboratoires mènent à l'heure actuelle des travaux pour étudier de nouveaux catalyseurs (Xue et coll., 2009 ; Cheng et coll., 2009 ; Kumar et Shahi, 2010)

Tableau 3-1: Les catalyseurs utilisés dans une membrane bipolaire (Wilhelm, 2001)

Matériaux	pK_a	Remarques
Cr^{3+} (complexe)		après traitement basique dans OH^- pour une meilleure stabilité
Fe^{3+} (complexe)		déposés dans la couche cationique de la membrane
$-NR_2 / NH^+R_2$ (amines tertiaires)	9-10	fixés sur la face interne anionique de la membrane
Ion de Sn ou Ru		
$-PO_3H^- / -PO_3^{2-}$	7	fixés sur la face interne cationique de la membrane
$-COOH / -COO^-$	4,8	
Pyridine	5,2	
Silice		déposés dans la couche anionique de la membrane

3.1.4 Méthode expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau

La polarisation de concentration et la dissociation de l'eau ont été étudiées par (Krol et coll., 1999, Rubinstein et Shtilman, 1979) :

- La courbe courant-tension : cette courbe est déterminée en augmentant par étape la densité de courant (ou le potentiel électrique) aux bornes de la cellule. Après cette augmentation, on attend que le système soit en régime stationnaire. On mesure ensuite le potentiel (ou la densité

de courant) correspondant. La courbe courant-tension peut ainsi être tracée. Cette courbe nous donne les informations sur une idée globale par rapport à la polarisation de concentration, à la résistance, à la consommation d'énergie et à la valeur du courant limite.

- La mesure de pH : avec une densité de courant (ou un potentiel) appliquée, le pH de la solution dans le compartiment étudié est suivi au cours du temps jusqu'à ce que le régime stationnaire soit atteint. Les valeurs de pH nous fournissent une information intuitive sur le taux de la dissociation de l'eau sous certaines conditions opératoires. La concentration des ions H^+ et OH^- dans la solution peut être obtenue à partir du pH. Selon la définition du pH,

$$C_{H^+} \approx \alpha_{H^+} = 10^{-pH} \quad \textbf{(3-16)}$$

$$C_{OH^-} \approx \alpha_{OH^-} = 10^{pH-14} \quad \textbf{(3-17)}$$

où C_{H^+} et C_{OH^-} sont la concentration de H^+ et OH^- respectivement; α_{H^+} et α_{OH^-} sont l'activité de H^+ et OH^- respectivement. Pour des concentrations très faibles en ions dans la solution, on peut assimiler l'activité des ions H^+ et celle de OH^- à leur concentration.

- Le calcul du nombre de transport des co- et contre-ions: à partir de la concentration, le nombre de transport des H^+ et OH^- peut être calculé et celui des ions du sel est ainsi déduit. La concentration des ions du sel peut aussi être déterminée directement par une analyse (absorption atomique, HPLC etc.). Le nombre de transport des ions H^+ ou OH^- nous donne une idée sur la contribution de la dissociation de l'eau sur le transport du courant dans la membrane échangeuse de cations ou d'anions.

$$\overline{t_{H^+}} = \frac{F \cdot C_{H^+} \cdot Débit}{I} \quad \textbf{(3-18)}$$

$$\overline{t_{OH^-}} = \frac{F \cdot C_{OH^-} \cdot Débit}{I} \quad \textbf{(3-19)}$$

où $\overline{t_{H^+}}$ et $\overline{t_{OH^-}}$ sont les nombres de transport des ions H^+ et OH^- respectivement; F est la constante de Faraday ; $Débit$ est le débit de la solution ; I est le courant en A.

Dans le cas où les autres ions dans la solution sont Na^+ et Cl^-,

$$\overline{t_{H^+/OH^-}} = 1 - \overline{t_{Na^+}} - \overline{t_{Cl^-}} \quad \textbf{(3-20)}$$

où $\overline{t_{Na^+}}$ et $\overline{t_{Cl^-}}$ sont les nombres de transport des ions Na^+ et Cl^- respectivement.

3.2 Montage expérimental : matériels et méthodes

3.2.1 Principe des montages expérimentaux

A. Présentation du pilote d'électrodialyse

Le pilote d'électrodialyse de type « filtre-presse » a été présenté dans le chapitre II. Les configurations de la cellule seront présentées dans la partie de l'étude expérimentale.

B. Eléments connexes

La circulation de la solution est assurée par une pompe péristaltique Ismatec. La tension est délivrée par un générateur de courant de « Sorensen » du type DCS 150-7^{E}.

Un système « trois vannes » permet de prélever les échantillons au cours du temps. Le pH des échantillons est mesuré par le pH mètre (sympHony). Il est constitué d'un sympHony mètre du type SP80PC et d'une sonde de pH avec Ag/AgCl comme référence interne du type Cat. No. 14002-860. Cette sonde de pH est une électrode 3 en 1 ayant besoin de peu de maintenance.

Un collecteur de fractions « RediFrac » assure des prélèvements des échantillons au cours du temps.

C. Dosage acido-basique

Le dosage acido-basique est réalisé à l'aide de « Titration Manager » (Radiometer) du type TIM 856. L'électrode de pH combinée du type pHC 2401 Red Rod est connectée avec le « Titration Manager ». Il a été effectué par une méthode « Titrage à Point Final Prédéterminé ». Cette méthode consiste à ajouter à la solution contenant l'échantillon à analyser un réactif titrant jusqu'à mesure par l'électrode indicatrice d'un pH préalablement fixé. Dans notre cas, le réactif titrant est une solution de HCl 0,01 mol/L ou une solution de NaOH 0,01 mol/L selon le type d'échantillon à analyser. Le point final de pH est fixé à 2 (pH décroissant) ou 12 (pH croissant) respectivement. Au cours de la titration, le Manager permet de suivre la variation du pH de la solution d'échantillon en fonction du volume de réactif titrant versé. Le volume équivalent a été trouvé en traçant $\partial(pH)/\partial(Volume)$ en fonction du volume. Le volume correspond à la valeur maximale de $\partial(pH)/\partial(Volume)$ est le volume équivalent. La concentration de l'échantillon est ainsi déduite.

D. Dosage du peptide

Glycylglycine est analysé à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible du type Cary « Varian » à 214 nm.

3.2.2 Choix des produits et matériaux

A. Choix des produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour les expériences de dissociation de l'eau sont:

- Chlorure de sodium (NaCl) de Fisher Scientific dont la masse molaire est de 58,44 g/mol et d'une pureté supérieure à 99,5%
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) de Fisher Scientific dont la masse molaire est de 142,04 g/mol et d'une pureté supérieure à 99%
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de Sigma-Aldrich dont la masse molaire est de 40 g/mol et d'une pureté supérieure à 98%
- Glycylglycine (Glygly : $C_4H_8N_2O_3$) de Sigma dont la masse molaire est de 132,1 g/mol et d'une pureté supérieure à 99%
- L-Arginine ($C_6H_{14}N_4O_2$) de Fluka BioChemika dont la masse molaire est de 174,20 g/mol et d'une pureté supérieure à 99%
- L-Lysine ($C_6H_{14}N_2O_2$) de Fluka Chemika dont la masse molaire est de 146,19 g/mol et d'une pureté supérieure à 97%

Les solutions de différentes concentrations pour les expériences de cette partie sont préparées avec de l'eau déminéralisée obtenue par le système laboratoire de purification de l'eau.

Les propriétés de l'arginine et la lysine ont été présentées dans le tableau 1-2. Les propriétés de la glycylglycine ont été rassemblées dans le tableau 2-2. La répartition des différentes espèces en fonction du pH est obtenue à partir des valeurs de pK_C et de pK_N et présentée par le pourcentage de chaque espèce porté sur les figures 2-2, 3-12 et 3-13.

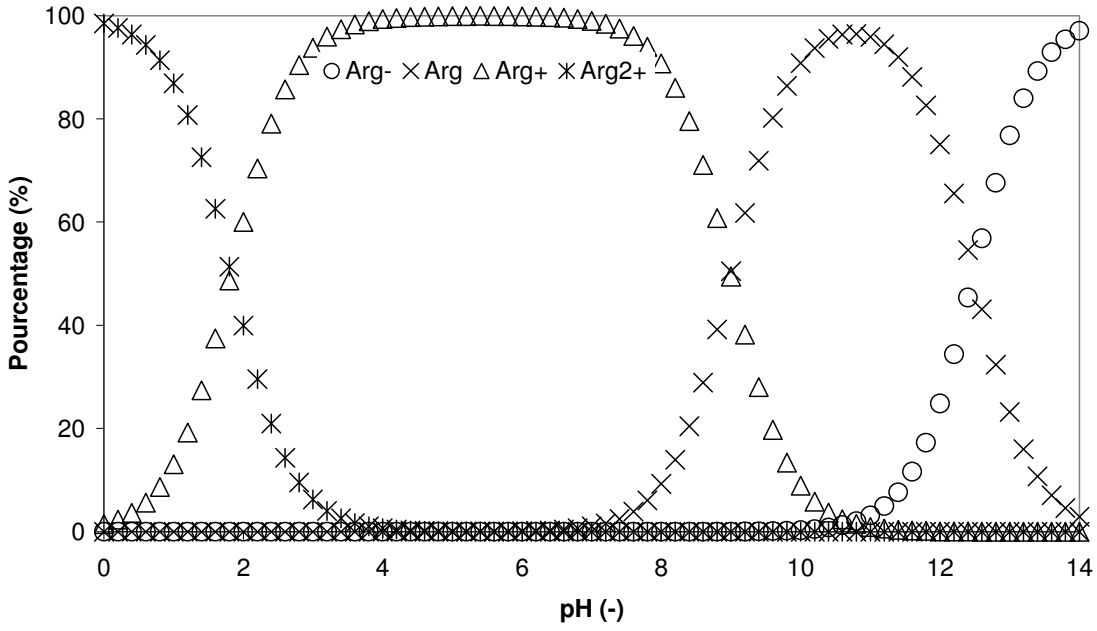


Figure 3-12: Répartition des différentes espèces d'arginine

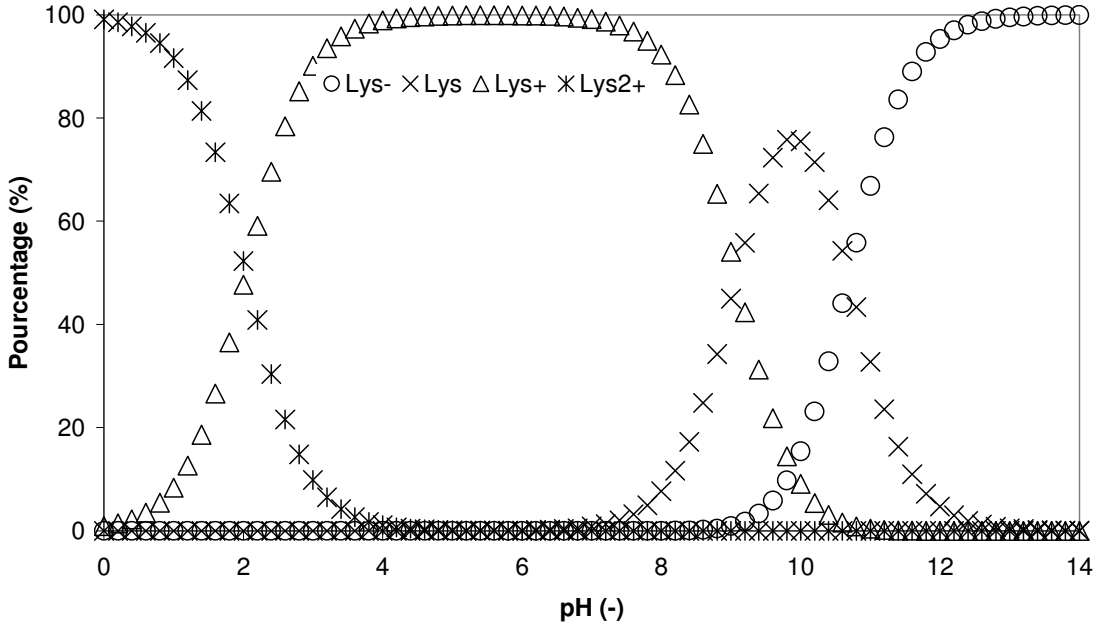


Figure 3-13: Répartition des différentes espèces de lysine

Les figures précédentes illustrent le fait que la charge effective des acides aminés dépend fortement du pH de la solution. Aux pH faibles ils existent sous forme acide conjugué (protoné) ayant une charge nette positive. En augmentant le pH, ils deviennent neutres à leur point isoélectrique, puis, aux pH élevés ils se présentent sous la forme base conjuguée (déprotonée) et disposent d'une charge nette négative.

B. Choix des membranes échangeuses d'ions

Trois types de membranes échangeuses d'ions ont été utilisés : cationique, anionique et bipolaire. Leurs caractéristiques principales sont données dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2: Propriétés des membranes échangeuses d'ions utilisées

Nom	Société	Type	Epaisseur (mm)	Résistance (ohm•cm^2)
AMX	NEOSEPTA	Anionique forte	0,12-0,18	2,0-3,5
CMX	NEOSEPTA	Cationique forte	0,14-0,2	1,8-3,8
BP-1E	NEOSEPTA	Bipolaire	0,22	-

C. Choix des résines échangeuses d'ions

Deux types de résines échangeuses d'ions ont été utilisés : cationique et anionique. Les caractéristiques principales de la résine échangeuse d'anions du type AMBERLITE IRA-900 sont fournies dans le chapitre II, tandis que celles de la résine échangeuse de cations sont rassemblées dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3: Propriétés de la résine échangeuse de cations

Nom	Matrice	Porosité	Type	Capacité (meq/mL)	Masse volumique (g/L)	Température maximale (°C)
AMBERLITE 200	Styrene DVB	Macroréticulée	Cation (acide fort)	1,75	800	145

3.3 Etudes expérimentales de la dissociation de l'eau

Les études expérimentales de la dissociation de l'eau ont été effectuées dans la membrane échangeuse de cations (MC), dans la membrane échangeuse d'anions (MA), dans un processus de couplage entre la membrane échangeuse de cations (MC) et la résine échangeuse d'anions (RA), et enfin dans la membrane bipolaire. L'objectif est de comparer les résultats expérimentaux avec ceux trouvés dans la littérature et de comprendre le mécanisme de la dissociation de l'eau dans chaque cas. Notre objectif est en outre de mettre à profit la compréhension de ces mécanismes pour une application concernant la purification et la séparation de biomolécules.

3.3.1 Configurations de la cellule

Les figures 3-14, 3-15, 3-16 et 3-17 nous montrent les configurations de la cellule expérimentale pour les études de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse de cations, dans la membrane échangeuse d'anions, dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions, dans la membrane bipolaire.

La cellule est composée de six ou cinq compartiments numérotés. Les membranes séparant ces compartiments sont la membrane échangeuse de cations (MC), la membrane échangeuse d'anions (MA) et la membrane bipolaire (MB).

Dans les compartiments d'électrodes circule une solution de Na_2SO_4 de 0,5 mol/L. Il faut noter, qu'en raison des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes, il faut être vigilent quant à la nature des solutions utilisées dans les compartiments aux électrodes. L'utilisation par exemple d'une solution de NaCl conduit à la formation de dichlore Cl_2, qui outre les aspects liés à la sécurité, entraînerait une altération des membranes en raison de son action oxydante. La plupart des membranes sont facilement attaquées par l'agent d'oxydation et donc abimées de façon irréversible. Dans le compartiment au voisinage du compartiment anodique circule la solution de Na_2SO_4 également. La solution NaCl est à éviter en raison d'un transport de Cl^- à travers la membrane échangeuse d'anions vers l'anode.

Toutes les solutions circulent dans les compartiments en simple passe. Les débits de circulation sont indiqués sur les figures.

Une solution de NaCl 0,1 mol/L circule dans le compartiment où aura lieu la dissociation de l'eau. La concentration ionique dans le compartiment « basse concentration » est ainsi dix fois plus petite que celle des autres compartiments. Rappelons que l'eau se dissocie dans le cas où les ions du sel ne sont pas suffisants pour transporter le courant. Selon ce principe, dans un premier temps, la dissociation de l'eau aura lieu dans le compartiment ayant une concentration ionique plus petite, plus précisément à la surface de la membrane échangeuse d'ions (marqué ✸) sous une certaine densité de courant. Cependant, dans les autres compartiments du type diluat où il y a la possibilité d'avoir la dissociation de l'eau, l'eau ne se dissocie pas sous la même densité de courant, ce qui permet d'éviter le couplage de plusieurs effets dans les plages de courant étudiées. Notons toutefois que l'eau pourra se dissocier dans les autres compartiments du type diluat sous une densité de courant plus élevée.

Dans le cas du couplage de la membrane échangeuse de cations et de résines échangeuses d'anions, afin de créer des contacts entre les matériaux échangeurs d'ions ayant des charges opposées, un lit de résines échangeuses d'anions est introduit dans le compartiment N° 4 entre les deux membranes échangeuses de cations.

Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau se dissocie en produisant des protons (H^+) et des ions hydroxyles (OH^-). Les ions OH^- conduisent à une augmentation du pH tandis que les protons conduisent à une baisse de pH. Les variations de pH dans les compartiments concernés sont mesurées à l'aide de deux pH mètres (notés pH_1 et pH_2) en fonction du temps et du potentiel appliqué.

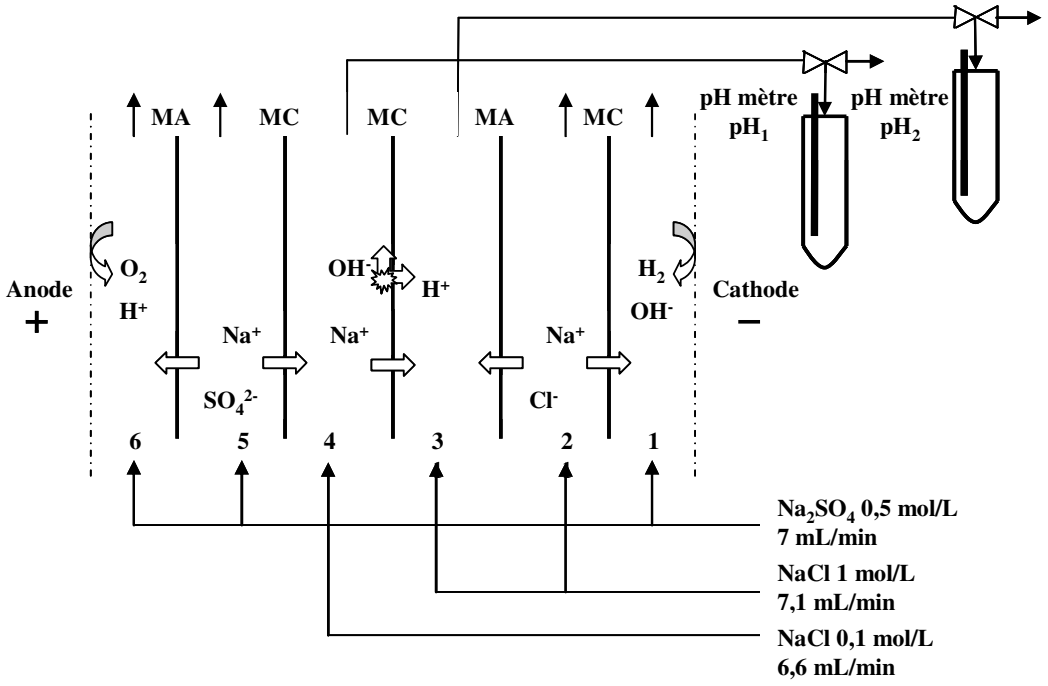


Figure 3-14: Configuration de la cellule expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse de cations (MC)

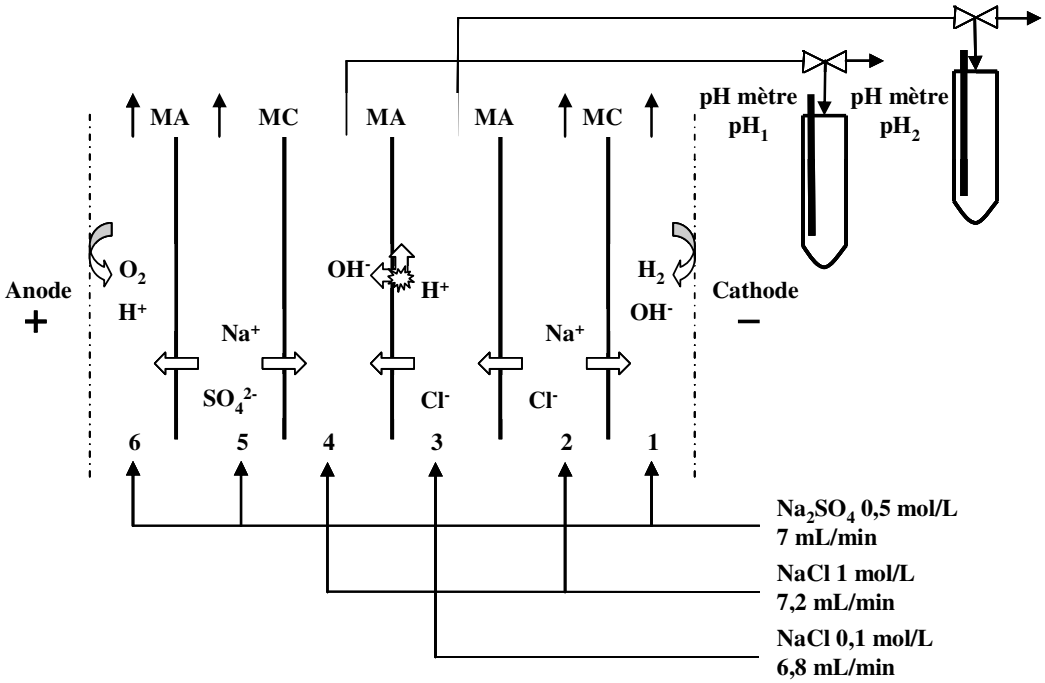


Figure 3-15: Configuration de la cellule expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse d'anions (MA)

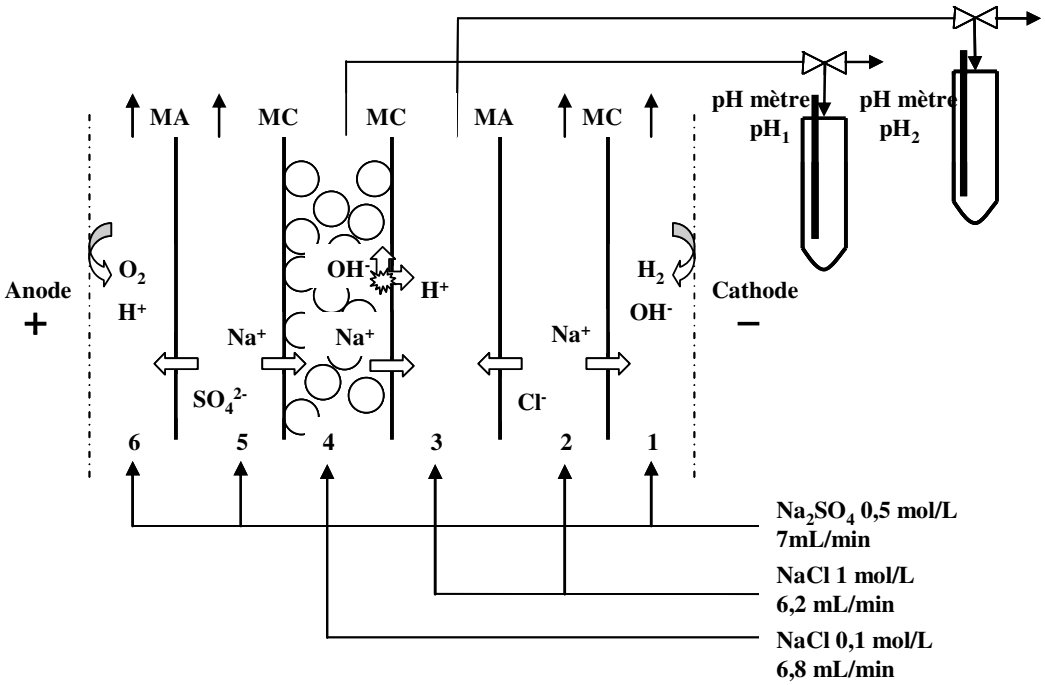


Figure 3-16: Configuration de la cellule expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

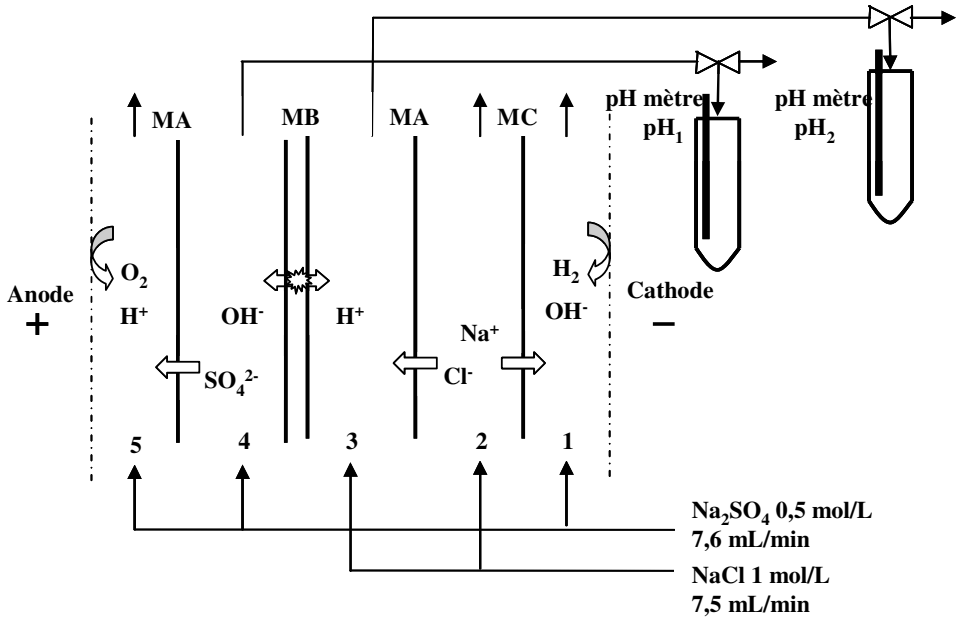


Figure 3-17: Configuration de la cellule expérimentale pour l'étude de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

3.3.2 Résultats et discussions

A. Courbe courant-tension (Détermination de courant limite)

Les expériences ont été réalisées avec un potentiel électrique imposé. Pour chaque potentiel appliqué, la densité de courant correspondante en régime stationnaire a été notée et est illustrée sur les figures 3-18, 3-19, 3-20 et 3-21 en fonction du potentiel. Globalement, la densité de courant correspondante augmente avec le potentiel.

Dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations (MC) et dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA), on peut distinguer trois zones dans le sens des potentiels croissants.

- La première zone A : dans cette zone, la densité de courant varie linéairement avec le potentiel : le système suit donc la loi d'Ohm. La résistance électrique R_1 est constante et est égale à l'inverse de la pente de la droite.
- Dans la deuxième zone B, la densité de courant reste constante lorsque le potentiel augmente et est égale à la densité de courant limite. Cela signifie que la résistance du système R_2 monte fortement.
- Dans la troisième zone C, la densité de courant croît avec le potentiel. La résistance moyenne R_3 de cette zone est plus faible que R_1. C'est dans cette zone qu'il existe une dissociation de l'eau dans le système.

Dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse d'anions (MA) et dans une membrane bipolaire (MB), on n'observe pas l'allure typique de la courbe courant-tension pour une membrane homopolaire. La résistance du système décroit en continu avec la croissance du potentiel.

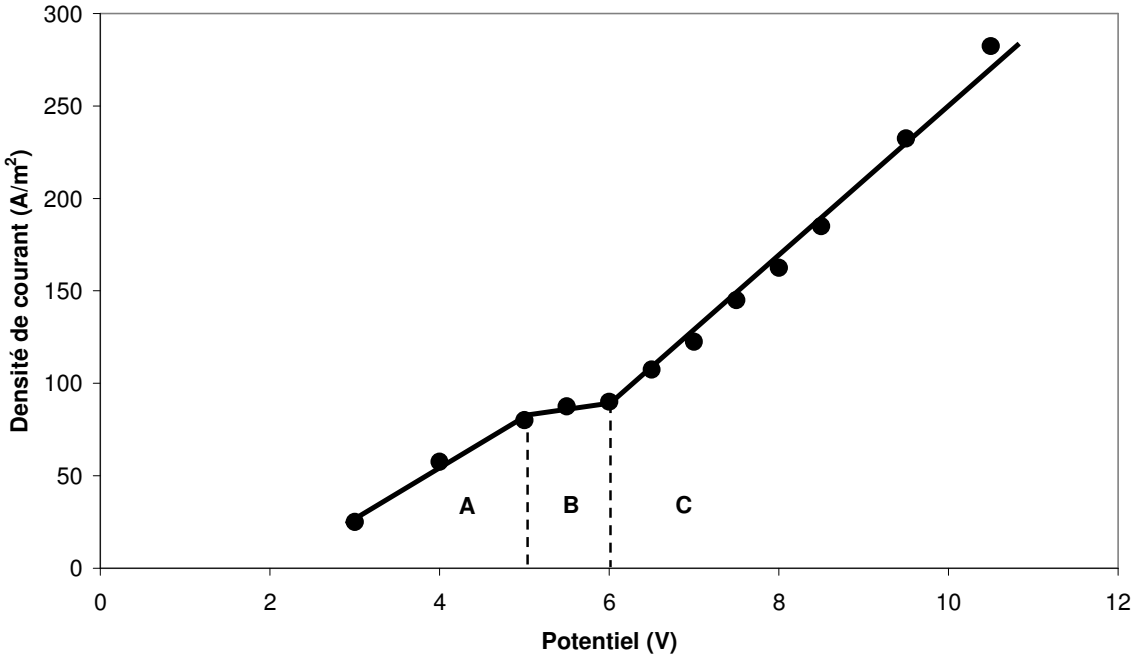


Figure 3-18: Courbe courant-tension dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations (MC)

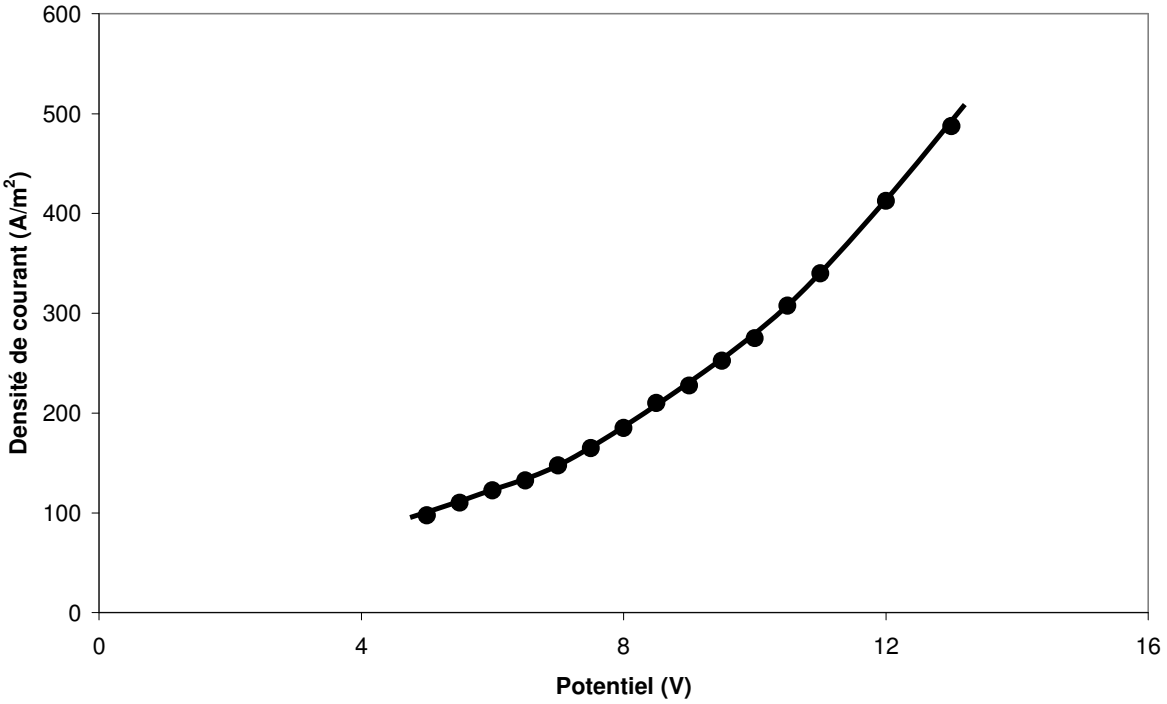


Figure 3-19: Courbe courant-tension dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse d'anions (MA)

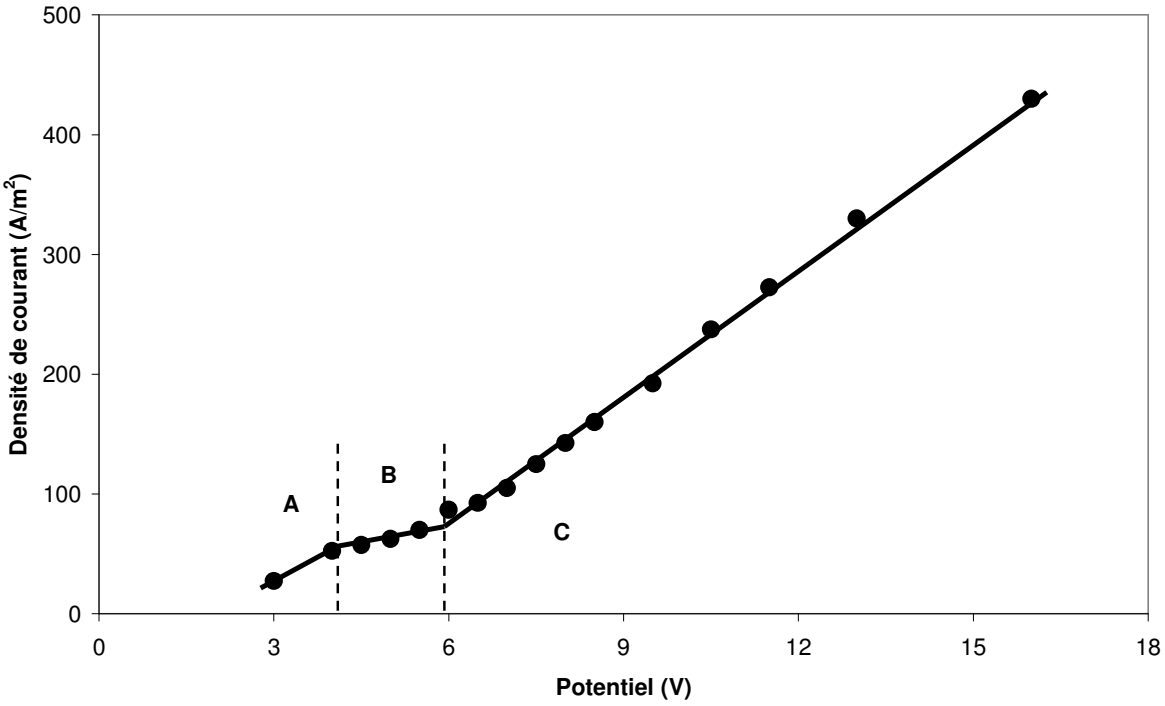


Figure 3-20: Courbe courant-tension dans le cas de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

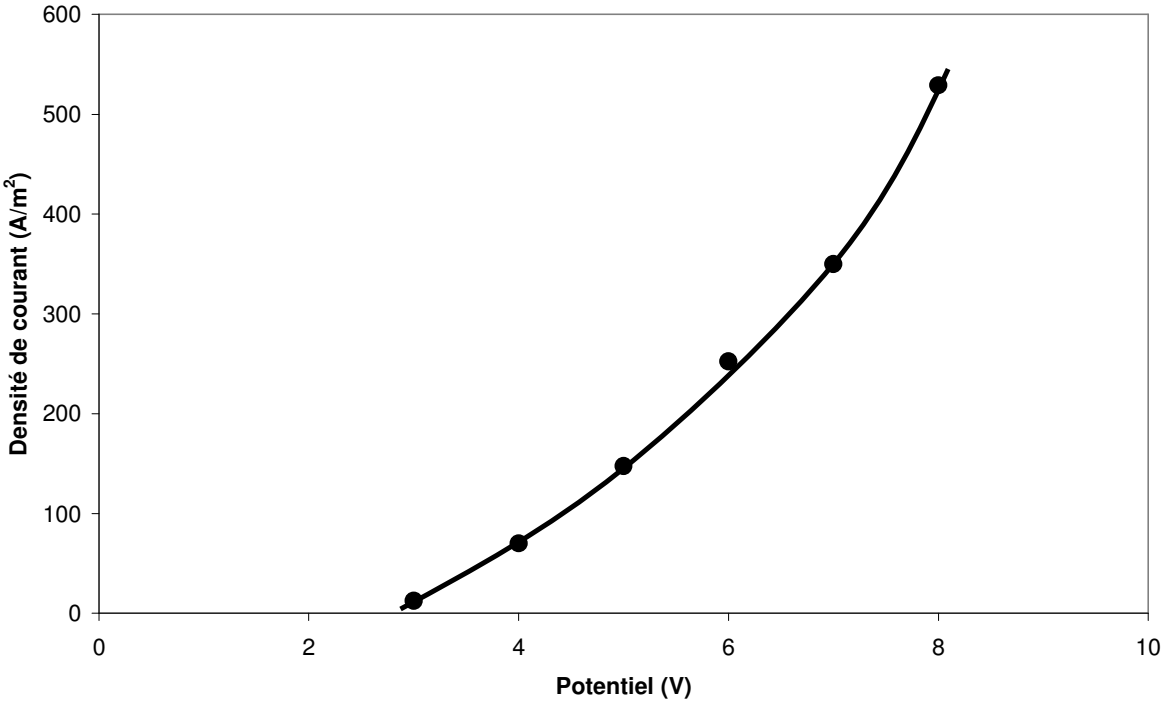


Figure 3-21: Courbe courant-tension dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

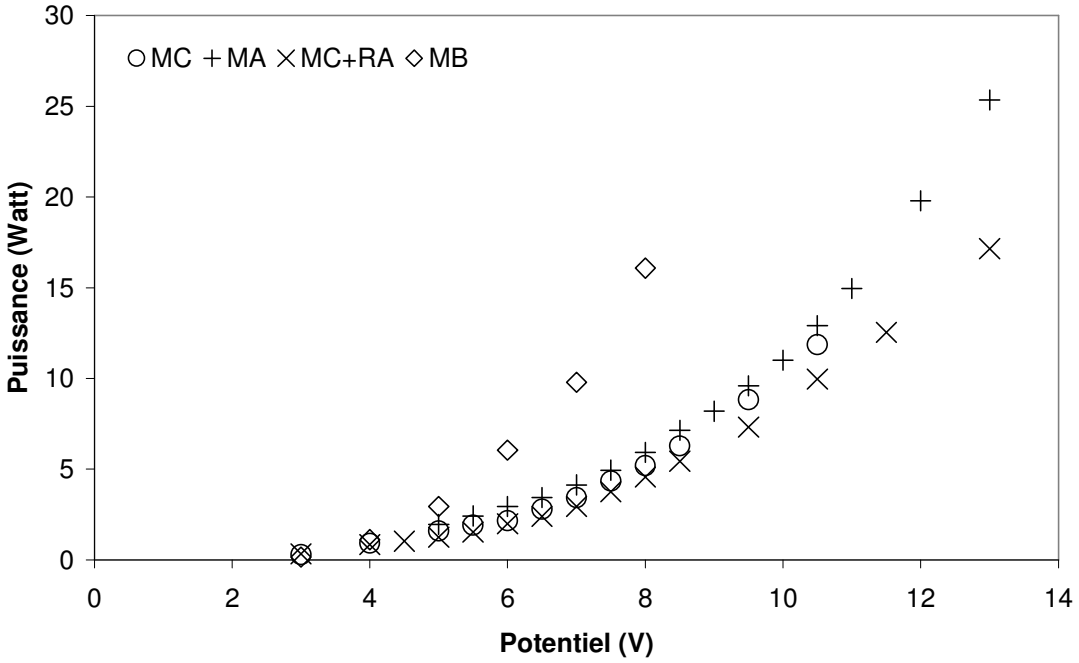


Figure 3-22: Puissance électrique consommée correspondante au potentiel appliqué dans les cas de la dissociation de l'eau dans MC, MA, MC+RA et MB

La consommation électrique est calculée et présentée sur la figure 3-22 où la puissance électrique est portée en fonction du potentiel.

La valeur du courant limite I_{lim} a été obtenue en traçant la résistance, égale à U/I, en fonction de l'inverse de l'intensité 1/I. Cette valeur est obtenue à l'intersection de deux tangentes (les figures 3-23, 3-24, 3-25 et 3-26).

Dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations (MC) et dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA), le courant limite est de 0,33 A, soit une densité de courant de 83,3 A/m^2 et de 0,21 A, soit 52,5 A/m^2 respectivement. L'ajout des résines échangeuses d'anions diminue la valeur de courant limite, autrement-dit, entraîne une dissociation de l'eau plus rapide.

Dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse d'anions (MA) et dans une membrane bipolaire (MB), l'allure obtenue ne permet pas de déterminer la valeur d'un courant limite I_{lim}. Notons toutefois que, dans le cas de la membrane échangeuse d'anions, une petite augmentation de la résistance a été observée quand 1/I est égal à 2,05. Si on calcule le courant limite avec cette valeur, il est égal alors à 0,49 A, soit une densité de courant de 122 A/m^2. Cette valeur de courant limite n'est pas exacte, mais pourrait quand même nous donner une idée sur l'ordre de grandeur. Cette valeur de courant limite pour MA est bien supérieure à celle pour MC. Cela est lié au fait que la

polarisation de concentration se passe plus rapidement dans une membrane échangeuse de cations que dans une membrane échangeuse d'anions.

