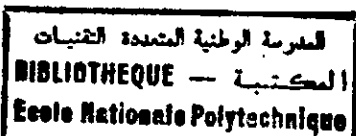


5/97



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies

Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de
l'Environnement

THEME

Conception et réalisation d'un électrodialyseur

Application à la séparation
des Acides Aminés et à la Défluoruration

Proposé et dirigé Par:

M^r Hocine GRIB
M^r Hakim LOUNICI

Etudié par:

M^{elle} Nassiba Zemmouri

Soutenu devant le jury:

M ^{me} N. BELHANECHÉ	Maitre de Conférences, E.N.P.	Présidente
M ^r A. MAZIGHI	Chargé de Cours, E.N.P.	Examineur
M ^r D. ABDESSEMED	Chargé de Cours, U.S.T.H.B.	Examineur
M ^r T. SADAT	Chargé de Cours, U.M.M.T.O.	Examineur
M ^r M. NAKIB	Chargé de Cours, E.N.P.	Invité
M ^r H. GRIB	Chargé de Cours, E.N.P.	Promoteur
M ^r H. LOUNICI	Chargé de cours, U.M.M.T.O.	Promoteur

Promotion Septembre 1997

E.N.P. 10, Avenue Hassen BADI, EL-HARRACH: Alger.

*« Ce n'est pas assez
d'avoir l'esprit bon mais le
principal est de l'appliquer
bien »*

Descartes

Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A tous ceux qui me sont chers,

Je dédie ce mémoire en témoignage de ma profonde

affection et de mon éternel amour.

Hassiba

Avant Propos



Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies du Dr Mameri, de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Département de Génie de l'Environnement, Qu'il trouve ici mes sincères remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers messieurs H. Grib et H. Lounici, mes promoteurs qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions au laboratoire, et pour avoir été disponibles tout au long de cette étude.

Je remercie vivement Mr H. Grib pour le sérieux et l'attention qu'il a montré pour l'élaboration de ce projet, aussi pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de son soutien scientifique durant notre travail.

Je remercie chaleureusement Mr. H. Lounici pour m'avoir fait bénéficier de son savoir et d'avoir guidé mes travaux en m'apportant sans compter aide et encouragements.

D'autre part; j'adresse mes remerciements à Mr Aliane du C.D.M. et à tout le personnel du laboratoire d'analyse de l'E.P.E.A.L. pour leur aide si précieuse.

Ma gratitude s'adresse également à Mr A. Mazighi pour ses conseils et encouragements durant mon travail.

Je remercie également tout le corps enseignant de la spécialité pour avoir contribué à ma formation.

J'adresse mes remerciements à Mme Dr N. Belhaneche, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honorée de compter parmi les membres du Jury Mr A. Mazighi, Mr T. Sadat, Mr D. Abdsemmed, Mr M. Nakib et aussi de m'avoir fait l'honneur de critiquer ce travail.

A Said, pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté ainsi que le soutien qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

A ma mère, mon père, mes frères et soeurs, je leur dis Merci pour tout.

Enfin je ne saurais oublier tous les amis et les membres du Laboratoire, Ainsi que Mr Mahfoud pour leur aide tout au long du projet.

Sommaire

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicaces

Avant Propos

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I: Revue Bibliographique sur les techniques à membranes et leur application	5
Introduction	6
I. 1. Présentation des procédés à membranes et leurs applications	6
a - L'osmose inverse ou hyperfiltration (OI)	6
b - L'ultrafiltration (UF)	7
c - La microfiltration (MF)	7
d - La perméation gazeuse (PG)	7
e - La pervaporation ou perméation liquide (PV)	7
f - La dialyse	7
g - L'électrodialyse (ED)	8
I. 2. Types de modules utilisés	9
a - Modules à plaques	9
b - Module tubulaire	10
c - Module spiralé	10
d - Module fibres creuses	10
I. 3. Les membranes échangeuses d'ions	12
I. 3. 1. Définition	12
I. 3. 2. Types de membranes échangeuses d'ions	13
I. 3. 3. Propriétés physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions	16
I. 4. L'électrodialyse	18
I. 4. 1. Définition	18
I. 4. 2. Principe	18
I. 4. 3. Rendement Faradique	20
I. 4. 4. Domaines d'application de l'électrodialyse	20
I. 4. 5. Phénomènes accompagnant l'électrodialyse	21

Chapitre II: Réalisation d'un module d'Electrodialyse (E.D.)	27
II. 1. Le module d'électrodialyse	28
II. 1. 1. Cellules d'électrodialyse	31
II. 1. 2. Les électrodes	33
II. 1. 3. Les plaques de serrage	33
II. 1. 4. Les membranes	33
II. 1. 5. Les séparateurs joints	33
II. 2. Les annexes	33
II. 2. 1. Un dispositif d'alimentation en fluide.....	33
II. 2. 2. Le dispositif d'alimentation électrique.....	35
II. 3. Dispositif de mesure et de contrôle	35
Chapitre III: Etude des performances de l'électrodialyseur	36
III. 1. Optimisation des paramètres limites.....	37
III. 1. 1. Détermination du courant limite.....	39
III. 1. 2. Optimisation de la densité de courant lors du dessalement	39
III. 1. 3. Influence de type de membrane.....	48
III. 2. Comparaison avec le pilote P I.....	50
Chapitre IV: Application de l'électrodialyse à la séparation des acides aminés	55
IV. 1. Introduction.....	56
IV. 2. Acides aminés	57
IV. 2. 1. Généralités	57
IV. 2. 2. Structure générale.....	57
IV. 2. 3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés.....	63
a/ Absorption des acides aminés	63
b/ Propriétés chimiques des acides aminés.....	63
c/ Propriétés acido-basiques des acides aminés	63
IV. 2. 4. Domaines d'utilisation des acides aminés	65
IV. 3. Travaux Antérieurs sur la séparation et récupération des Acides Aminés	66

IV. 4. Etude de l'extraction des acides aminés à partir du sang d'abattoir	68
IV. 4. 1. Récolte du sang de l'abattoir	68
IV. 4. 2. Récupération du Cruor	68
IV. 4. 3. Hydrolyse clinique du Cruor	68
IV. 4. 4. Décoloration de l'hydrolysât	68
IV. 4. 5. Analyse de la solution par H.P.L.C.	69
IV. 5. Concentration d'un mélange d'acides aminés par électrodialyse	70
Conclusion	80
Chapitre V: Application à la défluoruration.....	81
V. 1. Introduction	82
V. 2. Le fluor.....	82
V. 2. 1. Généralités sur le fluor.....	82
V. 2. 2. Normes internationales	83
V. 2. 3. Méthode de défluoruration	84
V. 2. 4. Dosage des ions fluorures	84
V. 3. Essai de défluoruration par électrodialyse	86
V. 3. 1. Effet de la salinité sur la défluoruration	86
V. 3. 2. Influence du type de membrane sur la défluoruration.....	93
V. 3. 3. Influence de l'intensité de courant	94
Conclusion	97
Conclusion.....	99

Bibliographie

Annexes

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Introduction

L'un des problèmes essentiels du processus scientifique et technique pour les prochaines années, sera la recherche de méthodes efficaces favorisant l'augmentation des ressources alimentaires sur la planète.

Des recherches dans ce domaine ne cessent de se poursuivre pour trouver des méthodes efficaces permettant de réduire dans de larges proportions les rejets polluant en les valorisant en ressources alimentaires.

Du fait de la simplicité de construction des installations à capacité énergétique et métallique faible ainsi qu'un haut rendement d'épuration, l'application des procédés membranaires comme l'électrodialyse pour répondre à ces besoins devient de plus en plus importante.

La production et l'extraction d'acides aminés par voie industrielle à partir des rejets d'industries agro-alimentaires est en plein essor. Les enjeux sont à la fois économiques et écologiques car ces procédés permettent d'envisager une très forte réduction de la charge organique des rejets de conserveries de poissons, de laiteries, d'industries sucrières ou d'abattoirs.