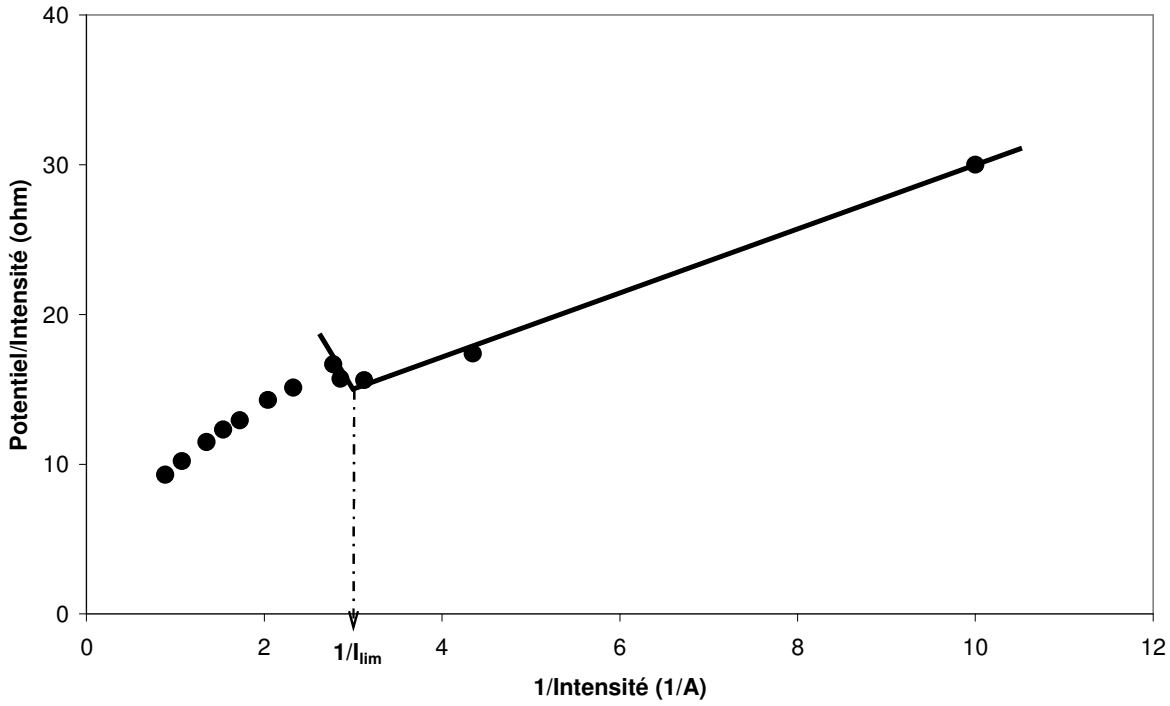


Figure 3-23: Détermination du courant limite dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse de cations (MC)

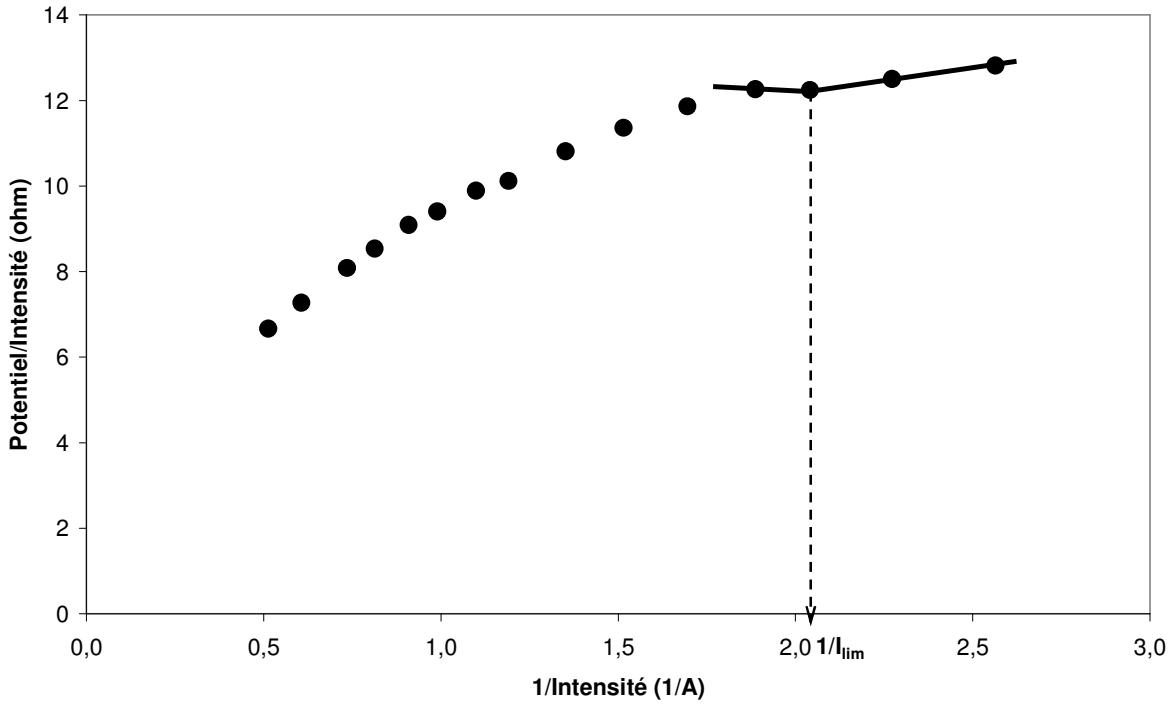


Figure 3-24: Détermination du courant limite dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse d'anions (MA)

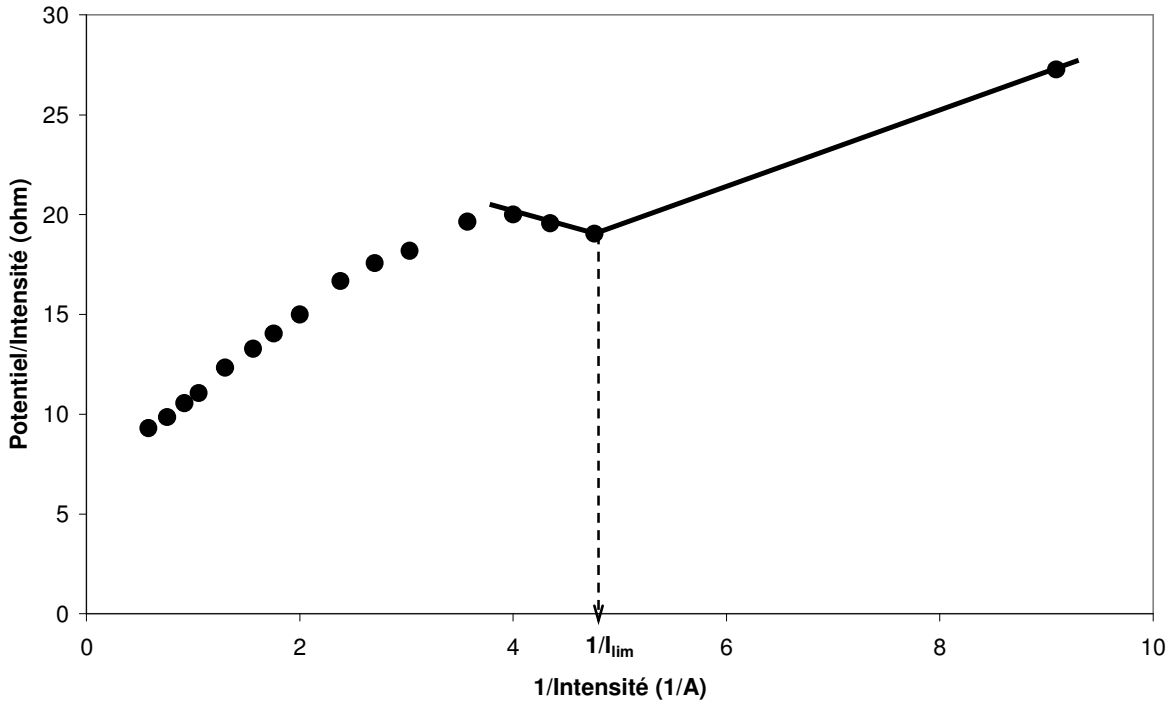


Figure 3-25: Détermination du courant limite dans le cas de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

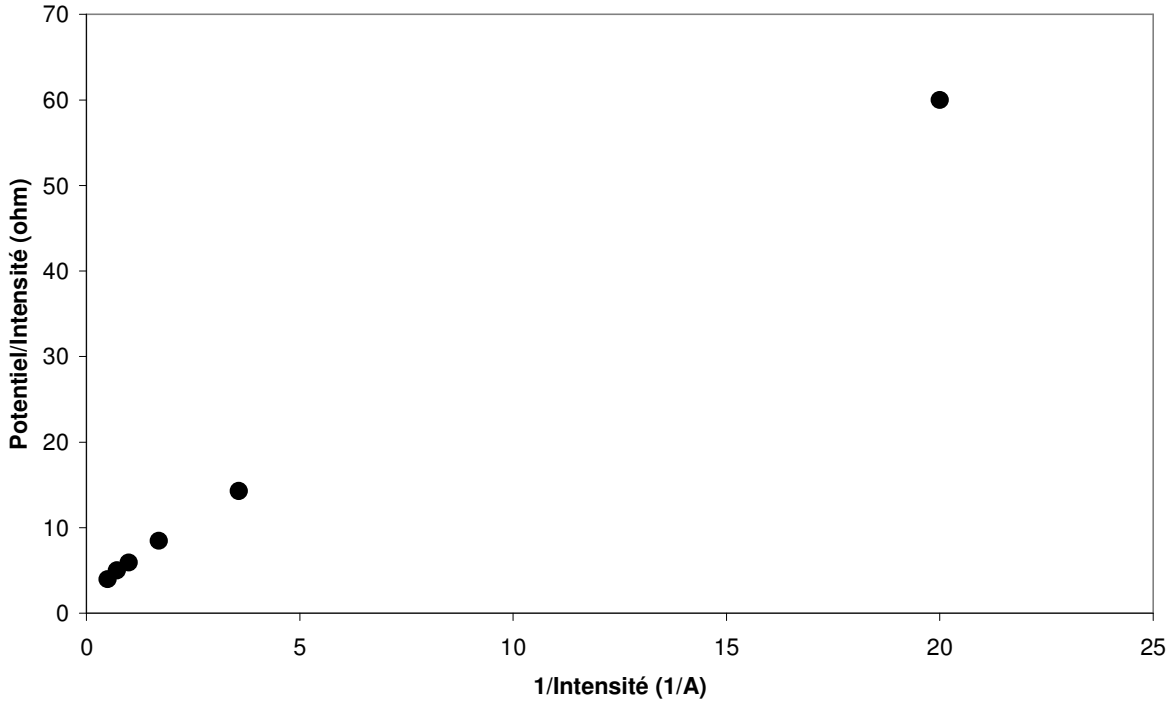


Figure 3-26: Détermination du courant limite dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

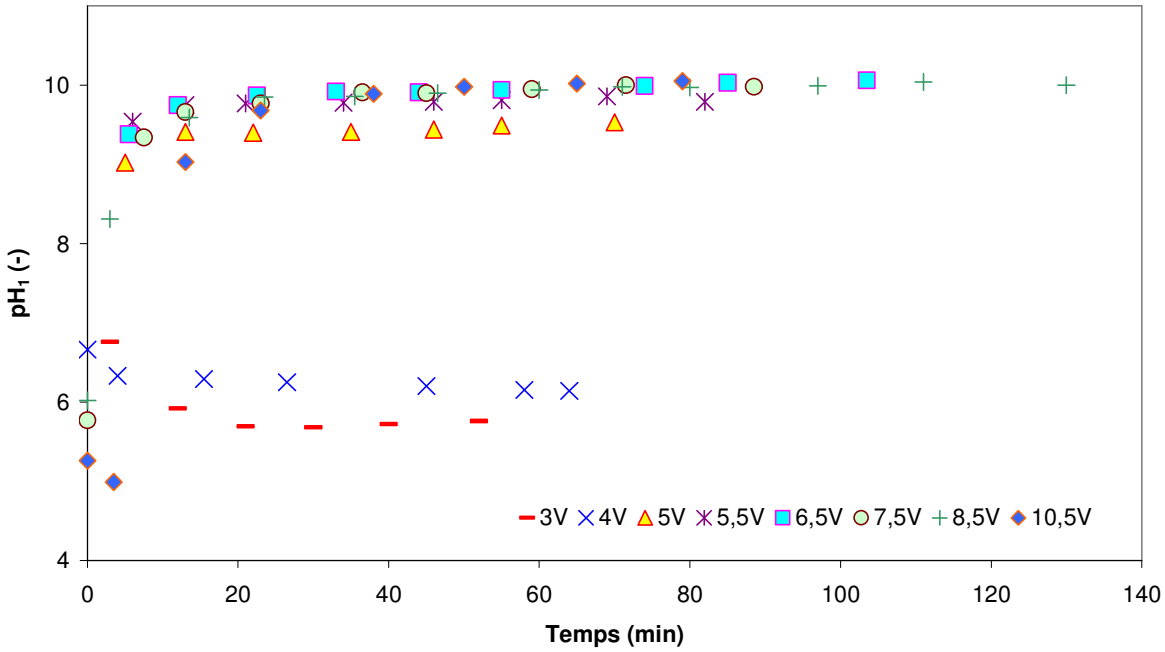
Sur les figures 3-23 et 3-25, nous pouvons observer, qu'en dehors de la petite zone autour de I_{lim}, la résistance du système a tendance à diminuer lorsque l'intensité augmente. Dans la petite zone autour de I_{lim}, la résistance du système augmente lorsque l'intensité augmente. Comme nous avons décrit précédemment, autour de I_{lim}, la valeur de la résistance est liée à une concentration nulle à la surface de la membrane. La résistance diminue ensuite en raison de la dissociation de l'eau.

B. Variations du pH

Les variations du pH mesurées dans les compartiments N°4 (pH_1) et N°3 (pH_2) au cours du temps sont portées sur les figures 3-27 et 3-28 pour chaque potentiel appliqué dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations (MC) et dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA).

Nous pouvons observer que pour des valeurs de potentiel inférieures à 5 V, il n'y a pas de variation de pH (pH_1 et pH_2) au cours du temps. La dissociation de l'eau n'a pas lieu dans le système. Cependant, à partir de 5 V, le pH_1 monte rapidement dès que l'expérience commence et atteint une valeur constante (en régime stationnaire), 9,5 dans le cas de MC et 9,8 dans le cas de MC+RA ; le pH_2 diminue et atteint une valeur de 5,5 dans le cas de MC et de 3,6 dans le cas de MC+RA. Ces variations de pH sont dues à la dissociation de l'eau qui produit les protons et les ions hydroxyles. En augmentant le potentiel appliqué, le pH_1 augmente jusqu'à 10 dans le cas de MC et 12,5 dans le cas de MC+RA tandis que le pH_2 diminue jusqu'à 4 dans le cas de MC et 1 dans le cas de MC+RA en régime stationnaire. Plus le potentiel appliqué est élevé et plus le régime stationnaire est atteint rapidement.

Si l'on compare les résultats dans le cas de MC et de MC+RA, on peut observer des variations plus étendues de pH en fonction du potentiel en présence de résine échangeuse d'ions que sans.



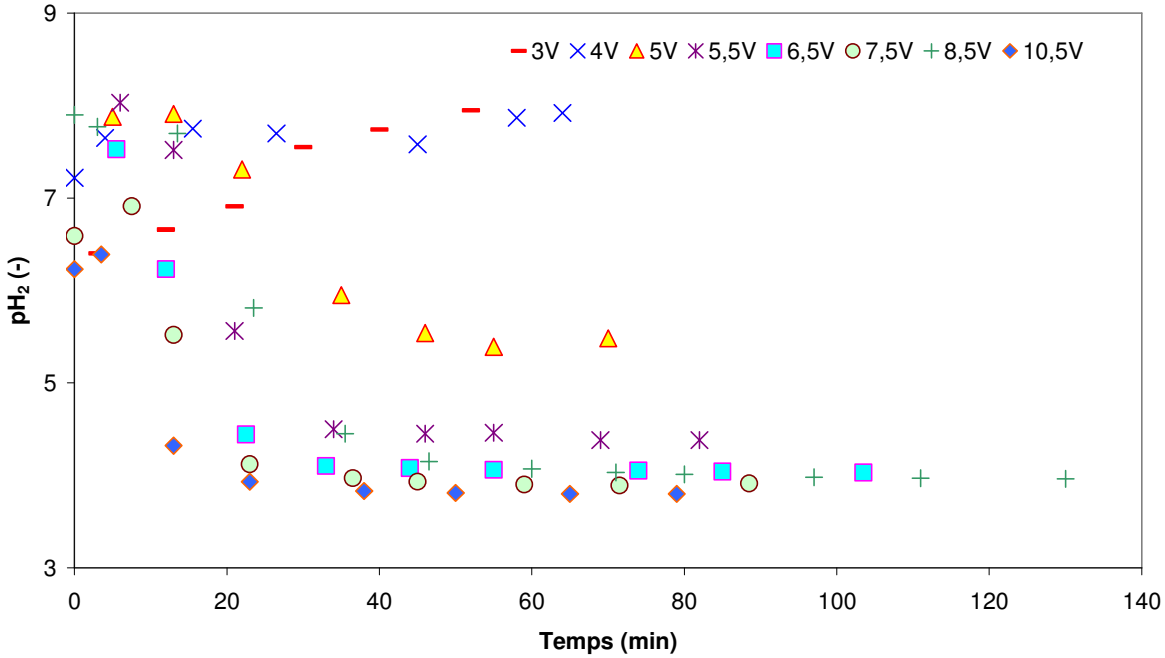
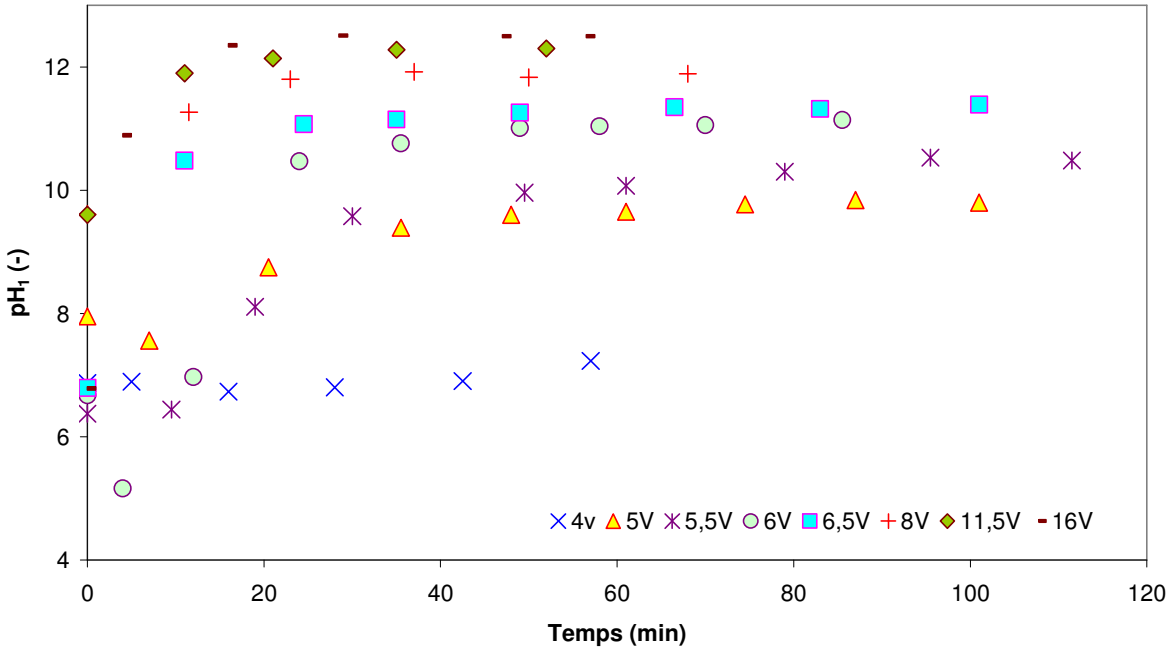


Figure 3-27: Variation de pH_1 et pH_2 pour différents potentiels appliqués au cours du temps dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations (MC)



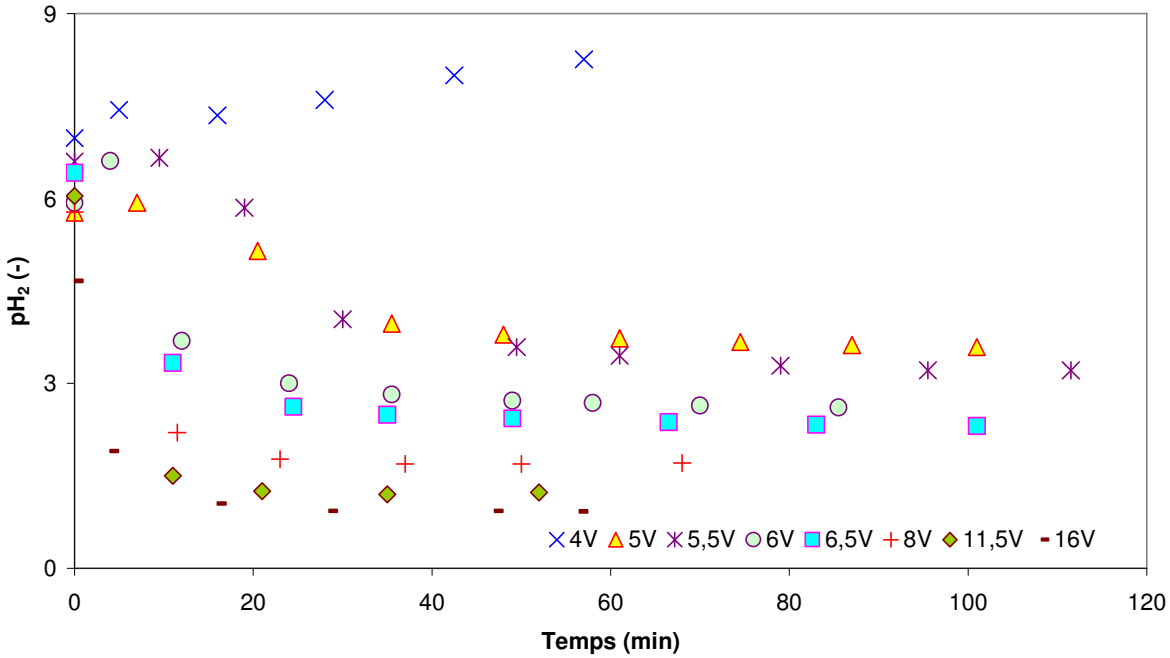


Figure 3-28: Variation de pH_1 et pH_2 pour différents potentiels appliqués au cours du temps dans le cas de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

Les figures 3-29, 3-30, 3-31 et 3-32 illustrent les variations de pH_1 et de pH_2 en régime stationnaire en fonction de la densité de courant pour les différentes configurations étudiées. Nous pouvons observer une alcalinisation dans le compartiment N°4 (pH_1 croît en fonction de la densité de courant) et une acidification dans le compartiment N°3 (pH_2 décroît en fonction de la densité de courant).

Dans les quatre cas, il existe une gamme de la densité de courant dans laquelle le pH dépend fortement de la densité de courant. Dans le cas de MC, pour des densités comprises dans la gamme 50-110 A/m^2, pH_1 varie entre 7 et 10 tandis que pH_2 varie entre 7 et 4. Pour des densités supérieures à 110 A/m^2, l'augmentation de pH n'est plus significative avec la croissance de la densité de courant. Dans le cas de MA, la gamme de la densité est de 100 à 160 A/m^2 ; pH_1 varie entre 7 et 11 tandis que pH_2 varie entre 6 et 2,7. Dans le cas de MC+RA, la gamme de la densité de courant est de 30 à 430 A/m^2 ; la plage de variation de pH est de 7 à 12,5 pour pH_1 et de 8 à 1 pour pH_2. Enfin, dans le cas de MB, nous pouvons observer qu'avec une densité de 70 A/m^2, les pHs peuvent déjà atteindre une valeur de 12,3 et 1,7 respectivement. Ensuite, les variations de pH ne sont plus significatives quand la densité de courant croît. L'idée qui peut germer de cette observation est de savoir s'il serait possible de contrôler le pH d'un compartiment en jouant sur la densité de courant.

Comparons maintenant les résultats dans le cas de MC et de MC+RA, on peut observer que l'ajout des résines échangeuses d'anions nous permet d'un côté d'améliorer le taux de dissociation de l'eau, de l'autre côté d'élargir la gamme de densité de courant dans laquelle on obtient une variation de pH, ce qui permettrait d'obtenir un réglage plus robuste.

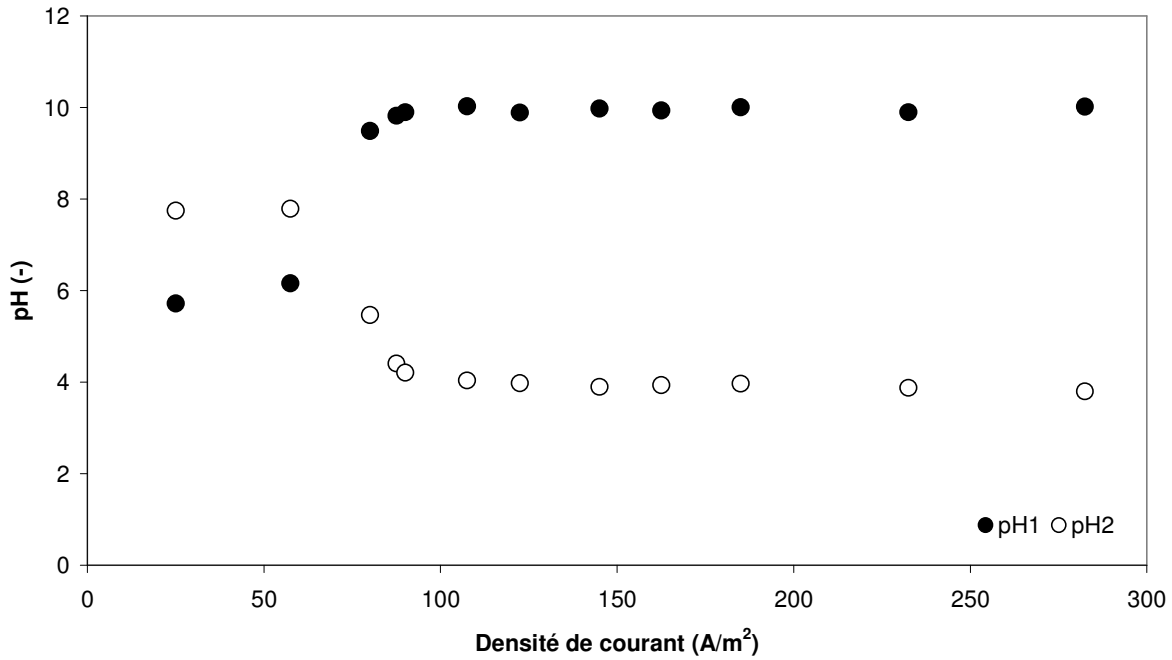


Figure 3-29 : Variation de pH (pH_1 et pH_2) en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse de cations (MC)

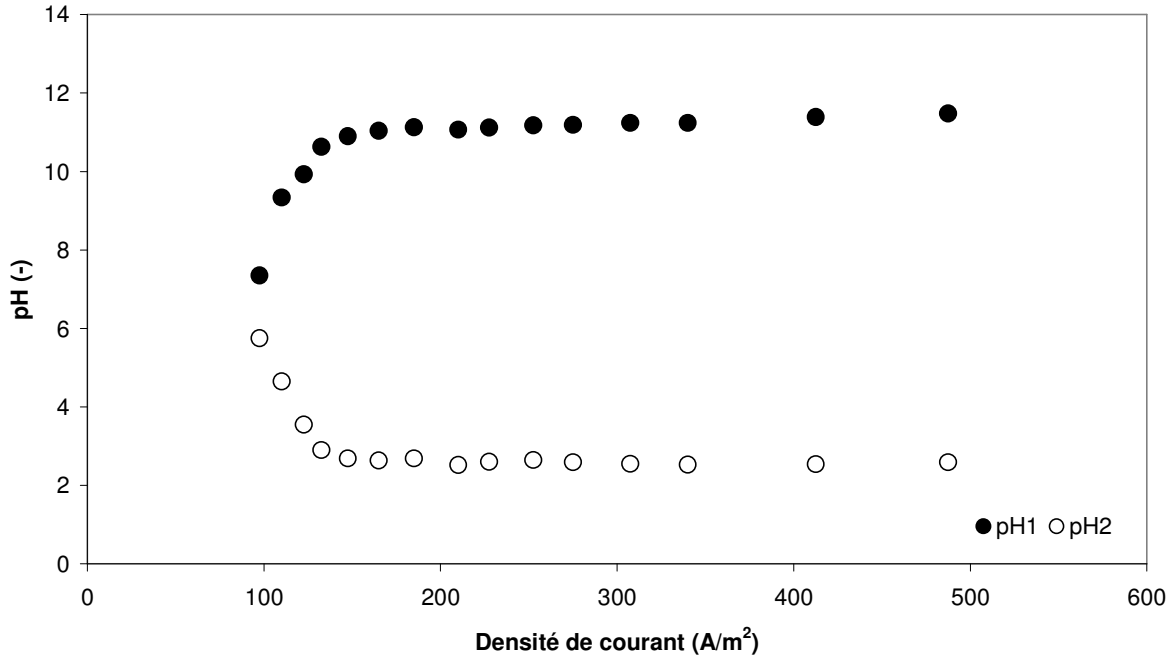


Figure 3-30: Variation de pH (pH_1 et pH_2) en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse d'anions (MA)

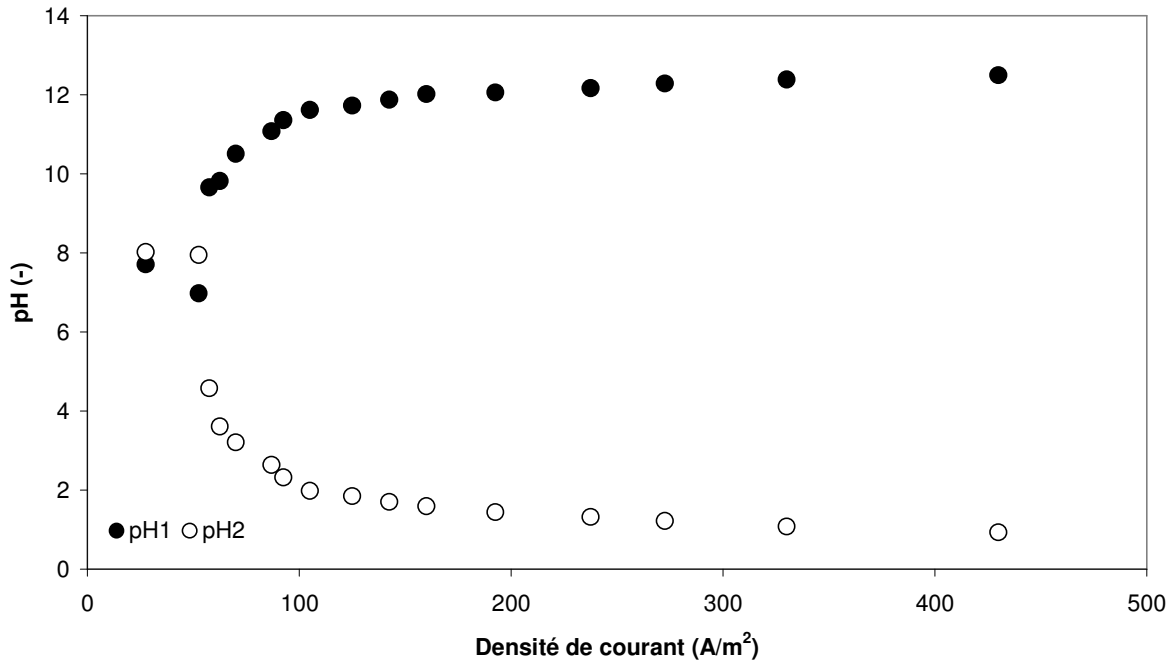


Figure 3-31: Variation de pH (pH_1 et pH_2) en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

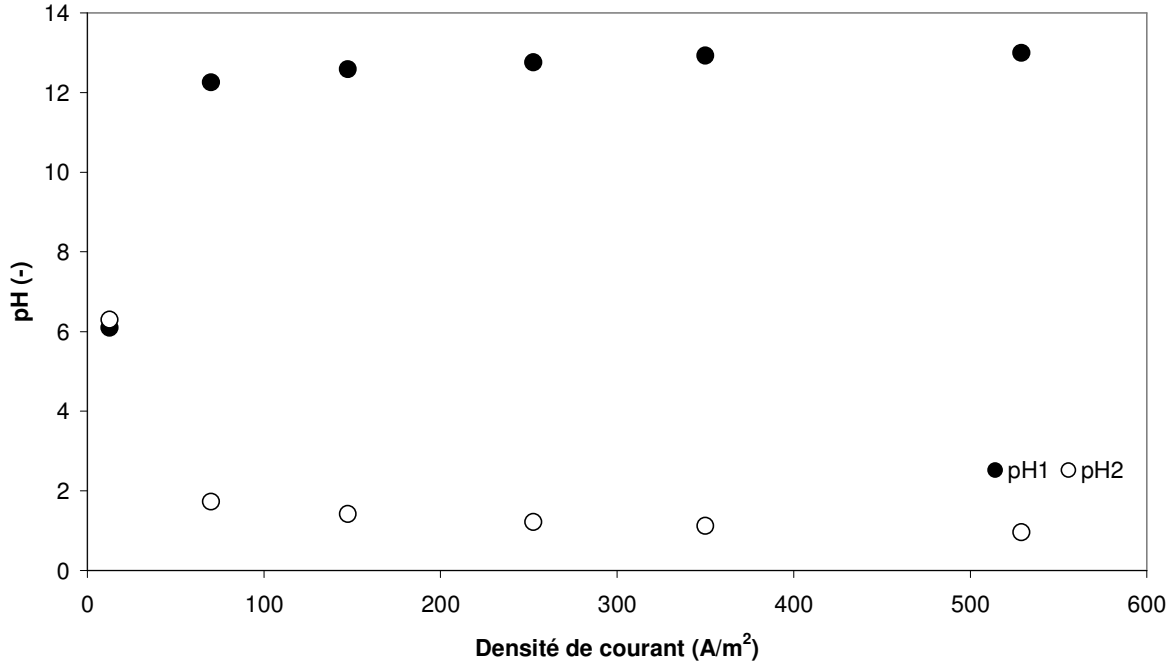


Figure 3-32: Variation de pH (pH_1 et pH_2) en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

Les concentrations des ions OH^- et H^+ dans les solutions sortant de la cellule peuvent être approximativement calculées à partir des pH déterminés. Cependant la mesure de pH a son incertitude. En plus, en utilisant la formule $pH = -\log(\alpha_{H^+})$, on obtient l'activité des protons dans la solution, mais non la concentration. Les concentrations des ions OH^- et H^+ peuvent être déterminées expérimentalement en réalisant un dosage de la solution avec de l'acide ou de la soude. Cette méthode a également son inconvénient, surtout quand les concentrations des ions OH^- et H^+ dans la solution sont faibles. Dans ce cas, le CO_2 contenu dans l'air et dans l'eau peut perturber la mesure.

Les concentrations en OH^- et H^+, évaluées à l'aide des deux méthodes précédentes, sont portées en fonction de la densité de courant sur la figure 3-33. Pour H^+, les résultats obtenus par les deux méthodes sont assez proches tandis que, pour OH^-, le dosage et la mesure du pH conduisent à des résultats un peu différents. Une erreur expérimentale est très probablement à l'origine de cette divergence.

Dans le cas de l'étude de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA) une étude de l'influence de l'état initial du lit de résines a été réalisée. Deux états initiaux du lit ont été étudiés : sous forme Cl^- et OH^-. La figure 3-34 nous montre la variation du pH_1 et pH_2 en fonction du temps quand le potentiel appliqué est de 5,5 V. Le pH_2 n'a pas l'air d'être influencé par l'état initial du lit. Cependant, le pH_1 augmente plus

rapidement quand le lit est initialement sous forme OH^-. Avec un lit initialement sous forme Cl^-, la croissance du pH_1 présente un temps de retard dû à l'échange d'ions entre Cl^- fixé sur les résines et OH^- produit par la dissociation de l'eau. Ce qui est normal car les Cl^- sont plus retenus par rapport aux OH^-. Le pH_1 atteint la même valeur en régime stationnaire quel que soit l'état initial du lit.

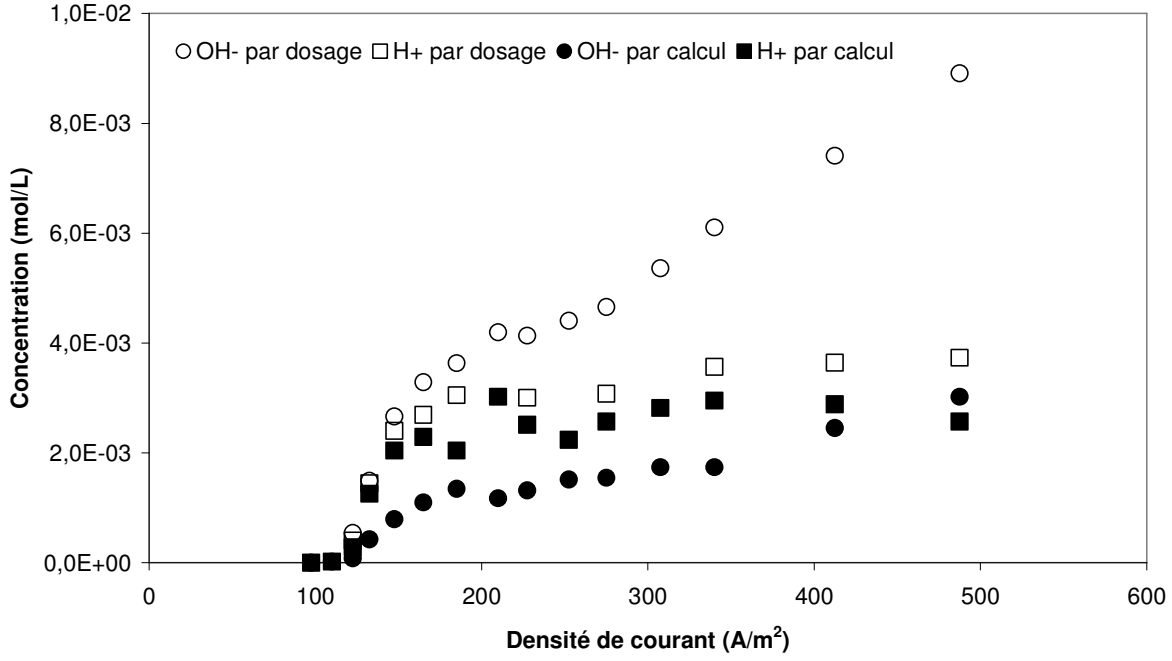


Figure 3-33: Concentrations des ions H^+ et OH^- des solutions sortant de la cellule en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la membrane échangeuse d'anions (MA)

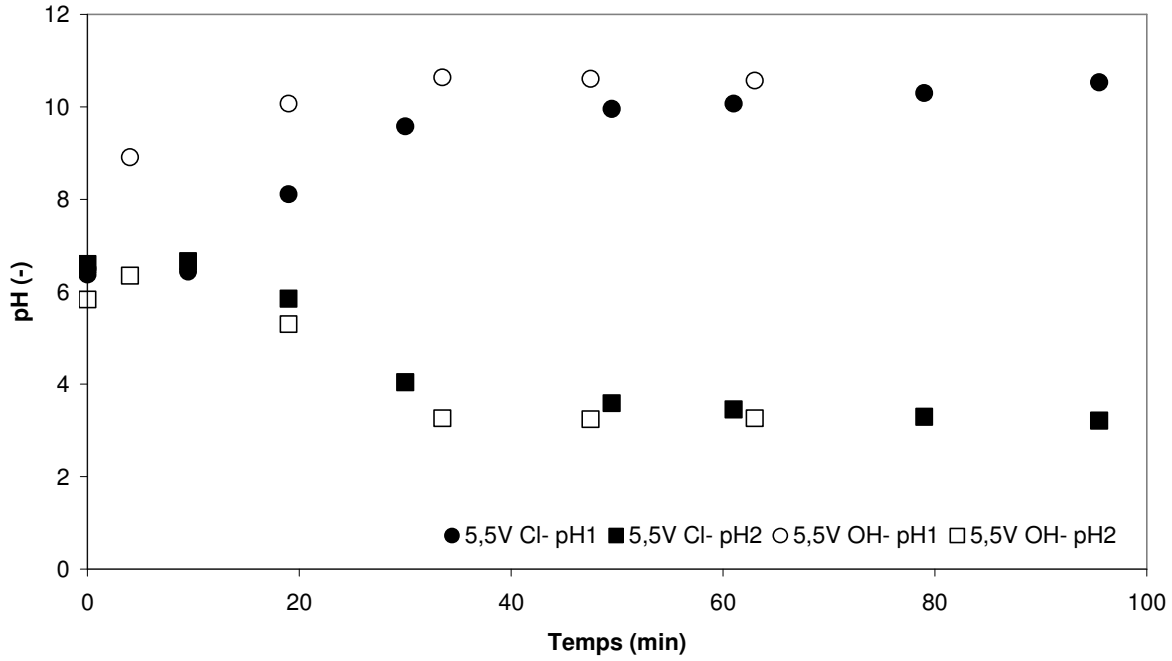


Figure 3-34: Variation du pH_1 et pH_2 en fonction du temps avec un potentiel de 5,5 V pour deux formes initiales du lit: les résines échangeuses d'anions sous forme Cl^- et OH^- dans le cas d'un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

Les courbes de variations de pH obtenues en jouant sur la densité de courant appliquée dans les différents systèmes sont rassemblées sur la figure 3-35. En fait, si l'on souhaite pouvoir contrôler le pH en jouant sur la densité de courant, il est préférable qu'une petite variation de courant génère une petite variation de pH, ceci afin d'obtenir un système plus robuste. Dans le cas de la membrane bipolaire, il aurait été préférable de réaliser des points intermédiaires vers 50 A/m^2 pour juger de ce critère. Un autre critère est l'amplitude de pH que l'on peut obtenir et, dans ce cas, l'amplitude la plus grande est celle obtenue avec la membrane bipolaire ; l'amplitude la plus faible étant celle obtenue avec la membrane échangeuse de cations.

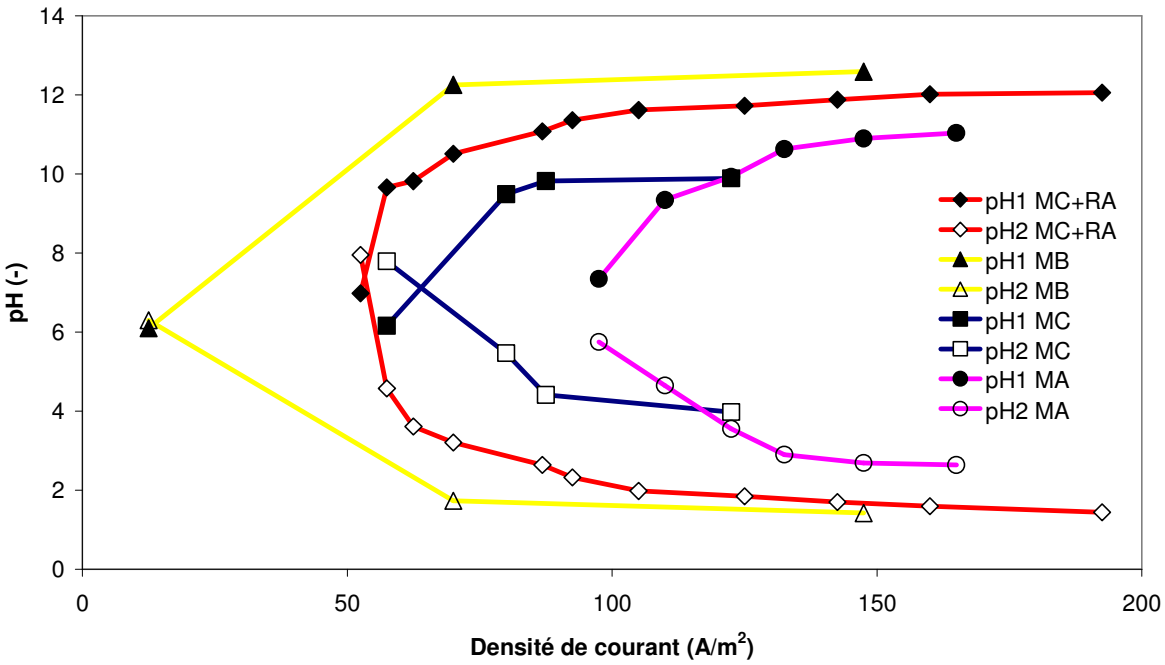


Figure 3-35: Comparaison des pH obtenus en fonction de la densité de courant dans le cas des différents systèmes étudiés

C. Flux molaire et nombre de transport

Les pH (pH_1 et pH_2) mesurés permettent d'estimer les concentrations en ions H^+ et OH^-. Connaissant le débit des solutions, nous pouvons en déduire les flux molaires d'ions H^+ et OH^- générés en régime stationnaire. Ces flux sont portés en fonction de la densité de courant sur les figures 3-36, 3-37, 3-38 et 3-39. Nous pouvons observer que, dans tous les cas, quand la densité de courant est inférieure à la densité de courant limite, les flux molaires sont quasiment nuls. Ces flux croissent ensuite avec la densité de courant.

Dans le cas de la membrane échangeuse de cations (MC), les flux tendent vers une valeur constante, sur un palier, comprise entre 1,0x10^{-8} mol/s et 2,0x10^{-8} mol/s. Les variations observées peuvent être attribuées aux incertitudes expérimentales, liées à l'imprécision de l'estimation d'une concentration en protons à partir de la mesure d'un pH. La formation de ce palier met en évidence l'existence d'un

facteur limitant pour la dissociation d'eau au contact d'une membrane homopolaire. Par exemple, un épuisement en molécules d'eau pourrait limiter la dissociation d'eau quand l'eau se dissocie tellement vite que les molécules d'eau ne peuvent pas diffuser du sein de la solution à la surface de la membrane.

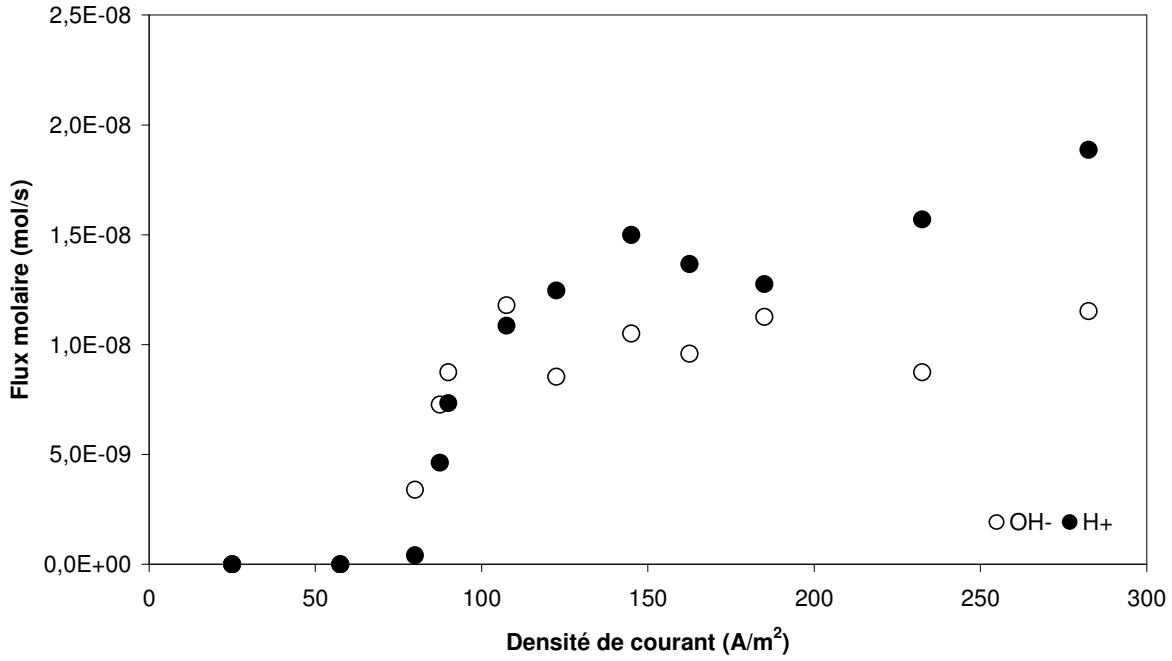


Figure 3-36: Flux molaires et concentration des ions H^+ et OH^- en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations (MC), i_{lim}=83,3 A/m^2

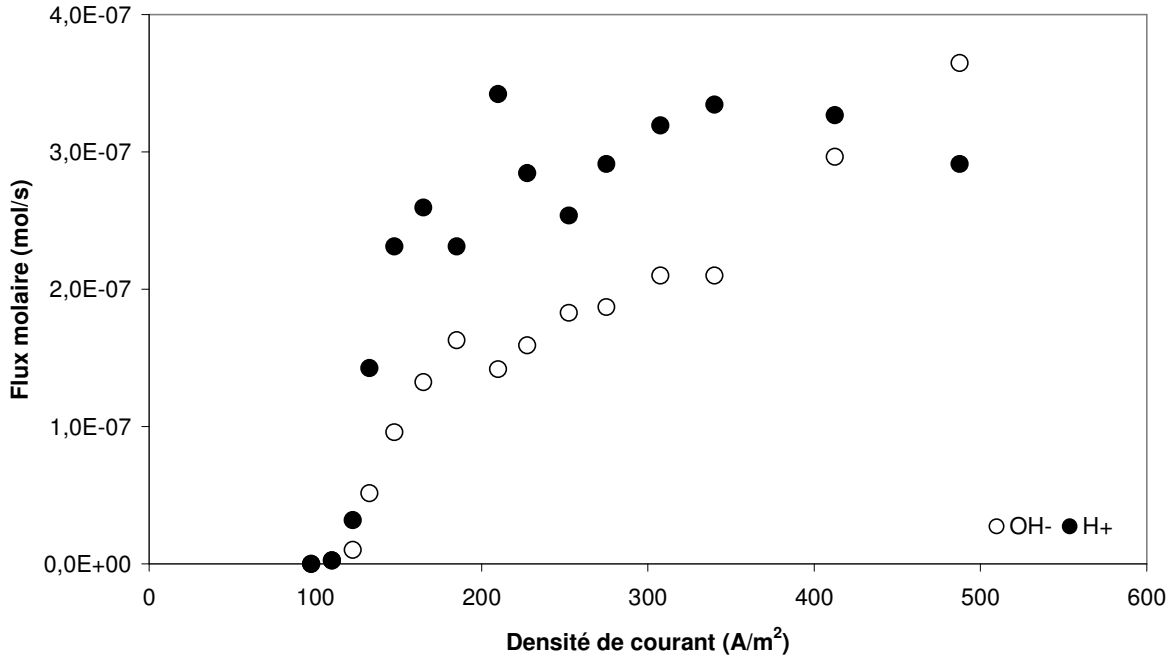


Figure 3-37: Flux molaires et concentration des ions H^+ et OH^- en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse d'anions (MA), i_{lim}=122 A/m^2

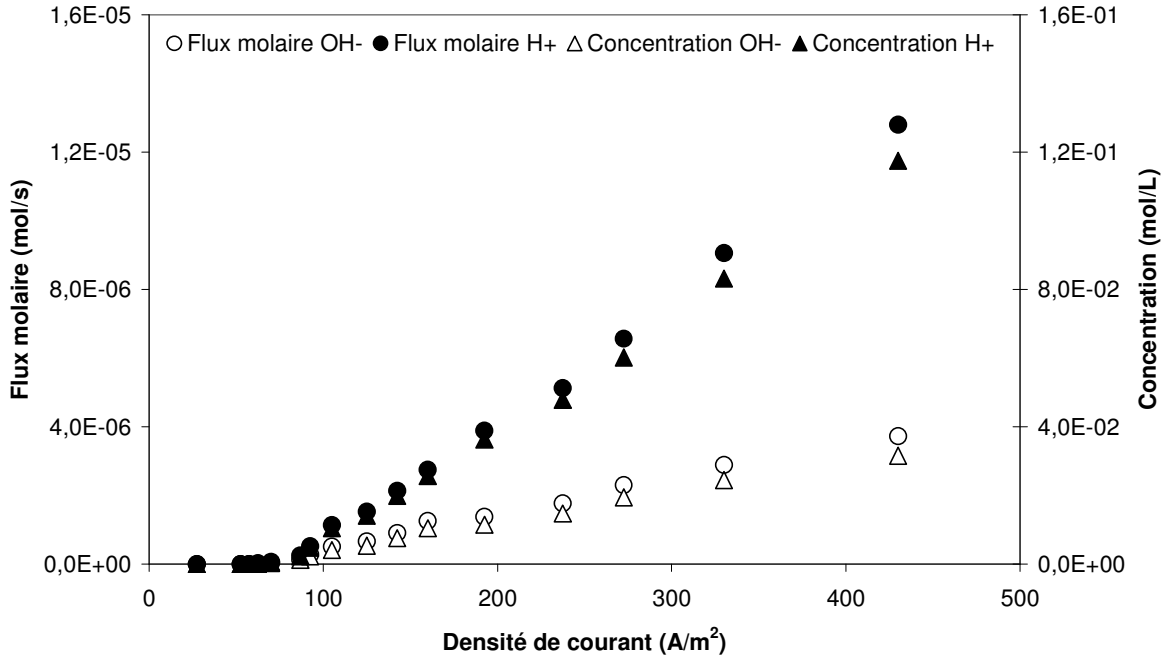


Figure 3-38: Flux molaires et concentration des ions H^+ et OH^- en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA), i_{lim}=52,5 A/m^2

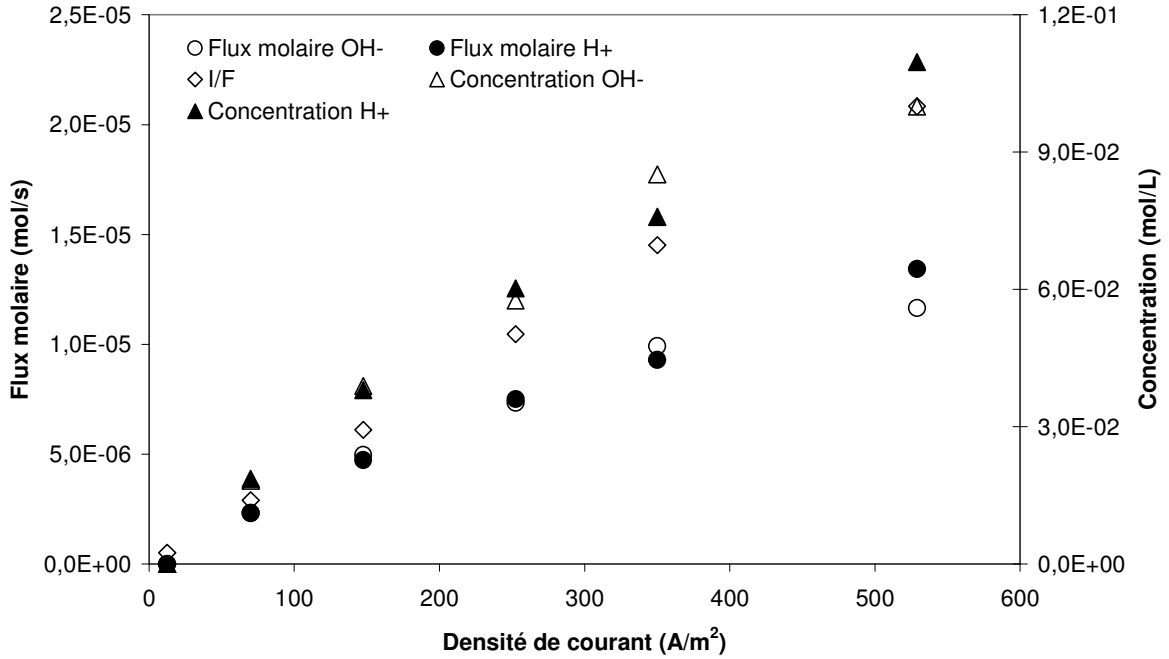


Figure 3-39: Flux molaires et concentration des ions H^+ et OH^- en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

Dans le cas de la membrane échangeuse d'anions (MA), un palier des flux est observé également. La valeur de ce palier est d'environ $3x10^{-7}$ mol/s. Cette valeur est dix fois plus grande que celle pour MC. Les conditions hydrodynamiques étant analogues aux précédentes, cette observation met en défaut l'hypothèse d'une limitation due à la diffusion de l'eau. Il faut donc chercher une autre explication. Un fait est que la dissociation de l'eau est plus rapide dans la membrane échangeuse d'anions que dans la membrane échangeuse de cations.

Dans les cas d'un couplage de MC et de RA et de la membrane bipolaire (MB), les flux croissent linéairement avec la densité de courant. On n'observe pas ici de facteur limitant pour la dissociation de l'eau. Il faut noter que, dans le cas du couplage MC+RA, la présence de résines modifie la couche limite dans laquelle l'écoulement est laminaire (Re < 2100).

Nous pouvons observer que les solutions deviennent fortement acides ou basiques (les concentrations en ions H^+ et OH^- atteignent 0,1 mol/L) avec une densité de courant de 430 A/m^2 et de 530 A/m^2 dans le cas de MC+RA et dans le cas de MB respectivement. Le système MC+RA présente le même taux de dissociation de l'eau que le système MB.

Dans le cas de MC+RA, le flux molaire ainsi que la concentration en ions H^+ sont supérieurs à ceux en ions OH^- quelle que soit la densité de courant. Normalement on produit autant de OH^- que de H^+ par la dissociation de l'eau. Une quantité de OH^- est consommée par l'échange d'ions entre OH^- et Cl^- fixé sur les résines. Les ions Cl^- sont fournis en continu par l'alimentation de $NaCl$.

Dans le cas de MB, le flux molaire théorique est calculé par I/F où I est l'intensité du courant et F est la constante de Faraday (96485,3 C/mol) et porté sur la figure 3-39. Les flux molaires des ions H^+ et OH^- sont inférieurs aux flux molaires théoriques. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le courant est transporté non seulement par les ions H^+ et OH^- produits par la dissociation de l'eau mais aussi par les autres ions Na^+ , Cl^- . Cette explication suppose donc que la membrane bipolaire est perméable aux ions Na^+ , Cl^- .

Les figures 3-40, 3-41, 3-42 et 3-43 représentent le nombre de transport de H^+ ou OH^- à travers la membrane échangeuse de cations ou d'anions en régime stationnaire en fonction de la densité de courant.

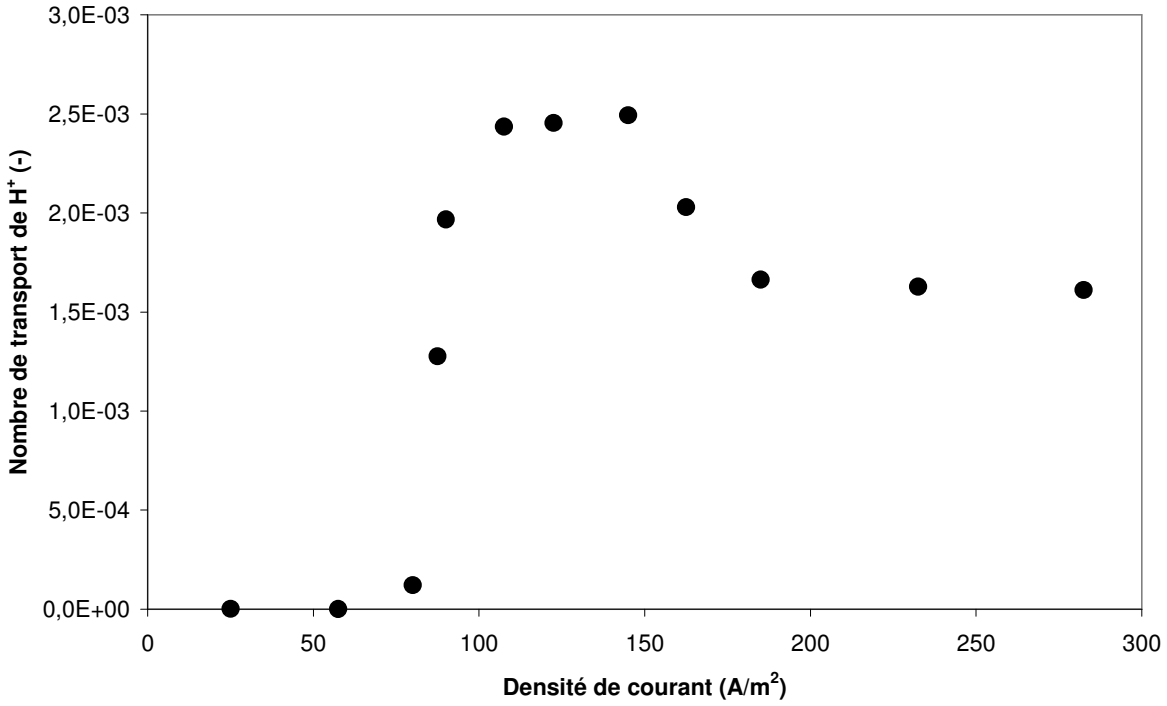


Figure 3-40: Nombre de transport de H^+ à travers la membrane échangeuse d'ions en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cation (MC)

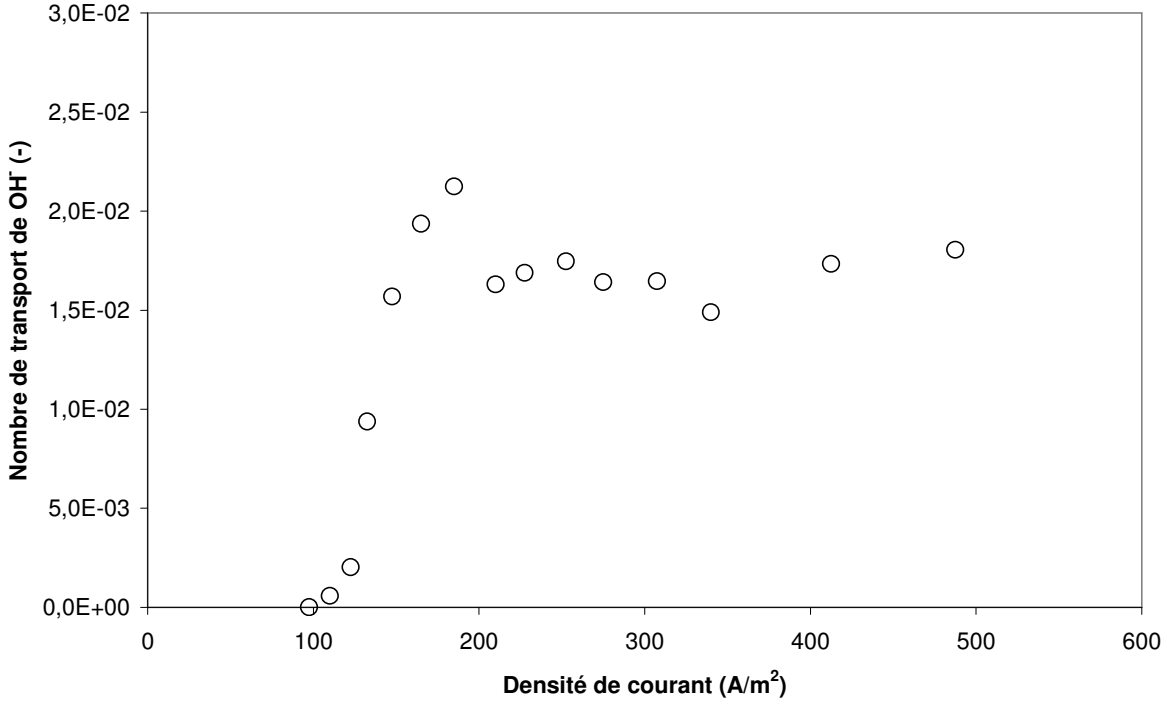


Figure 3-41: Nombre de transport de OH^- à travers la membrane échangeuse d'ions en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse d'anions (MA)

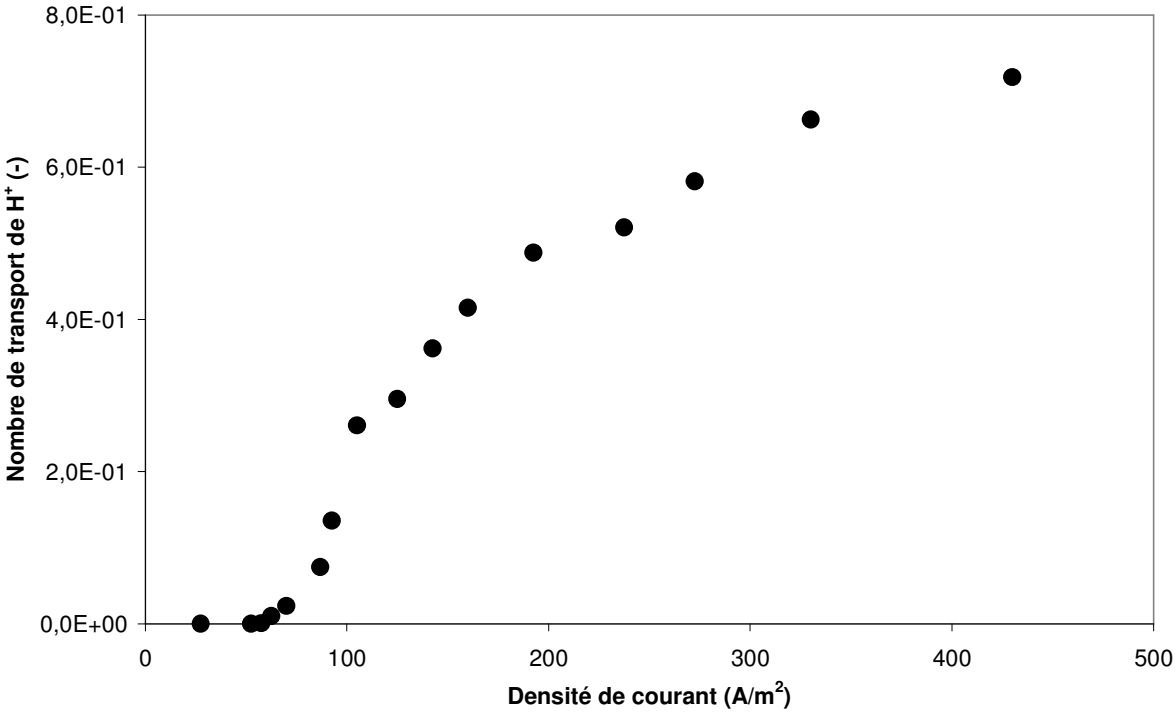


Figure 3-42: Nombre de transport de H^+ à travers la membrane échangeuse d'ions en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions (MC+RA)

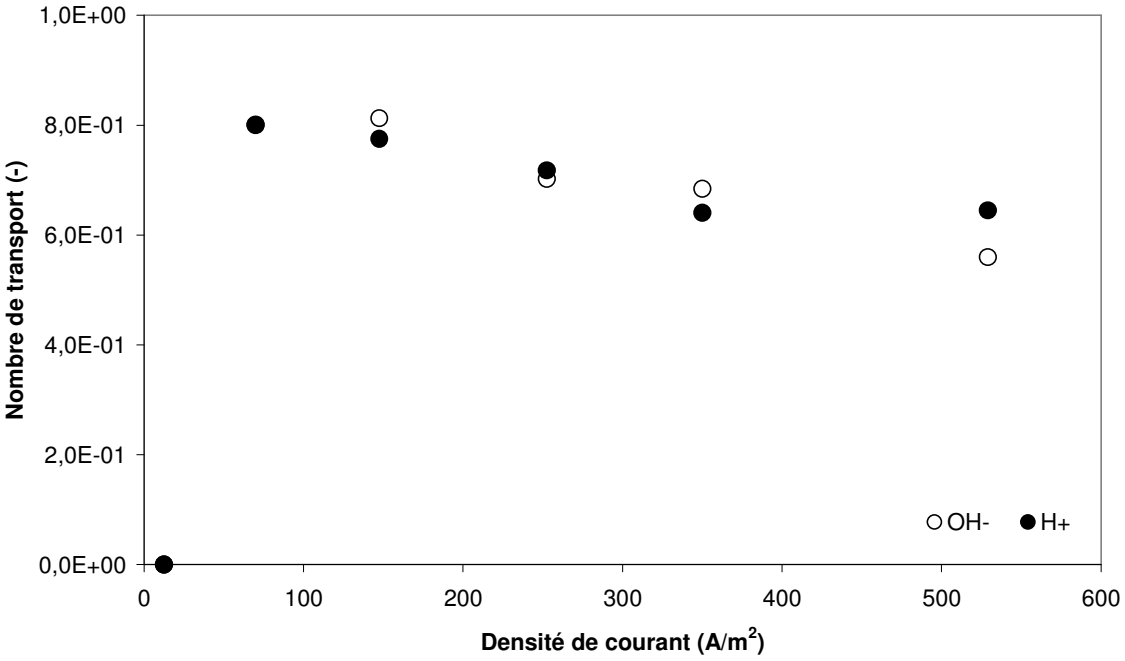


Figure 3-43: Nombre de transport de H^+ ou de OH^- à travers la membrane échangeuse d'ions en régime stationnaire en fonction de la densité de courant dans le cas de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire (MB)

Dans le cas de MC et de MA, le nombre de transport de H^+ ou de OH^- croit avec la densité de courant puisqu'à atteindre une valeur constante. L'allure de ces courbes est analogue à celles observées pour les flux molaires de H^+ et OH^- sur les figures 3-36 et 3-37. Nous pouvons observer que ces nombres de transport sont très faibles, ce qui signifie que le courant est majoritairement transporté par les ions Na^+ et Cl^-. Or, dans le compartiment considéré $[Na^+]=[Cl^-]$=0,1 mol/L. La dissociation de l'eau n'est pas suffisante pour que, localement, près de la membrane $[H^+]>[Na^+]$ (ou $[OH^-]>[Cl^-]$). On peut noter toutefois que la contribution de la dissociation de l'eau sur le transport du courant est plus grande dans la membrane échangeuse d'anions que celle dans la membrane échangeuse de cations dont la contribution est négligeable. Ce phénomène a été expliqué par Tanaka (2002) : la membrane échangeuse d'anions est moins hydrophile que la membrane échangeuse de cations.

Dans les deux cas, les faibles valeurs du nombre de transport signifient que la dissociation de l'eau se passe difficilement dans une membrane homopolaire.

Dans le cas de MC+RA, le nombre de transport de H^+ à travers la membrane échangeuse de cations augmente en continu avec la densité de courant. Avec une densité de 430 A/m^2, le nombre de transport des ions H^+ est égal à 0,72. 72% du courant est transporté par H^+. L'ajout de résines échangeuses d'ions dans le compartiment du type diluat de l'électrodialyse améliore beaucoup la dissociation de l'eau.

Dans le cas de MB, le nombre de transport de H^+ à travers la couche cationique et le nombre de transport de OH^- à travers la couche anionique atteint immédiatement une valeur de 0,8 et ensuite diminue légèrement avec la densité de courant.

D. Consommation énergétique

D'après les résultats du flux molaire, les systèmes MC+RA et MB présentent des capacités analogues pour acidifier ou alcaliniser la solution. Afin de comparer la consommation électrique dans ces deux cas, la puissance électrique consommée en Watt sous quatre densités de courant est montrée dans la figure 3-44. On peut observer que la puissance maximale consommée est de 25 Watt par le couplage MC et RA à 400 A/m^2 tandis que la membrane bipolaire (MB) consomme 12 Watt à 400 A/m^2. Afin d'avoir le même taux de dissociation de l'eau, le couplage MC+RA consomme presque deux fois de plus d'énergie que MB. Le système MB présente un avantage énergétique par rapport aux autres.

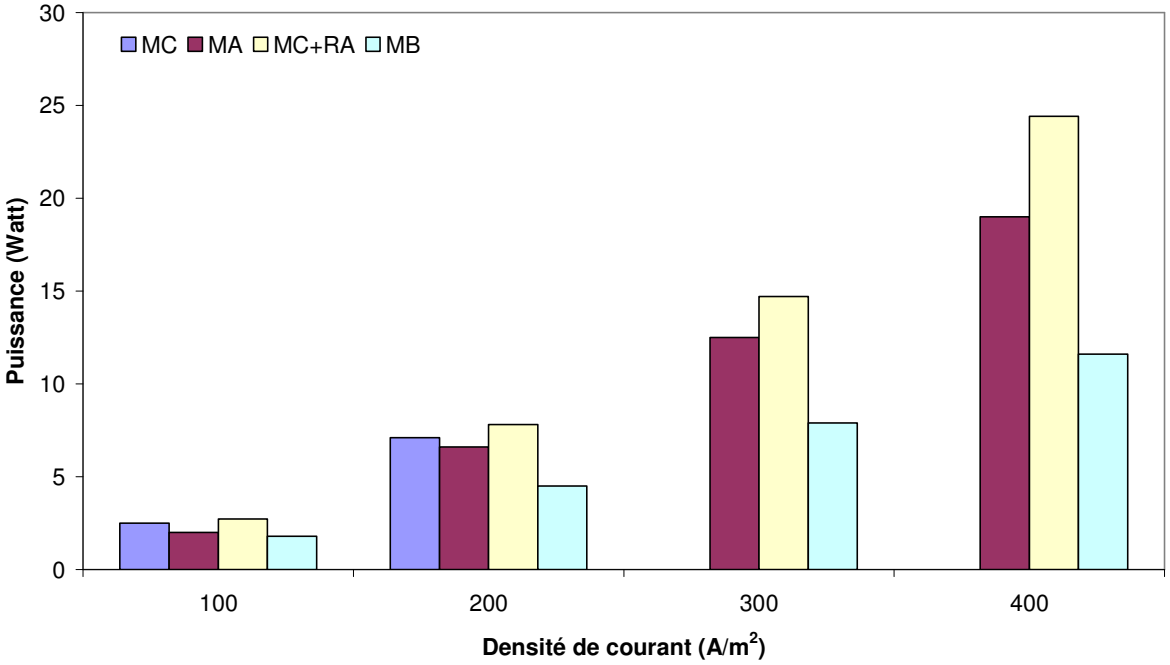


Figure 3-44: Consommation énergétique de quatre systèmes : MC, MA, MC+RA et MB à quatre densités de courant appliquées : 100, 200, 300, 400 A/m^2

3.3.3 Mécanisme proposé pour la dissociation de l'eau en EDI

En comparant la dissociation de l'eau en l'électrodialyse et en EDI, un mécanisme plus complexe sera proposé ci-dessous.

Rappelons que, dans le cas de l'électrodialyse conventionnelle, la dissociation de l'eau a lieu dans la couche limite au voisinage de la membrane dans le compartiment du type dilué et est due à la différence du nombre de transport des ions dans la membrane et au sein de la solution. Cette différence de nombre de transport crée un gradient de concentration en ions dans la couche limite. Quand l'intensité de courant dépasse le courant limite, la concentration en ions sur la surface de la membrane devient nulle et l'eau se dissocie.

Globalement, dans ces deux processus, l'électrodialyse conventionnelle et EDI, la dissociation de l'eau est due dans les deux cas à une baisse de concentration en ions. C'est aussi la raison pour laquelle la dissociation de l'eau se passe dans le compartiment de type diluat. L'origine de cette baisse de concentration est dans les deux cas due à la différence du nombre de transport des ions dans la solution et dans le matériau échangeur d'ions (la membrane ou la résine ou encore le textile).

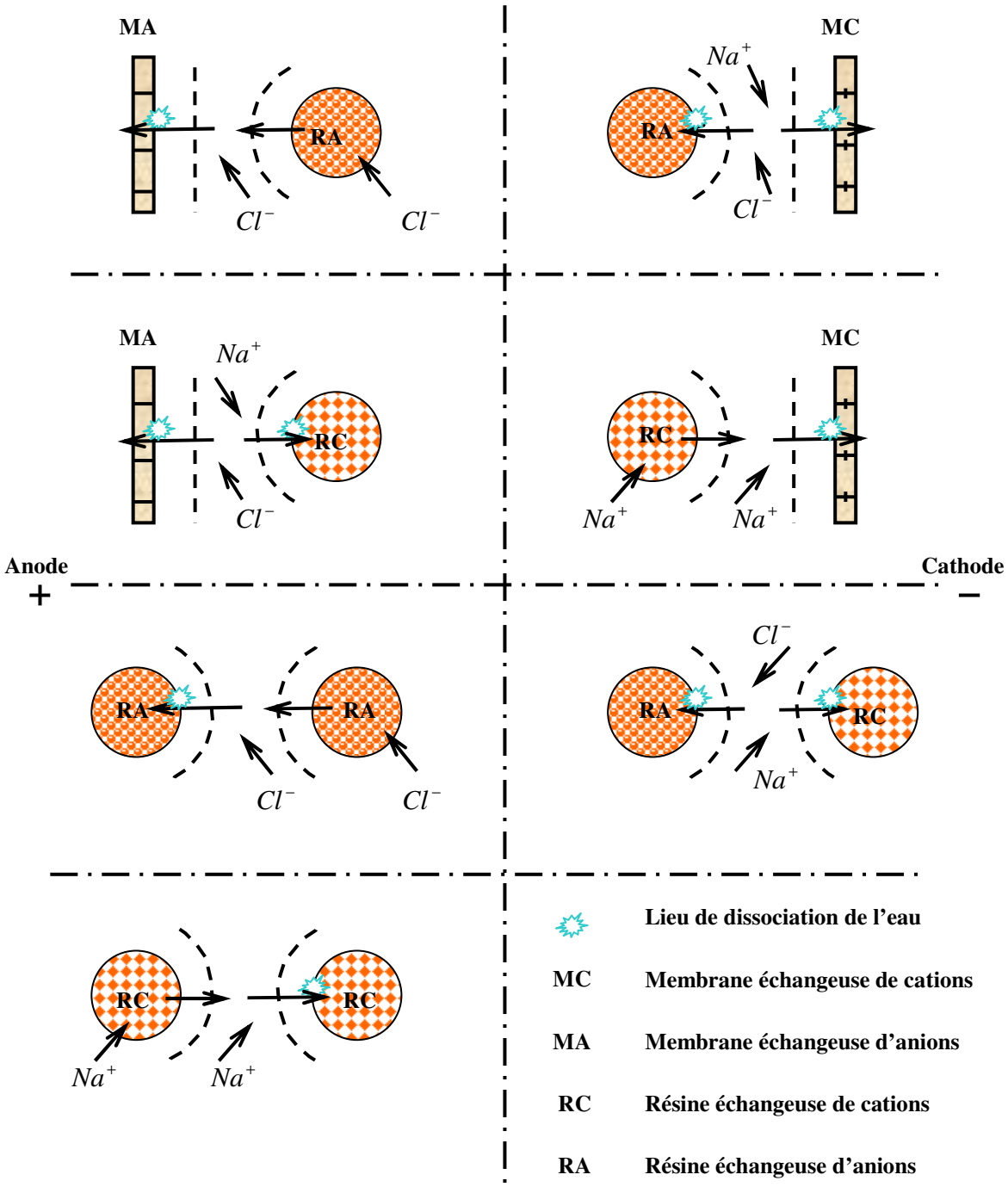


Figure 3-45: Représentation schématique de cas de contact indirect entre les résines échangeuses d'ions et les membranes échangeuses d'ions

La différence entre ces deux processus réside dans le fait que, sans résine, un gradient de concentration s'établit dans la couche limite le long de la membrane (figure 3-1). En ajoutant la résine, la couche limite est perturbée. Les résines sont soit en contact direct avec la membrane ou d'autres résines, soit en contact indirect :

- Contact direct : les quatre types de contacts discutés par Meng et coll. (2004) se classent dans le cas de contact direct : les résines et les membranes sont touchées l'un par l'autre. Il n'existe pas de solution interstitielle. Le nombre de transport des ions est considéré comme comparable dans la membrane et dans les résines (comme la permsélectivité). Le concept de l'interface bipolaire s'applique dans ce cas.

- Contact indirect : dans le cas où la membrane et la résine ne sont pas en contact direct, la solution interstitielle existe, et la couche limite se forme sur la surface de la membrane et celle de la résine. Le gradient de concentration peut s'établir dans cette couche limite. Le mécanisme de dissociation de l'eau dans ce cas est analogue à celui de l'électrodialyse simple. Une illustration est présentée sur la figure 3-45 avec sept cas. Parmi ces sept cas, il existe en général deux grandes catégories: 1) Le transport d'un milieu 1 vers un milieu 2, avec un nombre de transport plus important dans le milieu 1 que dans le milieu 2. Dans ce cas, il n'y a pas de dissociation de l'eau au niveau de l'interface de contact. 2) Le transport d'un milieu 1 vers un milieu 2, avec un nombre de transport moins important dans le milieu 1 que dans le milieu 2. Dans ce cas, l'eau va se dissocier à la surface du matériau échangeur d'ions lorsque la concentration en ions tend à être nulle.

Dans un processus EDI, les contacts directs et indirects coexistent. Les fractions de ces deux types de contact dépendent de la porosité du lit dans le cas où le matériau échangeur d'ions est une résine et aussi de la pression si les résines gonflent. Par conséquent, le concept de l'interface bipolaire ne permet pas d'expliquer tout le phénomène. L'eau peut se dissocier aussi entre des matériaux échangeurs d'ions de mêmes charges (entre MA et RA, entre MC et RC, entre RA et RA, et enfin entre RC et RC), comme illustré sur la figure 3-45.

3.3.4 Conclusion

Pour conclure, la dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire permet de générer les protons et les ions hydroxyles et donc de jouer sur le pH. L'idée serait de voir s'il est possible de contrôler un pH en jouant sur l'intensité. La variation de l'intensité au cours du temps permettrait ainsi de faire varier le pH au cours du temps, pour se rapprocher des systèmes mettant en jeu des gradients de pH. Par ailleurs, dans tout système de contrôle, la notion de robustesse joue un rôle essentiel. Cette notion est liée à l'aptitude du système à ne pas trop dériver en fonction d'une variation du paramètre contrôlé. La vitesse de variation du pH en fonction de l'intensité va donc conditionner cet aspect.

3.4 Application de la dissociation de l'eau : la purification ou la séparation de biomolécules

3.4.1 Introduction

Rappelons que des techniques d'échange d'ions mettant en jeu un gradient de pH sont largement utilisées pour la séparation des acides aminés. En raison de la nature amphotérique de ces molécules, ils sont sous forme d'anions ou de cations selon le pH de la solution. Cependant, des réactifs chimiques sont consommés pour créer un gradient de pH.

Dans le but de minimiser la quantité de réactifs chimiques, cette partie est consacrée à l'étude de la possibilité de contrôler le pH par des processus électrochimiques pour la purification ou la séparation de biomolécules.

Dans un procédé électromembranaire, trois types de processus sont susceptibles de générer des protons et des ions hydroxyles et donc de jouer un rôle sur le pH. Il s'agit de la formation de ces ions par oxydation ou réduction de l'eau aux électrodes, la dissociation de l'eau et l'échange d'ions.

En ce qui concerne l'oxydoréduction de l'eau aux électrodes, les réactions mises en jeu sont les suivantes :

- A la cathode : $$H_2O(s) + e \rightarrow OH^-(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \quad \textbf{(3-21)}$$
- A l'anode : $$H_2O(s) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(s) + 2e \quad \textbf{(3-22)}$$

Notons que la formation des protons et des ions hydroxyles est accompagnée d'une production d'oxygène et d'hydrogène.

Le phénomène de dissociation de l'eau en électrodialyse conventionnelle (ED), en électrodialyse à membrane bipolaire (EDMB) et en électrodéionisation (EDI) a été étudié précédemment dans ce chapitre. La production des ions H^+/OH^- par la dissociation de l'eau est un processus propre. De plus, le pH pourrait être contrôlé en jouant sur la densité de courant d'après les résultats obtenus.

En ce qui concerne l'influence de l'échange d'ions sur le pH, il est bien connu qu'un échange avec une résine anionique initialement sous forme OH^- conduit à une augmentation de pH tandis que l'utilisation d'une résine cationique sous forme H^+ conduit à une acidification du milieu.

Nous avons vu précédemment, qu'en échange d'ions, le pH est souvent contrôlé grâce à l'utilisation de solutions tampon. Il faut cependant noter que l'on peut malgré tout (Helfferich et Bennett, 1984) observer des variations de pH dans le cas par exemple de résines échangeuses d'anions fortes

contenant des solutions tampons (OAc^-/HOAc et CO_3^{2-}/HCO_3^-), même si le pH de l'alimentation est égal à celui avec qui la colonne est pré-équilibrée. Pérez et frey (2005) ont étudié théoriquement et expérimentalement les transitions de pH dans une colonne avec des résines échangeuses d'anion faible en introduisant un gradient de concentration du sel. Pabst et Carta (2007) ont établi un modèle afin de prédire l'amplitude et la durée de transition de pH dans une colonne contenant des résines échangeuses de cations faibles. Suite à ce travail, ils (Pabst et coll., 2008) ont proposé de réaliser la séparation de protéines avec un gradient de pH introduit par un gradient de concentration du sel dans une colonne avec des résines échangeuses de cations faibles et fortes mélangées.

En conclusion, deux paramètres jouent un rôle essentiel sur ces processus afin d'avoir un pH requis : le choix de courant et la nature des résines échangeuses d'ions.

3.4.2 Méthodologie pour purifier ou séparer des biomolécules

Pour purifier une molécule, on peut, par exemple,

- conserver la molécule cible dans le compartiment d'alimentation et faire migrer les autres espèces
- faire migrer sélectivement la molécule cible à travers une membrane échangeuse d'ions
- fixer de façon sélective la cible sur une résine échangeuse d'ions

La molécule cible reste dans le compartiment d'alimentation tandis que les autres espèces migrent

Pour éviter la migration de cette molécule cible, il faut contrôler le pH pour le fixer au point isoélectrique de cette molécule. D'après ce qui précède, les paramètres sur lesquels on peut jouer sont le choix du courant et de type de résine.

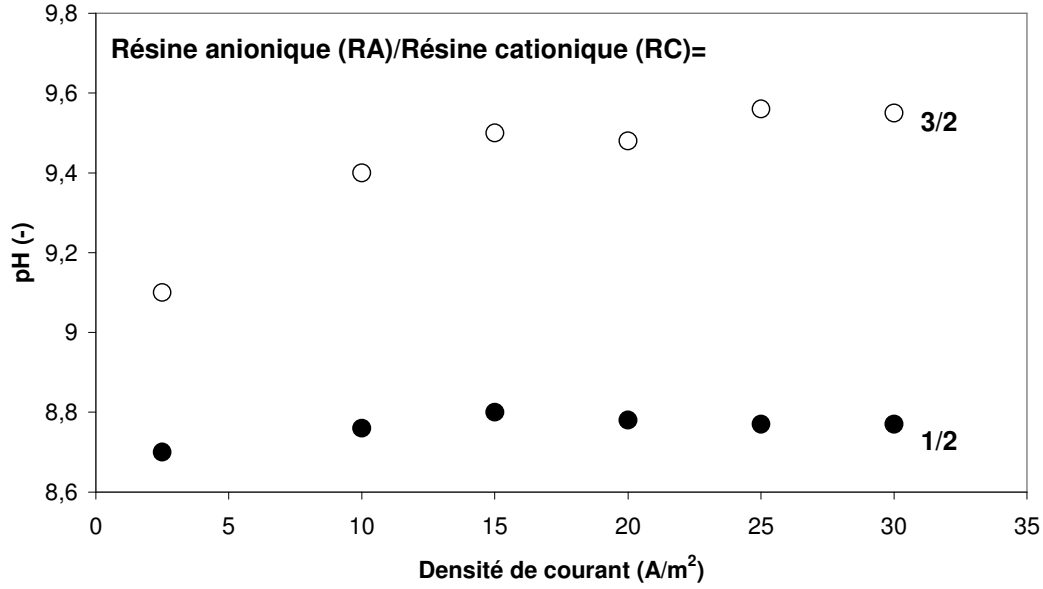


Figure 3-46: Influence de la fraction résine anionique / résine cationique et de la densité de courant sur le pH (Elisseva, 2009)

Elisseva et coll. (2009) ont réalisé la déminéralisation de solutions d'acides aminés basiques sur ce principe. Ils ont utilisé des lits mélangés et ont étudié l'influence du ratio de résines anioniques et cationiques sur la valeur du pH en fonction de l'intensité imposée (figure 3-46). Ils ont ainsi observé que :

- pour une densité de courant donnée, le pH augmente lorsque la fraction de résine anionique augmente
- pour une fraction donnée résine anionique/résine cationique, leur configuration conduit à une augmentation du pH avec l'intensité

Le choix du ratio de résines et du courant leur a permis d'ajuster la valeur du pH au point isoélectrique de l'acide aminé. Lors de l'électrodialyse, la récupération des acides aminés (histidine, lysine, ornithine) de ses tartrates et bitartrates est ainsi réalisée avec une faible perte du produit cible. La gamme de pH est contrôlée de 8,5 à 10.

La molécule cible migre sélectivement à travers une membrane échangeuse d'ions

Grib et coll. (1998) ont étudié l'extraction d'acides aminés à l'aide d'un système d'électrodialyse à membrane bipolaire (EDMB). L'opération est réalisée avec un mélange de cinq acides aminés (Gly, Ser, Ala, Val et Phe). Une représentation schématique de la cellule est donnée dans la figure 3-47.

Les acides aminés (AA) sont introduits sous leur forme zwitterionique à pH 5-6 ; les ions OH^- produits par la membrane bipolaire permettent de les faire passer sous leur forme anionique AA^- . Ils migrent ensuite à travers une membrane échangeuse d'anions. Ces auteurs ont montré que le pH initial et la valeur du courant doivent être optimisés afin d'avoir la concentration requise en ions OH^-. Cette concentration doit être suffisante pour convertir tous les AA sous leur forme anionique AA^-, mais ne doit pas être trop importante pour éviter la compétition du transport des AA^- avec celle des ions hydroxyles OH^- qui présentent une mobilité plus importante.