En effet, en Algérie, les quantités de sang rejetées chaque année ne sont pas connues faute d'études.

Mais en vue du nombre d'animaux abattus chaque jour, ces quantités doivent être intéressantes. De plus, ces rejets ne sont pas valorisés; le gaspillage de protéines de bonne valeur biologique est donc important dans notre pays.

Par ailleurs, l'électrodialyse est un procédé membranaire qui peut s'étendre à d'autres applications et peut être appliqué comme une nouvelle méthode de défluoruration. En effet, un sérieux problème de santé est rencontré dans certaines régions du Sahara algérien.

Les eaux souterraines de ces régions sont dans la plupart des cas des eaux saumâtres, renfermant une quantité assez importante de sels minéraux, particulièrement les ions fluorures sont présents à des teneurs dépassant les normes préconisées par l'O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé); cette présence excessive de fluor dans les eaux à usage domestique et agricole engendre l'apparition d'une maladie affectant la dentition et l'ossification de la majeure partie de la population.

L'objectif de notre travail consiste à élaborer et réaliser un module d'électrodialyse à l'échelle laboratoire.

De ce fait nous avons consacré la première partie de ce mémoire à présenter les différentes techniques membranaires et leurs applications. Aussi on fera appel aux notions élémentaires sur l'électrodialyse, les membranes échangeuses d'ions ainsi que les phénomènes de polarisation.

La première étape de la partie expérimentale consistera à la conception et à la réalisation d'un électrodialyseur. La deuxième partie sera consacrée à la détermination des paramètres limites de fonctionnement de l'électrodialyseur et leur optimisation en utilisant des solutions salines.

Enfin, des essais de séparation des acides aminés ainsi qu'une défluoruration sont entreprises afin de démontrer la capacité de notre électrodialyseur à réaliser les opérations par la technique d'Electrodialyse.



*Partie
bibliographique*

Chapitre I:

Revue bibliographique sur les techniques membranaires et leurs applications

Introduction

- I. 1. *Présentation des procédés à membranes et leurs applications*
 - a - *L'osmose inverse ou hyperfiltration (OF)*
 - b - *L'ultrafiltration (UF)*
 - c - *La microfiltration (MF)*
 - d - *La perméation gazeuse (PG)*
 - e - *La pervaporation ou perméation liquide (PV)*
 - f - *La dialyse*
 - g - *L'électrodialyse (ED)*

- I. 2. *Types de modules utilisés*
 - a - *Modules à plaques*
 - b - *Module tubulaire*
 - c - *Module spiralé*
 - d - *Module fibres creuses*

- I. 3. *Les membranes échangeuses d'ions*
 - I. 3. 1. *Définition*
 - I. 3. 2. *Types de membranes échangeuses d'ions*
 - I. 3. 3. *Propriétés physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions*

- I. 4. *L'électrodialyse*
 - I. 4. 1. *Définition*
 - I. 4. 2. *Principe*
 - I. 4. 3. *Rendement Faradique*
 - I. 4. 4. *Domaines d'application de l'électrodialyse*
 - I. 4. 5. *Phénomènes accompagnant l'électrodialyse*

Introduction:

Au cours des vingt dernières années, les procédés à membranes ont connu un rapide développement dans quelques secteurs particuliers. Actuellement de nouvelles applications apparaissent grâce aux progrès réalisés par l'élaboration de membranes mieux adaptées, et pour l'amélioration de la conception des appareils.

Il faut rappeler que ces technologies doivent s'imposer aux dépens d'opérations unitaires bien plus anciennes et qui ont souvent atteint un haut degré de perfection. Si, elles sont souvent économiques sur le plan énergétique, ces nouvelles méthodes sont désavantagées par la lenteur des transferts transmembranaires, et de très grandes surfaces de membranes sont nécessaires, ce qui conduit à un investissement initial excessif.

Des recherches très nombreuses sont menées actuellement pour augmenter les densités de flux au travers de membranes. La maîtrise de ces phénomènes relatifs aux divers procédés à membranes nécessitera un effort pluridisciplinaire important.

I. 1. Présentation des procédés à membranes et leurs applications:

Les différents procédés peuvent être classés en fonction de la contrainte qui provoque le transfert de matière et en fonction de la taille des constituants que l'on cherche à séparer (figure I. 1) [1]. Nous nous limiterons ici à la présentation des procédés qui connaissent un développement industriel [1].

a - L'osmose inverse ou hyperfiltration (OI):

Rappelons que l'osmose est le transfert de solvant que l'on observe lorsqu'une solution est mise au contact du solvant par l'intermédiaire d'une membrane s'opposant au passage de soluté. L'égalité des potentiels chimiques ne pouvant se rétablir par diffusion du soluté vers le solvant, c'est celui-ci qui va diluer la solution, créant ainsi une surpression hydrodynamique. A l'équilibre celle-ci est appelée pression osmotique de la solution.

Si l'on exerce sur la solution une pression supérieure à sa pression osmotique, le transfert de solvant s'effectue alors du milieu le plus concentré vers le moins concentré, d'où le nom d'osmose inverse[1].

Les applications essentielles de l'osmose inverse concernent le traitement des eaux:

- Eaux de consommation par dessalement des eaux saumâtres ou de l'eau de mer.
- Eaux adoucies pour usages industriels.
- Eaux ultra-pures pour l'industrie électronique ou pharmaceutique.
- Les autres applications se trouvent dans l'industrie agro-alimentaire (concentration de lait, lactosérum, jus de fruits,...).

b - L'ultrafiltration (UF) [1]:

En ultrafiltration, on concentre des solutions macromoléculaires en ne laissant passer au travers de la membrane que le solvant et les solutés de faible masse moléculaire.

Les principales applications sont la concentration des Lactosérums ou du lait, le traitement des bains de peinture par électrophorèse, la préparation des vaccins,...

c - La microfiltration (MF) [1]:

Ce procédé ne se distingue du précédent que par la nature des espèces à arrêter. On utilise en effet la microfiltration pour traiter des suspensions et non plus des solutions. Les applications sont également très variées, elles concernent la clarification et la stérilisation des eaux et des liquides alimentaires ou biologiques.

d - La perméation gazeuse (PG) [2]:

Les membranes semi-perméables sont utilisées pour enrichir ou appauvrir un mélange gazeux. Dans ce procédé gaz/gaz, le transfert de matière est également assuré en maintenant une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

Les premières applications sont récentes et concernent essentiellement la récupération d'hydrogène des gaz de purge des usines d'ammoniac.

e - La pervaporation ou perméation liquide (PV)[2]:

Ce procédé occupe une place particulière puisqu'il consiste à vaporiser partiellement un mélange au travers d'une membrane dont la face avale est maintenue sous vide partiel pour assurer le transfert de matière. Les premières unités ont été construites pour l'obtention d'ethanol absolu à partir d'un distillat contenant encore 10 à 20 % d'eau.

f - La dialyse [1]:

La dialyse est utilisée pour extraire d'une solution des impuretés de faibles masses moléculaires contaminant un soluté macromoléculaire.

La solution à épurer est mise en contact d'un solvant par l'intermédiaire d'une membrane imperméable au soluté macromoléculaire. Les impuretés diffusent sous l'action de la différence de concentration et peuvent être éliminées totalement si le solvant est renouvelé en continu.

L'application essentielle est l'hémodialyse qui permet d'épurer le sang des insuffisants rénaux.

g - L'électrodialyse (ED) [1]:

L'électrodialyse fait appel au champ électrique et à deux types de membranes échangeuses d'ions; des membranes anioniques (perméables aux anions) et des membranes cationiques (perméables aux cations).

Si l'on fait circuler une solution saline dans des compartiments anioniques et cationiques, le mouvement des ions, sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire aux membranes, provoque la concentration de ceux-ci dans les compartiments adjacents.

La principale utilisation est le dessalement des eaux saumâtres et symétriquement leur concentration en vue de la fabrication de sel de table.

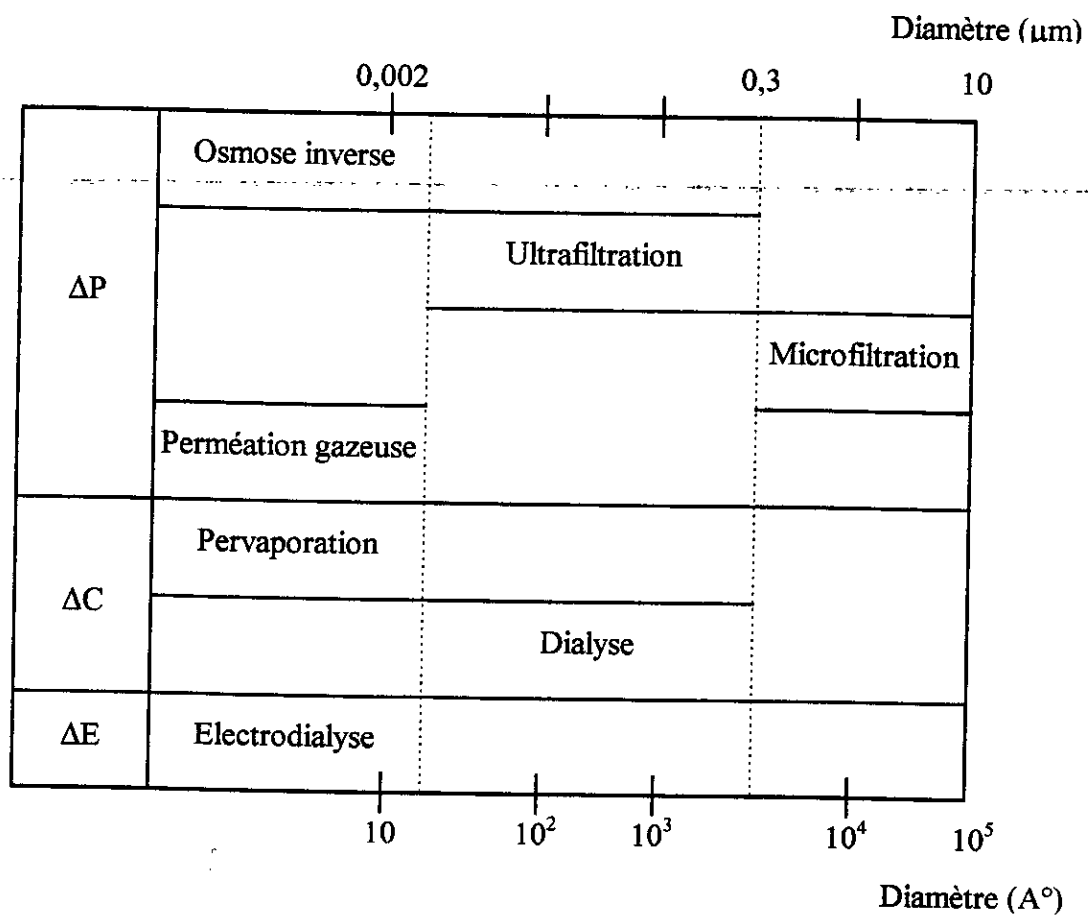


Figure I. 1. - Classification des procédés à membranes en fonction de la taille des composés à séparer ou à concentrer et en fonction de la force induisant le transfert de matière.

(P: Pression, C: Concentration, E: Potentiel électrique).

Les procédés précédents peuvent être classés en trois familles selon la nature du milieu traité et celle des constituants que l'on cherche à transférer sélectivement.

- Dans les procédés de filtration (OI, UF, MF), on concentre des solutions *par élimination du solvant*.
- Dans les procédés de dialyse, on épure des solutions *par élimination du soluté*.
- Dans les procédés de perméation, on fractionne un mélange *par transfert sélectif de l'un des constituants*.

I.2. Types de modules utilisés:

Les appareils unitaires de séparation, appelés modules ou cartouches sont conçus de façon à atteindre deux objectifs essentiels.

1. Assurer au niveau de la membrane, une circulation suffisante du liquide à traiter pour limiter la formation des couches de polarisation de concentration et le colmatage des membranes.
2. Réaliser un module compact présentant une aire spécifique d'échange importante (surface d'échange par unité de volume).

A côté de ces deux qualités essentielles, les autres propriétés recherchées sont les suivantes:

- Détection aisée des fuites, facilité de remplacement des membranes ou des modules.
- Nettoyage ou stérilisation efficaces.
- Faible volume mort.

Dans certains procédés (ultra, microfiltration et électrodialyse), c'est en fait la couche de polarisation de concentrations qui limite les performances de procédé. Cette limitation peut aller jusqu'à un colmatage total de la membrane par précipitation ou gélification des espèces présentes dans la couche surconcentrée [2].

L'existence de réponses très différentes aux diverses contraintes explique la variété des modules proposés par les constructeurs [2].

a - Modules à plaques:

Ils sont composés d'un empilement de membranes et de plaques support. Les canaux de circulation sont de faible épaisseur (0,1 à 3 mm) et le régime hydrodynamique est laminaire.

b - Module tubulaire:

La membrane tubulaire est insérée dans un support ou directement coulée sur la surface interne de celui-ci. Les diamètres internes varient de 3 à 25 mm et la longueur des tubes peut atteindre 6 m.

Les modules comprennent plusieurs tubes en parallèle (de 4 à 100). L'écoulement est turbulent.

c - Module spiralé:

La membrane prise en sandwich entre une feuille poreuse et un espaceur, est enroulée autour d'un tube collecteur pour former un cylindre pouvant atteindre 12 cm de diamètre et 1 m de long.

Le module est constitué en plaçant plusieurs de ces éléments en série dans un tube. Le fluide à traiter circule dans l'espaceur et le perméat dans la feuille poreuse.

d - Module fibres creuses:

Les membranes peuvent être extrudées sous la forme de tubes fins (diamètre extérieur de quelques dizaines de μm à quelques mm). Ces fibres creuses sont ensuite assemblées en faisceau dans une cartouche cylindrique. Dans les procédés de filtration, l'alimentation circule sous pression soit à l'intérieur des fibres soit à l'extérieur. En hémodialyse le sang circule à l'intérieur des fibres; les modules sont très compacts et l'aire spécifique peut atteindre $10\,000\text{ m}^2$ par m^3 .

Le tableau I. 1 résume les principaux avantages et désavantages des différents types de modules et le tableau I. 2, leur utilisation par domaine d'application [1].

Tableau I. 1. - Principaux avantages et désavantages des différents types de modules.

	Filtre-presse	Tubulaire	Spiralé	Fibres creuses
Avantages	- Assez compact - Faible coût de remplacement des membranes	-Facilité de nettoyage - Préfiltration non nécessaire	- Compact - Faible prix	- Très compact - Faible prix d'achat - Nettoyage par inversion de la pression
Désavantages	- Préfiltration nécessaire - Remplacement des membranes fastidieuse	- Prix d'achat élevé - Coût énergétique élevé	- Préfiltration nécessaire	- Préfiltration nécessaire

Tableau I.2 - Domaines d'application des différents types de modules.

	Filtration			Perméation		Dialyse	
	OI	UF	MF	PG	PV	D	ED
Filtre presse	+	+	+		+	+	+
Tubulaire	+	+	+				
Spiralé	+			+			
Fibres creuses	+	+	+	+		+	

I.3. Les membranes échangeuses d'ions:

L'utilisation des membranes remonte à la nuit des temps si l'on songe que la plupart des techniques alimentaires traditionnelles (séparation, fermentation, conservation) utilisaient des emballages ou des récipients aux parois plus ou moins semi-perméables, constitués de matériaux naturels d'origines végétales (bois, feuille, liège) ou animale (cuirs et peaux) ou encore artificielle à base de terre cuite ou de céramique.