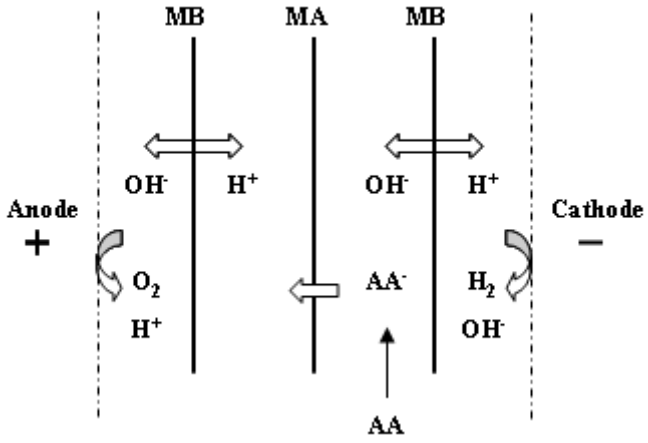


Figure 3-47: Principe de l'extraction d'acides aminés à l'aide d'un système d'électrodialyse à membrane bipolaire (Grib et coll., 1998)

Fixer de façon sélective la cible sur une résine échangeuse d'ions

L'approche expérimentale réalisée dans cette partie a plus spécifiquement visé à identifier les couplages des processus mis en jeu lors de l'élution et de la fixation d'un dipeptide (Glycylglycine) et de quelques acides aminés sur une résine échangeuse d'ions, situé dans un des compartiments d'un procédé électromembranaire. Cette étude est présentée dans la partie suivante.

3.4.3 Etude expérimentale de l'élution de Glygly

En comparant l'efficacité d'acidification ou de l'alcalinisation et la consommation énergétique des différents systèmes étudiés dans la partie de dissociation de l'eau, deux configurations ont été retenues : le couplage de la membrane échangeuse de cations et de résines échangeuses d'anions (MC+RA) et la membrane bipolaire (MB). Les expériences de l'élution de Glygly réalisées sont basées sur ces deux configurations.

A. Configuration de la cellule d'électrodialyse

L'élution de glycylglycine a été réalisée en utilisant deux installations expérimentales : une cellule d'électrodialyse avec un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résines échangeuses d'anions (figure 3-48) et l'autre cellule d'électrodialyse à membrane bipolaire (figure 3-49). Ces deux installations expérimentales ont été présentées dans la partie de l'étude de dissociation de l'eau. Un lit de résines échangeuses d'anions initialement sous forme $Glygly^-$ est inséré dans le compartiment N°3. De l'eau déminéralisée circule dans ce compartiment en simple passe. Les fractions sont collectées à la sortie de ce compartiment et ensuite analysées par spectrophotométrie UV Visible à 214 nm. Des informations concernant la méthodologie d'analyse sont données en annexe I. Le pH de ces fractions est mesuré également à l'aide d'un pH mètre.

En appliquant un champ électrique dont le courant est de 1A, l'eau se dissocie et produit des protons qui migrent et s'accumulent dans le compartiment N° 3. Les ions chlorure migrent à travers une membrane échangeuse d'anions du compartiment N° 2 au compartiment N° 3. L'échange d'ions de Cl^- avec les résines sous forme $Glygly^-$ est donné par :

$$Cl^- + R - A^- \leftrightarrow R - Cl^- + A^- \qquad \textbf{(3-23)}$$

Les ions chlorure vont se fixer sur les résines. Les ions $Glygly^-$ (A^-) libérés réagissent avec les protons pour former les espèces neutres (HA) :

$$A^- + H^+ \leftrightarrow HA \qquad \textbf{(3-24)}$$

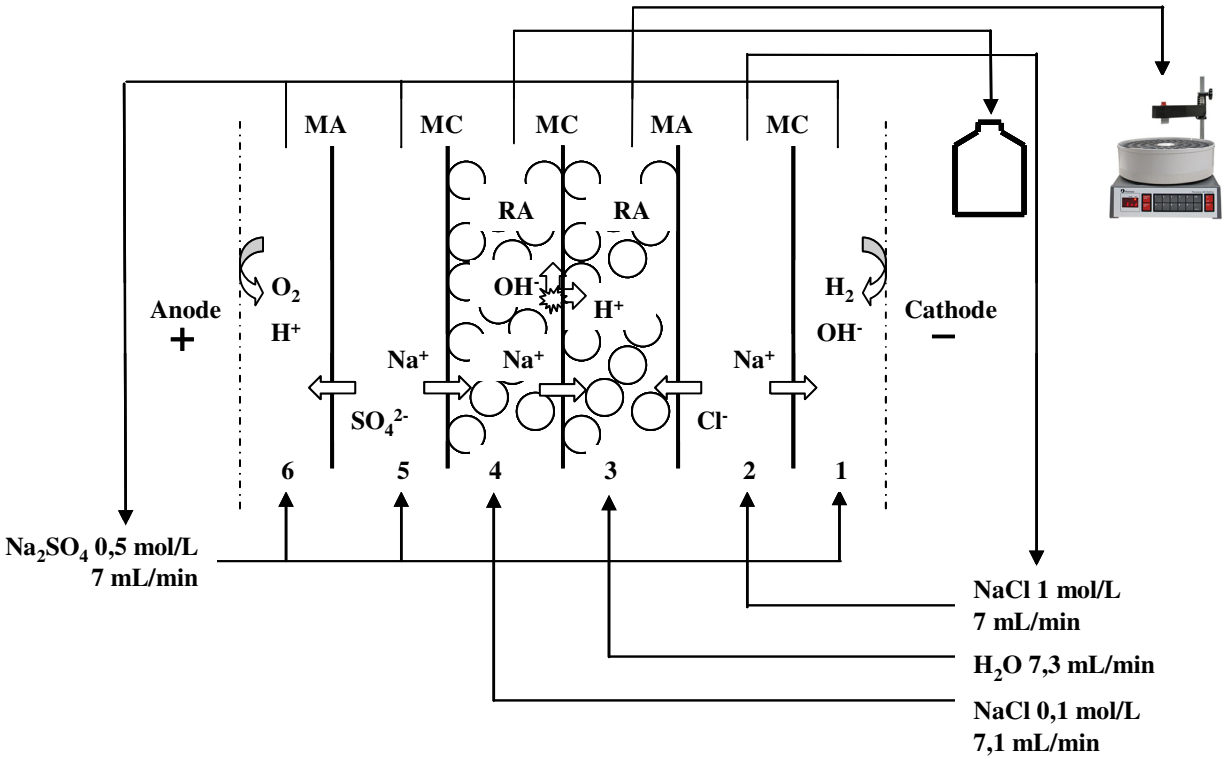


Figure 3-48: Montage expérimental pour l'étude de l'élution de Glycylglycine d'un lit de résines échangeuses d'anions introduit dans une cellule du couplage de l'électrodialyse et de résines (MC+RA)

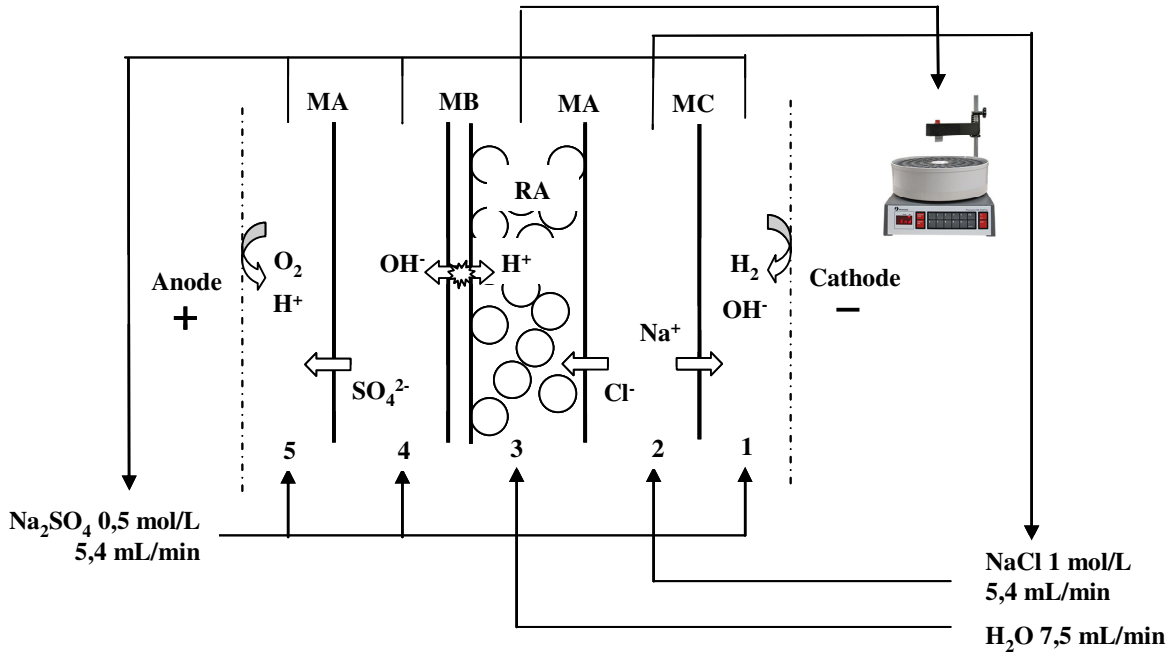


Figure 3-49: Montage expérimental pour l'étude de l'élution de Glycylglycine d'un lit de résines échangeuses d'anions introduit dans l'électrodialyse à membrane bipolaire (MB)

B. Résultats et discussions

La figure 3-50 nous montre les courbes d'élution de Glygly et de pH correspondants dans les deux configurations (MC+RA et MB). Pour les deux configurations, les fronts d'élution de Glygly sont dispersés.

Le pH initial de la solution sortant du compartiment N°3 est de 8. Ensuite le pH diminue immédiatement quand le champ électrique est appliqué. Cela signifie que les ions H^+ produits ne peuvent pas réagir avec les ions $Glygly^-$ pour former l'espèce neutre de Glygly et donc sortent du compartiment N°3. Autrement-dit, il n'y a pas assez de $Glygly^-$ libre dans la solution. La vitesse de libération des ions $Glygly^-$ fixés sur les résines est plus petite que celle de production des ions H^+. Cela peut être dû à un transport limitant des ions Cl^- à travers la membrane échangeuse d'anions ou au processus d'échange d'ions.

Comparons maintenant les variations de pH dans les deux configurations. Le pH diminue plus rapidement dans la configuration de MB que dans celle de MC+RA. Rappelons que le flux molaire de H^+ produit par la dissociation de l'eau est de $6{,}2 \times 10^{-6}$ mol/s quand le courant est de 1A, soit 250 A/m^2 dans la configuration MC+RA. En associant le débit, on obtient une concentration des ions H^+ dans la solution, soit 0,051 mol/L. La concentration des ions H^+ produit par la membrane bipolaire dans la configuration MB est calculée identiquement, soit 0,064 mol/L. Le flux molaire de H^+ correspondant est de 8×10^{-6} mol/s. Le flux molaire de H^+ produit par la membrane bipolaire est plus grand que celui produit par le couplage de MC+RA. Par conséquent, le pH dans la configuration MB diminue plus rapidement que celui dans MC+RA.

Comparons maintenant les deux courbes d'élution de Glygly. Quand V/V_{max} est inférieur à 0,2, il n'y a pas de grande différence entre les deux courbes d'élution. Ensuite, un petit palier est observé pour les deux configurations jusqu'à ce que V/V_{max} soit égal à 0,4. La valeur de ce palier (C/C_{max}) pour la configuration MB est environ deux fois plus faible que celle pour MC+RA. Un palier de pH correspondant a été trouvé également pour les deux configurations. On observe que, dans la configuration MC+RA, la valeur de ce palier de pH est plus grande que celle dans MB. En conclusion, un pH élevé correspond à un C/C_{max} élevé et donc à une meilleur élution de Glygly. Quand le pH diminue jusqu'à environ 2, les deux courbes d'élution se confondent de nouveau.

Après l'élution, on n'a récupéré qu'environ 65% de Glygly pour les deux configurations. Une partie du Glygly reste fixée sur les résines et ne peut pas être éluée. Les Glygly récupérés sont dans une solution de HCl. La solution sortant du compartiment N°4 dans la configuration MC+RA est une solution mélangée de NaCl et de NaOH dont la concentration d'OH^- est de 0,046 mol/L.

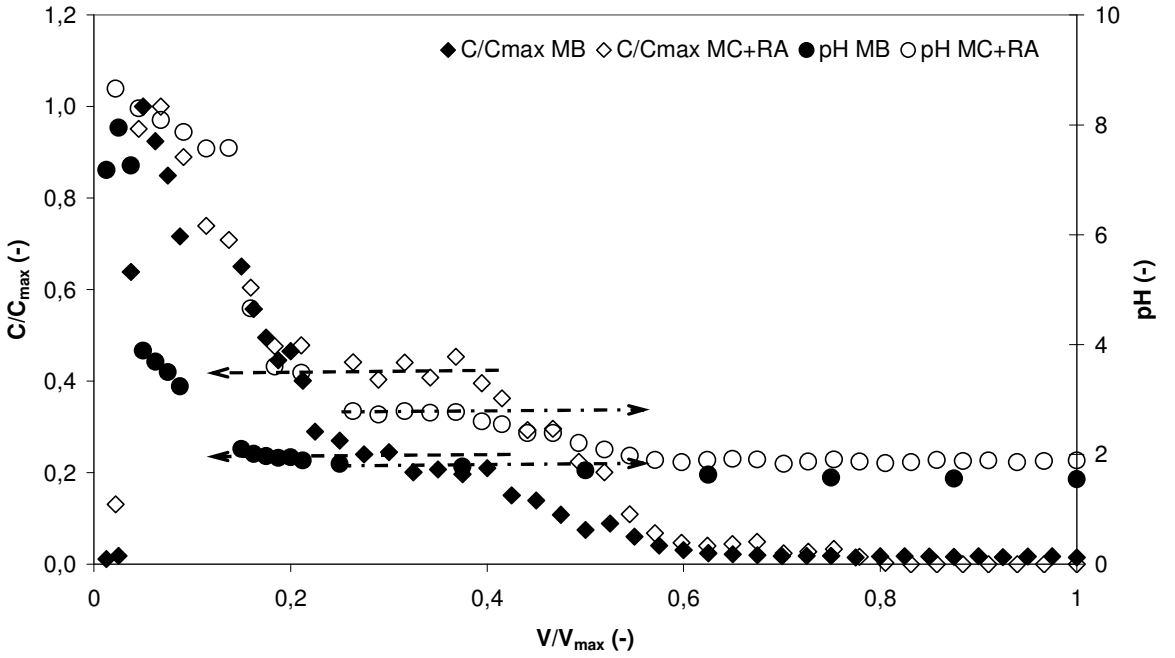


Figure 3-50: Courbe d'élution de Glygly et pH correspondant dans deux configurations: MC+RA et MB (Concentration maximale : 0,060 mol/L pour MC+RA et 0,064 mol/L pour MB ; Volume maximal : 1743 mL pour MC+RA et 2240 mL pour MB)

C. Elution de Glygly en mode batch

Pour récupérer tous les Glygly initialement fixés sur les résines, un autre essai a été réalisé dans la configuration MB en faisant circuler de l'eau déminéralisée en mode batch (figure 3-51). Le débit de circulation de toutes les solutions est 7 mL/min. Le courant appliqué est de 1 A.

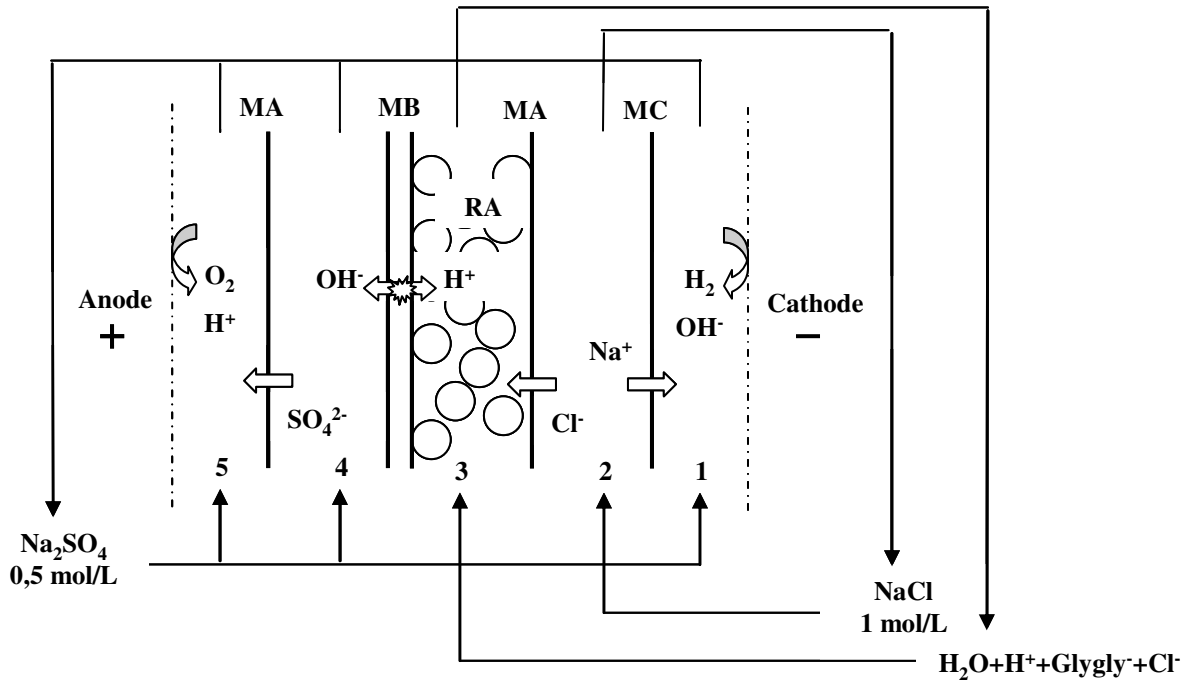


Figure 3-51: Montage expérimental pour l'étude de l'élution de Glycylglycine en mode batch dans la configuration de l'électrodialyse à membrane bipolaire (MB)

Il est à noter que, dans toute cette partie, les grandeurs mesurées sont représentées graphiquement en fonction d'un « volume percolé ». Dans la mesure où les solutions circulent en batch (à un débit F de 7mL/min), cette échelle est proportionnelle à une échelle de temps ($t = \frac{V}{F}$). Le mode de représentation à été choisi afin de proposer, par analogie, des comparaisons avec des courbes de titration que nous présenterons ultérieurement.

La figure 3-52 nous montre la variation de pH de la solution Glygly récupérée en fonction du volume percolé. L'allure de cette courbe est semblable à une courbe de titration d'une base faible par un acide. On observe un plateau de pH dont la valeur est de 3,11. Rappelons que le pK_c de Glygly est de 3,12. Ce plateau de pH correspond à l'équilibre de dissociation de Glygly :

$$NH_3^+CH_2CONHCH_2COO^- + H^+ \leftrightarrow NH_3^+CH_2CONHCH_2COOH \qquad \textbf{(3-25)}$$

Les ions $Glygly^-$ libérés de la résine réagissent d'abord avec les ions H^+ produit par la dissociation de l'eau pour former les espèces zwittérioniques. Ensuite les espèces zwittérioniques continuent à réagir avec les ions H^+ pour former les espèces acides $Glygly^+$.

Le bilan de matière nous montre que les Glygly initialement fixés sur les résines sont totalement élués. Les Glygly récupérés sont dans une solution de HCl.

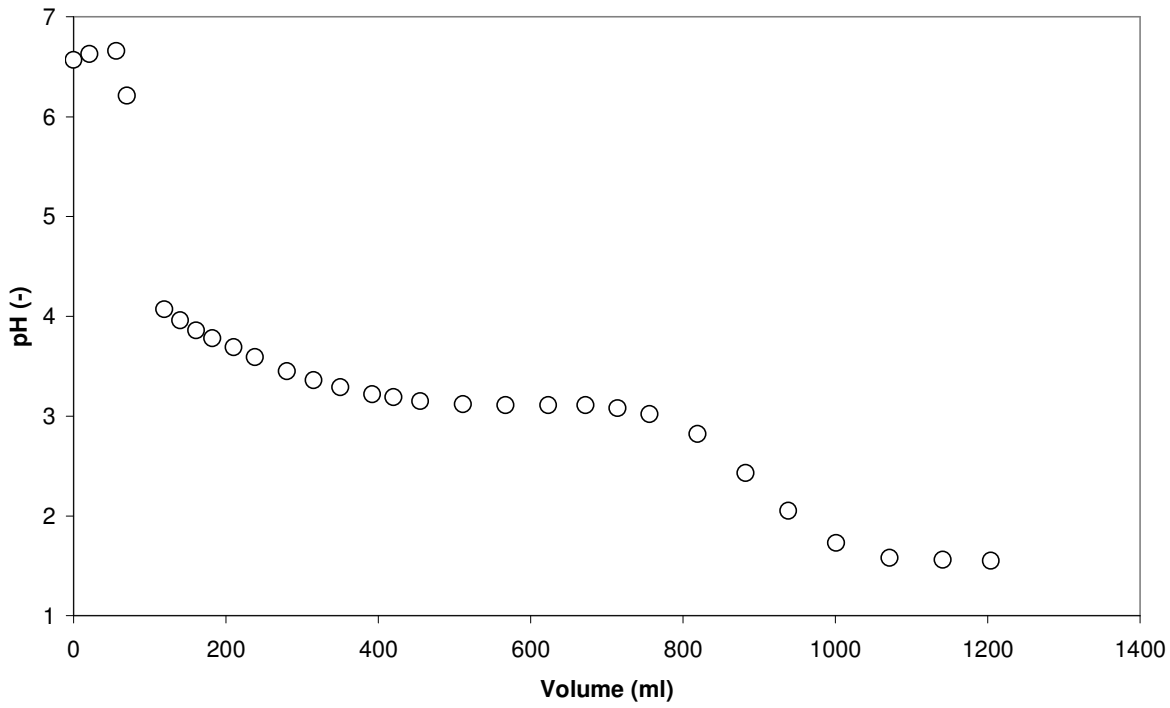


Figure 3-52: Variation de pH de la solution de Glygly récupérée en fonction du volume percolé

3.4.4 Etude expérimentale de la fixation de Glylgy

Afin d'étudier les potentialités de ce système pour la fixation de biomolécules, la fixation du Glygly sur une résine échangeuse d'anions va être étudiée.

A. Configuration de la cellule d'électrodialyse

La cellule expérimentale est composée de cinq compartiments (Figure 3-53). De droite à gauche en partant de la cathode vers l'anode, les membranes séparant ces compartiments sont une membrane échangeuse de cations (MC), une membrane échangeuse d'anions (MA), une membrane bipolaire (MB) et la dernière membrane échangeuse de cations (MC). Un lit de résines échangeuses de cations est inséré dans le compartiment N°3 tandis qu'un lit de résines échangeuses d'anions est dans le compartiment N°4.

Pendant l'expérience, une solution de Na_2SO_4 0,5 mol/L circule dans les compartiments d'électrode N°1 et 5. Une solution de NaCl 1 mol/L circule dans le compartiment N°2. De l'eau déminéralisée circule dans le compartiment N°3. Et enfin, une solution de Glygly 0,06 mol/L circule dans le compartiment N°4 avec un débit de 7 ml/min. Toutes les circulations de solutions sont en mode batch. Deux courants ont été appliqués : 1 A et 0,5 A, soit des densités de courant de 250 A/m^2 et 125 A/m^2.

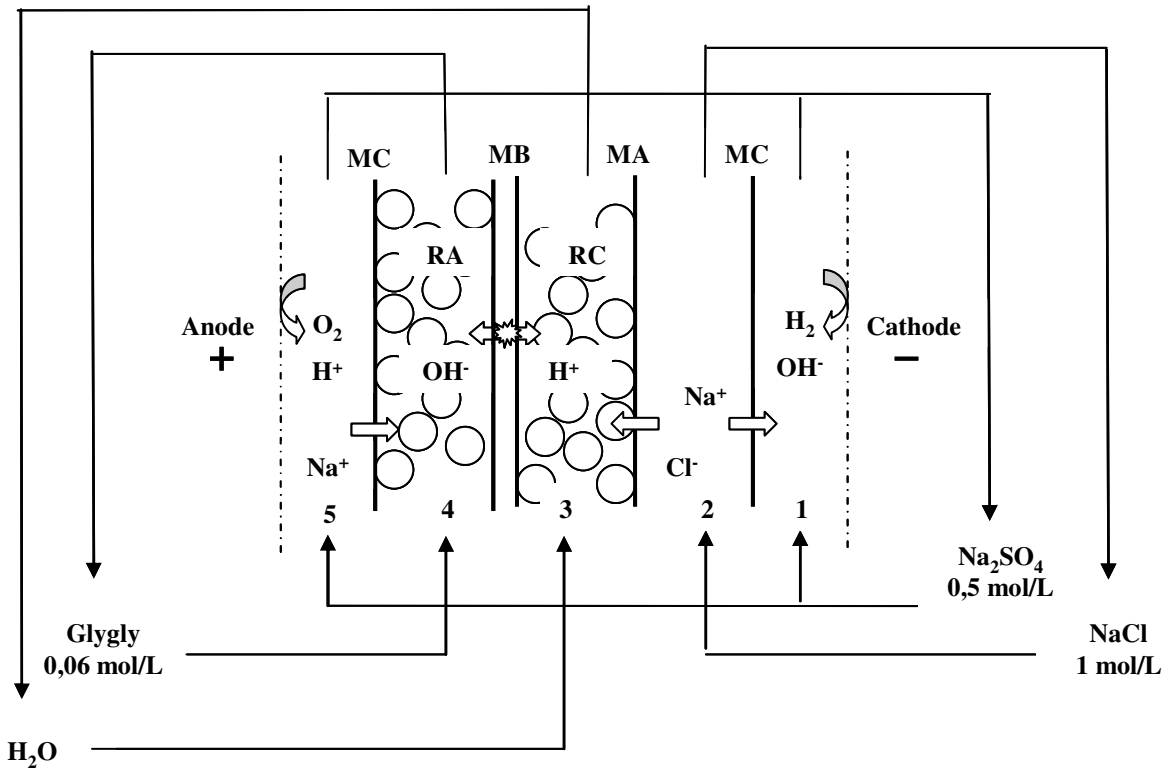


Figure 3-53: Configuration de la cellule mettant en jeu le couplage échange d'ions-électrodialyse à membrane bipolaire pour la fixation de Glycylglycine

Un pH mètre permet de suivre les variations de pH (noté pH_1) de la solution Glygly au cours du temps. Des échantillons ont été prélevés au cours du temps afin de déterminer la concentration de Glygly par spectrophotométrie UV Visible à 214 nm. Le pH dans la solution sortant du compartiment N°3 a été suivi également et est noté pH_2.

B. Résultats et discussions

La figure 3-54 nous montre les variations de pH de la solution de Glygly (pH_1) et de l'eau déminéralisée (pH_2) en fonction du volume percolé quand le courant appliqué est de 1 A. En raison d'une production des ions OH^- et H^+ par la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire respectivement dans le compartiment N°4 et 3, le pH_1 augmente tandis que le pH_2 diminue au cours du temps.

Les flux molaires des ces deux ions ont été calculés et montrés dans la même figure. Rappelons que le flux molaire des ions H^+/OH^- produit par la membrane bipolaire est de $8{,}0x10^{-6}$ mol/s quand I=1A. Cependant les flux molaires des ions H^+ et OH^- trouvés dans cette expérience sont très inférieurs à cette valeur attendue. Cela est dû à une consommation des ions H^+/OH^-. Les ions OH^- sont consommés par la réaction ci-dessous :

$$NH_3^+CH_2CONHCH_2COO^- + OH^- \xleftrightarrow{pK_N} NH_2CH_2CONHCH_2COO^- + H_2O \qquad \textbf{(3-26)}$$

La consommation des ions H^+ peut être due à un échange avec Na^+ fixé sur les résines.

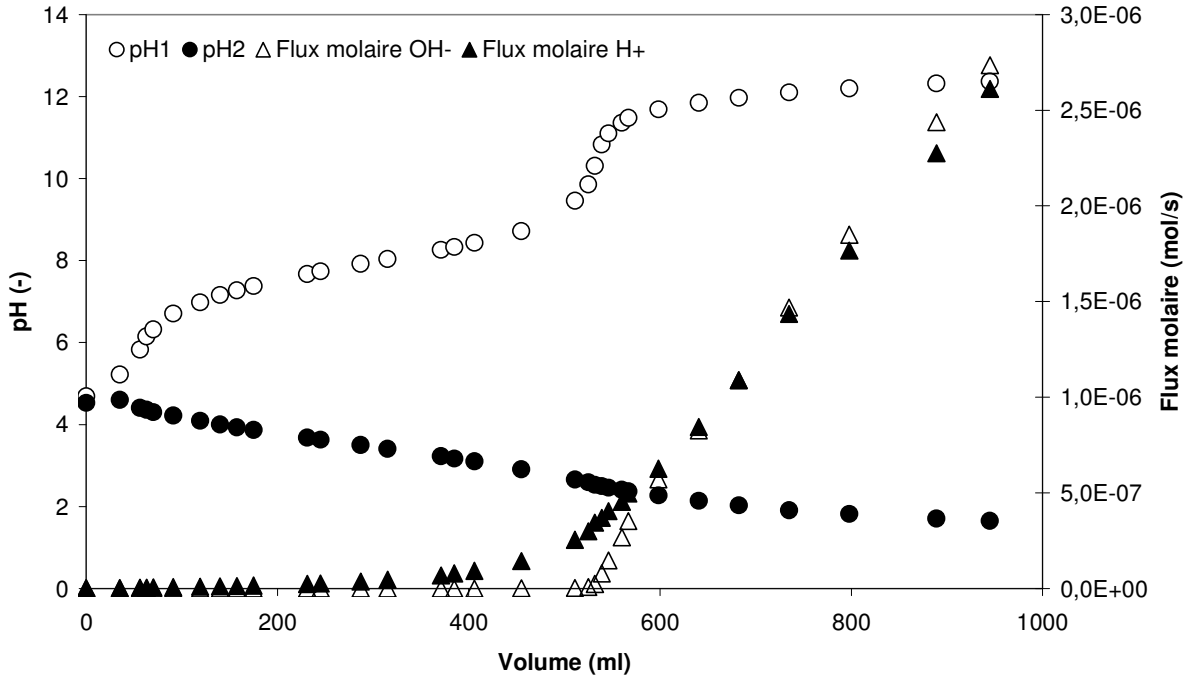


Figure 3-54: Variations de pH_1, pH_2 et les flux molaires d'OH^-, H^+ calculés en fonction du volume percolé quand I=1A

La figure 3-55 nous montre les variations de pH et de concentrations de la solution de Glygly en fonction du volume percolé en utilisant les différentes densités de courant. Globalement on observe une diminution de la concentration de Glygly et une augmentation du pH. Quand le courant appliqué augmente, le pH augmente plus rapidement.

La distribution des différentes formes du Glygly et le pH correspondant est montrée dans la figure 3-56 en fonction du volume percolé quand le courant est de 0,5 A. Le pH initial de la solution de Glygly est de 4,5. A ce pH Glygly est sous forme zwittérionique, comme montré dans la figure 3-56.

Pendant l'expérience, le pH augmente au cours du temps en raison de deux phénomènes :

- La génération des ions OH^- par la membrane bipolaire
- La libération des OH^- initialement fixés sur les résines lors de l'échange d'ions

Les ions OH^- produits réagissent d'abord avec Glygly dans la solution afin de former les espèces anioniques $Glygly^-$. Quand les concentrations de l'espèce neutre Glygly et de l'espèce anionique $Glygly^-$ sont proches, nous pouvons observer un plateau de pH dont la valeur est pK_N de Glygly, c'est-à-dire, environ 8. Quand presque tous les Glygly sont sous forme anionique, les ions OH^- produits par les deux phénomènes mentionnés ci-dessus conduisent à une augmentation de pH jusqu'à plus de 12.

Si l'on considère l'évolution de la concentration en Glygly sur la figure 3-55 en fonction du volume percolé, nous pouvons observer tout d'abord une diminution de la concentration de Glygly en solution, puis atteinte d'un palier à environ 0,03 mol/L. Ainsi, dans un premier temps, on a la transformation de Glygly en $Glygly^-$ et la fixation de $Glygly^-$ sur la résine. Cependant, la production d'ions OH^- entraine une alcalinisation progressive du milieu et les ions OH^- vont alors entrer en compétition avec les $Glygly^-$ pour la fixation sur la résine. On ne parvient alors pas à utiliser plus de 50% des sites de la résine pour fixer $Glygly^-$. Ainsi, la présence d'ions OH^- est nécessaire pour transformer Glygly en $Glygly^-$ pour la fixation sur une résine anionique mais elle ne doit pas être trop importante pour ne pas générer un effet de compétition. En fait, pour cet échange, une quantité « stœchiométrique » de OH^- par rapport au nombre de moles de Glygly aurait constitué le meilleur compromis. Pour cela, si le nombre de moles de Glygly introduit correspond à la capacité du lit, la quantité d'ions OH^- fournis par l'échange d'ions suffit et, de ce fait, pour cette application, force est de constater que la génération d'ions OH^- par la membrane bipolaire nuit à la fixation de Glygly. Cela n'aurait pas été le cas si la forme initiale des résines n'avait pas été OH^-.

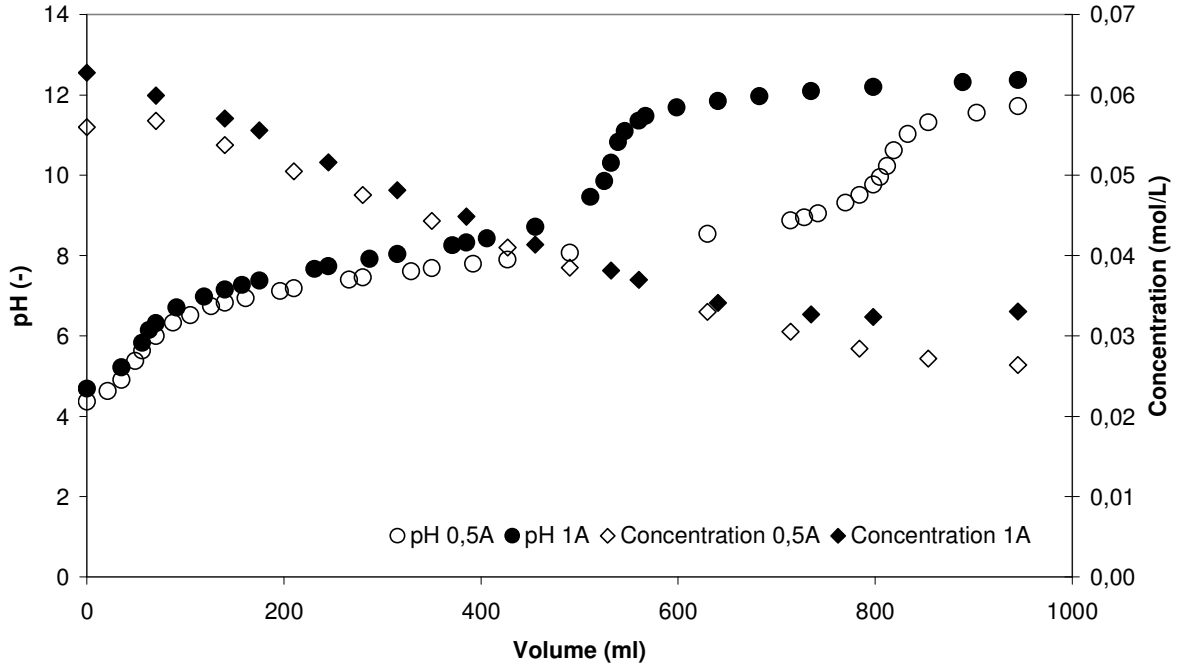


Figure 3-55: Variations de pH et de concentration de la solution Glycylglycine en fonction du volume percolé pendant sa fixation dans un système couplé échange d'ions-électrodialyse à membrane bipolaire

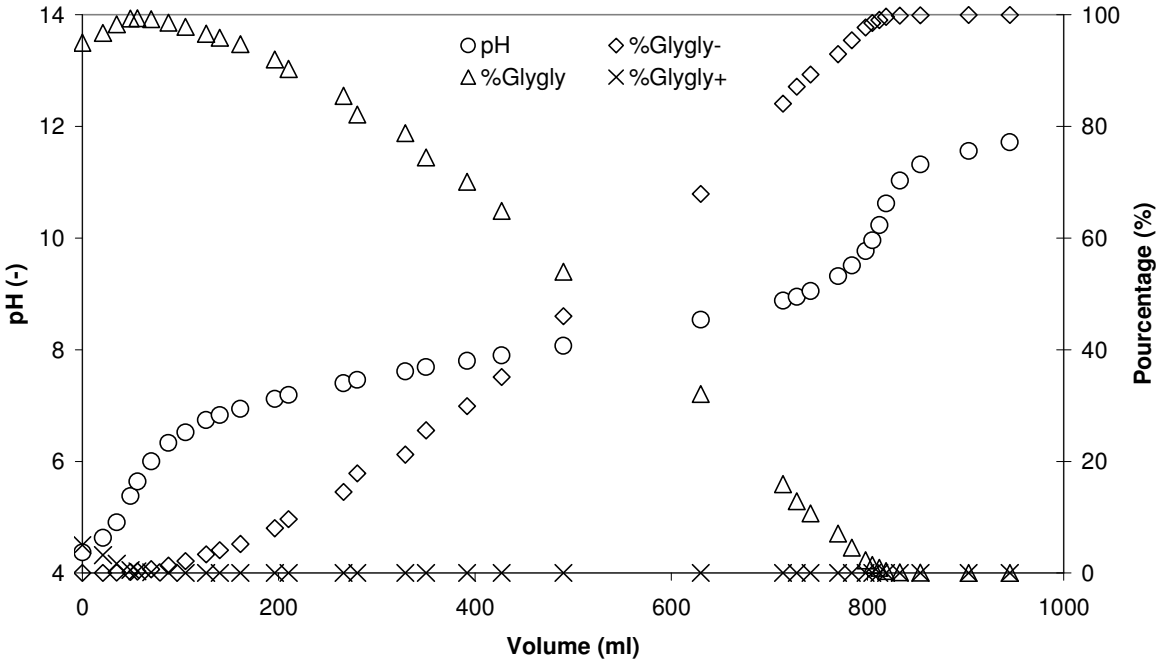


Figure 3-56: Distribution des différentes formes du Glygly et pH correspondant en fonction du volume percolé quand I=0,5 A

C. Fixation de l'acide aminé

Des essais de fixation de deux acides aminés basiques, l'arginine et la lysine ont été réalisés en utilisant la même installation expérimentale. Leurs propriétés sont présentées dans les figures 3-12 et 3-13.

Quatre expériences ont été réalisées :

- La fixation de l'arginine dont la concentration initiale de la solution est de 0,06 mol/L
- La fixation d'un mélange de Glygly et d'arginine dont la composition de la solution est de 0,03 mol/L Glygly et de 0,03 mol/L arginine
- La fixation de lysine dont la concentration initiale de la solution est de 0,06 mol/L
- La fixation d'un mélange de Glygly et de lysine dont la composition de la solution est de 0,03 mol/L Glygly et de 0,03 mol/L arginine

Les conditions opératoires sont identiques à celles des expériences pour la fixation de Glygly. Le courant appliqué est de 0,5 A. Les variations de pH de la solution d'acide aminé ou de mélanges ont été suivies au cours du temps pendant l'expérience et sont montrées dans les figures 3-57 et 3-58 en fonction du volume percolé.

Deux étapes de réactions interviennent dans notre système :

Etape 1 : $$HA + OH^- \leftrightarrow A^- + H_2O \quad \textbf{(3-27)}$$

Etape 2 : $$A^- + R-OH^- \leftrightarrow R-A^- + OH^- \quad \textbf{(3-28)}$$

L'acide aminé réagit d'abord avec les ions OH^- produit par la membrane bipolaire pour former les espèces anionique A^-. Ensuite, les espèces anioniques A^- s'échangent avec les ions OH^- pour se fixer sur les résines échangeuses d'anions.

Sur les figures 3-57 et 3-58 apparaissent les courbes de variation de pH qui auraient été obtenues en effectuant une titration de la solution initiale d'acide aminé 0,06 mol/L ou du mélange binaire où chaque espèce est à 0,03 mol/L par une solution de soude 0,037 mol/L. Cette concentration de NaOH correspond à celle des ions OH^- produits par la membrane bipolaire pendant l'expérience, dans le volume de solution considérée. Ces courbes de titration n'ont pas été réalisées expérimentalement mais elles ont été simulées à l'aide d'un modèle simple basé sur les équilibres de dissociation de l'acide aminé.

Comparons tout d'abord la variation de pH expérimentale et celle de la titration simulée dans le cas du Glygly. Le décalage de ces courbes est dû à la contribution de l'échange d'ions qui libère des ions OH^- et permet la fixation de $Glygly^-$. Une remarque analogue peut être réalisée dans le cas du mélange de Glygly de d'arginine.

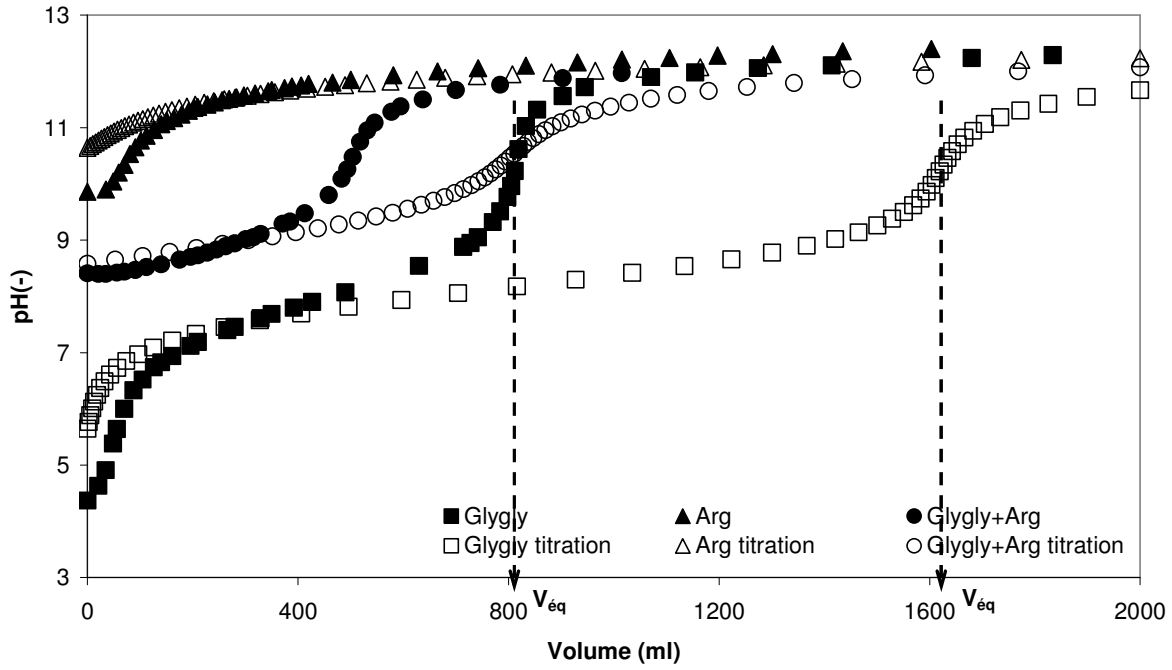


Figure 3-57: Comparaison de variations du pH de la solution en fonction du volume percolé pour la fixation de Glygly, Arginine et ses mélanges

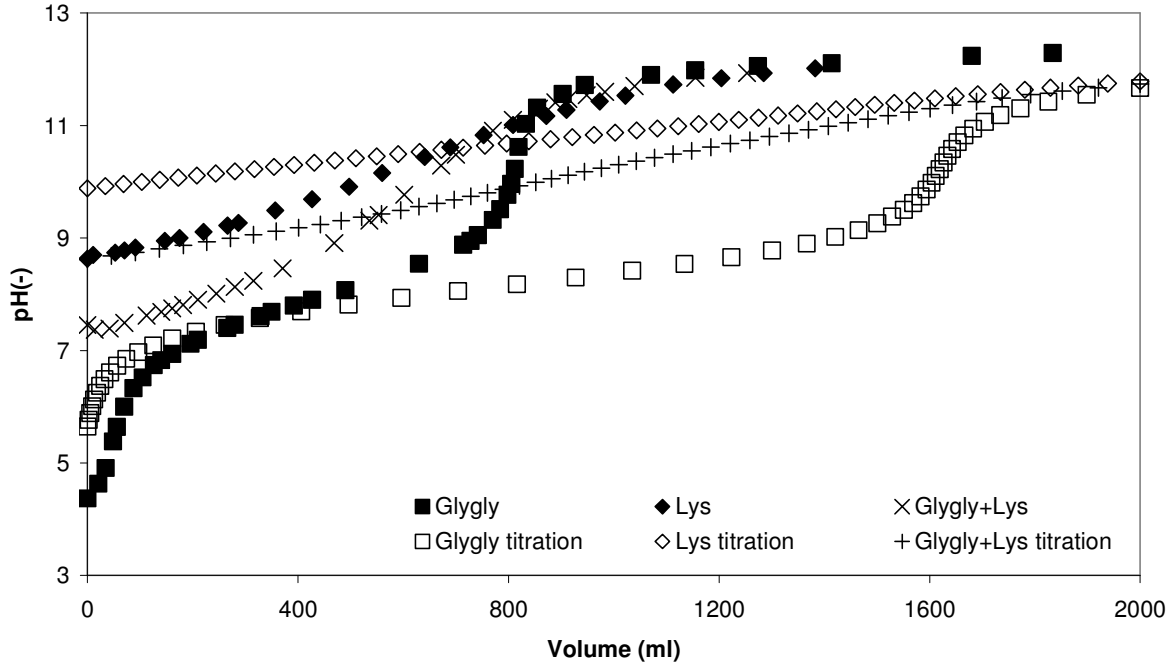


Figure 3-58:Comparaison de variations du pH de la solution en fonction du volume percolé pour la fixation de Glygly, Lysine et ses mélanges

Les courbes de variations de pH correspondant au mélange de Glygly et d'arginine se trouvent entre celle de Glygly et celle de l'arginine et ont une allure analogue à celle de Glygly. Rappelons que le pK_x de l'arginine est de 12,48. C'est donc à partir de ce pH que les espèces anioniques sont dominantes dans la solution. Cependant, à la fin de l'expérience, le pH de la solution n'atteint qu'une valeur de 12,4. Par conséquent, dans notre expérience, l'arginine n'a pas été fixée sur les résines, ce qui est confirmé par l'analyse par spectrophotométrie UV visible dans le cas de la solution d'arginine pure. Une séparation de Glygly et de l'arginine pourrait être réalisée. En raison d'un problème d'ordre analytique, nous n'ayons pas pu analyser la composition des mélanges.