Or, historiquement, depuis les premières expériences de l'Abbé Nollet sur les vessies de porc, au milieu de 18^{ème} siècle et la formulation des lois de Fick, au milieu du 19^{ème} siècle, le véritable démarrage des procédés à membranes est lié à la fabrication des membranes synthétiques en acétate de cellulose, par Zsigmondy et Sartorius [3] les années 1920 - 1930. Le point de départ du développement rapide des recherches et des applications peut être daté du milieu des années 1960, et lié à l'apparition de nouveaux matériaux composites et polymériques favorisant l'innovation de nouvelles membranes[3].

En effet, la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont les trois principaux critères de succès d'une membrane.

Les procédés électromembranaires mettent en oeuvre le couplage d'une migration ionique et d'une circulation hydraulique.

Le génie du procédé est aussi important à maîtriser que les membranes elles-mêmes.

I. 3. 1 . Définition:

La membrane est un matériau au travers duquel a lieu le transport sélectif [1], elle ne laisserait passer que des particules ou des molécules d'un certain type à l'exclusion de toutes les autres.

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes à exclusion ionique, plus fréquemment on utilise le terme de membranes « permsélectives » ou celui de membranes échangeuses d'ions « M.E.I »[4].

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisables.

Les ions qui assurent l'électroneutralité du système (les ions échangés) sont appelés les contres-ions. Les ions mobiles de même signe que les sites de la membrane sont appelés les co-ions.

Le principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions est représenté par la figure I. 2.

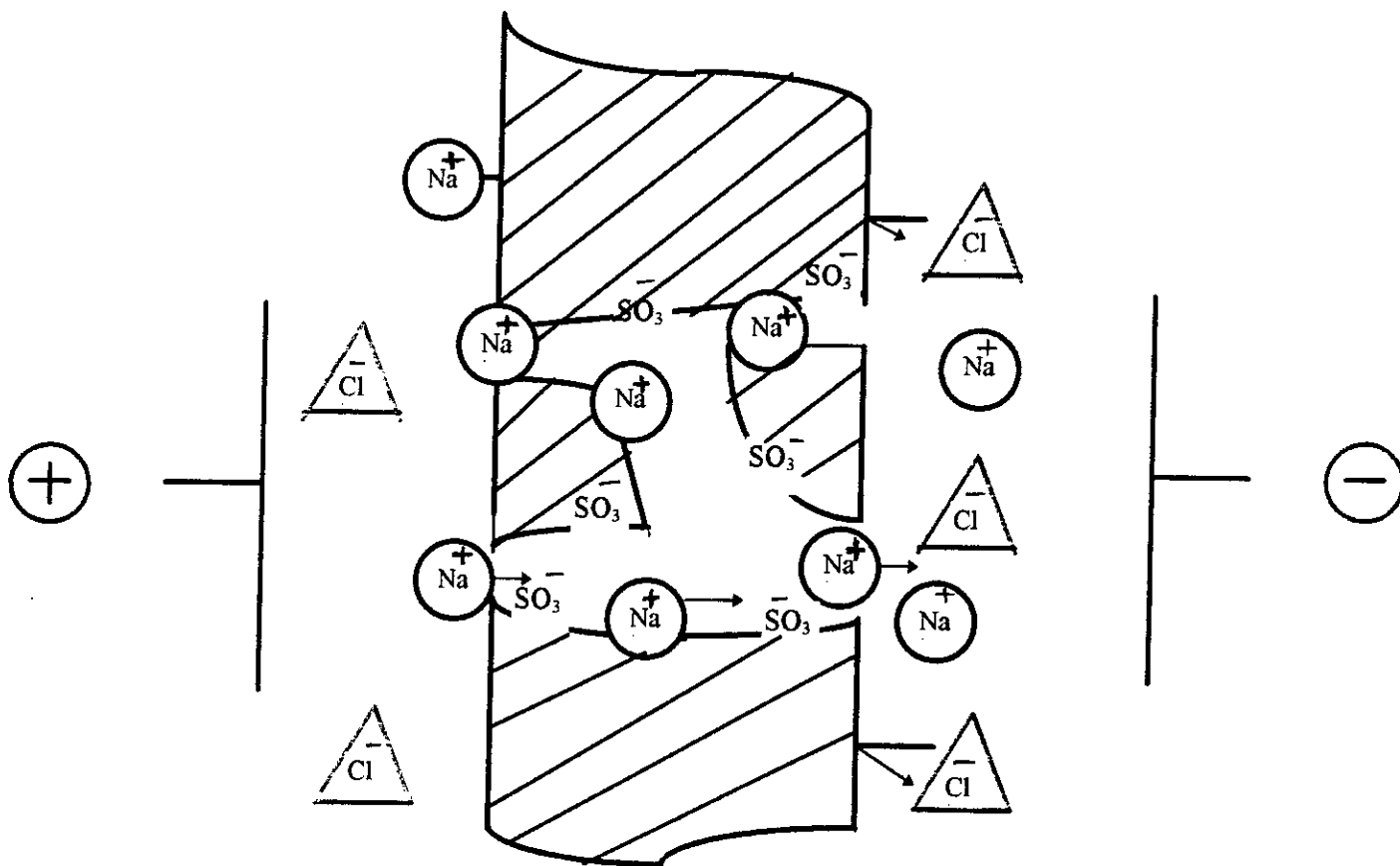


Figure I. 2: Fonctionnement d'une membrane cationique:

I. 3. 2. Types de membranes échangeuses d'ions:

Suivant le mode de fonctionnement des membranes échangeuses d'ions, on distingue les membranes monofonctionnelles et les membranes bifonctionnelles.

I. 3. 2. 1. Membranes monofonctionnelles:

Ce sont des membrane qui contiennent des groupements fonctionnels de même signe, suivant la charge de ces groupements on distingue:

a - Les membranes échangeuses d'anions (MEA):

La charge portée par les groupements ionisables est positive et les ions équilibrant ces charges sont des anions, elles sont perméables uniquement aux anions.

b - Les membranes échangeuses de cations (MEC):

Les charges portées par les groupements ionisables sont négatives et les ions équilibrant les charges sont des cations, elles sont perméables uniquement aux cations.

Les groupements fonctionnels les plus couramment utilisés sont exprimés dans le tableau I. 3 [1]:

Tableau I. 3 : Groupements fonctionnels les plus couramment utilisés:

M.E.C	M.E.A
Sulfonique : SO_3^-	Alkyl ammonium :
Phosphorique : PO_3^{2-}	NR_3^+ , NHR_2^+ , NH_2R^+
Carboxylique : COO^-	Phosphonium : PR_3^+
Arsénique : ASO_3^{2-}	Sulfonium : SR_2^+

I. 3. 2. 2. Membranes bifonctionnelles:

Ce sont des membranes qui portent à la fois des groupements ionisables négatifs et positifs, on distingue les types suivants :

a - Les membranes mosaïques :

Ce sont des matériaux hétérogènes dont les zones échangeuses de cations et d'anions sont disposées côte à côte perpendiculairement au plan de la membrane.

b - Les membranes amphotères :

Les groupements ionisables négatifs et positifs sont entremêlés de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signe contraire n'excède pas quelques dizaines d'Angström.

c - Les membranes bipolaires :

Ce sont des membranes formées par collage d'une membrane échangeuse d'anions sur une membrane échangeuse de cations.

Ces membranes permettent la production des acides et des bases à partir de leurs sels, par dissociation de l'eau en H^+ et OH^- au niveau de la surface de collage.