La figure 3-58 nous montre les variations du pH de la solution en fonction du volume percolé pour la fixation de Glygly, de lysine et leurs mélanges. Le pK_x de la lysine est de 10,53. La séparation ne pourrait donc pas être réalisée dans ce cas de mélange.

Conclusion et perspectives

La dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire a dans un premier temps été étudiée théoriquement et expérimentalement dans ce chapitre. Les différents cas étudiés sont : la dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations, dans une membrane échangeuse d'anions, dans un couplage de la membrane échangeuse de cations et de résines échangeuses d'anions et dans une membrane bipolaire. On a observé que :

- La dissociation de l'eau a lieu plus rapidement dans une membrane échangeuse de cations que dans une membrane échangeuse d'anions. La valeur de la densité de courant limite est généralement supérieure pour les membranes échangeuses d'anions. Cependant, le taux de dissociation de l'eau est plus fort dans une membrane échangeuse d'anions que dans une membrane échangeuse de cations.

- La création de contacts de sites ayant des charges opposées en ajoutant des résines échangeuses d'anions dans un compartiment délimité par une membrane échangeuse de cations améliore le taux de dissociation de l'eau. Cet effet est comparable à la dissociation de l'eau dans une membrane bipolaire.

- La dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire permet de générer des protons et des ions hydroxyles et donc de jouer un rôle sur le pH. Chaque système a son propre effet sur l'acidification et l'alcalinisation du milieu. Notons que le système de la membrane bipolaire présente un avantage du point de vue énergétique.

Ensuite, l'élution et la fixation de dipeptide (glycylglycine) et de deux acides aminés basiques (arginine et lysine) ont été réalisées dans un lit de résines échangeuses d'anions, inséré dans un

compartiment d'électrodialyse. Les résultats nous montrent que l'échange d'ions et l'électrodialyse permettent tous les deux de libérer des ions H^+/OH^-, et donc de jouer un rôle sur le pH. La variation de pH permet aux biomolécules de changer leurs charges (positive, négative ou neutre) et donc de jouer un rôle sur leur élution ou fixation sur des échangeurs d'ions.

En couplant l'échange d'ions et l'électrodialyse, différents phénomènes sont mis en jeu : la production des ions H^+/OH^-, les équilibres de dissociation de biomolécules en solution et les équilibres d'échange d'ions. Ainsi, des compétitions ont eu lieu entre les ions OH^- et les formes anioniques des biomolécules pour leur fixation sur les échangeurs d'ions.

Ainsi, dans ce système où de nombreux processus sont couplés, il faudra, pour contrôler le pH du milieu, contrôler trois principaux paramètres opératoires, à savoir la densité de courant, le pH initial de la solution et le type d'échangeur d'ions. La notion de contrôle d'un paramètre implique l'étude de la robustesse du système.

Or un paramètre qui, dans les pratiques industrielles, joue un rôle clef sur le maintien du pH à une valeur souhaitée est le pouvoir tampon de la solution. Cette notion, pourtant essentielle pour la purification de biomolécules, n'a pas été ici abordée. Nous proposerons donc une telle étude dans les perspectives de notre travail. L'utilisation de résines échangeuses d'ions faibles, mettant en jeu des groupes fonctionnels classiquement utilisée dans les milieux tampons, pourrait être expérimentée.

Bibliographie

Adome, 2002., Adome, R. O., Balyejjusa, S., The optimum pH for the derivative spectrophotometric determination of co-trimoxazole in binary mixtures, Afrian Health Sciences 2(3) (2002) 114-117.

Aritomi, 1996., Aritomi, T., Van den Boomgaard, Th., Strathmann, H., Current-voltage curve of a bipolar membrane at high current density, Desalination 104 (1996) 13-18.

Bazinet, 2003., Bazinet, L., Industries Alimentaires et agricoles 10 (7) (2003).

Bouhidel, 2000., Bouhidel, K. E., Oulmi, K., Concentration polarization in electrodialysis: Buffer solutions experimental methode, Desalination 132 (2000) 199-204.

Bouhidel, 2006., Bouhidel, K. E., Lakehal, A., The prevention of the concentration polarization and the water dissociation in electrodeionization by an amphoteric salt NH_4CH_3COO, Desalination 200 (2006) 627-628.

Cheng, 2009., Cheng, G. S., Wang, Q. H., Sun, L. X., He, Q. L., Preparation and electric properties of bipolar membranes with metal complex in the intermediate layer as catalyst, Meterail Science and Technology 17 (3) (2009) 311-314.

Cowan, 1959., Cowan, D. A., Brown, J. H., Effect of turbulence on limiting current in elctrodialysis cells, Ind Eng Chem 51 (1959) 1445-1448.

Eliseeva, 2009., Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E., Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis, Desalination 241 (2009) 86-90.

Erdey-Gruz, 1974., Erdey-Gruz, T., Transport phenomena in aqueous solutions, Adam Hilger Ltd., London (1974).

Ganzi, 1988 ., Ganzi, G. C., Electrodeionization for high purity water production, AIChE Symp Ser 84 (1988) 73.

Glueckauf, 1959., Glueckauf, E., Electrodeionization through a packed bed, Br Chem Eng 4 (1959) 646.

Grib, 1998., Grib H., Bonnal L., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C., Mameri N., Extraction of Amphoteric Amino Acids by an Electromembrane Process. pH and Electrical State Control by Electrodialysis with Bipolar Membranes, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 73 (1998) 64-70.

Helfferich, 1984., Helfferich, F. G., Bennett, B. J., Weak electrolytes, polybasic acids, and buffers in anion exchange columns I. Sodium acetate and sodium carbonate systems, Reactive Polymers 3 (1984) 51-66.

Kressman, 1969., Kressman, T. R. E., Tye, F. L., pH changes at the anion selective membranes under realistic flow conditions, J Electrochem Soc 116 (1969) 25-31.

Krol, 1998., Krol, J. J., Jansink, M., Wessling, M., Strathmann, H., Behaviour of bipolar membranes at high current density Water diffusion limitation, Saparation and Purification Technology 14 (1998) 41-52.

Krol, 1999., Krol, J. J., Wessling, M., Strathmann, H., Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation, Journal of Membrane Science 162 (1999) 145-154.

Kumar, 2010., Kumar, M., Shahi, V. K., Heterogeneous-homogeneous composite bipolar membrane for the conversion of salt of homologous carboxylates into their corresponding acids and bases, Journal of Membranes Science 349 (2010) 130-137.

Lee 2006., Lee, H. J., Strathmann, H., Moon, S. H., Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity, Desalination 190 (2006) 43-50.

Mafé, 1998., Mafé, S., Ramirez, P., Alcaraz, A., Electric field-assisted proton transfert and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane, Chemical Physics Lettres 294 (1998) 406-412.

Meng, 2004., Meng, H., Peng, C. S., Song, S. X., Deng, D. Y., Electro-regeneration mechanism of ion-exchange resins in electrodeionization, Surface Review and Lettres 11 (6) (2004) 599-605.

Oda, 1968., Oda, Y., Yawataya, T., Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems, Desalination 5 (1968) 129-138.

Onsager, 1934., Onsager, L., Deviations from Ohm's law in weak electrolytes, J Chem Phys 2 (1934) 599-615.

Pabst, 2007., Pabst, T. M., Carta, G., pH transitions in cation exchange chromatographic columns containing weak acid groups, Journal of chromatography A 1142 (2007) 19-31.

Pabst, 2008., Pabst, T. M., Antos, D., Carta, G., Ramasubramanyan, N., Hunter, A. K., Protein separations with induced pH gradients using cation-exchange chromatographic columns containing weak acid groups, Journal of Chromatography A 1181 (2008) 83-94.

Pérez, 2005., Pérez, J. S., Frey, D. D., Behavior of the inadvertent pH transient formed by a salt gradient in the ion-exchange chromatography of proteins, Biotechnol Prog 21 (2005) 902-910.

Ramirez, 1988., Ramirez, P., Rapp, H. J., Mafé, S., Bauer, B., J Electroanal Chem Rev 57 (1988) 1403.

Roux de-Balmann, 2006., Roux de-Balmann, H., Casademont, E., Electrodialyse, Techniques de l'ingénieur J2840 (2006).

Rubinstein, 1979., Rubinstein, I., Shtilman, L., Voltage against current curves of cation exchange membranes, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II 75 (1979) 231-246.

Rubinstein, 1979., Rubinstein, I., Segel, L. A., Breakdown of a stationary solution to the Nernst-Planck-Poisson equations, J Chem Soc Faraday Trans II 75 (1979) 936-940.

Rubinstein, 1984., Rubinstein, I., Warshawsky, A., Schechtman, L., Kedem, O., Elimination of acid-base generation ("water-splitting") in electrodialysis, Desalination 51 (1984) 55-60.

Rubinstein, 1984., Rubinstein, I., Effects of deviation from local elctroneutrality upon electro-diffusional ionic transport across a cation-selective membrane, Reactive Polymers 2 (1984) 117-131.

Rubinstein, 1988., Rubinstein, I., Staude, E., Kedem, O., Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane, Desalination 69 (1988) 101-114.

Rubinstein, 1991., Rubinstein, I., Maletzki, F., Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, J. Chem Soc Faraday Trans 87 (1991) 2079-2087.

Rubinstein, 1991., Rubinstein, I., Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface, Phys Fluids A3 (1991) 2301-2309.

Simons, 1979., Simons, R., The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralisaiton by electrodialysis, Desalination 28 (1979) 41-42.

Simons, 1985., Simons, R., Water splitting in ion exchange membranes, Electrochim Acta 30 (1985) 275-282.

Simons, 1993., Simons, R., Preparation of a high performance bipolar membrane, Journal of Membrane Science 78 (1993) 13-23.

Song, 2004., Song, J. H., Song, M. C., Yeon, K. H., Kim, J. B., Lee, K. J., Moon, S. H., Purification of a primary coolant in a nuclear power plant using a magnetic filter-electrodeioniszation hybrid separation system, J Radioanal Nucl Chem 262 (2004) 725.

Song, 2007., Song, J. H., Yeon, K. H., Moon, S. H., Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI), Journal of Membrane Science 291 (2007) 165-171.

Spiegel, 1999., Spiegel, E. F., Thompson, P. M., Helden, D. J., Doan, H. V., Gaspar, D. J., Desalination 123 (1999) 85.

Strathmann, 1993., Strathmann, H., Rapp, H. J., Bauer, B., Bell, C. M., Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes, Desalination 90 (1993) 303-323.

Strathmann, 1997., Strathmann, H., Krol, J. J., Rapp, H. J., Eigenberger, G., Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes, Journal of Membrane Science 125 (1997) 123-142.

Strathmann, 2004., Strathmann, H., Ion-exchange membrane separation processes, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2004).

Tanaka, 2002., Tanaka, Y., Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis, Journal of Membrane Science 203 (2002) 227-244.

Thate, 1999., Thate, S., Specogna, N., Eigenberger, G., A comparison of different EDI concepts used ofr the production of high-purity water, Ultrapure Water (1999) 42.

Walters, 1955., Walters, W. R., Weisee, D. W., Marek, J. L., Ind Eng Chem 47 (1955) 61.

Wien, 1924., Wien, M., Uber eine Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elecktrolyte bei sehr hohen Feldstärken, Ann. Physik 73 (1924) 161-181.

Wien, 1927., Wien, M., Uber eine Abweichung von Ohmsen Gesetze bei Elecktrolyten, Ann. Physik 83 (1927) 327-361.

Wilhelm, 2001., Wilhelm, F. G., Bipolar membrane electrodialysis, PhD. Thesis University of Twente (2001).

Yeon, 2004., Yeon, K. H., Song, J. H., Moon, S. H., A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant, Water Res 38 (2004) 1911.

Xue, 2009., Xue, Y. H., Wang, N., Huang, C. H., Cheng, Y. Y., Xu, T. W., Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn H30, Journal of Membrane Science 344 (2009) 129-135.

CHAPITRE IV

Modélisation

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

4 Modélisation 181

4.1 Description du système physique 181

4.1.1 Introduction 181

4.1.2 Représentation schématique du compartiment 182

4.1.3 Définition des variables 183

4.2 Paramètres électriques 184

4.2.1 Nombres de transport 184

4.2.2 Conductivité du lit et mobilités ioniques 184

4.2.3 Couple I-E 185

4.3 Mise en équations 185

4.3.1 Bilans de matière 185

4.3.2 Equilibres thermodynamiques 186

4.3.3 Electroneutralité 187

4.4 Conditions aux limites et initiales 187

4.5 Résolution du système 190

4.6 Exploitations des résultats 190

4.7 Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle et discussions 191

4.7.1 Echange d'ions 192

4.7.2 Electrorégénération 197

A. Evolution des paramètres globaux 197

B. Distribution des concentrations sur la largeur du compartiment d'électrorégénération 199

4.7.3 Electrodéionisation 204

A. Evolution des paramètres globaux 204

B. Distribution des concentrations sur la largeur du compartiment du type diluat 207

Conclusion 210

Bibliographie 211

4 Modélisation

Ce chapitre est consacré à la modélisation puis à simulation du comportement d'un système hydroxyde/carbonate/bicarbonate de sodium dans un lit de résines échangeuses d'anions fortes en absence et en présence de courant électrique. Tout d'abord, les résultats expérimentaux (obtenus dans le chapitre II) et ceux obtenus avec le modèle proposé dans ce chapitre seront comparés. Ensuite, les fronts simulés et formés dans le système dans différents cas seront discutés. De plus, les conductivités ioniques des ions OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- présents dans le système seront déterminées expérimentalement (en annexe II) et comparées avec les valeurs de la littérature. Les coefficients de diffusion et les mobilités ioniques de ces ions sont également déduits en solution ainsi que sur la résine du type AMBERLITE IRA-900.

4.1 Description du système physique

4.1.1 Introduction

Le comportement du système hydroxyde/carbonate/bicarbonate de sodium dans un lit de résines échangeuses d'anions fortes en absence et en présence du courant électrique a été étudié expérimentalement dans trois cas : « Echange d'ions OH^- / HCO_3^- », « Electrorégénération » et « Electrodéionisation » dans le chapitre II. Dans cette partie, un modèle numérique sera proposé. Ce modèle est applicable pour ces trois cas. Dans notre modèle, nous ne prendrons en compte qu'un seul compartiment rempli d'un lit de résine anionique, qui est schématisé ultérieurement.

Les phénomènes intervenant dans ce système sont :

- les équilibres thermodynamiques, y compris d'échange d'ions et de dissociation en solution
- les transferts de matière par convection (le flux convectif : FC) et l'électromigration en présence du courant électrique (le flux par électromigration : $\frac{tI}{96485,3z}$)
- l'électroneutralité en solution et sur les résines

NB : F est le débit du fluide, I est le courant, z est la charge de l'espèce, t est le nombre de transport d'une espèce :

$$t_n = \frac{|z_n| u_n C_n + |z_n| \overline{u_n} q_n}{\sum_{i=1}^{N} (|z_i| u_i C_i + |z_i| \overline{u_i} q_i)} \qquad \textbf{(4-1)}$$

Certaines hypothèses sont effectuées dans le modèle :

- Pas de gonflement de résines
- Les équilibres thermodynamiques sont atteints localement et instantanément
- Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation est constant
- Le coefficient d'activité est négligé
- Le comportement est isotherme
- L'exclusion du co-ion et des espèces neutres de la résine

4.1.2 Représentation schématique du compartiment

Comme indiqué sur la figure 4-1, on divise le compartiment en MN réacteurs parfaitement agités selon N lignes et M colonnes. Chaque réacteur est désigné selon ses coordonnées (m,n), avec n le numéro de la ligne et m le numéro de colonne.

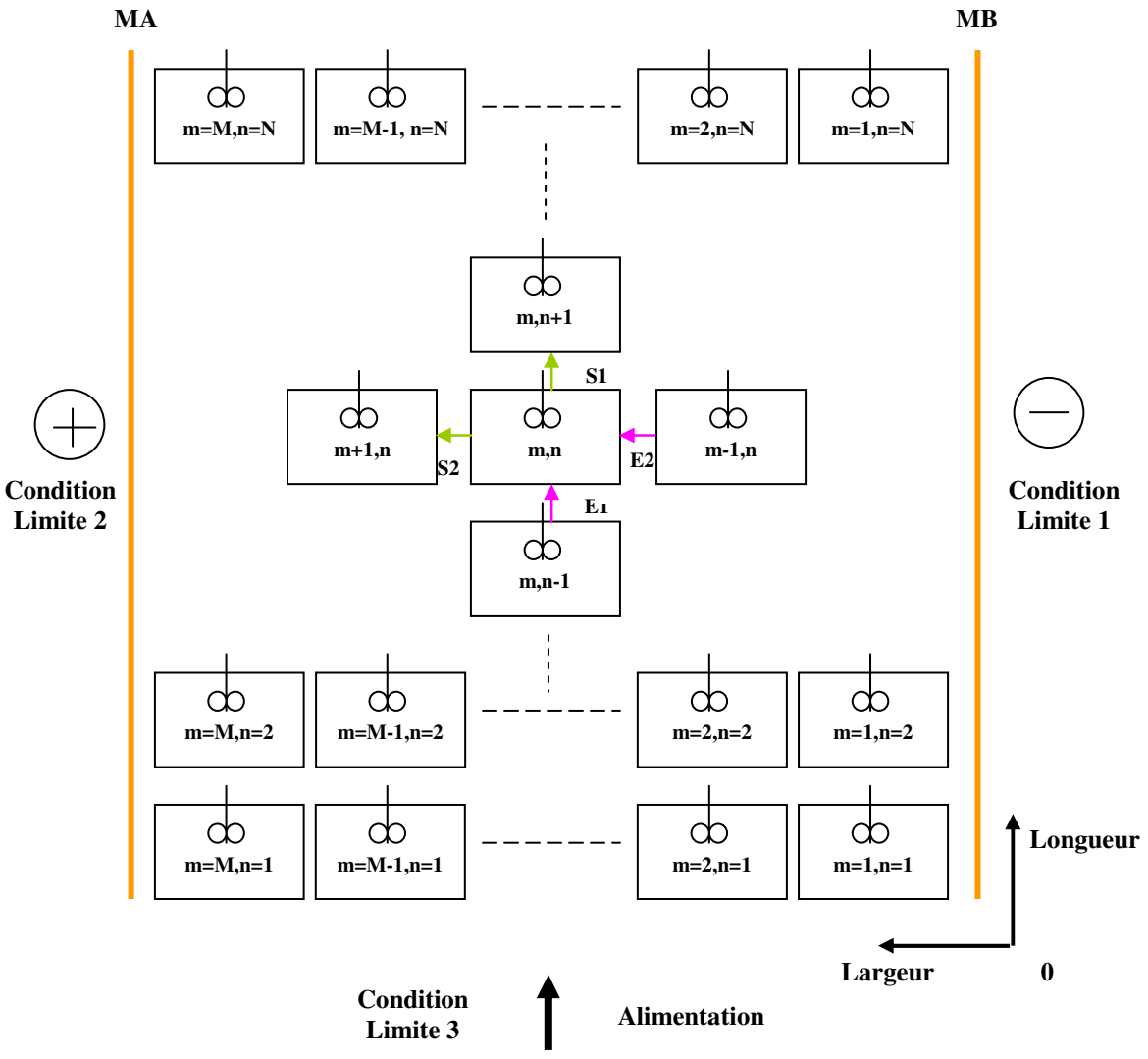


Figure 4-1: Discrétisation utilisée pour le modèle

On note : e est l'épaisseur du compartiment, S est la surface d'électrode. La surface latérale de chaque cellule en contact avec l'électrode est S_c=S/N. Le volume de chaque réacteur est V_c=S·e/(MN). Si F est le débit total, le débit dans chaque réacteur est F_c=F/M. On note également ε comme la porosité du lit.

4.1.3 Définition des variables

Les espèces chimiques considérées dans le système sont les suivantes :

- en solution (concentration notée C) : $HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-, Na^+, H^+, CO_2 \cdot H_2O$
- sur la résine échangeuse d'anions (concentration notée q,) : HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-

Par ailleurs, on définit :

- nombre de transport : t pour $HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-, Na^+, H^+$
- intensité I_{ligne} : N valeurs I_{ligne} correspondant aux N lignes du compartiment
- conductivité de chaque réacteur κ_{cell}

Les variables du problème sont listées dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1: Variables du problème

Variable	Nom de la variable
C(HCO_3^-)	C_1
C(CO_3^{2-})	C_2
C(OH^-)	C_3
C(Na^+)	C_4
C(H^+)	C_5
C($CO_2 \cdot H_2O$)	C_6
q(HCO_3^-)	q_1
q(CO_3^{2-})	q_2
q(OH^-)	q_3
t(HCO_3^-)	t_1
t(CO_3^{2-})	t_2
t(OH^-)	t_3
t(Na^+)	t_4
t(H^+)	t_5
Conductivité	κ_{cell}
Intensité	I_{ligne}

4.2 Paramètres électriques

Les paramètres électriques sont le nombre de transport, la conductivité du lit (en phase liquide et en phase solide), la mobilité des ions (en solution et sur la résine), le couple I-E.

4.2.1 Nombres de transport

Pour chaque réacteur, on peut calculer le nombre de transport t_i associé à l'espèce i. Cinq espèces ioniques sont concernées :

- Pour les ions HCO_3^- :

$t_1(m,n)=$

$$\frac{|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_1|\overline{u_1}q_1(m,n)}{|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_1|\overline{u_1}q_1(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)+|z_2|\overline{u_2}q_2(m,n)+|z_3|u_3C_3(m,n)+|z_3|\overline{u_3}q_3(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)+|z_5|u_5C_5(m,n)}$$

- Pour les ions CO_3^{2-} :

$t_2(m,n)=$

$$\frac{|z_2|u_2C_2(m,n)+|z_2|\overline{u_2}q_2(m,n)}{|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_1|\overline{u_1}q_1(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)+|z_2|\overline{u_2}q_2(m,n)+|z_3|u_3C_3(m,n)+|z_3|\overline{u_3}q_3(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)+|z_5|u_5C_5(m,n)}$$

- Pour les ions OH^- :

$t_3(m,n)=$

$$\frac{|z_3|u_3C_3(m,n)+|z_3|\overline{u_3}q_3(m,n)}{|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_1|\overline{u_1}q_1(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)+|z_2|\overline{u_2}q_2(m,n)+|z_3|u_3C_3(m,n)+|z_3|\overline{u_3}q_3(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)+|z_5|u_5C_5(m,n)}$$

- Pour les ions Na^+ :

$t_4(m,n)=$

$$\frac{|z_4|u_4C_4(m,n)}{|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_1|\overline{u_1}q_1(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)+|z_2|\overline{u_2}q_2(m,n)+|z_3|u_3C_3(m,n)+|z_3|\overline{u_3}q_3(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)+|z_5|u_5C_5(m,n)}$$

- Pour les ions H^+ :

$t_5(m,n)=$

$$\frac{|z_5|u_5C_5(m,n)}{|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_1|\overline{u_1}q_1(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)+|z_2|\overline{u_2}q_2(m,n)+|z_3|u_3C_3(m,n)+|z_3|\overline{u_3}q_3(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)+|z_5|u_5C_5(m,n)}$$

4.2.2 Conductivité du lit et mobilités ioniques

Chaque cellule est considérée comme homogène. Sa conductivité (S/m) est fonction de la conductivité de la phase solide $\overline{\kappa}(m,n)$ (qui dépend de q(m,n)) et de la conductivité de la phase liquide $\kappa(m,n)$ (qui dépend de C(m,n)) selon la loi (Helfferich, 1962) :

$$\kappa_{cell(m,n)} = \frac{a\kappa_{(m,n)}\overline{\kappa_{(m,n)}}}{d\kappa_{(m,n)} + e\overline{\kappa_{(m,n)}}} + b\overline{\kappa_{(m,n)}} + c\kappa_{(m,n)}$$

Avec a=0,63 ; b=0,01 ; c=0,3495 ; d=0,95 ; e=0,05 et :

$\kappa(m,n) = \sum_i |z_i| C_i \lambda_i$ pour i=1,2,3,4,5

$\overline{\kappa(m,n)} = \sum_i |z_i| q_i \lambda_{bi}$ pour i=1,2,3

La conductance de chaque réacteur (m, n) vaut :

$$\Lambda_{cell(m,n)} = \kappa_{cell} \frac{S/N}{e/M} = \kappa_{cell} \frac{S_{cell}}{e_{cell}} \quad \textbf{(4-2)}$$

La conductance d'une ligne de réacteur s'exprimera donc par :

$$\frac{1}{\Lambda_{Ligne(n)}} = \sum_m \frac{1}{\Lambda_{cell(m,n)}} \quad \textbf{(4-3)}$$

Conductivité de la phase solide et mobilité

Les valeurs de la littérature et expérimentales pour la conductivité des ions en phase solide et les mobilités des ions sont données dans les tableaux 0-10 et 0-11 en annexe III.

4.2.3 Couple I-E

On suppose une distribution du courant électrique perpendiculaire à l'électrode. Plus précisément, les lignes de courant sont parallèles et perpendiculaires aux électrodes.

En travaillant à I imposé, on fixe I_{global}, on calcule $E = \frac{I_{global}}{\sum_n \Lambda_{lignes}}$. On calcule l'intensité de chaque ligne I_{ligne} avec l'équation suivante : $I_{ligne(n)} = E\Lambda_{ligne(n)}$

4.3 Mise en équations

4.3.1 Bilans de matière

Pour chaque réacteur, on écrit les bilans de matière correspondant à chacune des espèces ioniques soumises au champ électrique : HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^- et Na^+. Le bilan s'écrit de la façon suivante :

$$E_1 + E_2 = S_1 + S_2 + Ac_l + Ac_s \quad \textbf{(4-4)}$$

où E_1 : le flux d'entrée par convection (débit x concentration) ; E_2 : le flux d'entrée par migration ; S_1 : le flux de sortie par convection ; S_2 : le flux de sortie par migration ; Ac_l : l'accumulation en phase liquide ; Ac_s : l'accumulation en phase solide.

- Bilan pour HCO_3^- , CO_3^{2-} :

$$F_c * (C_1(m,n-1) + C_2(m,n-1)) + \frac{I_{ligne}(n)}{F} * (\frac{t_1(m-1,n)}{z_1} + \frac{t_2(m-1,n)}{z_2}) =$$

$$F_c * (C_1(m,n) + C_2(m,n)) + \frac{I_{ligne}(n)}{F} * (\frac{t_1(m,n)}{z_1} + \frac{t_2(m,n)}{z_2}) +$$

$$V_c \varepsilon (\frac{dC_1(m,n)}{dt} + \frac{dC_2(m,n)}{dt}) + V_c (\frac{dq_1(m,n)}{dt} + \frac{dq_2(m,n)}{dt})$$

- Bilan pour OH^- :

$$F_c * C_3(m,n-1) + \frac{t_3(m-1,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_3} = F_c * C_3(m,n) + \frac{t_3(m,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_3} +$$

$$V_c \varepsilon \frac{dC_3(m,n)}{dt} + V_c \frac{dq_3(m,n)}{dt}$$

- Bilan pour Na^+ :

$$F_c * C_4(m,n-1) + \frac{t_4(m+1,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_4} = F_c * C_4(m,n) + \frac{t_4(m,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_4} +$$

$$V_c \varepsilon \frac{dC_4(m,n)}{dt}$$

4.3.2 Equilibres thermodynamiques

Les équilibres thermodynamiques concernés sont les équilibres de dissociation de l'acide carbonique et les équilibres d'échange d'ions entre HCO_3^- , CO_3^{2-} et OH^- sur la résine anionique :

- Les équilibres de dissociation :

$$H_2O \xleftrightarrow{K_w} H^+ + OH^-$$

avec la constante d'équilibre $K_w = C_{H^+} C_{OH^-} = C_5 C_3$

$$CO_2 + H_2O \xleftrightarrow{K_{a1}} HCO_3^- + H^+$$

avec la constante d'équilibre $K_{a1} = \dfrac{C_{H^+} C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2 \cdot H_2O}} = \dfrac{C_5 C_1}{C_6}$

$$HCO_3^- \xleftrightarrow{K_{a2}} CO_3^{2-} + H^+$$

avec la constante d'équilibre $K_{a2} = \dfrac{C_{H^+} C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} = \dfrac{C_5 C_2}{C_1}$

- Les équilibres d'échange d'ions : on considère qu'à tout instant la phase liquide est en équilibre avec la phase solide.

$$R-OH^- + HCO_3^- \xleftrightarrow{S_{1,3}} R-HCO_3^- + OH^-$$

avec le facteur de séparation $S_{1,3} = \dfrac{q_{HCO_3^-} C_{OH^-}}{q_{OH^-} C_{HCO_3^-}} = \dfrac{q_1 C_3}{q_3 C_1}$

$$R-OH^- + 1/2 CO_3^{2-} \xleftrightarrow{K_{2,3}} 1/2\, R-CO_3^{2-} + OH^-$$

avec le coefficient de sélectivité $K_{2,3} = \dfrac{\left(q_{CO_3^{2-}}\right)^{1/2} C_{OH^-}}{\left(C_{CO_3^{2-}}\right)^{1/2} q_{OH^-}} = \dfrac{(q_2)^{1/2} C_3}{(C_2)^{1/2} q_3}$

4.3.3 Electroneutralité

L'électroneutralité en solution impose $C_{OH^-} + C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} = C_{H^+} + C_{Na^+}$ et s'écrit avec les notations:

$$C_1 + C_2 + C_3 = C_4 + C_5$$

L'électroneutralité sur les résines impose $q_{OH^-} + q_{CO_3^{2-}} + q_{HCO_3^-} = Capa$ et s'écrit avec les notations:

$$q_1 + q_2 + q_3 = Capa$$

où $Capa$ est la capacité du lit de résine.

NB : les unités de C_i et de q_i sont éq/m^3.

4.4 Conditions aux limites et initiales

Condition limite 1 (m=1) :

- Bilan pour HCO_3^- , CO_3^{2-} :

$$F_c * (C_1(1,n-1) + C_2(1,n-1)) = F_c * (C_1(1,n) + C_2(1,n)) + \frac{I_{ligne}(n)}{F} * (\frac{t_1(1,n)}{z_1} + \frac{t_2(1,n)}{z_2}) +$$

$$V_c \varepsilon (\frac{dC_1(1,n)}{dt} + \frac{dC_2(1,n)}{dt}) + V_c (\frac{dq_1(1,n)}{dt} + \frac{dq_2(1,n)}{dt})$$

- Bilan pour OH^- :

$$F_c * C_3(1,n-1) + \sigma \frac{I_{ligne}(n)}{F} = F_c * C_3(1,n) + \frac{t_3(1,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_3} + V_c \varepsilon \frac{dC_3(1,n)}{dt} +$$

$$V_c \frac{dq_3(1,n)}{dt}$$

où σ est un coefficient correctif lié à la production des ions OH^- par la membrane bipolaire. Quand ce coefficient est égal à 1, cela veut dire que le flux des ions OH^- produits est égal à I/F. On a vu précédemment, dans le chapitre III sur la figure 3-39, que les flux molaires des ions OH^- sont inférieurs aux flux molaires théoriques. Le coefficient de réduction σ est défini par $\sigma = \frac{J_{réel}}{J_{théorique}}$ et est représenté sur la figure 4-2 en fonction de la densité de courant. Ce coefficient est compris entre 0,6 et 0,8 pour une densité de courant allant de 0 à 600 A/m^2.

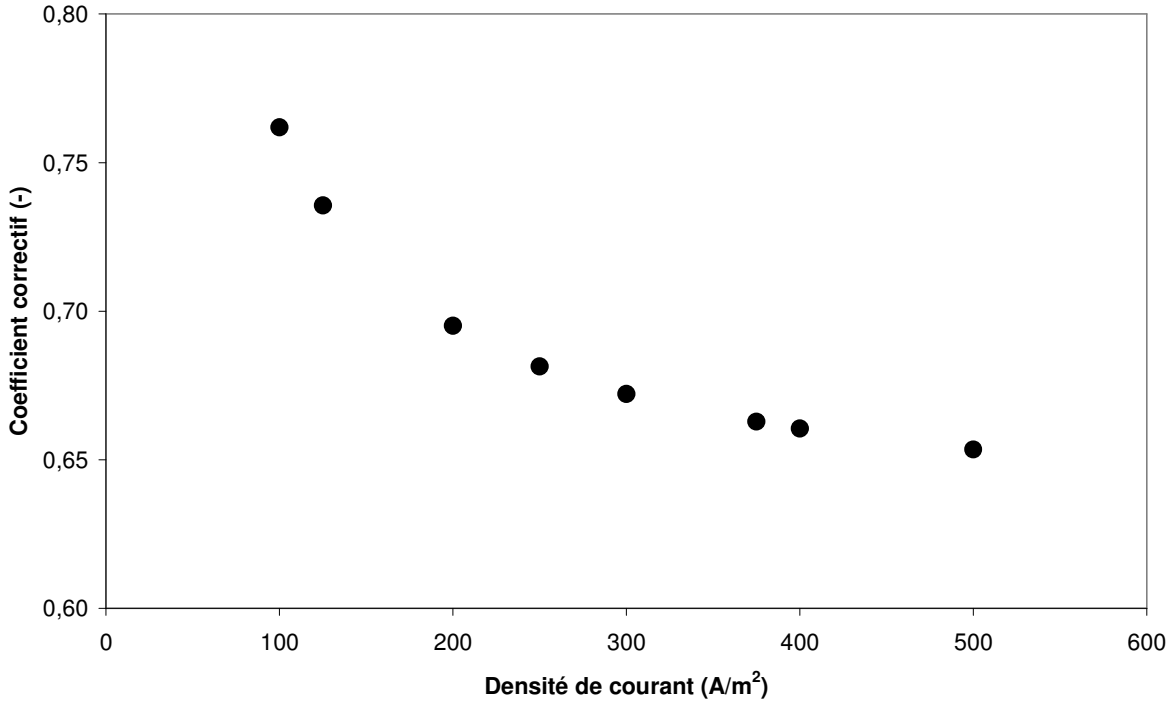


Figure 4-2: Coefficient correctif lié à la production des ions OH^- par la membrane bipolaire en fonction de la densité de courant

- Bilan pour Na^+ :

$$F_c * C_4(1,n-1) + \frac{t_4(2,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_4} = F_c * C_4(1,n) + V_c \varepsilon \frac{dC_4(1,n)}{dt}$$

Condition limite 2 (m=M) :

- Bilan pour HCO_3^- , CO_3^{2-} :

$$F_c * (C_1(M,n-1) + C_2(M,n-1)) + \frac{I_{ligne}(n)}{F} * (\frac{t_1(M-1,n)}{z_1} + \frac{t_2(M-1,n)}{z_2}) =$$

$$F_c * (C_1(M,n) + C_2(M,n)) + \frac{I_{ligne}(n)}{F} * (\frac{t_1(M,n)}{z_1} + \frac{t_2(M,n)}{z_2}) +$$

$$V_c \varepsilon (\frac{dC_1(M,n)}{dt} + \frac{dC_2(M,n)}{dt}) + V_c (\frac{dq_1(M,n)}{dt} + \frac{dq_2(M,n)}{dt})$$

- Bilan pour OH^- :

$$F_c * C_3(M,n-1) + \frac{t_3(M-1,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_3} = F_c * C_3(M,n) + \frac{t_3(M,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_3} +$$

$$V_c \varepsilon \frac{dC_3(M,n)}{dt} + V_c \frac{dq_3(M,n)}{dt}$$

- Bilan pour Na^+ :

$$F_c * C_4(M,n-1) = F_c * C_4(M,n) + \frac{t_4(M,n) * I_{ligne}(n)}{F * z_4} + V_c \varepsilon \frac{dC_4(M,n)}{dt}$$

Condition limite 3 (n=1) :

- Bilan pour HCO_3^- , CO_3^{2-} :

$$C_1(m,1) = C_{1a}$$

$$C_2(m,1) = C_{2a}$$

- Bilan pour OH^- :

$$C_3(m,1) = C_{3a}$$

- Bilan pour Na^+ :

$$C_4(m,1) = C_{4a}$$

Conditions initiales :

Les conditions initiales sont variées et seront présentées dans chaque cas d'étude en annexe III.

4.5 Résolution du système

Le problème est résolu en collaboration avec Roda Bounaceur (LRGP-Nancy) à l'aide de la méthode DASSL (Differential Algebraic System SoLver), méthode adaptée à la résolution numérique de systèmes d'équations algébro-différentielles (Petzold, 1983). Ces méthodes sont à pas variable ainsi que d'ordre variable et, en ce qui concerne l'écriture du système, elle se fera toujours sous une forme implicite (ODE, Ordinary Differential Equation) du type F(t,y,y')=0, où F, y et y' sont des vecteurs ; y' exprime la dérivée en fonction du temps de y et des valeurs initiales du couple (y, y') sont nécessaires pour initier la résolution numérique.

Les méthodes BDF (backward differentiation formulae), utilisées dans DASSL, requièrent la solution sur chaque pas de temps du système d'équations non-linéaires $F(t_n, y_n, \alpha_n y_n + \beta_n) = 0$, où α_n et β_n sont des scalaires dépendant de la méthode et du pas de temps. Dans DASSL, ce système est résolu par une itération de Newton modifiée ; chaque itération nécessite la résolution du système linéaire $A y_n^{(k+1)} = b_n^{(k)}$, où la matrice A est exprimée selon $A = \alpha_n \frac{\delta F}{\delta y'} + \frac{\delta F}{\delta y}$.

4.6 Exploitations des résultats

Les profils longitudinaux (m donné, n=1,N) et **les profils transversaux** (n donné, m=1,M) des espèces en phase liquide et en phase solide à différents temps :

- m=1, M

C_1 (m,n=1,N), C_2 (m,n=1,N), C_3 (m,n=1,N), C_4 (m,n=1,N), C_5 (m,n=1,N)

q_1 (m,n=1,N), q_2 (m,n=1,N), q_3 (m,n=1,N)

- n=1, N

C_1 (m=1,M, n), C_2 (m=1,M, n), C_3 (m=1,M, n), C_4 (m=1,M, n), C_5 (m=1,M, n)

q_1 (m=1,M, n), q_2 (m=1,M, n), q_3 (m=1,M, n)

La quantité de carbonate qui traverse la membrane anionique en cours du temps :

$$\textbf{Carbonates transférés} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{I_{ligne}(n)}{96487} \left(\frac{t_1(M,n)}{z_1} + \frac{1}{2} \frac{t_2(M,n)}{z_2} \right) \right) \qquad \textbf{(4-5)}$$

La concentration de sortie dans le compartiment diluat en fonction du temps : pour chaque espèce, c'est une moyenne arithmétique des concentrations des différents réacteurs sur la dernière ligne :

$$C_{i,sortie} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{M} C_i(m,N)$$

La concentration moyenne en phase solide :

$$q_{i,moyen} = \frac{1}{NM}\sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{M} q_i(m,n)$$

Le rendement faradique différentiel :

$$\eta^{diff} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(I_{ligne}(n)(\frac{t_1(M,n)}{z_1} + \frac{t_2(M,n)}{z_2}))}{I} \qquad \textbf{(4-6)}$$

La puissance électrique consommée par le système en fonction du temps :

$$P_e = U \cdot I \qquad \textbf{(4-7)}$$

4.7 Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle et discussions

Un petit rappel sur la répartition des différentes espèces de l'acide carbonique en solution en fonction du pH du milieu est illustré sur la figure 4-3. Quand le pH est inférieur à pK_{a1} (6,38 à 20°C), l'acide carbonique prédomine. Quand le pH est supérieur à pK_{a2} (10,38 à 20°C), les ions CO_3^{2-} prédominent. Quand le pH est entre pK_{a1} et pK_{a2}, les ions HCO_3^- prédominent.

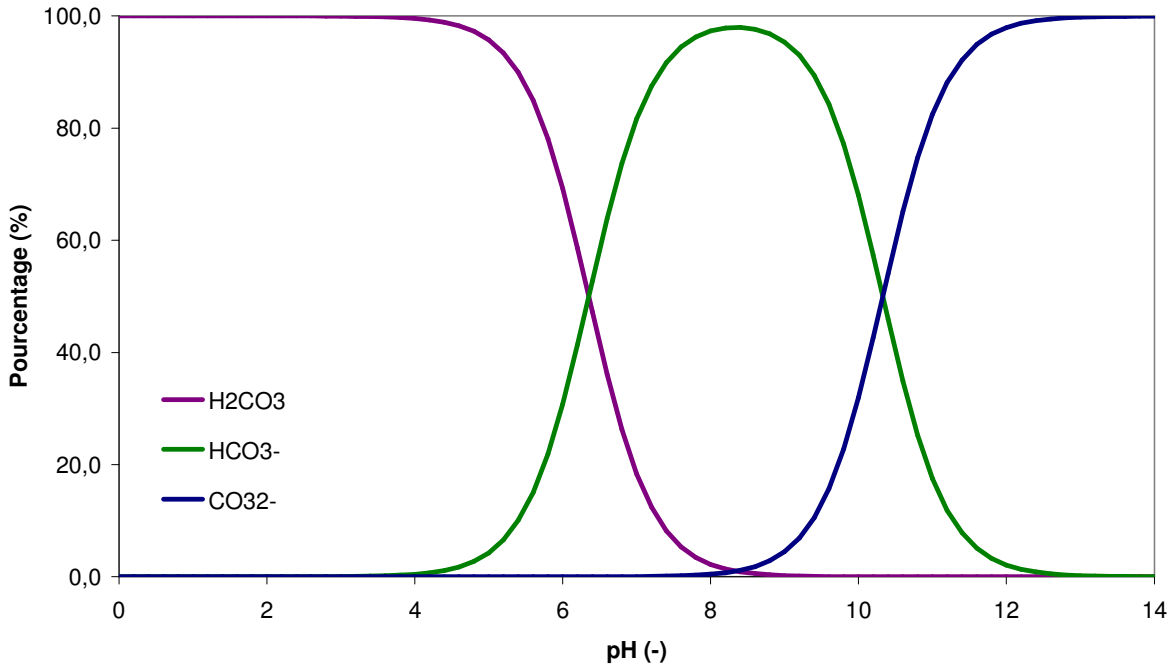


Figure 4-3: Répartition des différentes espèces de l'acide carbonique en fonction du pH

4.7.1 Echange d'ions

Les tableaux 0-5, 0-6 et 0-7 en annexe III présentent les conditions initiales et aux limites, les paramètres caractéristiques de la colonne d'échange d'ions et enfin les constantes des équilibres thermodynamiques.