I. 3. 2. 3. Types de membranes selon le mode de fabrication:

Selon le mode de fabrication des membranes échangeuses d'ions, on distingue les membranes homogènes et les membranes hétérogènes.

a - Membranes homogènes:

Les groupements ionisables sont introduits par greffage sur le support inerte (chlorure de polyvinyle, polyéthylène, Téflon, le latex de polystyrène) formant la membrane, ce greffage peut être, soit chimique, soit radiochimique.

b - Membranes hétérogènes:

Elles sont préparées à partir de résines échangeuses d'ions de granulométrie très fine, mélangées à un liant (polyéthylène, polystyrène, chlorure de polyvinyle (PVC),...etc.).

Les différents procédés à membranes échangeuses d'ions se distinguent par la nature des forces motrices de transfert et par le type de membrane utilisée[5].

Le tableau I. 4 résume les principales applications des MEI:

Tableau I. 4 : Principales Applications des MEI [5]:

Procédé	Type de membrane	Force de transfert	Principales applications industrielles
Electrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • M.E.C, • M.E.A, • Membrane bipolaire 	Différence de potentiel électrique.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration ou déminéralisation d'un électrolyte. • Production d'acides et de bases par dissociation électrolytique de l'eau. • Double décomposition du sel. • Récupération des métaux précieux.
Electro-électrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • M.E.C, • M.E.A. 	Différence de potentiel électrique	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des acides et des métaux par dépôt en galvanoplastie et en hydrométallurgie.
Dialyse acide	<ul style="list-style-type: none"> • M.E.A. 	Différence de potentiel chimique.	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation acide sel pour récupérer l'acide.
Dialyse de DONNAN	<ul style="list-style-type: none"> • M.E.C. (en général) 	Différence de potentiel électrochimique du H ⁺ .	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des ions à l'état de traces.
Piezodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • Membranes mosaïques et • amphotères. 	Différence de pression.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration, déminéralisation et séparation d'électrolytes.

I. 3. 3. Propriétés physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions:

a - Capacité d'échange:

La capacité d'échange d'une M.E.I est définie comme étant le nombre d'équivalents de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche. La capacité d'échange varie de 1 à 5 méquiv.g⁻¹, elle peut être exprimée en d'autres unités.

b - Sélectivité:

La sélectivité d'une membrane est l'une de ses propriétés les plus importantes. Elle est définie à partir du nombre de transport du contre-ion. Ce nombre de transport peut être déterminé par la différence de potentiel qui s'établit entre deux compartiments séparés par la membrane, et contenant le même électrolyte à deux concentrations différentes[6].

La membrane idéale doit être perméable aux contre-ions, mais aussi imperméable que possibles aux co-ions et à l'eau.

L'expression de la permselectivité (P) est donnée par la relation suivante:

$$P = (t_m - t_s) / (1 - t_s)$$

Où t_m représente le nombre de transport du contre-ion dans la membrane, et t_s dans la solution.

c - Résistance mécanique:

Les membranes échangeuses d'ions doivent résister aux différentes contraintes subies au cours des manipulations, dues, d'une part à des différences de pression et d'autre part au montage et démontage du module d'électrodialyse.

d - Résistance électrique:

La membrane échangeuse d'ions doit assurer une bonne perméabilité des contre-ions, donc une bonne conductivité électrique.

Cependant, cette conductivité dépend de plusieurs facteurs et plus particulièrement de la structure de la membrane, de la taille des contre-ions et de leur covalence, de la température et de la concentration de l'électrolyte dans lequel elle est immergée [6].

e - Stabilité chimique et thermique:

Les membranes échangeuses d'ions doivent fonctionner dans une large gamme de pH et de température, en présence d'agents chimiques ou biochimiques agressifs.

f - Gonflement:

Le volume d'une membrane échangeuse d'ions immergée dans l'eau est plus grand par rapport à son état sec. Cette variation est due au caractère hydrophile des groupements ionisables et des contre-ions qui sont responsables de la pénétration de la majeure partie de l'eau à l'intérieur de la membrane.

Le taux d'humidité des membranes est voisin en général de 50% mais il peut aller de 25 à 80% [7].

En résumé, quelque soit le type des M.E.I, elles doivent répondre aux propriétés suivantes [8]:

- ◆ Grande perméabilité.
- ◆ Faible résistance électrique.
- ◆ Bonne résistance mécanique.
- ◆ Bonne inertie chimique.
- ◆ Bonne résistance aux températures assez élevées dans certaines applications.

I. 4. L'électrodialyse:

I. 4. 1. Définition:

L'électrodialyse est une technique séparative mettant en oeuvre des membranes échangeuses d'ions, qui permet d'extraire des espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution, sous l'action d'un champ électrique [4].

I. 4. 2. Principe:

La figure I. 3. représente le principe général d'un électrodialyseur.

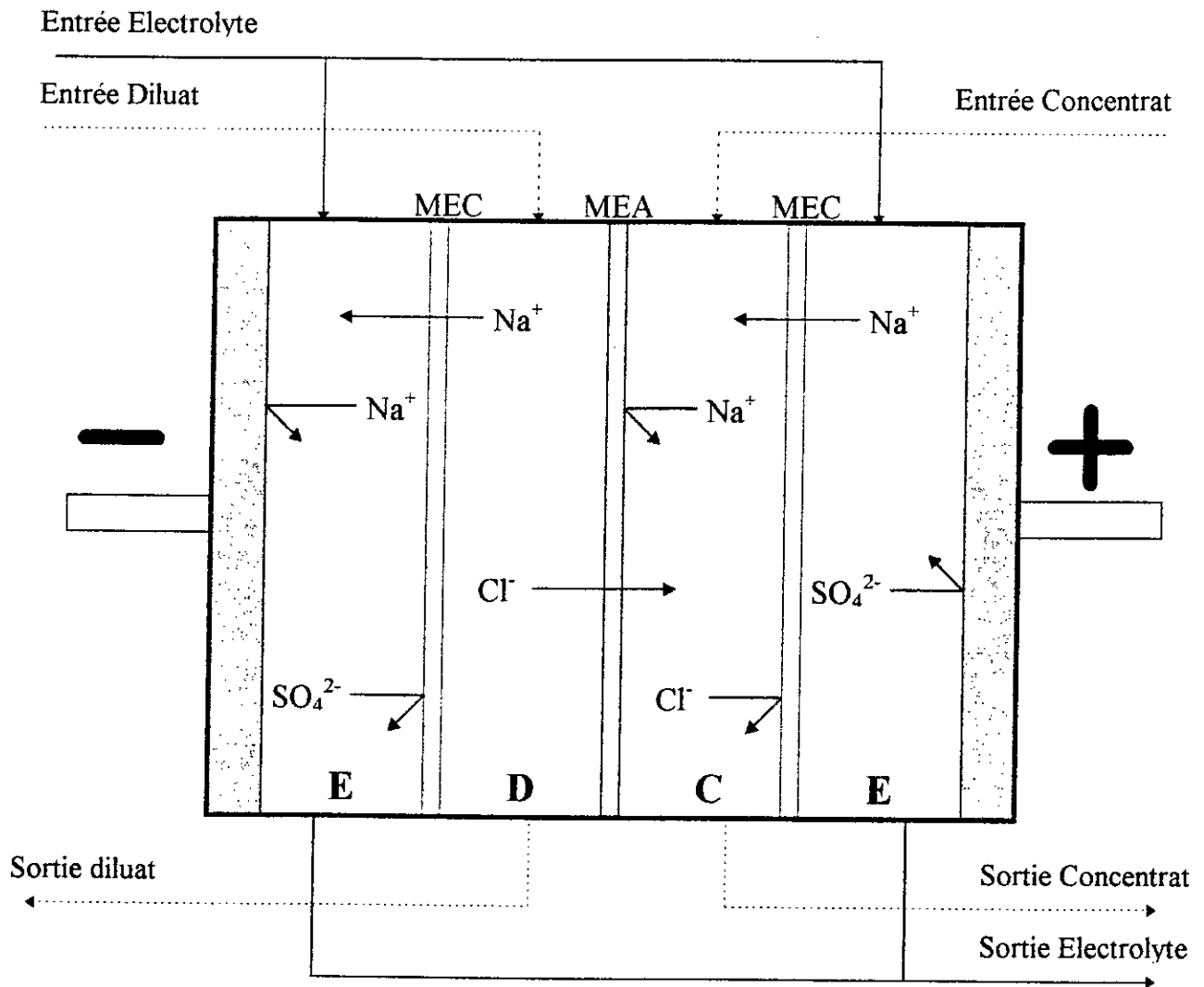
Le système est constitué d'un empilement de membranes alternativement échangeuses de cations et de deux électrodes situées aux extrémités de cet empilement.

et échangeuses d'anions

Lorsqu'une solution ionisée est envoyée dans les compartiments (C) et (D) séparant ces membranes, les cations qui migrent vers la cathode sous l'effet d'un champ électrique en traversant la membrane échangeuse de cations, restent bloqués par la membrane anionique dans le compartiment adjacent (C) et les anions qui migrent vers l'anode en traversant la membrane échangeuse d'anions sont arrêtées dans le même compartiment par la membrane cationique.

Il en résulte une concentration de la solution circulant dans le compartiment (C) qu'on appelle compartiment Concentrat et une dilution de la solution circulant dans le compartiment (D) qu'on appelle compartiment Diluat.

L'électrodialyse permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment (D) et de concentrer celles du compartiment (C).



- D: Compartiment dilué*
- C: Compartiment concentré*
- M.E.A: Membrane échangeuse d'anions*
- M.E.C: Membrane échangeuse de cations*

Figure I. 3. Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur:

I. 4. 3. Rendement Faradique:

Par définition, le rendement Faradique R_F d'un électrodialyseur correspond au rapport du courant électrique théoriquement nécessaire à la quantité réellement dépensée pour transmettre une quantité donnée d'espèces chargées.

Dans le cas d'ion monovalent, le rendement faradique est donné par la relation suivante:

$$R_F = \frac{(C_i V_i - C_f V_f) \cdot F}{I \cdot t \cdot n}$$

Avec:

- C_i, C_f : Concentration initiale et finale en mole/l.
- V_i, V_f : Volume initial et final de la solution en l.
- F : Nombre de Faraday = 96 500 Coulombs.
- I : Intensité en Ampère.
- t : Temps en secondes.
- n : Nombre de cellules.

I. 4. 4. Domaines d'application de l'électrodialyse:

Actuellement la principale application de l'électrodialyse est le dessalement de l'eau saumâtre pour produire de l'eau potable et du sel. Il est produit près de 500.000m³ d'eau potable dans le monde [9]. Elle sert aussi dans 10 usines japonaises, Sud Coréennes ou Saoudiennes à produire le sel de table nécessaire à ces pays.

L'électrodialyse sert à purifier par déminéralisation des solutions de nature très diverses, rencontrées dans l'industrie agro-alimentaires, chimiques et pharmaceutiques. Le traitement des sous produits de l'industrie laitière constitue la principale application de l'électrodialyse dans les industries alimentaires.

Les principaux produits concernés sont les Lactosérums, résultant de la production du fromage et de la Caséine.

Par ailleurs, environ 10 % en poids sec du petit lait sont constitués de sel (essentiellement du chlorure de potassium), l'intérêt de pratiquer une électrodialyse du lait est d'augmenter la stabilité des protéines qu'il contient, ainsi que la durée de vie de sa conservation [10].

Certains jus de fruits ont un degré d'acidité élevé, les industries ajoutent habituellement des substances édulcorantes ou réalisent une neutralisation alcaline, ce qui entraîne des modifications gustatives ou la formation de précipités.

L'électrodialyse permet la désacidification de différents jus de fruits tels que le raisin, l'orange, l'ananas, la pomme, le citron,...etc. sans pour autant leur soustraire le label.

Le traitement de source de pollution toxique, étant donné le grand nombre des ateliers et leur dispersion géographique, constituent également un point d'application particulièrement intéressant de l'électrodialyse.

La récupération du cuivre dans un atelier de revêtement électrolytique constitue un exemple significatif. Plusieurs installations industrielles fonctionnent en France et en Allemagne sur les bains alcalins cyanurés de cuivre et d'argent et sur les bains de nickel. Cette application de l'électrodialyse semble aussi bien implantée au Japon [11].

Enfin, un dernier exemple montre l'aptitude de ce procédé électromembranaire à travailler sur des produits agressifs tels que l'acide fluorhydrique: une unité de concentration des affluents a été mise en place à la verrerie de Vianne pour concentrer les effluents et recycler les solutions contenant de l'acide fluorhydrique [11].

A ce jour, de nombreuses recherches portent notamment sur la concentration et séparation des acides aminés, la synthèse propre d'acides et de bases par membranes bipolaires et enfin la défluoruration des eaux destinées à la consommation à l'échelle du laboratoire et du pilote.

I. 4. 5 . Phénomènes accompagnant l'électrodialyse:

L'efficacité d'un électrodialyseur est limitée par des phénomènes secondaires accompagnant le transfert des ions à travers les membranes, il s'agit de la polarisation de concentration dite primaire, de colmatage des membranes dite polarisation secondaire et de transport de l'eau.

I. 4. 5. 1. Polarisation primaire:

La différence des nombres de transport des ions dans les membranes et les solutions en électrodialyse provoque la polarisation de concentration au niveau des interfaces membranes-solutions.

La figure I. 4, relative à une membrane échangeuse de cations séparant deux compartiments, où circule un électrolyte, montre comment s'amorce et se poursuit le phénomène dans les couches limites (a) et (b) relatives au Diluat et au Concentrat, entre la zone turbulente des solutions (S) et de la membrane (M).

En l'absence de courant, la concentration est uniforme dans les solutions fig. I. 4. (1).

Lorsqu'une tension est appliquée, le nombre de transport t_m du cation (i) dans la M.E.C est supérieur à t_s , nombre de transport de cation en solution. Il se produit alors, au voisinage des interfaces, un abaissement de concentration en électrolyte du côté du Diluat et une augmentation de la concentration du côté du Concentrat fig. I. 4. (2). [2].

Après un court régime transitoire, des gradients de concentration s'établissent dans les couches limites, où la diffusion constitue le seul mode de transport capable d'y fournir le flux complémentaire de cations nécessaires au maintien d'un courant stationnaire fig. I. 4. (3).

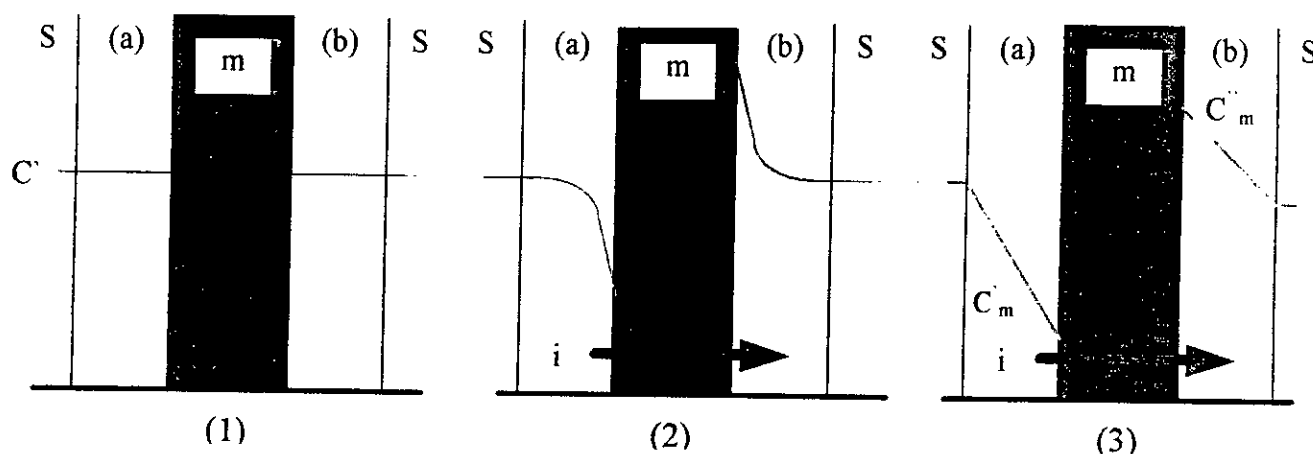


Fig. I. 4: Profil des concentrations en électrodialyse

- (1) En l'absence de courant.
 (2) Application d'une tension.
 (3) Maintenance d'un courant stationnaire.