La figure 4-4 nous montre que les résultats simulés sont globalement en accord avec ceux obtenus expérimentalement. On observe deux fronts: d'abord un front d'échange entre les ions OH^- et CO_3^{2-} puis un front d'échange entre les ions CO_3^{2-} et HCO_3^-. Le deuxième front expérimental est plus dispersé que celui simulé. Il montre un léger épaulement entre 125 et 150 min que ne montre pas le modèle mais qui pourrait résulter d'un effet de cinétique de transfert de matière. Toutefois le point stœchiométrique expérimental est très voisin du point calculé ce qui donne de la cohérence aux résultats.

Du fait des deux fronts, il y a un pic des ions CO_3^{2-}, bien qu'il n'y ait pas de carbonate ni à l'état initial ni dans l'alimentation. Le carbonate apparaît transitoirement.

Le pH de la solution en sortie de la colonne est également montré sur cette figure. Le pH décroit avec le temps. Cette décroissance de pH est logique dans le sens de la répartition des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- en fonction du pH, puisque les ions CO_3^{2-} diminuent et les ions HCO_3^- augmentent.

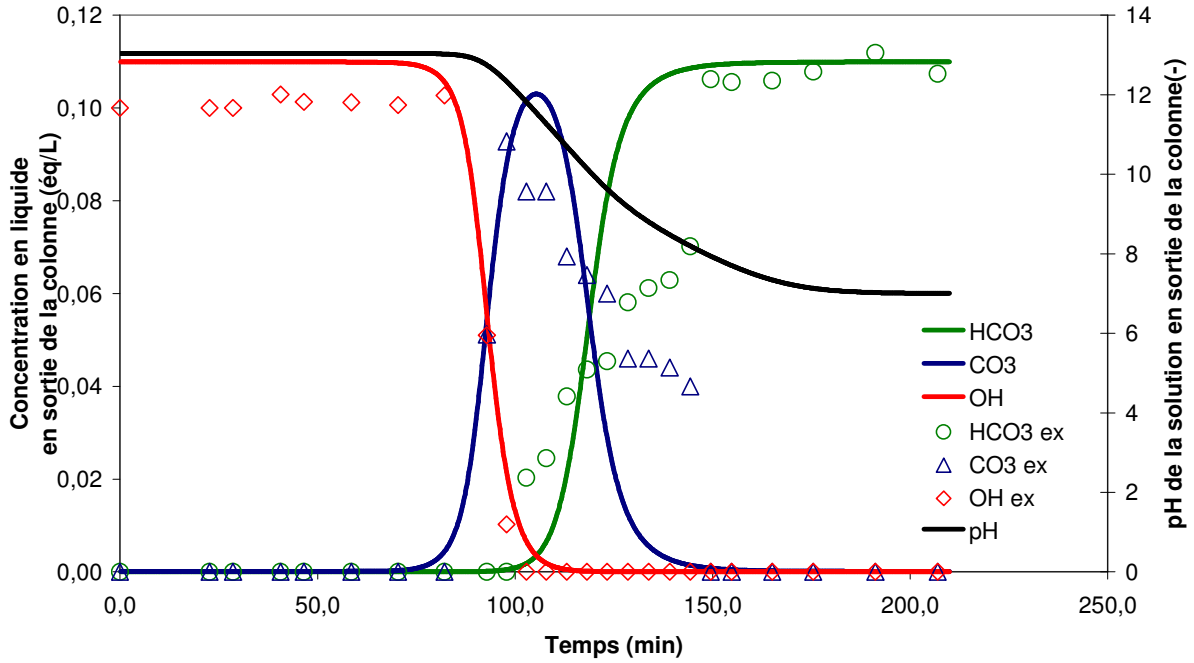
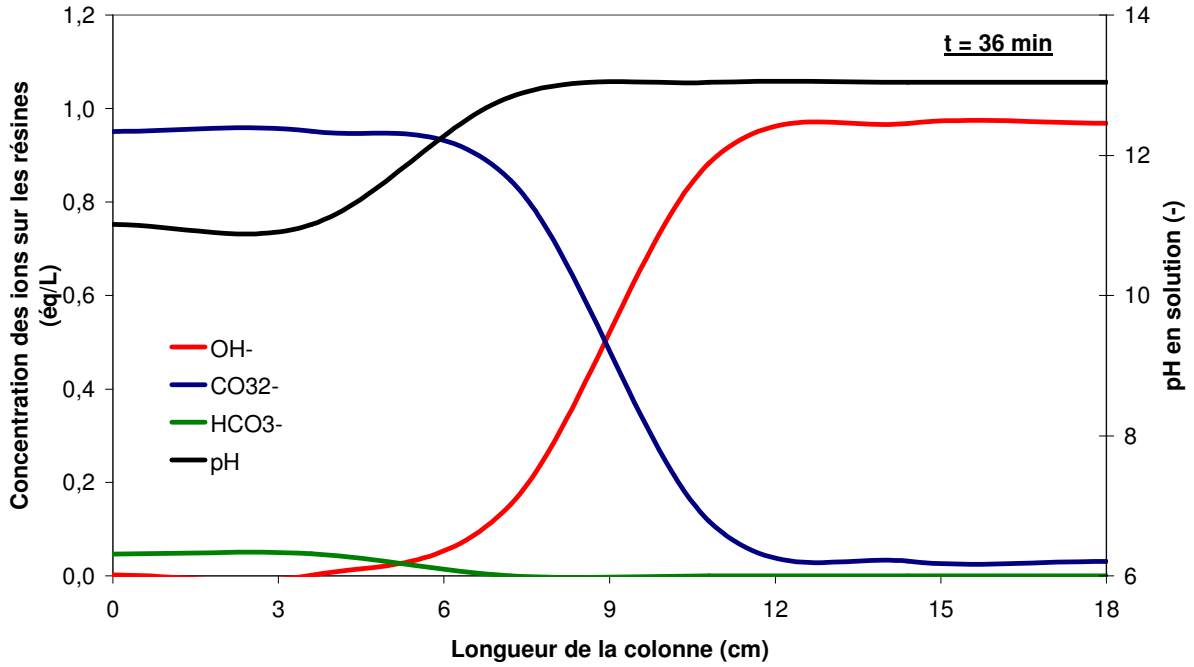
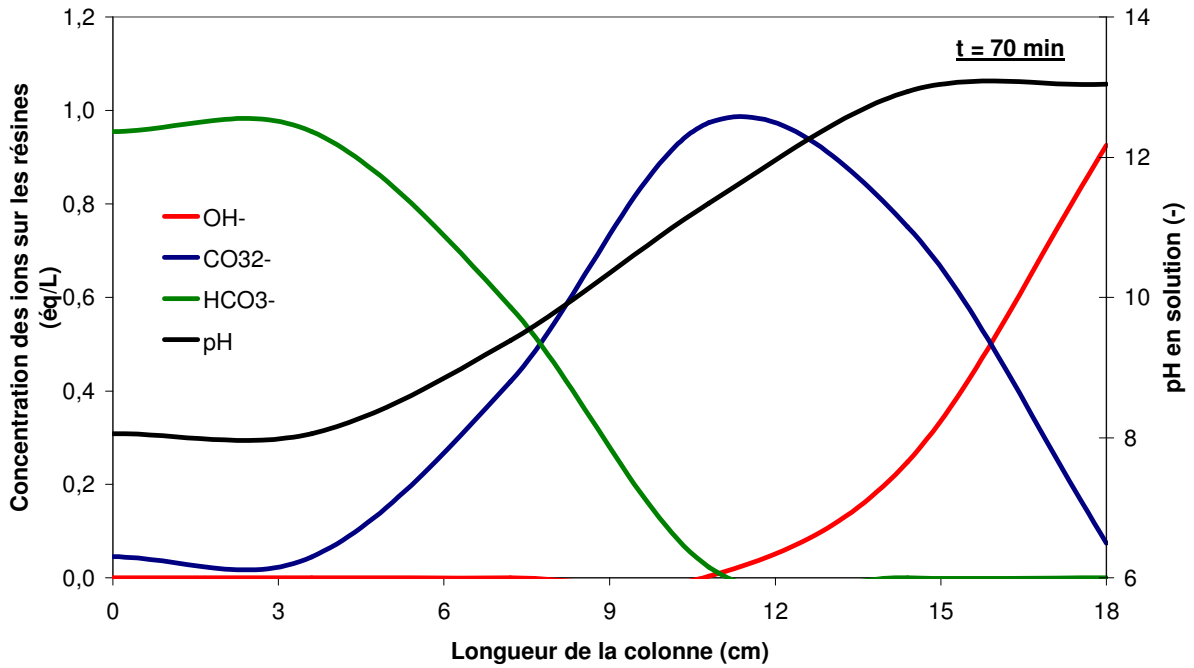


Figure 4-4: Comparaison expérience-modèle pour les concentrations des ions dans la solution en sortie de la colonne d'échange d'ions : échange d'ions HCO_3^- par OH^-

Les figures 4-5-a, b, c montrent bien les avancements des fronts des différentes espèces : OH^-, CO_3^{2-} et HCO_3^- avec le temps. Le front de pH dans la colonne avec le temps est également montré pour illustrer la bonne correspondance entre la forme sous laquelle les résines sont et la valeur de pH en solution. Le pH augmente quand la concentration des ions CO_3^{2-} ou OH^- augmente.





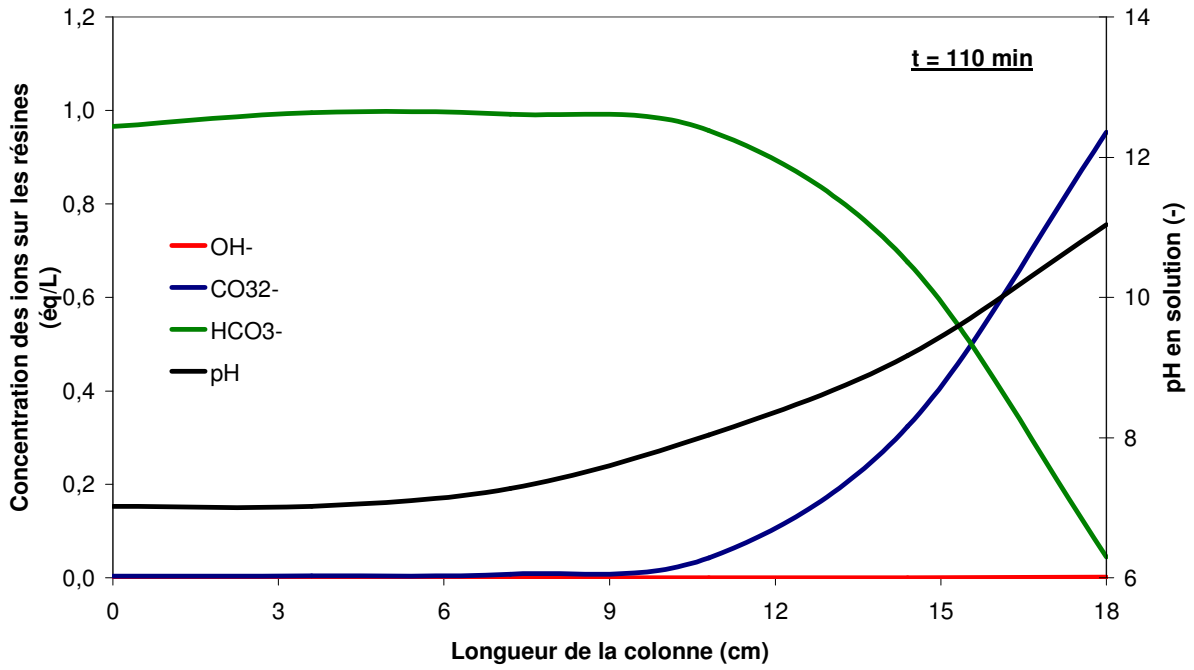


Figure 4-5: Concentrations des ions sur les résines et pH en solution sur la longueur de la colonne au cours du temps: a-36 min ; b-70 min ; c-110 min

Sur la figure 4-5-a, on voit très bien qu'à l'entrée de la colonne, il n'y a pratiquement que des CO_3^{2-} car les HCO_3^- entrant sont transformés en CO_3^{2-} car le pH, imposé par les OH^- de la résine, est très élevé ($\approx$11). Par conséquent, le seul front d'échange important qui existe dans la colonne est le front CO_3^{2-}/OH^- que l'on voit très nettement.

Sur la figure 4-5-b, en tête de colonne, il n'y a plus d'OH^- car le front CO_3^{2-}/OH^- est déjà très en aval. Donc le pH descend ($\approx$8) et on voit maintenant au centre de la colonne le front HCO_3^-/CO_3^{2-}. On voit le pic de CO_3^{2-} qui résulte pour sa partie montante du front HCO_3^-/CO_3^{2-} et pour sa partie descendante du front CO_3^{2-}/OH^-.

Enfin sur la figure 4-5-c, on voit que le CO_3^{2-} sort de la colonne et celle-ci se met progressivement en équilibre avec la solution d'entrée.

C'est le pH en solution qui règle les phénomènes. La constante de dissociation est tellement élevée que l'affinité des espèces pour les résines est négligeable devant elle (Harscoat et coll., 2003). Par conséquent, le pH du milieu détermine également le ratio des ions OH^-, CO_3^{2-} et HCO_3^- sur les résines.

La notion de « tampon » a été empruntée par Helfferich et Bennett (1984) afin d'expliquer l'effet du pH dans un système d'électrolyte faible et d'échangeur d'ions fort. L'échangeur d'ions est en effet un « tampon » puisqu'il contient des ions « en réserve ». Il a une tendance à stabiliser le rapport de concentrations des ions échangeables en solution. Par exemple, quand la concentration de carbonate dans une solution alcaline en contact avec l'échangeur d'anions augmente, l'échangeur d'anions va prendre les carbonates supplémentaires et échanger avec les ions OH^- en stabilisant le rapport de concentration des ions de carbonates et de OH^-. Par conséquent, la concentration des ions OH^- est augmentée et donc le pH.

Pour illustrer cela, supposons que les résines échangeuses d'anions dont la capacité d'échange est de 1 éq/L sont sous forme HCO_3^- initialement. Nous considérerons deux exemples :

- Cas I : les résines sont en équilibre avec une solution de bicarbonate de sodium de 0,011 éq/L et on alimente avec une solution identique mais d'une concentration dix fois plus importante, soit de 0,11 éq/L.
- Cas II : les résines sont en équilibre avec une solution de bicarbonate de sodium de 0,11 éq/L et on alimente avec une solution identique mais d'une concentration dix fois plus petite, soit de 0,011 éq/L.

Les deux figures 4-6 et 4-7 nous montrent la variation du pH en solution dans la colonne dans les deux cas en fonction du temps.

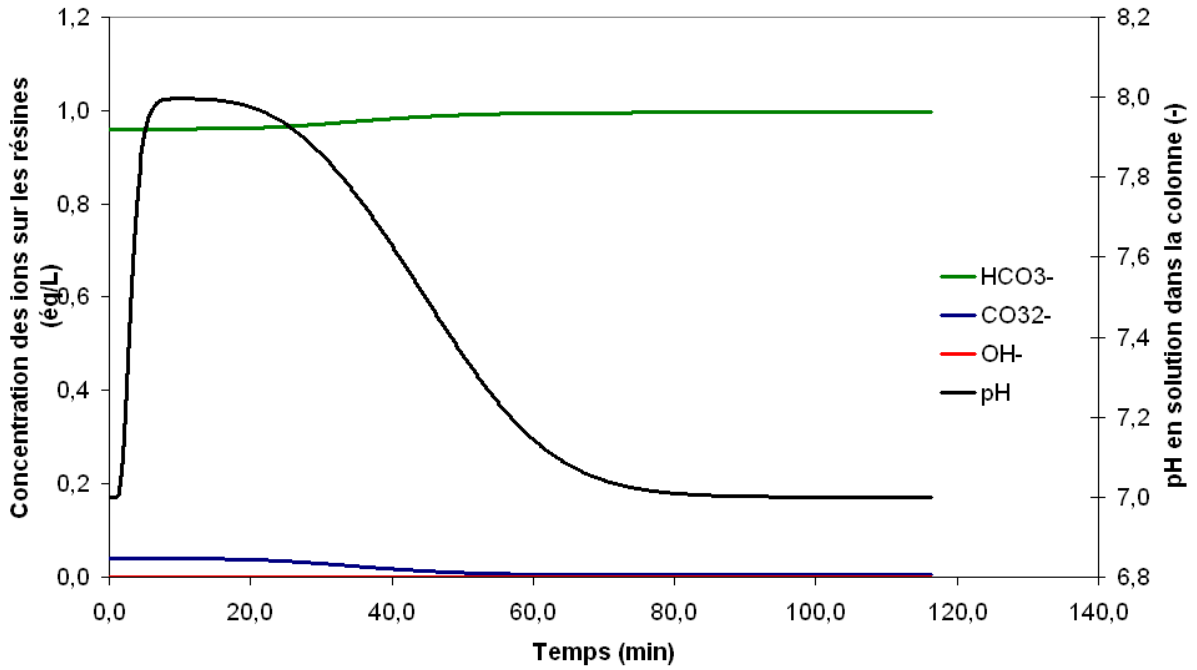


Figure 4-6: Variation de pH. Cas I: pré-équilibrant 0,011 éq/L, alimentation 0,11 éq/L

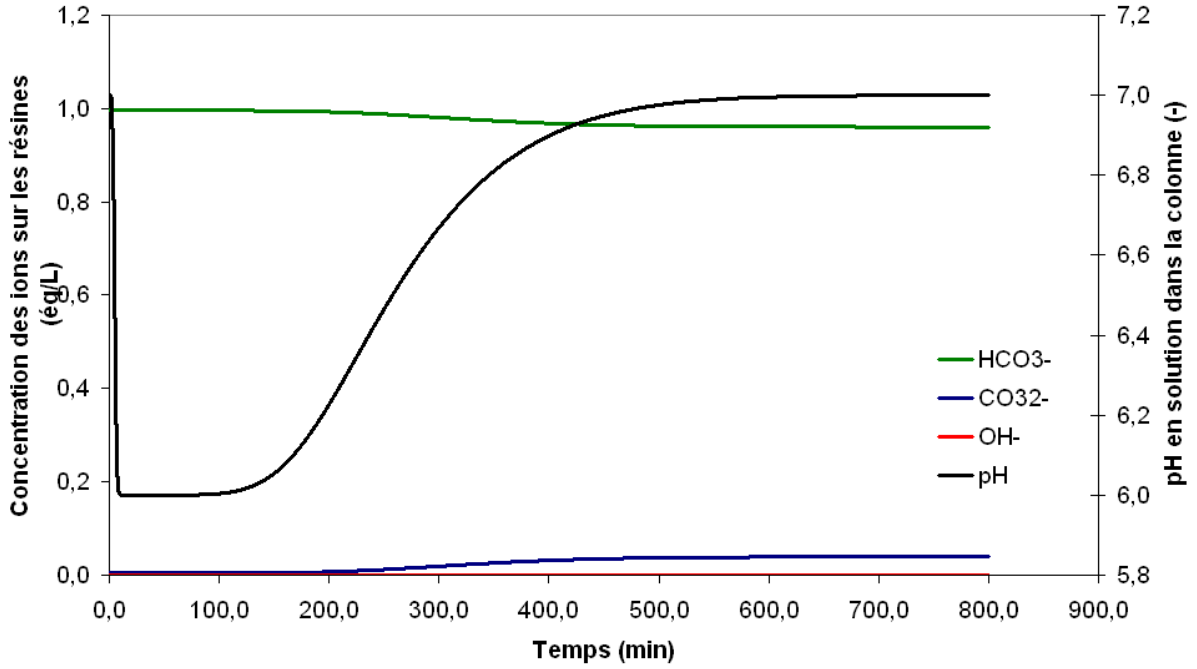


Figure 4-7: Variation de pH. Cas II: pré-équilibrant 0,11 éq/L, alimentation 0,011 éq/L

La figure 4-6 nous montre la variation de pH dans le premier cas où la concentration de l'alimentation de HCO_3^- est plus importante que celle de la solution pré-équilibrant. Les résines échangeuses d'anions prennent les ions HCO_3^- en solution et libèrent les ions OH^-. Le pH en solution augmente. Cette augmentation de pH entraine une apparition des ions CO_3^{2-} sur les résines illustrée également sur la figure. La concentration des ions CO_3^{2-} est d'environ 0,04 éq/L. Même si cette concentration est très petite devant la capacité du lit (1 éq/L), elle joue un rôle non négligeable sur le pH. Ensuite, les résines sont en équilibre avec la solution d'alimentation de 0,11 éq/L. Le pH et la concentration des ions CO_3^{2-} diminuent et reviennent à l'état initial. Notons toutefois que la concentration des ions CO_3^{2-} sur les résines n'est pas nulle mais est égale à 0,005 éq/L, soit 0,5% de la capacité du lit. Les résines sont pratiquement entièrement sous forme HCO_3^- (99,5%). Il semble que théoriquement le lit des résines devrait être 100% sous forme HCO_3^-. Cet écart peut être dû à la précision des calculs mais demanderait à être approfondi.

La figure 4-7 montre la variation de pH en solution dans le deuxième cas où la concentration de l'alimentation de HCO_3^- est plus petite que celle de la solution pré-équilibrant. Les résines échangeuses d'anions libèrent les ions HCO_3^- et prennent les ions OH^- en solution. L'équilibre $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ se déplace à droite en produisant des ions H^+ et OH^-. Le pH en solution donc diminue. Ensuite, les résines sont en équilibre avec la solution d'alimentation de 0,011 éq/L. Le pH

augmente. Cette augmentation de pH entraine une augmentation légère de la concentration des ions CO_3^{2-} sur les résines.

4.7.2 Electrorégénération

Nous examinerons deux types de résultats :

- les paramètres globaux tels que le flux de CO_2 produit, le rendement faradique, la puissance consommée, auxquels nous avons accès expérimentalement et que nous pouvons donc comparer au modèle et
- des paramètres locaux telles que la distribution des concentrations sur la largeur de la cellule, auxquelles nous n'avons pas accès expérimentalement ; dans ce cas le modèle permet de comprendre la structuration des espèces dans le lit.

A. Evolution des paramètres globaux

Le flux de CO_2, le rendement faradique et la puissance électrique consommée sont calculés numériquement à l'aide des équations 4-5, 4-6 et 4-7 respectivement. Expérimentalement, le flux de CO_2 est mesuré par un débitmètre. Le rendement faradique et la puissance électrique sont ensuite déduits.

Les tableaux 0-8, 0-9, 0-10 et 0-11 en annexe III présentent les conditions initiales et aux limites, les paramètres caractéristiques du compartiment, les conductivités et les mobilités des ions dans le cas de l'électrorégénération.

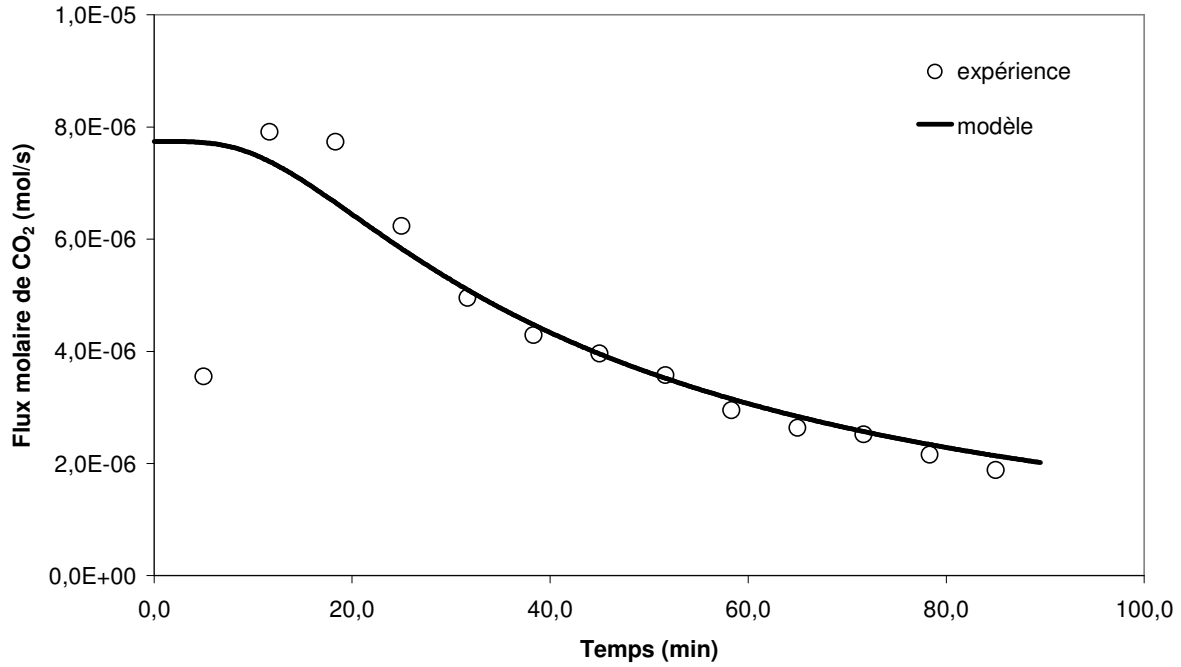


Figure 4-8: Comparaison expérience et modèle: flux molaire de CO_2 en fonction du temps

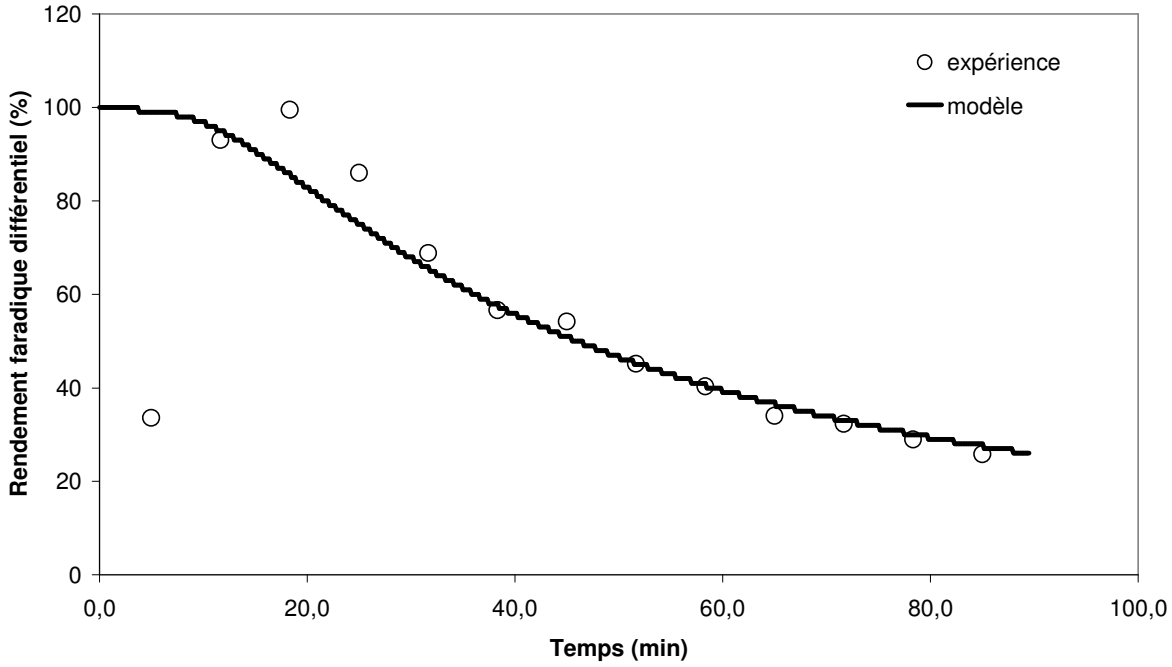


Figure 4-9: Comparaison expérience modèle: rendement faradique différentiel en fonction du temps

Les figures 4-8 et 4-9 nous montrent des comparaisons du flux molaire de CO_2 et du rendement faradique différentiel entre l'expérience et la simulation en fonction du temps dans un cas de l'électrorégénération d'un lit sous forme CO_3^{2-} en appliquant un courant de 1,5A. Le modèle nous permet de bien simuler le flux molaire de CO_2 et le rendement faradique différentiel. Pour les mobilités des ions, on a utilisé des valeurs de la littérature.

NB : le modèle ne représente pas le premier point expérimental qui est lié aux conditions initiales (C_{20}=0, C_{40}=0) que l'on ne peut pas mettre à zéro dans le calcul.

La figure 4-10 montre : la puissance électrique consommée par le compartiment d'électrorégénération seul calculée par le modèle et illustrée par les deux traits ainsi que la puissance consommée par toute l'installation (quatre compartiments, illustrés sur la figure 2-6) mesurée expérimentalement et illustrée par les points ronds. On voit que le modèle représente qualitativement bien la réalité, c'est-à-dire, la baisse de puissance avec le temps. Mais l'expérience montre une évolution plus douce.

Les conductivités ioniques des ions obtenues expérimentalement et celles de la littérature ont été utilisées pour simuler la puissance consommée par le compartiment d'électrorégénération. On observe un écart suivant les valeurs utilisées. Cette puissance électrique est autour de 6 Watt. Cependant la puissance consommée par toute l'installation est environ 50 Watt. Le compartiment d'électrorégénération n'est donc pas celui le plus résistant. Le compartiment le plus résistant est le compartiment N°3 sur la figure 2-6 où des gaz (CO_2) sont formés dans un milieu acide.

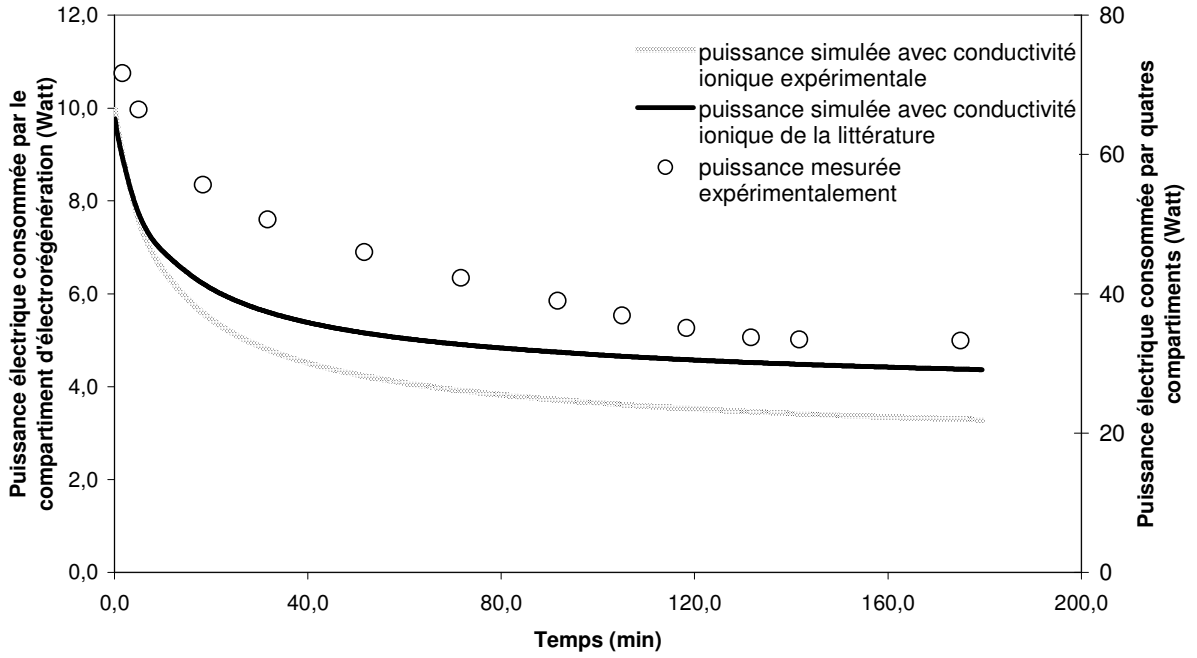


Figure 4-10: Comparaison expérience et modèle : puissance électrique consommée

B. Distribution des concentrations sur la largeur du compartiment d'électrorégénération

Il est intéressant de considérer cette distribution car elle fait apparaître des phénomènes particuliers que seule la modélisation peut nous montrer car il serait extrêmement difficile de faire des mesures in situ et dans le temps dans un compartiment de très faible largeur.

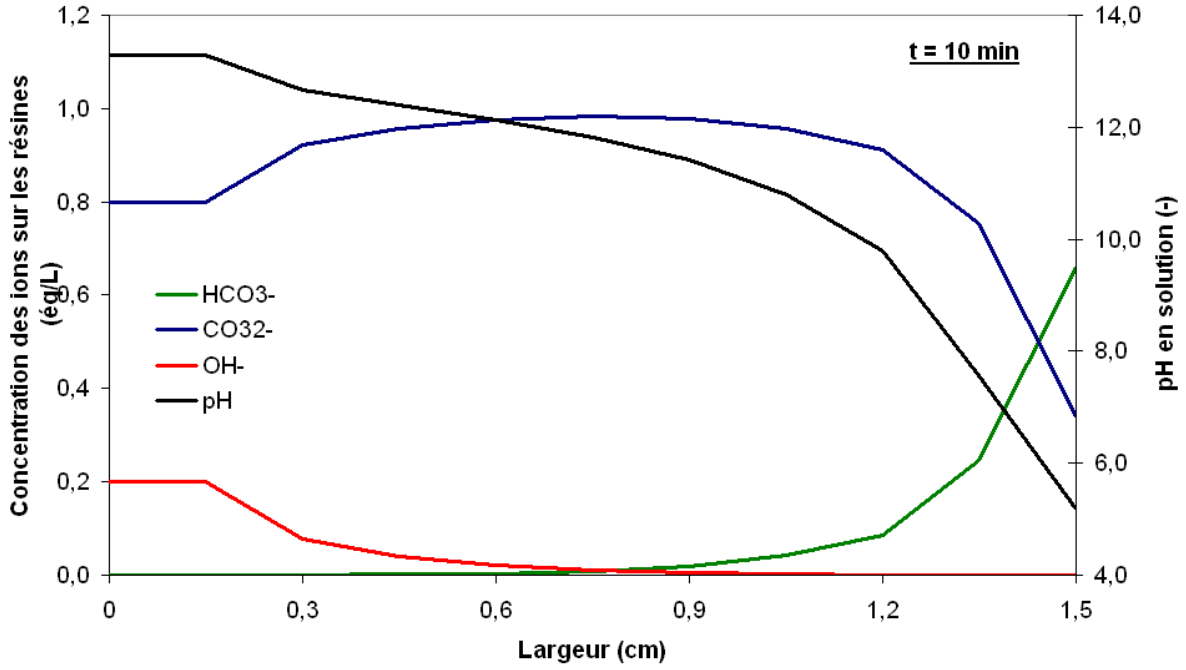
Les figures 4-11-a, b, c et d nous montrent les fronts de différentes espèces : OH^-, CO_3^{2-} et HCO_3^- simulés par le modèle dans le compartiment d'électrorégénération pour quatre temps successifs. La membrane bipolaire est à l'abscisse 0 cm tandis que la membrane anionique est à l'abscisse 1,5 cm.

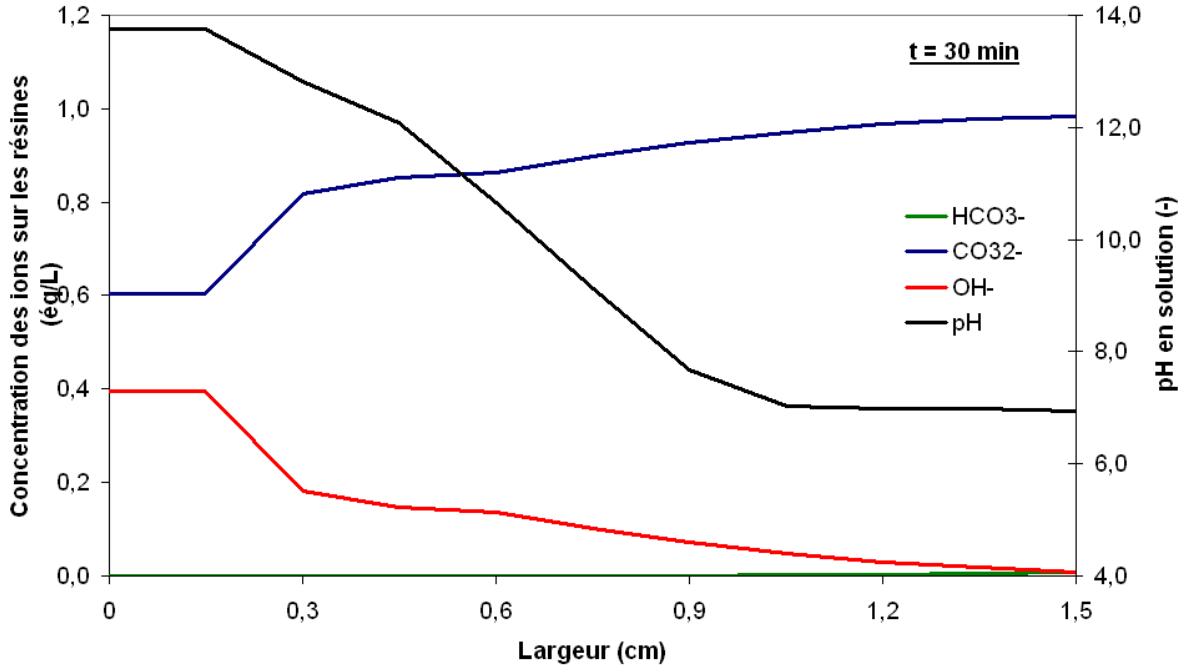
On constate tout d'abord que les concentrations sont loin d'être uniformes sur la largeur. Sur la figure 4-11-a, on voit qu'en raison d'une forte concentration des ions OH^- produits par la membrane bipolaire dans le compartiment, le pH atteint rapidement 10-13 sur la largeur du compartiment. Par conséquent, les ions CO_3^{2-} sont dominants dans le milieu. Les ions HCO_3^- sont tous transformés en ions CO_3^{2-}. Cela est vérifié par une concentration des ions HCO_3^- quasiment nulle sur les résines.

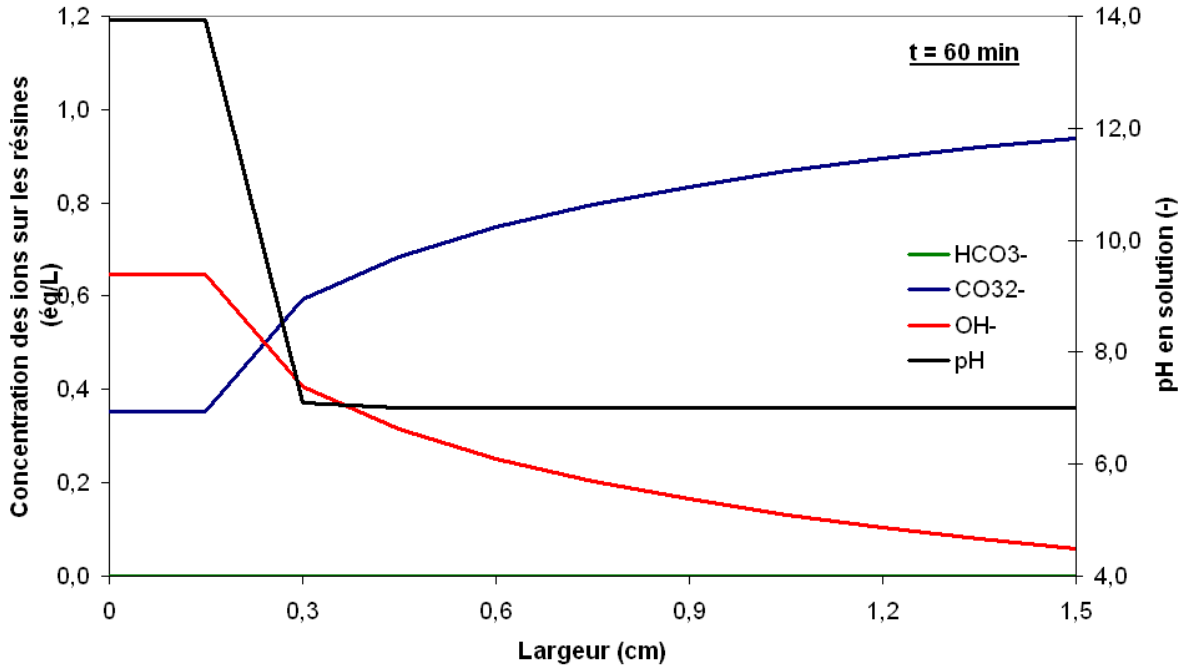
Sur la figure 4-11-b, c et d, la concentration des ions OH^- est de plus en plus importante en solution et donc échange avec les CO_3^{2-} pour se fixer sur les résines. Par conséquent, la concentration des ions OH^- sur les résines est plus importante que celle à t=10 min tandis que la concentration des ions CO_3^{2-} sur les résines est moins importante que celle à t=10 min. En partant de la membrane

bipolaire, une diminution de pH est observée le long de la largeur accompagnant une augmentation de concentration des ions CO_3^{2-} et une diminution de concentration des OH^- sur les résines.

Regardons maintenant plus spécifiquement la figure 4-11-d dont la distribution des concentrations fait penser à des fronts d'échange dans une colonne d'échange d'ions. Rappelons que, dans la théorie des colonnes d'échange d'ions, on appelle « front » une zone où les concentrations de tous les constituants varient. Il existe des règles permettant de dire dans quels sens (augmentation ou diminution) se font les variations. Le nombre de fronts est égal au nombre d'espèces échangeables moins un. En outre, la théorie prévoit des fronts de type choc (variation très rapide des concentrations) et de type dispersif (variations lentes). On observe sur la figure 4-11-d un « front » entre 0,15 et 0,3 cm que l'on pourrait qualifier de type choc, et un second front entre 0,3 et 1,5 cm que l'on pourrait qualifier de dispersif. En outre, on observe deux fronts pour trois espèces échangeables. Toutefois il faudrait une discrétisation plus importante (un nombre élevé de cellules sur la largeur) pour voir s'il s'agit réellement de deux fronts ou bien d'un seul avec une partie plus raide. En effet, la théorie précitée prévoit un palier de concentration entre deux fronts que l'on n'observe pas ici. Nous ne sommes pas ici dans les conditions de la théorie, la principale différence étant qu'il n'y a pas d'écoulement convectif dans le sens de la largeur et donc pas de transport convectif, seulement par migration. Toutefois les similitudes suggèrent qu'il y a une organisation spatiale des concentrations dans ce cas qui mériterait d'être approfondie.




t = 30 min
Concentration des ions sur les résines (éq/L)
pH en solution (-)
Largeur (cm)
HCO3-
CO32-
OH-
pH
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
14,0
12,0
10,0
8,0
6,0
4,0
0
0,3
0,6
0,9
1,2
1,5


t = 60 min
Concentration des ions sur les résines (éq/L)
pH en solution (-)
Largeur (cm)
HCO3-
CO32-
OH-
pH
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
14,0
12,0
10,0
8,0
6,0
4,0
0
0,3
0,6
0,9
1,2
1,5

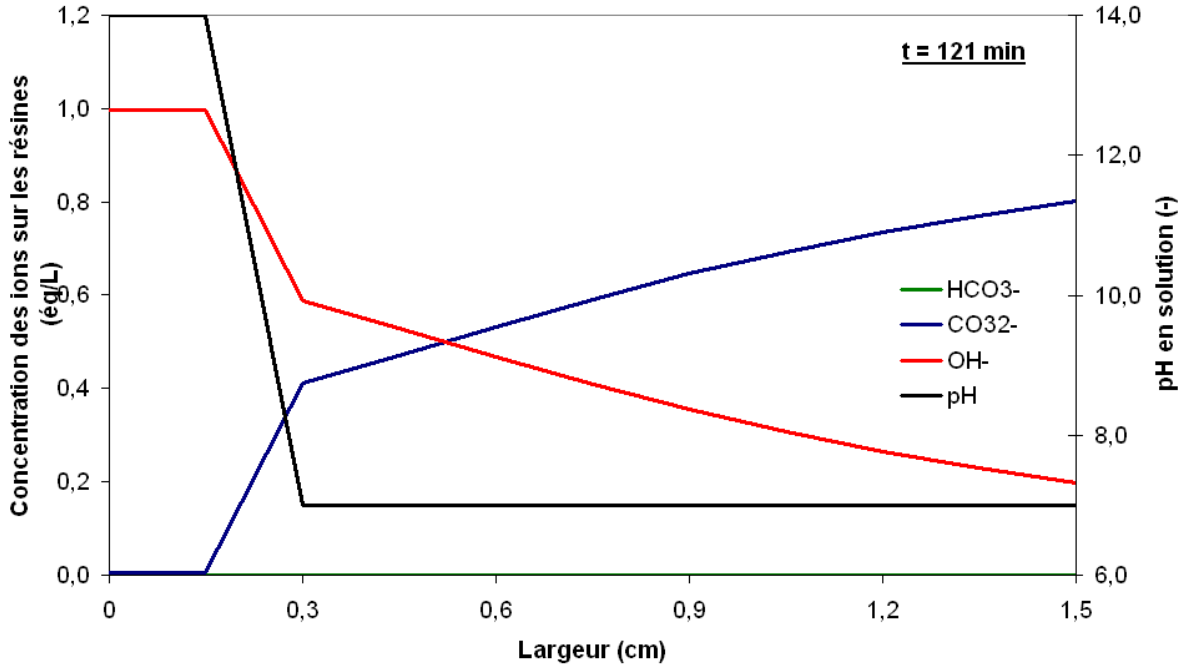


Figure 4-11: Concentrations des ions sur les résines et pH en solution sur la largeur du compartiment d'électrorégénération au cours du temps dans le cas d'un lit sous forme CO_3^{2-} avec I=0,5A : a-10 min ; b-30 min ; c-60 min ; d-121 min.

Afin de mieux comprendre la distribution des ions sur les résines le long de la largeur du compartiment, les concentrations des ions en solution sont présentées sur les figures 4-12-a et b à 10 min et à 60 min. Dans les figures précédentes, la concentration totale en ions sur les résines est constante et égale à la capacité de la résine (environ 1 éq/L). Ici, contrairement, la concentration totale en solution, c'est-à-dire C(OH^-)+C(CO_3^{2-})+C(HCO_3^-), n'est pas uniforme le long de la largeur. Il y a une très nette augmentation vers la membrane bipolaire (vers l'abscisse 0 cm). Cela est dû à une accumulation des ions Na^+ en solution au voisinage de la membrane bipolaire. Avant d'avoir appliqué le courant électrique, les concentrations des ions Na^+ et CO_3^{2-} sont uniformes le long de la largeur et égales à 0,1 éq/L (conditions initiales). En appliquant le courant, les ions Na^+ migrent vers la cathode, ne peuvent pas traverser la membrane bipolaire et s'accumulent à son voisinage. Pour respecter l'électroneutralité de la solution, les trois anions OH^-, CO_3^{2-} et HCO_3^- en solution sont donc répartis également au voisinage de la membrane bipolaire. A l'abscisse 0 cm, la concentration en Na^+ dans la solution atteint 0,4 éq/L. La concentration moyenne en Na^+ dans le milieu reste à 0,1 éq/L. L'apparition des ions OH^- est due à leur production par la membrane bipolaire.

Sur la figure 4-12-b, on observe deux zones distinctes I de 0 à 0,3 cm et II de 0,3 à 1,5 cm. Remarquons d'abord que ces deux zones correspondent aux deux fronts définis précédemment. Dans la zone I, la concentration des ions Na^+ continue d'augmenter au voisinage de la membrane bipolaire

(elle atteint 1 éq/L) en même temps que les ions OH^- qui eux sont produits par la membrane, de façon à assurer l'électroneutralité locale dans la solution. Dans la zone II, on observe alors un phénomène remarquable : il n'y pas pratiquement plus d'ions en solution (c'est pour cette raison que le pH en solution est égal à 7 sur la figure 4-11-c).

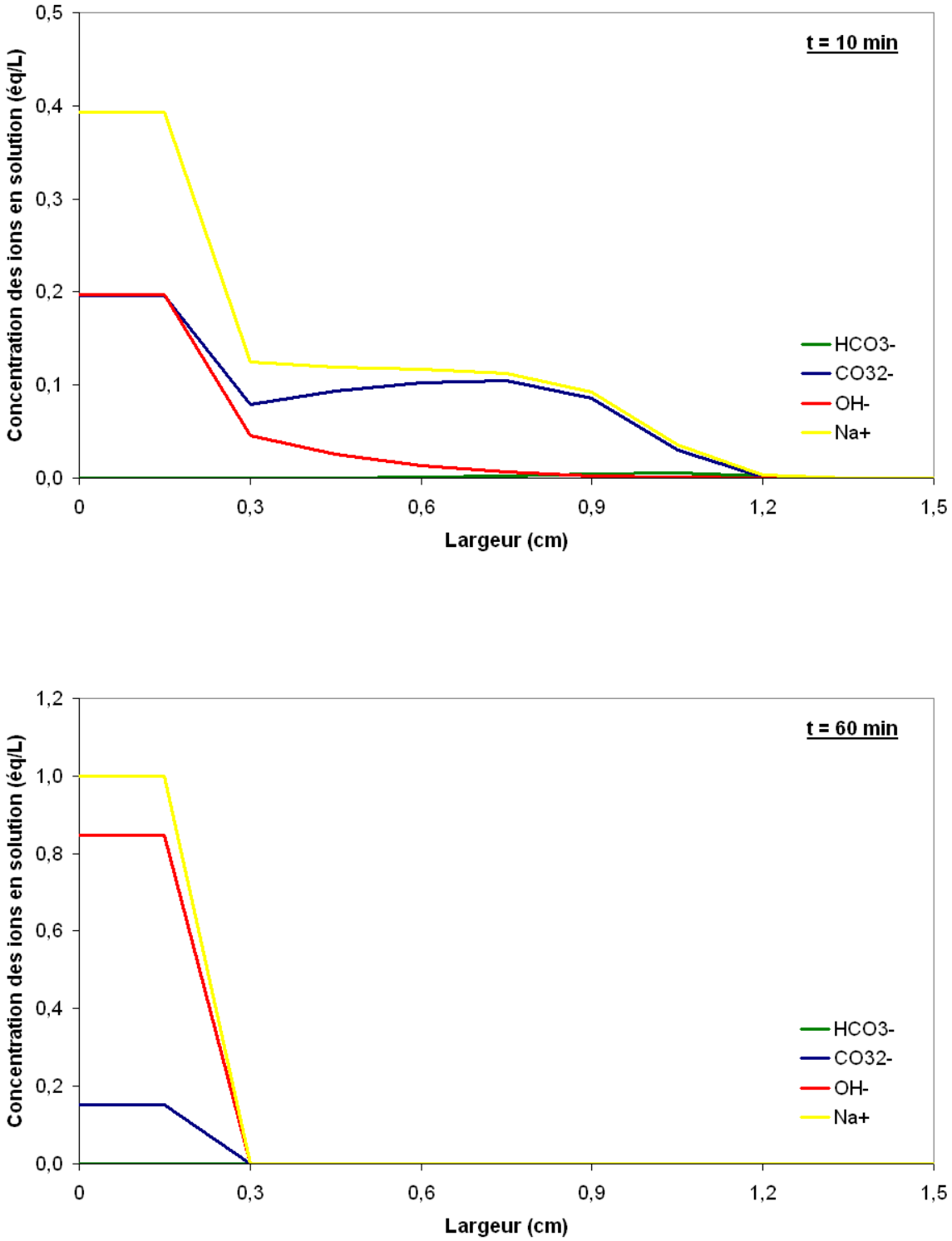


Figure 4-12: Concentrations des ions en solution sur la largeur du compartiment d'électrorégénération au cours du temps: a-10 min ; b-60 min dans le cas de l'électrorégénération d'un lit sous forme CO_3^{2-}, I=0,5A

On tire de cette observation une conclusion importante : comme il n'y a pas d'ions en solution dans la zone II, il n'existe plus d'équilibre d'échange d'ions entre la solution et la résine et par conséquent plus d'échange d'ions entre la solution et la résine. Le transport des ions dans la largeur du compartiment s'effectue donc uniquement par migration dans la résine.

4.7.3 Electrodéionisation

Les conditions initiales et aux limites sont présentées dans le tableau 0-12 en annexe III : la résine est sous-forme bicarbonate avec du bicarbonate de sodium dans la solution interstitielle, et l'alimentation est du bicarbonate de sodium.

A. Evolution des paramètres globaux

La figure 4-13 montre la comparaison de la composition de la solution sortant du compartiment diluat entre l'expérience et le modèle. Cette solution est composée des ions OH^- et CO_3^{2-}. Le modèle montre l'augmentation de la concentration des ions OH^- puis l'atteinte d'un palier et l'inverse pour les ions CO_3^{2-}. L'expérience montre aussi ces évolutions mais on n'a pas assez de points aux temps courts car il faut un certain volume pour faire les analyses.

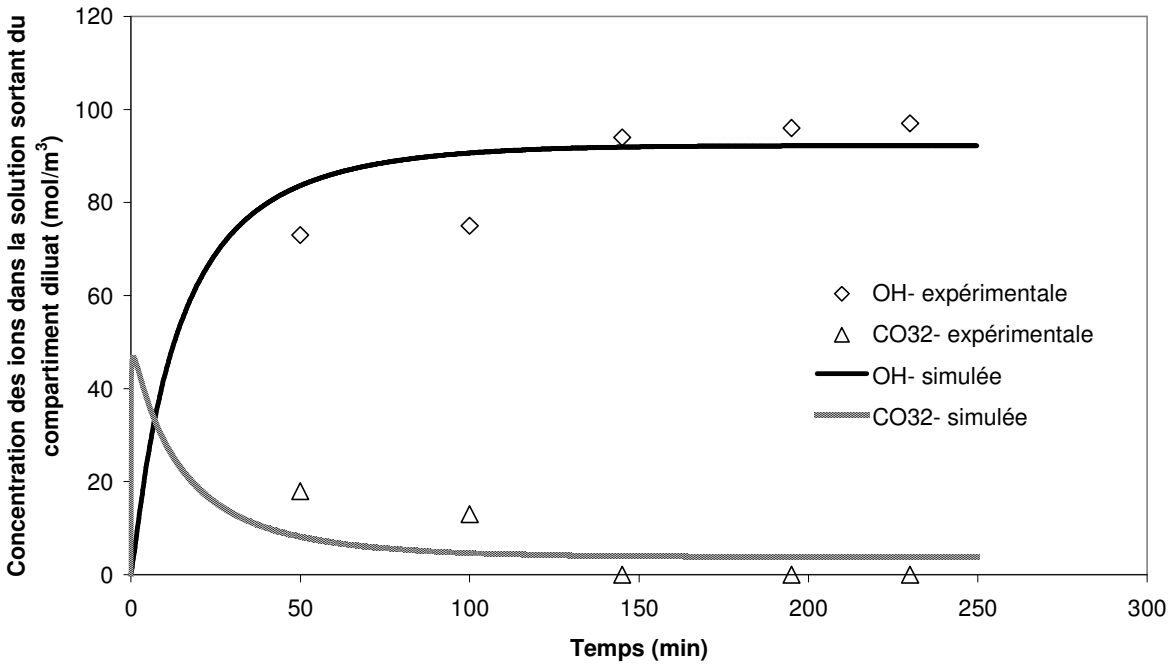


Figure 4-13: Comparaison expérience et modèle: concentration des ions dans la solution sortante du compartiment diluat en fonction du temps

Le flux molaire de CO_2 et le rendement faradique différentiel obtenus expérimentalement et avec le modèle sont illustrés sur les figure 4-14 et 4-15 avec le temps. Une bonne cohérence entre l'expérience et le modèle a été trouvée en régime permanent. En régime transitoire, on a un seul point qui est très inférieur au modèle.

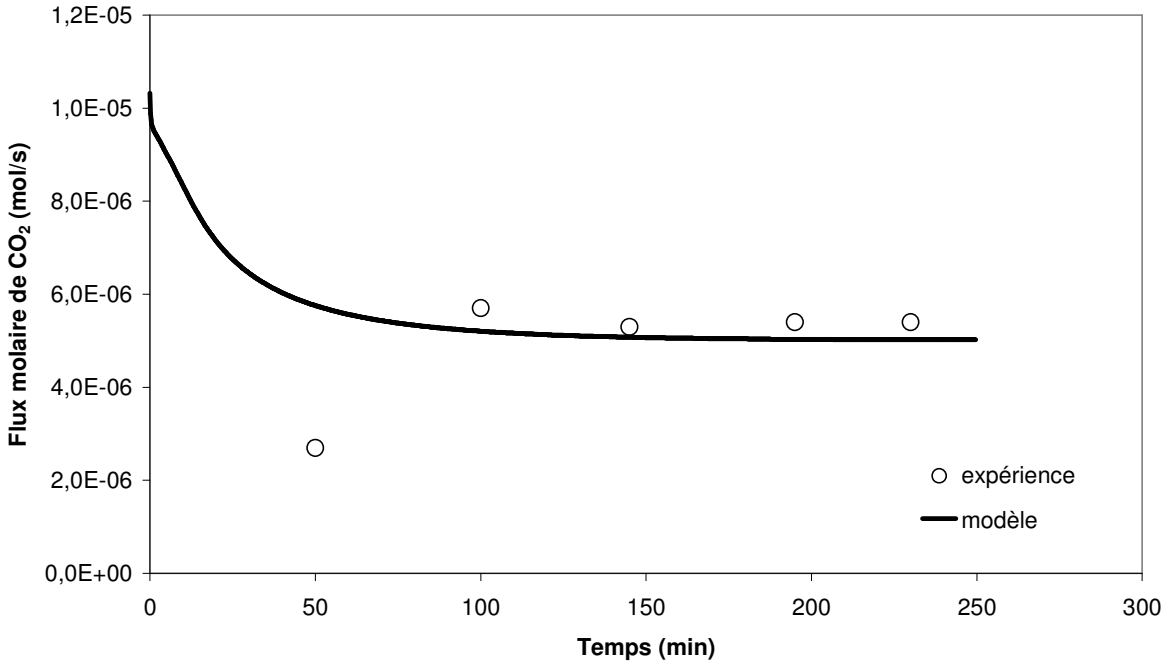


Figure 4-14: Comparaison expérience et modèle: flux molaire de CO_2 en fonction du temps

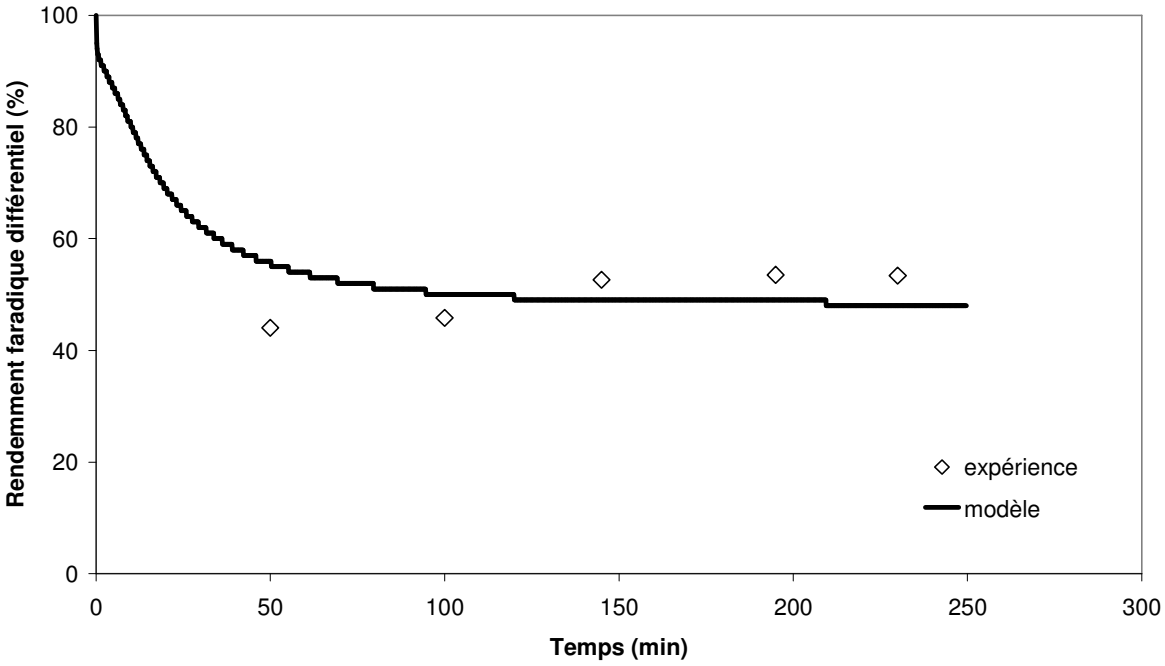


Figure 4-15: Comparaison expérience et modèle: rendement faradique différentiel en fonction du temps

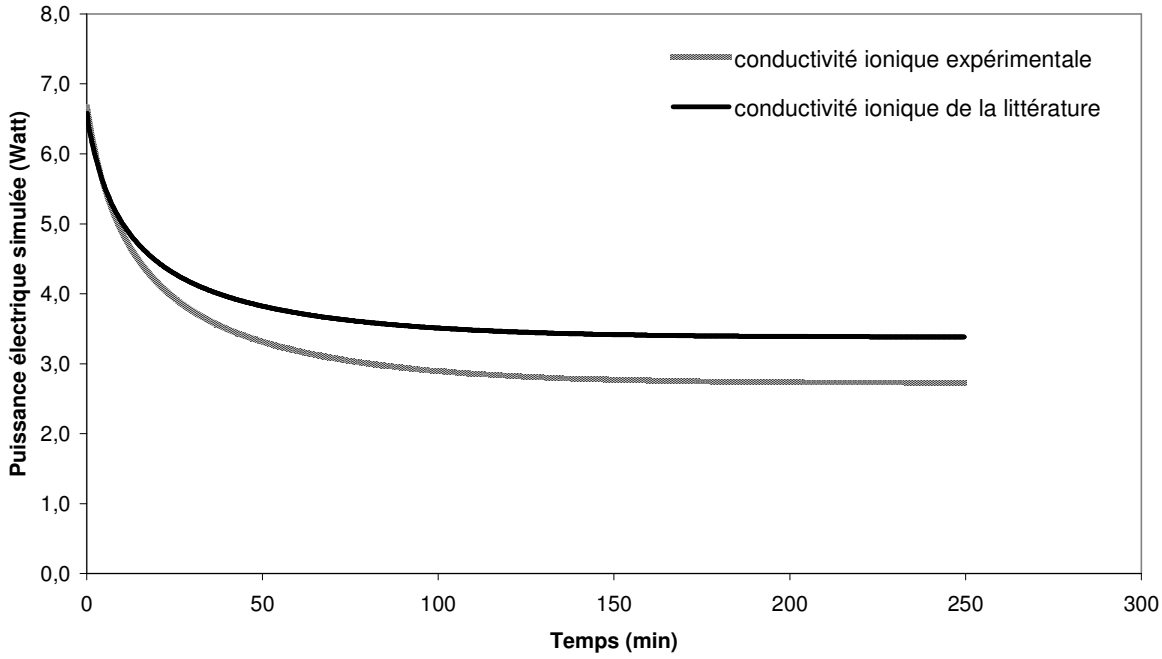


Figure 4-16: Puissance électrique consommée par le compartiment diluat, simulée par le modèle en fonction du temps

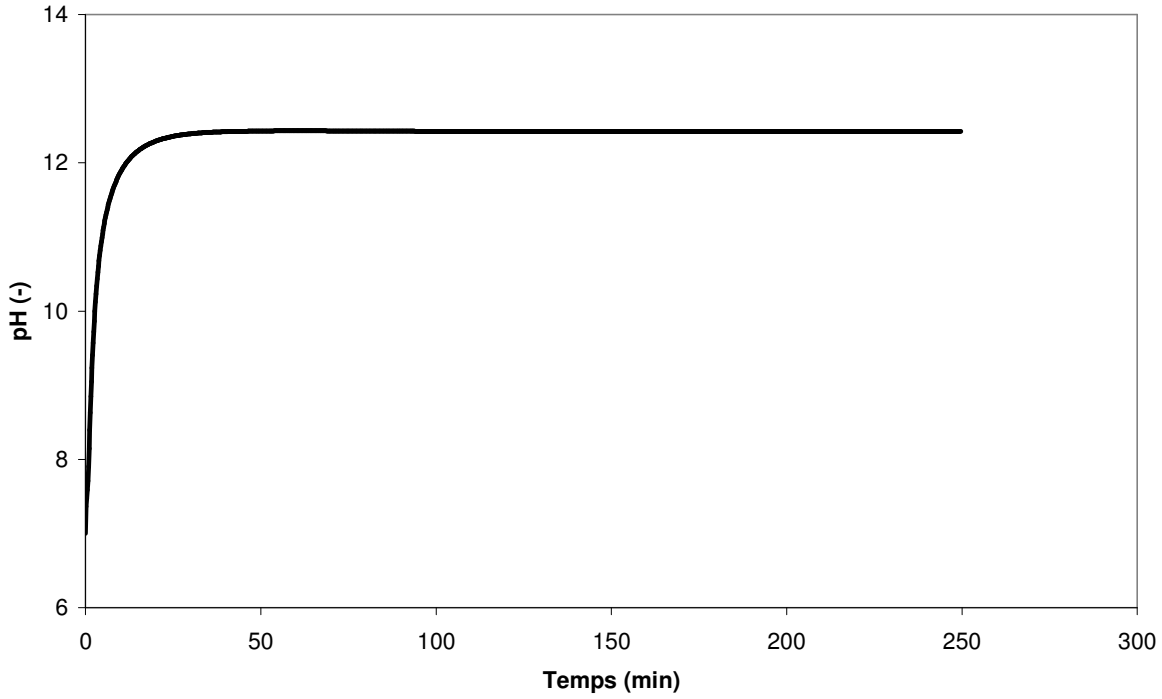


Figure 4-17: pH simulé dans le compartiment diluat en fonction du temps

La puissance électrique consommée et simulée avec le modèle par le compartiment du type diluat en fonction du temps est montrée par la figure 4-16. Les conductivités ioniques expérimentales et de la littérature ont été utilisées. La puissance électrique consommée est inférieure à 7 Watt. La parution des ions OH^- dans le compartiment diluat fait diminuer la puissance électrique consommée. Car la conductivité ionique de OH^- est supérieur à celles de HCO_3^- et de CO_3^{2-}. La puissance électrique tend vers constante en régime permanent.

La figure 4-17 montre le pH moyen simulé dans le compartiment diluat en fonction du temps. Nous pouvons observer que le pH augmente brutalement dès que l'expérience commence et atteint 12 au bout de 40 minutes. A cause de ce pH élevé, les ions HCO_3^- se transforment rapidement en ions CO_3^{2-}. Il n'existe pas d'ions HCO_3^- dans le système.

B. Distribution des concentrations sur la largeur du compartiment du type diluat

Les figures suivantes sont des représentations des concentrations en deux dimensions spatiales, longueur et largeur.

La figure 4-18 montrent les concentrations des ions OH^- et CO_3^{2-} en régime permanent dans le compartiment diluat en fonction de la largeur et de la longueur, quand le débit de l'alimentation de $NaHCO_3$ est de $5{,}5 \times 10^{-8}$ m^3/s. Les légendes de différents couleurs signifient différentes gammes de concentration. En raison d'un pH élevé dans le compartiment, soit environ 12, il n'existe pas d'ions HCO_3^-. Le lit est sous forme OH^- (28%) et CO_3^{2-} (72%) en régime permanent.

La figure 4-19 montrent les concentrations des ions OH^- et CO_3^{2-} en régime permanent dans le compartiment diluat quand le débit de l'alimentation de $NaHCO_3$ est pratiquement doublé, soit $1{,}03 \times 10^{-7}$ m^3/s. En augmentant le débit d'alimentation, on augmente le pourcentage des ions CO_3^{2-} sur les résines en régime permanent. Le lit est sous forme OH^- (13%) et CO_3^{2-} (87%) en régime permanent.

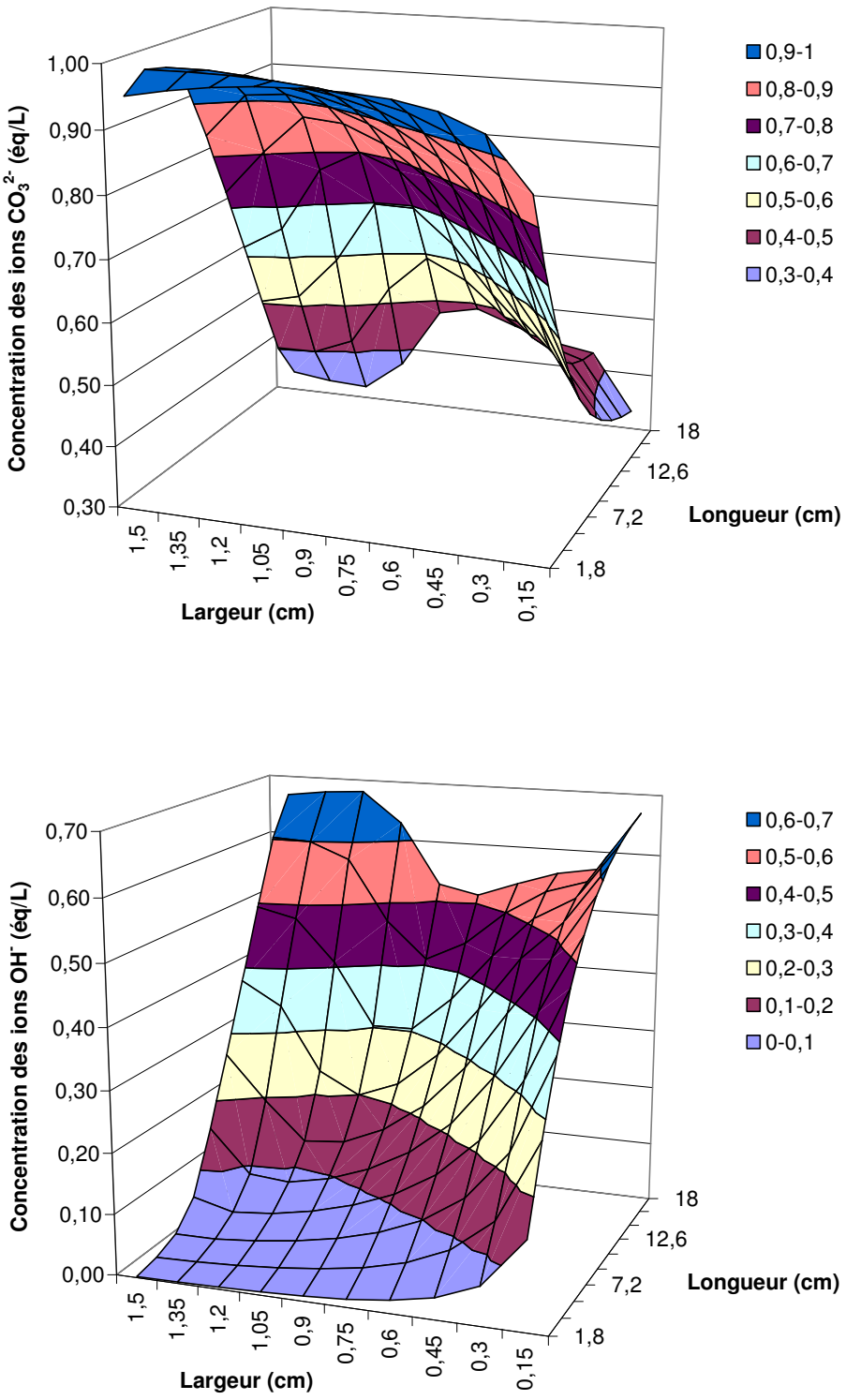


Figure 4-18: Concentrations des ions CO_3^{2-} et OH^- en régime permanent dans le compartiment diluat avec $F=5,5x10^{-8}$ m^3/s

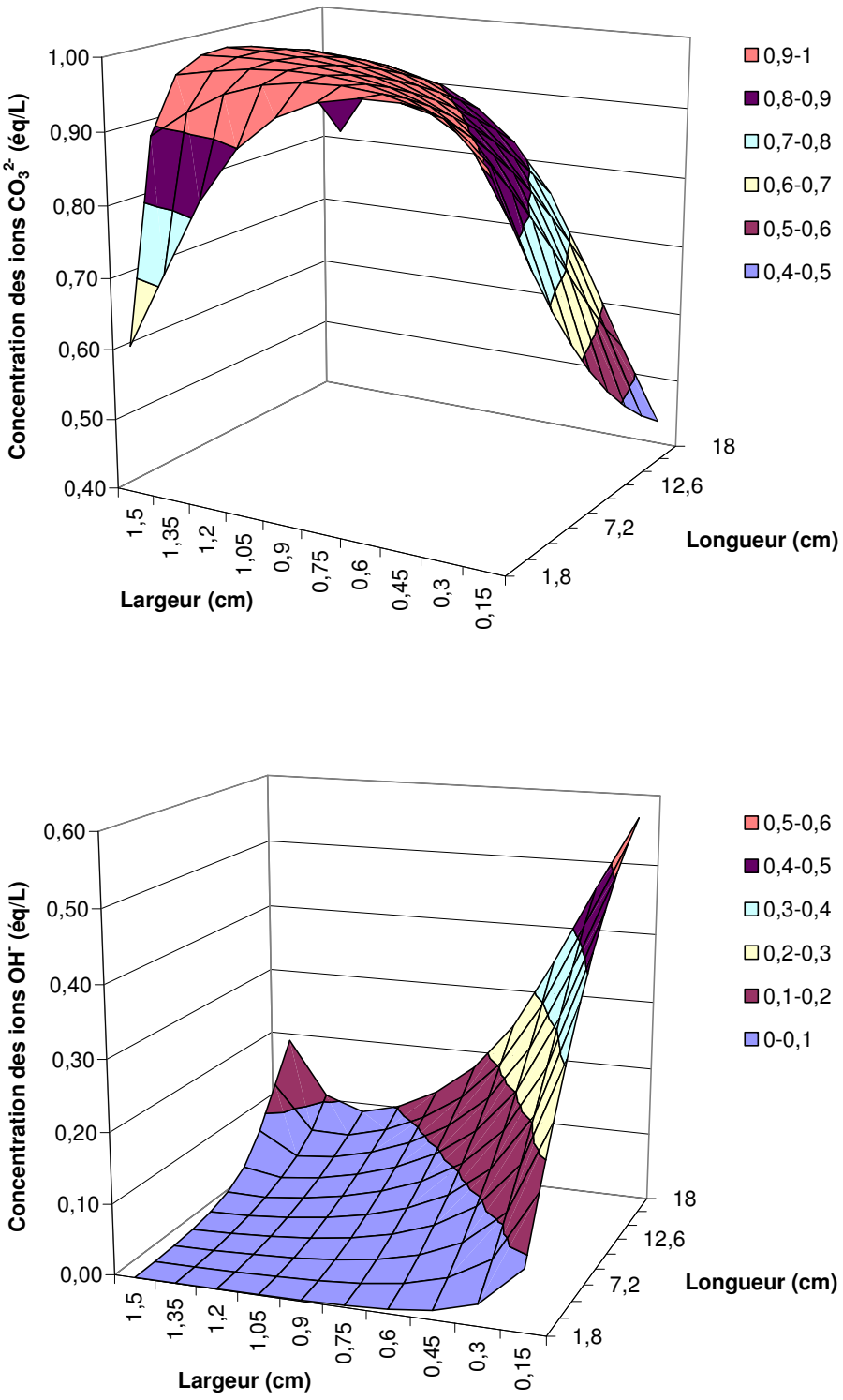


Figure 4-19 : Concentration des ions CO_3^{2-} et OH^- en régime permanent dans le compartiment diluat avec $F=1,03x10^{-7}$ m^3/s

Conclusion

La modélisation de l'échange d'ions (HCO_3^- / OH^-), de l'électrorégénération (HCO_3^- ou CO_3^{2-} / OH^-), et de l'électrodéionisation (HCO_3^- / OH^-) a été réalisée par discrétisation de l'espace intermembranaire et avec une résolution numérique du système d'équations. Le modèle fournit de bons résultats qualitatifs et souvent quantitatifs. En prenant pour appui cette conclusion, le modèle peut ainsi être utilisé en exploration d'autres phénomènes. C'est ainsi que nous avons calculé des profils de concentrations entre les membranes, profils qui sont inaccessibles expérimentalement. On voit donc dans ce cas tout l'intérêt d'un modèle. On a observé des fronts de concentrations couplés des différentes espèces qui se forment entre les membranes, c'est-à-dire selon un axe perpendiculaire aux membranes. Ces fronts évoluent dans le temps, se propageant selon l'axe. On a constaté qu'ils ressemblent aux fronts d'échange d'ions qui se produisent dans une colonne classique percolée par une solution. Ici il n'y a pas de percolation, c'est le champ électrique qui assure le déplacement des espèces et donc des fronts. Si les fronts observés ressemblent à ceux obtenus en colonne ils ne sont pas identiques, en particulier une différence majeure est que les différents fronts ne sont pas séparés par des paliers, ceci étant une caractéristique intrinsèque des fronts d'échange d'ions en colonne. A l'aide du modèle on a pu montrer également que dans certains cas le transport s'effectue uniquement par migration dans la résine et non dans la solution.

Sur le plan fondamental, ces distributions de concentrations entre les membranes mériteraient une étude approfondie car elles obéissent probablement à des règles qu'il conviendrait de décrire et d'organiser afin de tendre vers une compréhension plus profonde de ces phénomènes.

Certains paramètres ne sont pas inclus dans le modèle, par exemple, les phénomènes aux abords des membranes et des résines (diffusion, couche limite, dissociation de l'eau éventuelle etc.) Prendre en compte ces phénomènes permettrait probablement d'améliorer le modèle et de fournir de meilleurs résultats. De plus, le choix de maillage (nombre de lignes et de colonnes) est limité à M, N=10 dans notre cas. Au dessus de 10 des problèmes de résolution numérique ont été constatés. Résoudre ces difficultés devrait permettre d'augmenter le nombre de réacteurs en cascade modélisés, et donc d'affiner les résultats calculés.

Bibliographie

Danckwerts, 1966., Danckwerts, P. V., Sharma, M. M., The adsorption of carbon dioxide into solution of alkalis and amines (with somme notes on hydrogen sulphide and carbon sulphide), The chemical Engineer 2 (1966).

Dobos, 1975., Dobos, D., Electrochemical data, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxyford-New York (1975).

Harscoat, 2003., Harscoat, C., Muhr, L., Grevillot, G., Reactive ion exchange chromatography: concentrations and separations of amino acids and peptides by means of an aqueous solution of carbon dioxide under pressure as displacer, Trans IChemE 81(10) (2003) 1333-1342.

Helfferich, 1962., Helfferich, F., Ion exchange, McGraw-Hill, New York (1962).

Helfferich, 1984., Helfferich, F. G., Bennett, B. J., Weak electrolytes, polybasic acids, and buffers in anion exchange columns I. Sodium acetate and sodium carbonate systems, Reactive Polymers 3 (1984) 51-66.

Moore, 1965., Moore, W. J., Chimie physique, traduit par Aberdam, H., deuxième édition DUNOD paris (1965).

Petzold, 1983., Petzold, L. R., A description of DASSL : a differential/algebraic system solver, Stepleman RS, et al., editors. Scientific computing. Amsterdam: North-Holland (1983) 658.

Wyllie, 1955., Wyllie, M. R. J., Sauer, M. C., Southwick, P. F., Spiegler, K. S., Electrical conductance of porous plugs: Ion exchange resin-solution systems, Industrial and Engineering Chemistry 10 (47) (1955) 2187-2193.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été consacrée à l'étude du couplage de l'échange d'ions et de l'électrodialyse avec des applications pour la purification et la séparation de biomolécules.

En premier lieu, un processus cyclique a été conçu. Il permet de purifier certains acides aminés ou petits peptides sans utiliser de tampon de pH ni générer d'effluents. Ce processus comprend trois étapes :

- On fixe d'abord l'acide aminé et le peptide considéré sur la résine échangeuse d'anions, initialement sous forme carbonate.

- La seconde étape est l'élution de l'acide aminé à l'aide d'une solution d'acide carbonique dissous dans l'eau (obtenue grâce à la troisième étape du cycle précédent). Cette solution est un éluant propre et permet de récupérer l'acide aminé pur dans l'eau. Durant cette étape, la résine passe sous forme bicarbonate.

- La troisième étape vise à remettre la résine sous forme carbonate. Cela est réalisé en faisant une électrorégénération de la résine dans un électrodialyseur à membrane bipolaire sous l'action d'un champ électrique. La membrane bipolaire produit des ions hydroxyles qui s'échangent avec les ions bicarbonates. Les ions bicarbonates libérés traversent la membrane anionique et forment l'acide carbonique avec les protons produits par la deuxième membrane bipolaire. L'éluant pourra ainsi être réutilisé dans le cycle suivant. Le lit de résine est régénéré sous forme carbonate, forme initiale pour l'étape de fixation de l'acide aminé.

Une condition concernant le pK des acides qu'il est possible de fixer et d'éluer à été déterminée : $pK_{a1} < pK_{acide} < pK_{a2}$, c'est-à-dire, entre 6,38 et 10,38 (à 293,15 K) en faisant une approximation que la constante de dissociation dans la solution joue un rôle prépondérant par rapport au facteur de séparation.

PERSPECTIVES : Des pertes de CO_2 ont été observées. La perspective est de chercher une configuration ou un système qui permet de récupérer tout l'éluant.

Un modèle numérique a été développé en collaboration avec Roda Bounaceur. Ce modèle nous permet de simuler l'étape d'électrorégénération et de mettre en évidence les phénomènes liés aux équilibres thermodynamiques (équilibre de dissociation de l'acide carbonique, équilibres d'échange d'ions

bicarbonate/carbonate et carbonate/hydroxyle) ainsi que ceux liés à l'électromigration des ions sur la résine et en solution. Une extension de la troisième étape de l'électrorégénération a par ailleurs été développée pour des applications au traitement de gaz de fumées.

PERSPECTIVES : Etant donné que le « réactif consommable » est de l'électricité, la consommation énergétique devrait être minimisée. La perspective est de chercher des pistes pour minimiser la consommation d'énergie électrique.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons mis l'accent sur une étude de la dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire. Nous avons pu mettre en lumière un certain nombre de faits importants :

- Le taux de dissociation de l'eau dans une membrane échangeuse de cations est amélioré par la création de contacts de sites ayant des charges opposées en ajoutant des résines échangeuses d'anions. Cet effet est comparable à la dissociation de l'eau dans une membrane bipolaire.

- La dissociation de l'eau dans un processus électromembranaire permet de générer des protons et des ions hydroxyles et donc de jouer un rôle sur le pH. La variation de pH permet aux molécules de changer leurs charges (positive, négative ou neutre) et donc de se fixer ou d'être éluées.

- En ce qui concerne le couplage de l'échange d'ions et de l'électrodialyse, les différents phénomènes mis en jeu sont : la génération des ions H^+/OH^-, les équilibres de dissociation de biomolécules en solution et les équilibres d'échange d'ions.

- Les paramètres opératoires dans ces processus sont la densité de courant, le pH initial de la solution traitée et le type d'échangeurs d'ions.

PERSPECTIVES : Nous n'avons pas abordé la notion de « pouvoir tampon », qui est pourtant essentielle pour la purification et la séparation des biomolécules. Par conséquent, une perspective de ce travail est d'étudier les potentialités de différents systèmes, par exemple, l'utilisation de résines échangeuses d'ions faibles, pour obtenir et tirer profit de ce pouvoir tampon.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

a	affinité de l'ion sur la résine (-)
Ac_l	accumulation dans la phase liquide (mol s^{-1})
Ac_s	accumulation dans la phase solide (mol s^{-1})
C_i	concentration de l'espèce i en solution (éq/L)
D	coefficient de diffusion (m^2 s^{-1})
d_g	diamètre de particule (mm)
E	champ électrique (V m^{-1})
E_i	flux d'entrée (mol s^{-1})
e	épaisseur du compartiment (cm)
F	constante de Faraday (C mol^{-1}), soit 96485,3
F	débit du fluide (m^3 s^{-1})
ΔG^0	enthalpie libre de Gibbs (kJ mol^{-1})
H	coefficient de Henry (bar mol^{-1})
I	courant électrique appliqué (A)
i	densité de courant (A m^{-2})
J_i	flux de l'espèce i (mol s^{-1} m^{-2})
$K_{B,A}$	coefficient de sélectivité
K_i	constante d'équilibre
l	distance entre les membranes (m)
P	permesélectivité (-)
p	pression (bar)
P_e	puissance électrique (Watt)
Q	nombre d'équivalents transférés
q_i	concentration de l'espèce i sur la résine (éq/L)
R	constante de gaz parfaits (J $mol^{-1}K^{-1}$)
R	résistance (Ω)
S	surface de membrane (m^2)
S_i	flux de sortie (mol s^{-1})
$S_{B,A}$	facteur de séparation
Sh	nombre de Sherwood
T	température (K)

t_i	nombre de transport de l'ion i en solution (-)
$\overline{t_i}$	nombre de transport de l'ion i sur la résine (-)
t	temps (s)
U	différence de potentiel (V)
u	mobilité ionique en solution ($m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)
$\overline{u}$	mobilité ionique sur la résine ($m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)
V	volume (L)
W	énergie électrique (J)
X	fraction ionique équivalente dans la phase liquide (-)
$\overline{X}$	fraction ionique équivalente dans la phase solide (-)
z_i	valence de l'ion i (-)

Lettres grecques

α	activité de l'ion dans la phase liquide (éq/L)
$\overline{\alpha}$	activité de l'ion dans la phase solide (éq/L)
δ	épaisseur du film (µm)
ε	porosité du lit (-)
η	rendement faradique (-)
κ	conductivité de la solution ($S\ m^{-1}$)
$\overline{\kappa}$	conductivité de résine ($S\ m^{-1}$)
κ_b	conductivité du lit de réinse ($S\ m^{-1}$)
Λ	conductance (S)
λ	épaisseur de la région de transition (µm)
λ_i	conductivité molaire de l'ion i en solution ($S\ m^2\ eq^{-1}$)
$\overline{\lambda_i}$	conductivité molaire de l'ion i sur la résine ($S\ m^2\ eq^{-1}$)
ν	vitesse de la solution (m/s)
ρ	résistivité de la solution ($m\ S^{-1}$)
σ	coefficient de réduction de production des ions hydroxyles (-)

ANNEXES

ANNEXES

Annexe I : Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV visible est une méthode simple et sensible pour déterminer quantitativement la concentration d'acides aminés, de peptides et de protéines. Les inconvénients de cette méthode sont liés à l'influence des autres chromophores sur les valeurs de l'absorption pour une biomolécule donnée.

En générale, la longueur d'onde appropriée est de 214 nm pour glycylglycine (Glygly). Dans notre cas, le Glygly n'est pas dans l'eau pure, mais dans une solution qui contient soit H^+, Na^+ et Cl^-, soit Na^+ et OH^-. L'objectif de cette étude est de voir les influences des ces ions présents sur la valeur de l'absorption de Glygly.

Expérimentalement, les solutions à analyser sont préparées de la façon suivante : Glygly est dissous respectivement dans l'eau déminéralisée, dans des solutions de HCl (0,01 mol/L et 0,05 mol/L), dans des solutions de NaOH (0,01 mol/L et 0,05 mol/L), et dans une solution de NaCl 0,01 mol/L. Une série de concentrations de Glygly a été réalisée : 0,94, 1,57, 2,51 et 3,14 mmol/L.

Influence de HCl

Tout d'abord, l'influence de HCl sur la valeur de l'absorption de Glygly a été étudiée. La figure 0-1 montre le spectre d'absorption de Glygly à différentes concentrations dans l'eau et dans une solution de 0,01 mol/L HCl. On peut observer qu'à 214 nm, la solution de 0,01 mol/L HCl n'absorbe pas de lumière. Au contraire, quand la longueur d'onde est inférieure à 203 nm, 0,01 mol/L HCl absorbe la lumière. Comparons maintenant l'absorbance de 0,94 mmol/L Glygly dans l'eau et dans 0,01 mol/L HCl. A 214 nm, l'absorbance de 0,94 mmol/L de Glygly dans l'eau est de 0,80 et celle dans 0,01 mol/L HCl est de 0,36. On observe également qu'à 214 nm 2,51 mmol/L Glygly dans l'eau et dans 0,01 mol/L HCl ont une absorbance de 1,89 et de 0,90 respectivement. La présence de HCl fait diminuer l'absorbance de Glygly d'un facteur d'environ deux. Des observations similaires ont été trouvées pour les deux autres concentrations : 1,57 et 3,14 mmol/L. Une explication a été proposée par Adome et Balyejjusa (2002) dans leur étude concernant le pH optimal pour la détermination de co-trimoxazole par spectrophotométrie : dans une solution acide, le groupement $-NH_2$ est remplacé par $-NH_3^+$ qui est considéré moins efficace comme un auxochrome.