Un raisonnement analogue peut être reproduit au voisinage d'une M.E.A.

I. 4. 5. 2. Courant limite:

Le phénomène de polarisation primaire en électrodialyse devient important lorsque l'intensité de courant appliqué est élevée.

La densité de courant limite est atteinte lorsque la valeur de la concentration à l'interface solution-membrane tend vers zéro, dans ce cas la polarisation est dite totale.

D'où l'expression suivante:

$$\dot{i}_{\text{Lim}} = \frac{Z \cdot F \cdot D \cdot C}{\delta (t_m - t_s)}$$

Avec:

- i : Densité du courant: I/S.
 Z : La valence de l'ion.
 D : Coefficient de l'ion en solution.
 δ : Epaisseur de la couche limite.
 F : Constante de Faraday (96 500 Coulombs).
 t_m : Nombre de transport dans la membrane.
 t_s : Nombre de transport dans la solution.

La densité du courant limite (\dot{i}_{lim}) dépend de la concentration de la solution et de l'épaisseur de la couche limite.

Cette dernière dépend des conditions hydrodynamiques et de la géométrie des espaces placés entre les membranes. Les espaces remplissent la double fonction de promoteurs de turbulence et de joint d'étanchéité.

La courbe intensité-potentiel représentée par la figure I. 5 illustre ce phénomène de polarisation. On distingue trois parties:

- I - Une première partie linéaire qui correspond à une variation quasi-ohmique.
- II - Un palier qui correspond à la stagnation du courant limite (i_{lim}) due à une résistance électrique supplémentaire (appauvrissement en électrolyte dans les couches de diffusion).
- III - Une croissance au-delà du palier correspondant au transport des ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau causée par l'augmentation de la tension.

Le fonctionnement de l'électrodialyseur en cette troisième zone réduit notablement la durée de vie des membranes.

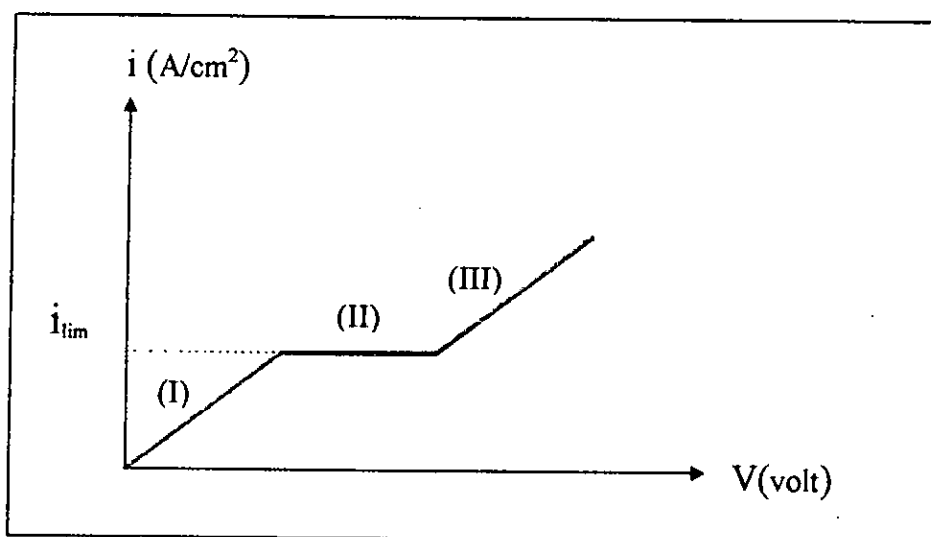


Figure I. 5: courbe intensité-potentiel

Il ressort de cette figure qu'un électrodialyseur doit toujours fonctionner aux densités de courant inférieures à celle de la densité limitée.

I. 4. 5. 3. Polarisation secondaire:

La polarisation secondaire est un colmatage dû à la formation de dépôts organiques ou minéraux à la surface et au sein de la membrane.

Elle se traduit par une augmentation globale de la résistance électrique et souvent par une perte de rendement.

On distingue trois types de colmatage [7]:

- L'encrassement: qui correspond à la précipitation des colloïdes ou matières organiques, qui par suite de l'existence des forces électrostatiques ou de phénomènes d'adsorption, forment une pellicule colmatante qui annihile les propriétés d'échange des membranes.
- L'entartrage: qui correspond à la précipitation des composés minéraux dû généralement aux variations de pH conduisant alors à la formation de précipités, et notamment à des dépôts d'hydroxydes sur les membranes.
- L'empoisonnement: il s'agit de réactions chimiques entre la membrane et les composés présents dans la solution, qui entraînent soit la neutralisation de sites actifs, soit la fixation de molécules ou de radicaux.

Pour remédier à l'ampleur des problèmes posés par les phénomènes de polarisation secondaire et par l'encrassement des membranes, on applique l'inversion périodique du courant électrique (≈ 1 mn).

Cette inversion transforme les compartiments de dilution en compartiments de concentration et vice versa [12].

I. 4. 5. 4. Le transport d'eau à travers les membranes:

La déminéralisation par électrodialyse s'accompagne d'un transport d'eau du circuit de dilution vers le circuit de concentration.

Ce transport d'eau est la résultante de plusieurs phénomènes élémentaires [10]:

- Le phénomène d'osmose dû à la différence de concentration entre les deux solutions.
- Le phénomène d'électro-osmose dû à l'eau amenée par entraînement visqueux. En effet, comme le transport électro-osmotique d'eau se fait dans le même sens que celui des ions, on peut prévoir que l'électro-osmose conduit à un transfert net d'eau du circuit « produit » vers le circuit « saumure », figure I. 6.
- Le phénomène de solvatation des ions dû à la forte liaison de l'eau aux ions par des forces électrostatiques.