Pour étudier l'influence de la concentration de HCl sur la valeur d'absorption de Glygly, les spectres de 1,57 mmol/L de Glygly dans l'eau, dans 0,01 mol/L HCl et dans 0,05 mol/L HCl ont été déterminés et montrés dans la figure 0-2. On peut observer que la variation de l'absorbance n'est pas significative

en augmentant la concentration de HCl. On peut conclure, que quand le pH de la solution est égal à 2 (0,01 mol/L HCl), la solution est suffisamment acide pour que tous les groupements $-NH_2$ deviennent $-NH_3^+$. Un excès en H^+ n'influence plus l'absorbance.

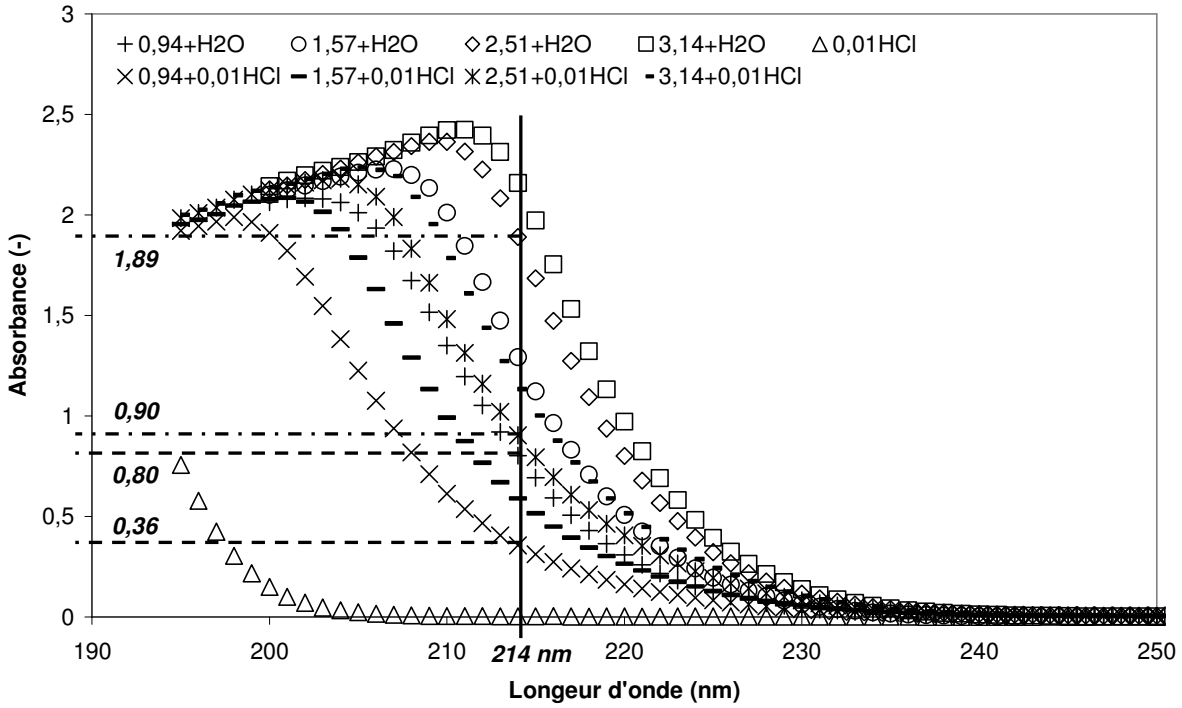


Figure 0-1: Spectres d'absorption de Glygly de concentrations: 0,94, 1,57, 2,51 et 3,14 mmol/L dissous dans l'eau et dans une solution de 0,01 mol/L HCl

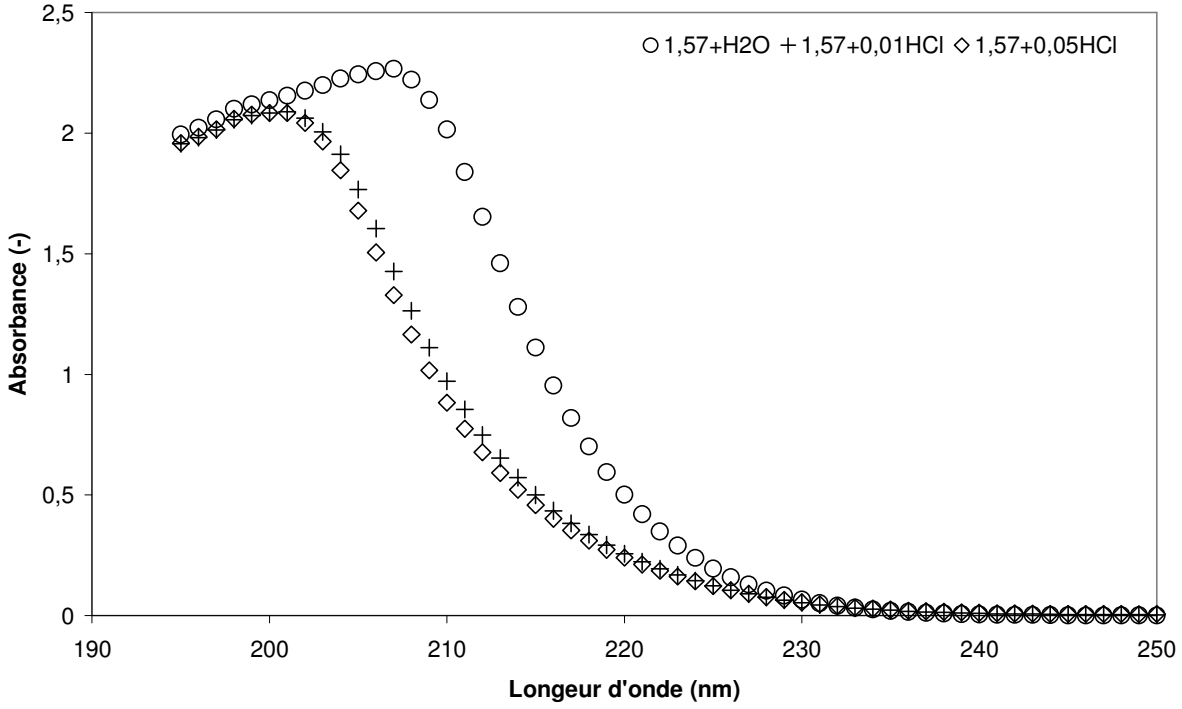


Figure 0-2: Spectres d'absorption de 1,57 mmol/L Glygly dans l'eau, dans 0,01 mol/L HCl et dans 0,05 mol/L HCl

Influence de NaOH et de NaCl

En ce qui concerne l'influence de NaOH et de NaCl sur la valeur d'absorption de Glygly, quelques observations ont été trouvées :

- La figure 0-3 montre le spectre d'absorption de Glygly d'une concentration de 1,57 mmol/L dissous dans l'eau et dans une solution de NaOH de 0,01 et 0,05 mol/L. On peut observer que les trois courbes se superposent très bien. Le système d'absorption est intact dans une solution basique.

- La figure 0-4 nous montre le spectre d'absorption de Glygly de différentes concentrations dissous dans l'eau et dans une solution de 0,01 mol/L NaCl. Pour une concentration donnée de Glygly, les absorbances sont les mêmes dans l'eau ou dans 0,01 mol/L NaCl. Les ions Na^+ et Cl^- n'influencent pas les valeurs d'absorption de Glygly. Notons que la solution NaCl de 0,01 mol/L toute seule absorbe la lumière quand la longueur d'onde est inférieure à 203 nm. Rappelons qu'une solution de 0,01 mol/L en HCl absorbe également la lumière quand la longueur d'onde est inférieure à 203 nm. On peut observer que, dans cette figure, les spectres d'absorption de NaCl et de HCl se superposent très bien. La lumière peut être absorbée par l'ion Cl^- qui est l'ion commun dans les deux solutions.

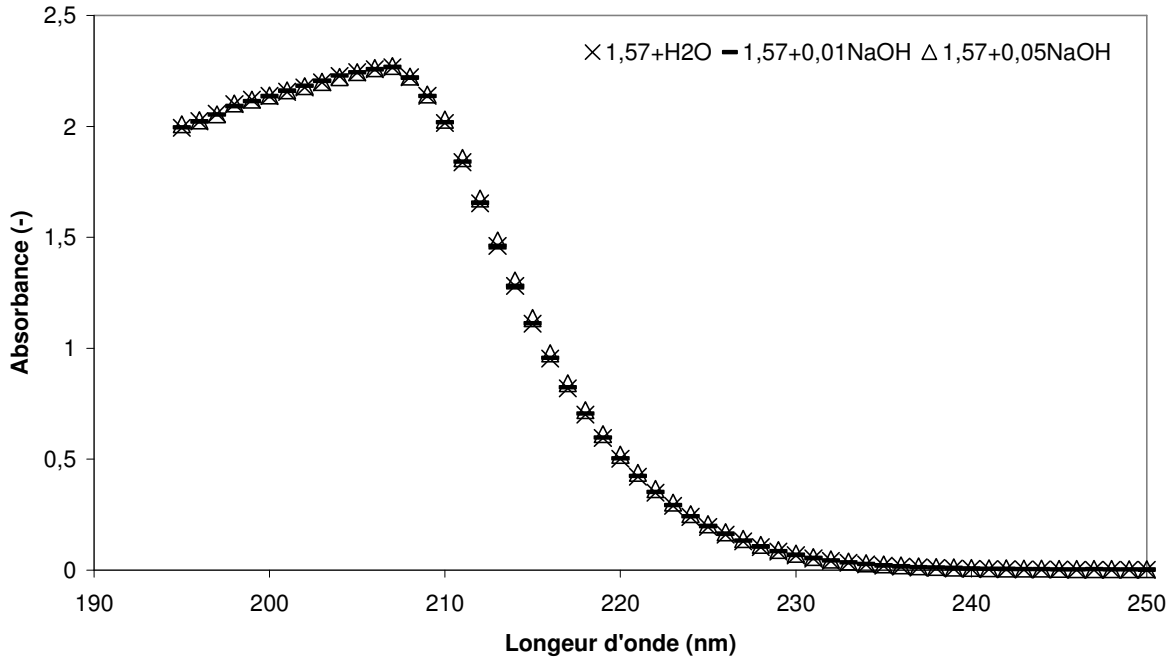


Figure 0-3 : Spectres d'absorption de 1,57 mmol/L Glygly dans l'eau, dans 0,01 mol/L NaOH et dans 0,05 mol/L NaOH

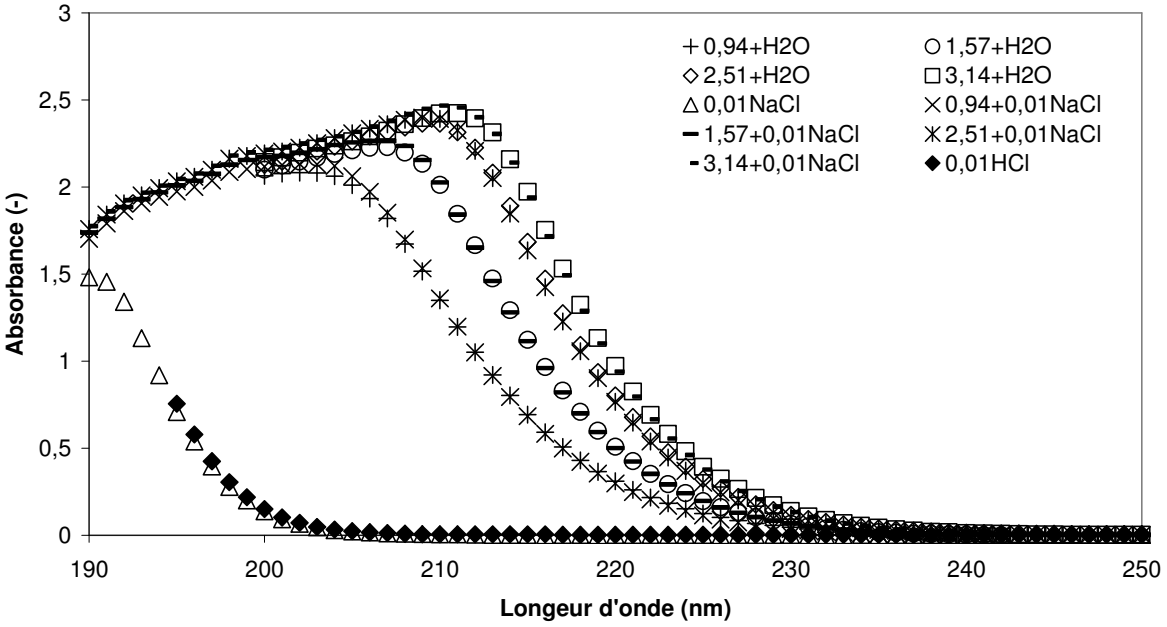


Figure 0-4 : Spectres d'absorption de Glygly de concentrations : 0,94, 1,57, 2,51 et 3,14 mmol/L dissous dans l'eau et dans une solution de 0,01 mol/L NaCl

Conclusion

Pour conclure, les ions H^+ permettent au groupement $-NH_2$ de se transformer en $-NH_3^+$ et par conséquent influencent la valeur d'absorption de glycylglycine à 214 nm. Au contraire, le système d'absorption est intact avec la présence des ions Na^+, OH^-, Cl^- à 214 nm. Notons toutefois que les ions Cl^- absorbent la lumière quand la longueur d'onde est inférieure à 203 nm.

En ce qui concerne l'analyse des échantillons de Glygly prélevés au cours de l'élution et de la fixation, l'étalonnage a été réalisé en utilisant deux séries de solutions :

- Solutions de Glygly préparées dans l'eau déminéralisée dont les concentrations sont de 0,94, 1,57, 2,51 et 3,14 mmol/L
- Solutions de Glygly préparées dans 0,01 mol/L HCl dont les concentrations sont de 0,94, 1,57, 2,51 et 3,14 mmol/L

Annexe II :
Détermination expérimentale des conductivités ioniques

Introduction

Dans cette partie, nous allons mesurer la conductivité électrique du lit de résines échangeuses d'anions immergé dans des électrolytes possédant trois types de contre-ions, l'ion hydroxyle OH^-, l'ion bicarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-}. L'objectif est de déterminer les conductivités molaires des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution et sur des résines du type AMBERLITE IRA-900 afin d'une part de déterminer les paramètres requis pour la modélisation du système, et d'autre part de déterminer la gamme de concentrations où il s'avère intéressant de travailler en éléctrodéionisation, c'est-à-dire, la domaine de concentrations où la conductance d'un lit de résine en équilibre avec une solution de concentration donnée est supérieure à celle de la solution seule.

Méthode

La conductivité spécifique κ de la solution est mesurée à l'aide d'un conductimètre. On mesure ensuite la pente de la courbe U-I de la cellule, afin de déterminer la résistance R_b. La conductivité spécifique κ_b du système (solution + résines) est calculée selon l'expression $\kappa_b = 1/(R_b \cdot S/e)$ où S est la surface de l'électrode et e est l'épaisseur de la cellule. Ensuite, nous utilisons l'équation dans le modèle simple « porous-plug » (Wyllie et coll., 1955) pour établir la relation entre la conductivité spécifique du lit κ_b, celle de la solution κ et celle de la résine $\bar{\kappa}$ (Helfferich, 1962) :

$$\kappa_b = \frac{a\kappa\bar{\kappa}}{d\kappa + e\bar{\kappa}} + b\bar{\kappa} + c\kappa$$

Les paramètres de l'équation valent respectivement : a=0,63, b=0,01, c=0,3495, d=0,95, e=0,05.

Connaissant κ_b et κ, on peut résoudre l'équation du second degré en $\bar{\kappa}$ pour déterminer la conductivité spécifique de la résine sous différentes formes OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-}. Théoriquement, cette dernière est indépendante de la concentration en solution.

On exprime d'autre part les résultats sous forme de conductivité molaire des ions λ_i en solution et λ_{Ri} sur résines à l'aide des relations suivantes :

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i$$

et

$$\overline{\kappa} = \sum_i |z_i| q_i \lambda_{Ri}$$

où z_i est la charge de l'ion, c_i est la concentration de la solution en équilibre avec la résine, q_i est la capacité de la résine, soit 1000 éq/m^3.

A partir des relations : $\overline{u_i} = \dfrac{\overline{D_i} F}{RT}$ et $\lambda_{Ri} = F|z_i|\overline{u_i}$ pour la résine, on peut ensuite estimer les coefficients de diffusion $\overline{D_i}$ et les mobilités ioniques $\overline{u_i}$ des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} sur la résine.

Réalisation expérimentale

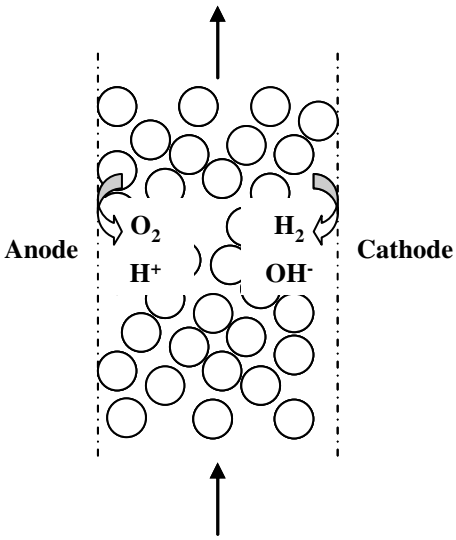


Figure 0-5: Illustration du montage expérimental pour l'étude de la conductivité

La cellule utilisée a les dimensions suivantes : une largeur de 30 mm et une hauteur de 200 mm, soit une surface de 60 cm^2 ; la distance entre les électrodes est de 30 mm. 180 mL de résines échangeuses d'anions sont introduites dans la cellule (figure 0-5).

Le lit de résines est préparé sous trois formes différentes :

- Hydroxyde de sodium de concentration variable de 0 mol/L à 0,5 mol/L en équilibre avec des résines anioniques sous forme OH^-.
- Bicarbonate de sodium de concentration variable de 0 mol/L à 0,5 mol/L en équilibre avec des résines sous forme HCO_3^-.
- Carbonate de sodium de concentration variable de 0 mol/L à 0,5 mol/L en équilibre avec des résines sous forme CO_3^{2-}.

Durant l'expérience, les solutions circulent en simple passe. Les débits de circulation de la solution sont d'environ 3,5 mL/min (hydroxyde de sodium), 10 mL/min (bicarbonate de sodium), 3,5 mL/min (carbonate de sodium).

On travaille à courant imposé de 0 A à 3 A. La différence de potentiel correspondante est déterminée en utilisant les différentes concentrations de solution dans les trois cas ci-dessus.

Résultats et discussions

A. Conductivité molaire des ions en solution

La figure 0-6 nous montre les conductivités mesurées des solutions de $NaOH$, $NaHCO_3$ et Na_2CO_3 à la température correspondante dans une gamme de concentrations variant de 0 mol/L à 0,6 mol/L. On peut observer que plus la concentration est élevée, plus la solution est conductrice dans les trois cas. Dans la gamme de concentration appliquée, la conductivité présente une augmentation linéaire avec la concentration. Pour une concentration donnée, la solution de $NaOH$ a une conductivité plus élevée que la solution Na_2CO_3 ; la solution de Na_2CO_3 a une conductivité plus élevée que la solution $NaHCO_3$.

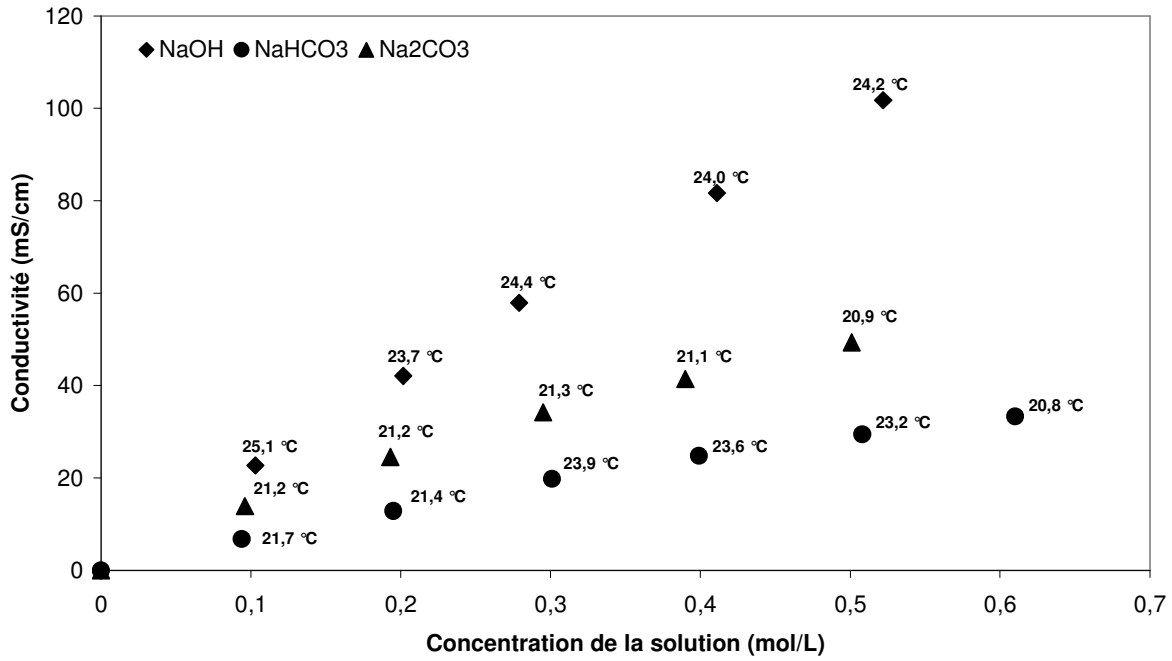


Figure 0-6: Conductivité des solutions NaOH, $NaHCO_3$ et Na_2CO_3 en fonction de la concentration de la solution

Le calcul des conductivités molaires des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution à partir des mesures expérimentales conduit à la figure 0-7 et permet de réaliser une comparaison avec les valeurs de la littérature. Ainsi en faisant une moyenne de ces valeurs de conductivité mesurées pour des concentrations allant de 0 à 0,6 mol/L, on trouve la valeur expérimentale de la conductivité molaire des ions ($\lambda_{\text{expérimental}}$) présentée dans le tableau 0-1. Dans ce tableau on montre également les valeurs de la littérature de la conductivité molaire de ces ions ($\lambda_{\text{littérature}}$). Ce sont les valeurs à 25°C dans les solutions aqueuses très diluées. Les rapports entre les valeurs expérimentales et les valeurs de la littérature ont été calculées. Pour les ions OH^-, elles ont une bonne cohérence. Cependant pour les ions HCO_3^- et CO_3^{2-}, un écart existe. Elles restent toutefois dans les mêmes ordres de grandeur.

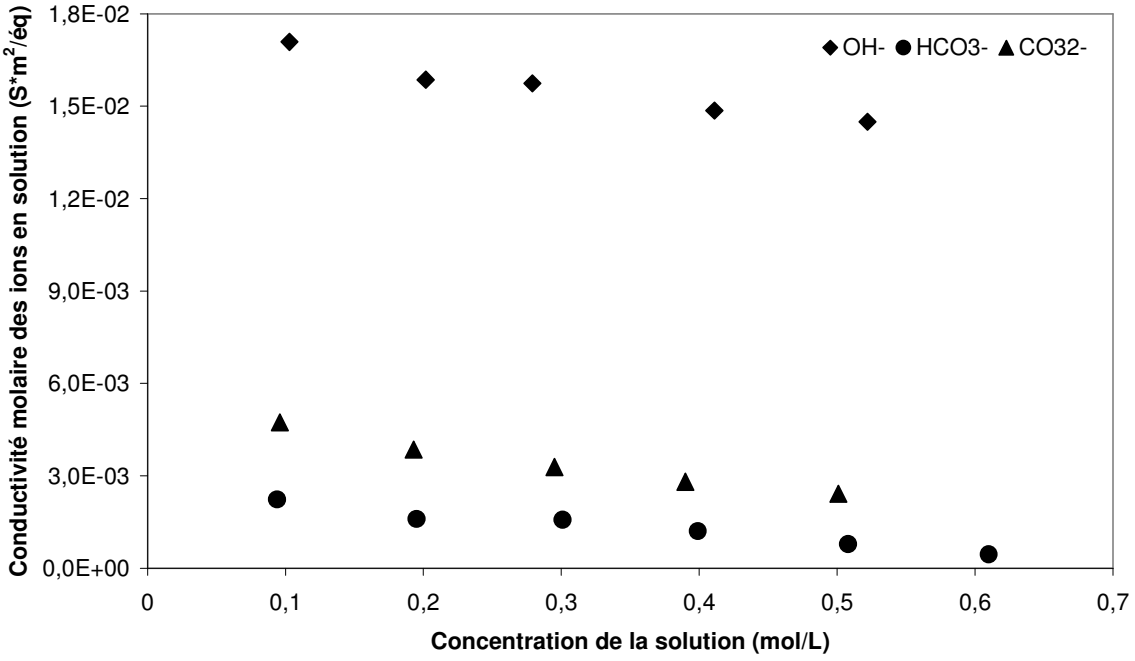


Figure 0-7: Conductivité molaire des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution en fonction de la concentration de la solution

Tableau 0-1: Conductivité molaire des ions en solution

Ion	Na^+	OH^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}
$\lambda_{\text{littérature}}$ ($S\,m^2\,éq^{-1}$)	$5{,}01\times10^{-3}$	$1{,}97\times10^{-2}$	$4{,}45\times10^{-3}$	$6{,}93\times10^{-3}$
$\lambda_{\text{expérimental}}$ ($S\,m^2\,éq^{-1}$)	-	$1{,}56\times10^{-2}$	$1{,}31\times10^{-3}$	$3{,}42\times10^{-3}$
Rapport $\lambda_{\text{littérature}}/\lambda_{\text{expérimental}}$	-	1,26	3,4	2,02

B. Conductivité molaire des ions sur les résines

Sur la figure 0-8 ont été reportées les conductivités des résines sous forme OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction de la concentration de la solution interstitielle. On peut observer que les conductivités des résines varient peu avec la concentration de la solution interstitielle. La conductivité de la résine sous forme OH^- est la plus grande et celle sous forme HCO_3^- est la moins grande.

Les conductivités molaires des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} sur les résines ont été calculées et représentées sur la figure 0-9 en fonction de la concentration de la solution interstitielle. On peut observer que ces valeurs expérimentales varient peu avec la concentration de la solution.

Une moyenne des valeurs expérimentales $\lambda_{\text{sur résines}}$ dans la gamme 0,1 à 0,6 mol/L a été réalisée et est donnée dans le tableau 0-2. On peut comparer $\lambda_{\text{sur résines}}$ avec les conductivités molaires des ions en solution ($\lambda_{\text{en solution}}$) obtenues expérimentalement. Les rapports entre $\lambda_{\text{en solution}}$ et $\lambda_{\text{sur résines}}$ ont été calculés. Pour les ions OH^- et CO_3^{2-}, ce rapport est environ 4. Pour les ions HCO_3^-, ce rapport est de 1,2. Il faut noter que ce rapport est faible par rapport à celui souvent trouvé dans la littérature, d'un ordre de grandeur de 10.

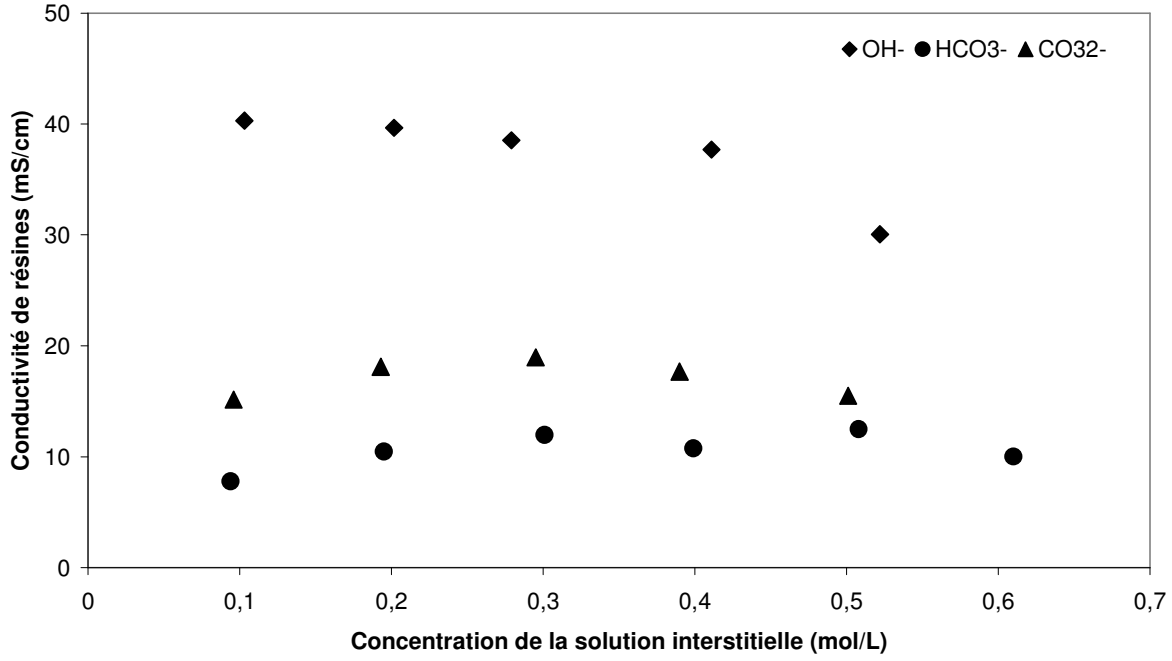


Figure 0-8: Conductivité de la résine sous forme OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction de la concentration de la solution interstitielle

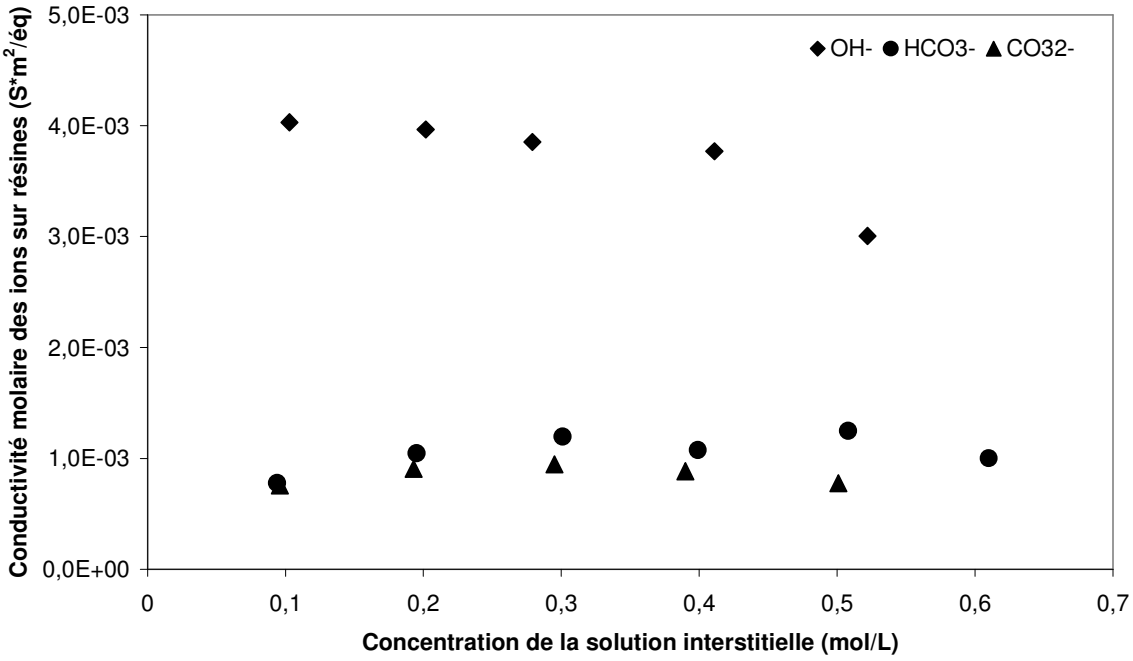


Figure 0-9: Conductivité molaire des ions sur la résine en fonction de la concentration de la solution interstitielle

Tableau 0-2: Conductivité molaire des ions sur résines

Ion	OH^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}
$\lambda_{\text{en solution}}$ ($S \bullet m^2 \bullet éq^{-1}$)	$1{,}56 \times 10^{-2}$	$1{,}31 \times 10^{-3}$	$3{,}42 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{sur résines}}$ ($S \bullet m^2 \bullet éq^{-1}$)	$3{,}73 \times 10^{-3}$	$1{,}06 \times 10^{-3}$	$8{,}54 \times 10^{-4}$
Rapport $\lambda_{\text{en solution}} / \lambda_{\text{sur résines}}$	4,2	1,2	4,0

On peut estimer les coefficients de diffusion $\overline{D_i}$ et les mobilités ioniques $\overline{u_i}$ des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} sur la résine de type AMBERLITE IRA-900 et les coefficients de diffusion D_i et les mobilités ioniques u_i des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} dans la solution. Les résultats sont montrés dans le tableau 0-3.

Tableau 0-3: Coefficient de diffusion et mobilité ionique des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} sur les résines (AMBERLITE IRA 900) et dans la solution

Ion	$\overline{D_i}$ (m^2/s)	$\overline{u_i}$ ($m^2/V/s$)	D_i (m^2/s)	u_i ($m^2/V/s$)
HCO_3^-	$2{,}67 \times 10^{-10}$	$1{,}10 \times 10^{-8}$	$3{,}41 \times 10^{-10}$	$1{,}37 \times 10^{-8}$
CO_3^{2-}	$2{,}22 \times 10^{-10}$	$8{,}85 \times 10^{-9}$	$8{,}89 \times 10^{-10}$	$3{,}54 \times 10^{-8}$
OH^-	$9{,}70 \times 10^{-10}$	$3{,}87 \times 10^{-8}$	$4{,}06 \times 10^{-9}$	$1{,}62 \times 10^{-7}$

C. Point d'isoconductivité

Dans le cas d'un lit de résines sous forme OH^- en équilibre avec une solution d'hydroxyde de sodium, nous obtenons un point d'isoconductivité pour une concentration de solution d'environ 0,19 mol/L. La conductivité correspondante est d'environ 39,4 mS/cm. Pour une concentration inférieure à 0,19 mol/L, la conductivité du lit de résine est supérieure à celle de la solution seule. Pour une concentration supérieure à 0,19 mol/L, la solution seule possède une conductivité plus élevée. Par conséquent, quand la concentration de la solution est inférieure à 0,19 mol/L, l'utilisation de résines échangeuses d'ions peut augmenter la conductance de la cellule et donc diminuer la consommation d'énergie électrique.

Dans le cas d'un lit de résine sous forme HCO_3^- en équilibre avec une solution de bicarbonate de sodium, nous obtenons un point d'isoconductivité pour une concentration de solution d'environ 0,12 mol/L. La conductivité correspondante est d'environ 8,3 mS/cm.

Enfin dans le cas d'un lit de résine sous forme CO_3^{2-} en équilibre avec une solution de carbonate de sodium, nous obtenons un point d'isoconductivité pour une concentration de solution d'environ 0,12 mol/L. La conductivité correspondante est d'environ 14,8 mS/cm.

Tableau 0-4: Conductivité au point d'isoconductivité de la solution NaOH, Na_2CO_3 et $NaHCO_3$ et concentration correspondante

Cas	Point d'isoconductivité	
	Concentration (mol/L)	Conductivité (mS/cm)
$NaHCO_3$	0,12	8,3
Na_2CO_3	0,12	14,8
NaOH	0,19	39,4

Annexe III : Conditions aux limites et initiales

Tableau 0-5: Conditions initiales et aux limites dans le cas de l'échange d'ions

Conditions initiales et aux limites	F	C_{30}	C_{40}	q_{30}	C_{1a}	C_{4a}
Unité	m^3/s	$éq/m^3$	$éq/m^3$	$éq/m^3$	$éq/m^3$	$éq/m^3$
Valeur	$3,3x10^{-8}$	110	110	1000	110	110

NB : Les concentrations des autres ions non indiquées sont toutes $1x10^{-4}$ $éq/m^3$.

Tableau 0-6: Paramètres caractéristiques de la colonne d'échange d'ions

Caractéristique de colonne	e	S	V	ε
Unité	m	m^2	m^3	-
Valeur	$9,88x10^{-3}$	$1,78x10^{-3}$	$2x10^{-5}$	0,4

Tableau 0-7: Constantes des équilibres thermodynamiques (Helfferich et Bennett, 1984 ; Dankwerts et Sharma, 1966 ; Moore, 1965)

Constantes d'équilibre	K_{23}	S_{13}	K_{a1}	K_{a2}	K_w
Unité	-	-	$éq^2/m^6$	$éq/m^3$	$éq^2/m^6$
Valeur	2	2,68	$4,16x10^{-4}$	$8,4x10^{-8}$	$1,0x10^{-8}$

Tableau 0-8: Conditions initiales et aux limites dans le cas de l'électrorégénération

Conditions initiales et aux limites	I	F	C_{20}	C_{40}	q_{20}
Unité	A	m^3/s	$éq/m^3$	$éq/m^3$	Eq/m^3
Valeur	0,5 ou1ou 1,5	0	100	100	1000

NB : Les concentrations des autres ions non indiqués sont toutes $1x10^{-4}$ $éq/m^3$.

Tableau 0-9: Paramètres caractéristiques du compartiment d'électrorégénération

Caractéristique du compartiment	e	S	V	ε
Unité	m	m^2	m^3	-
Valeur	0,015	0,004	$0,6x10^{-4}$	0,4

Tableau 0-10: Conductivités ioniques des ions

Conductivité ionique des ions	Unité	Valeur de la littérature	Valeur expérimentale
λ_1	$S \cdot m^2/éq$	$4,45x10^{-3}$ [a]	$1,31x10^{-3}$
λ_2	$S \cdot m^2/éq$	$6,93x10^{-3}$ [a]	$3,42x10^{-3}$
λ_3	$S \cdot m^2/éq$	$1,97x10^{-2}$ [a]	$1,56x10^{-2}$
λ_4	$S \cdot m^2/éq$	$5,01x10^{-3}$ [a]	-
λ_5	$S \cdot m^2/éq$	$3,50x10^{-2}$ [a]	-
$\overline{\lambda_1}$	$S \cdot m^2/éq$	$4,45x10^{-4}$	$1,06x10^{-3}$
$\overline{\lambda_2}$	$S \cdot m^2/éq$	$6,93x10^{-4}$	$8,54x10^{-4}$
$\overline{\lambda_3}$	$S \cdot m^2/éq$	$1,97x10^{-3}$	$3,73x10^{-3}$

Tableau 0-11: Mobilités des ions

Mobilité des ions	Unité	Valeur de la littérature	Valeur calculée à partir de la conductivité
u_1	$m^2/V/s$	$4,61x10^{-8}$ [b]	$1,37x10^{-8}$
u_2	$m^2/V/s$	$7,2x10^{-8}$ [c]	$3,54x10^{-8}$
u_3	$m^2/V/s$	$1,78x10^{-7}$ [c]	$1,62x10^{-7}$
u_4	$m^2/V/s$	$4,6x10^{-8}$ [c]	-
u_5	$m^2/V/s$	$3,24x10^{-7}$ [c]	-
$\overline{u_1}$	$m^2/V/s$	$4,61x10^{-9}$	$1,10x10^{-8}$
$\overline{u_2}$	$m^2/V/s$	$7,2x10^{-9}$	$8,85x10^{-9}$
$\overline{u_3}$	$m^2/V/s$	$1,78x10^{-8}$	$3,87x10^{-8}$

a conductivité équivalente dans une solution aqueuse à dilution infinie à 25°C

b mobilité des ions HCO_3^- dans les solutions aqueuses à 25°C (Moore, 1965)

c mobilité absolue des ions à dilution infinie à 18°C (Dobos, 1975)

Tableau 0-12: Conditions initiales et aux limites dans le cas de l'électrodéionisation

Conditions initiales et aux limites	I	F	C_{1a}	C_{4a}	C_{10}	C_{40}	q_{10}
Unité	A	m^3/s	$éq/m^3$	$éq/m^3$	$éq/m^3$	$éq/m^3$	$éq/m^3$
Valeur	1	$5,5x10^{-8}$	100	100	100	100	1000

NB : Les concentrations des autres ions non indiqués sont toutes $1x10^{-4}$ $éq/m^3$.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Delphine PAOLUCCI, Maître de Conférences, ENSCM/IEM, Montpellier

Monsieur Daniel SACCO, Professeur, IUT, Perpignan

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame LU Wei

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

« Etude de l'échange d'ions modulé électriquement : application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules »

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 11 juin 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT



TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Étude de l'échange d'ions modulé électriquement : Application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules

RÉSUMÉ

Le présent travail vise à étudier le couplage de l'échange d'ions et de l'électrodialyse. Cette étude est appliquée à la séparation de biomolécules. Un des objectifs est de diminuer la génération d'effluents salins produits par les étapes d'échange d'ions utilisées de façon classique dans les bioséparations. Une première approche a conduit à la conception d'une architecture avec un mode de fonctionnement cyclique en 3 étapes qui permet de purifier certaines familles de peptides sans utiliser de tampon de pH ni générer d'effluents. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule d'électrodialyse dans laquelle sont introduites des résines échangeuses d'anions. Les trois étapes sont les suivantes : fixation des biomolécules sur la résine initialement sous forme carbonate, élution par une solution de dioxyde de carbone dissous dans l'eau, électrorégénération de la résine sous sa forme initiale, conduisant simultanément à la régénération de la solution d'acide carbonique. L'étape d'électrorégénération a été modélisée et les simulations permettent d'améliorer la compréhension des processus couplés mis en jeu comme les équilibres d'échange d'ions, les équilibres en solution, l'électromigration. Une deuxième approche a ensuite consisté à étudier les possibilités de contrôle du pH par voie électrochimique, afin de limiter l'utilisation de solutions tampons. La dissociation de l'eau, conduisant à la formation de protons et d'ions hydroxyles, a été plus particulièrement étudiée en mettant à profit les propriétés des contacts dits « bipolaires » sous l'effet d'un champ électrique. Il s'est alors avéré que les choix du type de résine et de la densité de courant permettent de jouer sur le pH Toutefois ce travail doit être poursuivi par la recherche d'architectures et de modes opératoires qui permettent d'obtenir un pouvoir tampon adéquat.

Mots clés : *Echange d'ions, Electrodialyse, Eluant propre, Dissociation de l'eau, Membrane bipolaire, Acide aminé, Peptide*

Study of Electrical Swing Ion EXchange: Application of coupling of ion exchange-electrodialysis to biomolecules separation

ABSTRACT

The present work aims to study the coupling of ion exchange and electrodialysis. This study is applied to the separation of biomolecules. One objective is to reduce the generation of saline wastewater produced by the ion exchange steps used conventionally in bioseparations. One approach has led to the design of architecture with a cyclic mode in 3 steps to purify some families of peptides without using a buffer pH or generate wastes. The experimental device consists of an electrodialysis cell in which are introduced anion exchange resins. The three steps are: loading of biomolecules on the resin initially in the carbonate form, elution with a solution of carbon dioxide dissolved in water, electroregeneration of the resin in its original form leading simultaneously to the regeneration of the carbonic acid solution. Using a modelling of the electroregeneration step, simulations can improve the understanding of coupled processes as the ion exchange equilibria, the equilibria in solution, the electromigration. A second approach has then been to study the possibilities of controlling the pH by electrochemical means to limit the use of buffers. The dissociation of water, leading to the formation of protons and hydroxyl ions, has been particularly studied by accounting the properties of contacts called « bipolar » as a result of an electric field. It was established that the choice of resin type and the current density can modify the pH. However this work must be pursued through research of architectures and operating procedures that deliver appropriate buffer capacity.

Key words: *Ion exchange, Electrodialysis, Green eluent, Water splitting, Bipolar membrane, Amino acid, Peptide*

ENSIC INPL
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 NANCY Cedex, France