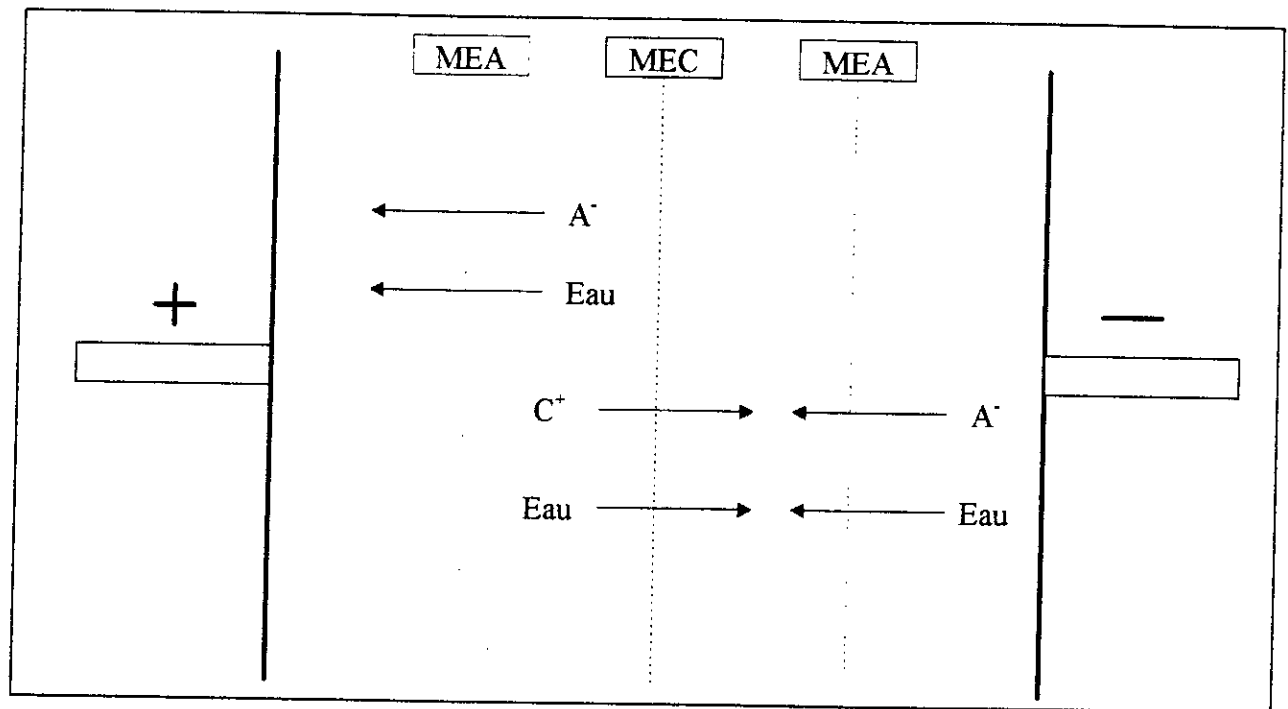


Figure I. 6. Principe de l'électro-osmose dans un électrodialyseur [13]:



*Partie
expérimentale*

Chapitre II: Réalisation d'un module d'électrodialyse

Introduction

II. 1. Le module d'électrodialyse

II. 1. 1. Cellules d'électrodialyse

II. 1. 2. Les électrodes

II. 1. 3. Les plaques de serrage

II. 1. 4. Les membranes

II. 1. 5. Les séparateurs joints

II. 2. Les annexes

II. 2. 1. Un dispositif d'alimentation en fluide

II. 2. 2. Le dispositif d'alimentation électrique

II. 3. Dispositif de mesure et de contrôle

II - Introduction:

Lors de la phase de préconception de l'électrodialyseur de laboratoire, nous avons établi un plan de charge regroupant les principaux critères, en plus des spécifications énumérées dans la partie bibliographique, que doit répondre et satisfaire l'appareillage, dont:

- La faculté de travailler avec des volumes réduits de Diluat et de Concentrat, permettant des gains quantitatifs en produits salins.
- Une technologie de fabrication et d'utilisation simples mais efficaces.
- Une modularité permettant de passer du type PII à PIV ou plus, suivant l'application désirée .
- Facilité de remplacement des membranes.
- Faible volume mort.
- Facilité de montage et de démontage.
- Tenir compte des accessoires, disponibles au laboratoire, nécessaires à la mise en marche de l'appareillage.
- Fiabilité.

En tenant compte de ces considérations, le seul système qui nous semble répondre aux critères énumérés ci dessus, est le système filtre presse, d'ailleurs que nous avons adopté pour la construction du module d'électrodialyse.

L'appareil d'électrodialyse que nous avons conçu comprend outre le module d'Electrodialyse lui même différentes annexes nécessaires au fonctionnement de ce dernier et à son pilotage.

L'électrodialyseur est représentée par la figure II. 1 dans une vue dite « *éclatée* » pour avoir une meilleure vue d'ensemble, ainsi que des photographies représentant le module d'électrodialyse et le montage expérimental au complet (Figures II. 2-et II. 3).

II. 1. Le module d'électrodialyse:

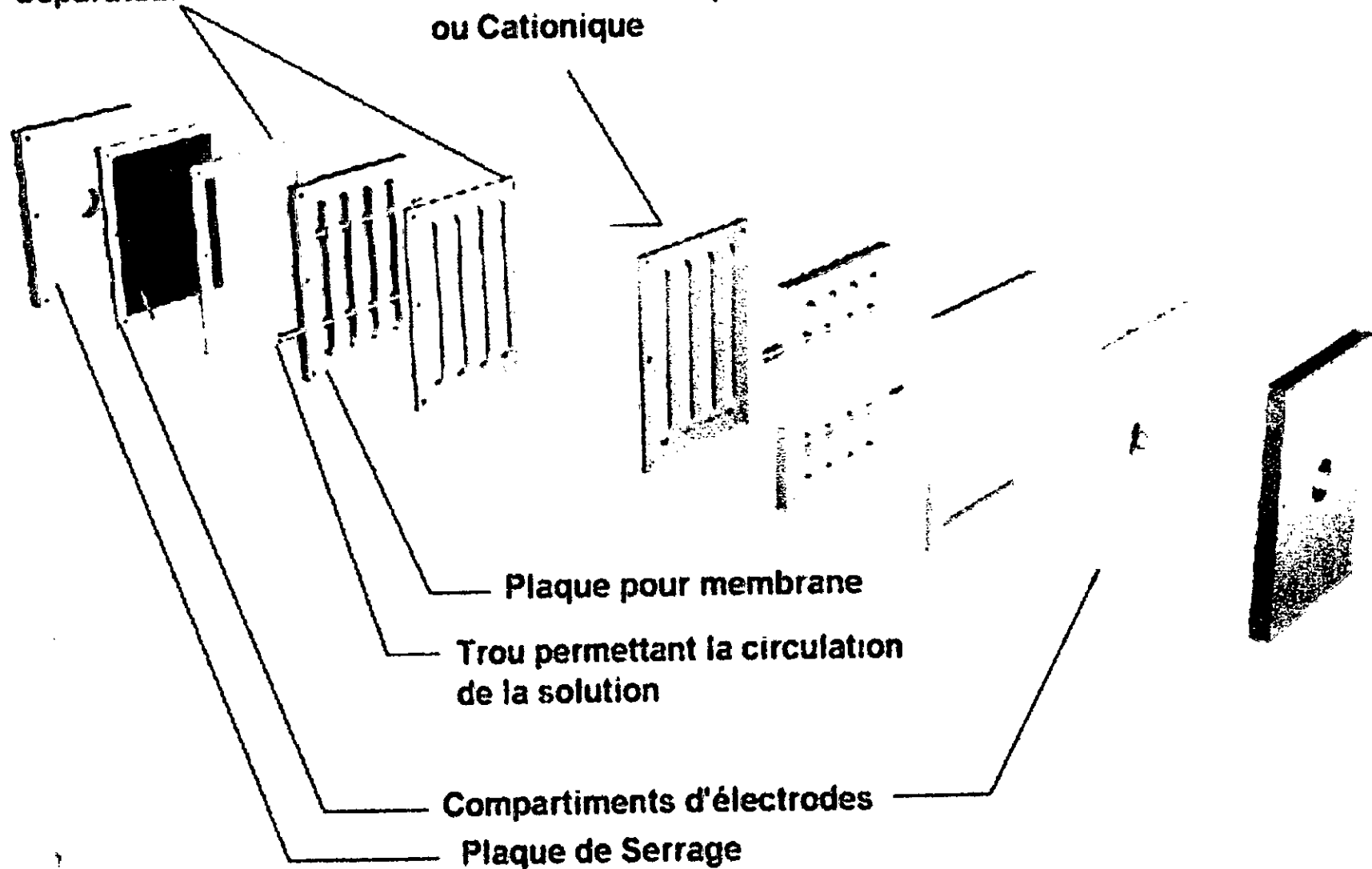
Le module d'électrodialyse que nous avons réalisé est constitué principalement des unités suivantes:

- Les cellules,
- Les plaques de serrage,
- Les porte-électrodes et les électrodes,
- Les membranes (cationiques, anioniques ou bipolaires suivant les cas),
- Les séparateurs joints.

STRUCTURE DU MODULE D'ELECTRODIALYSE

Séparateurs-Joints

Membrane Anionique
ou Cationique



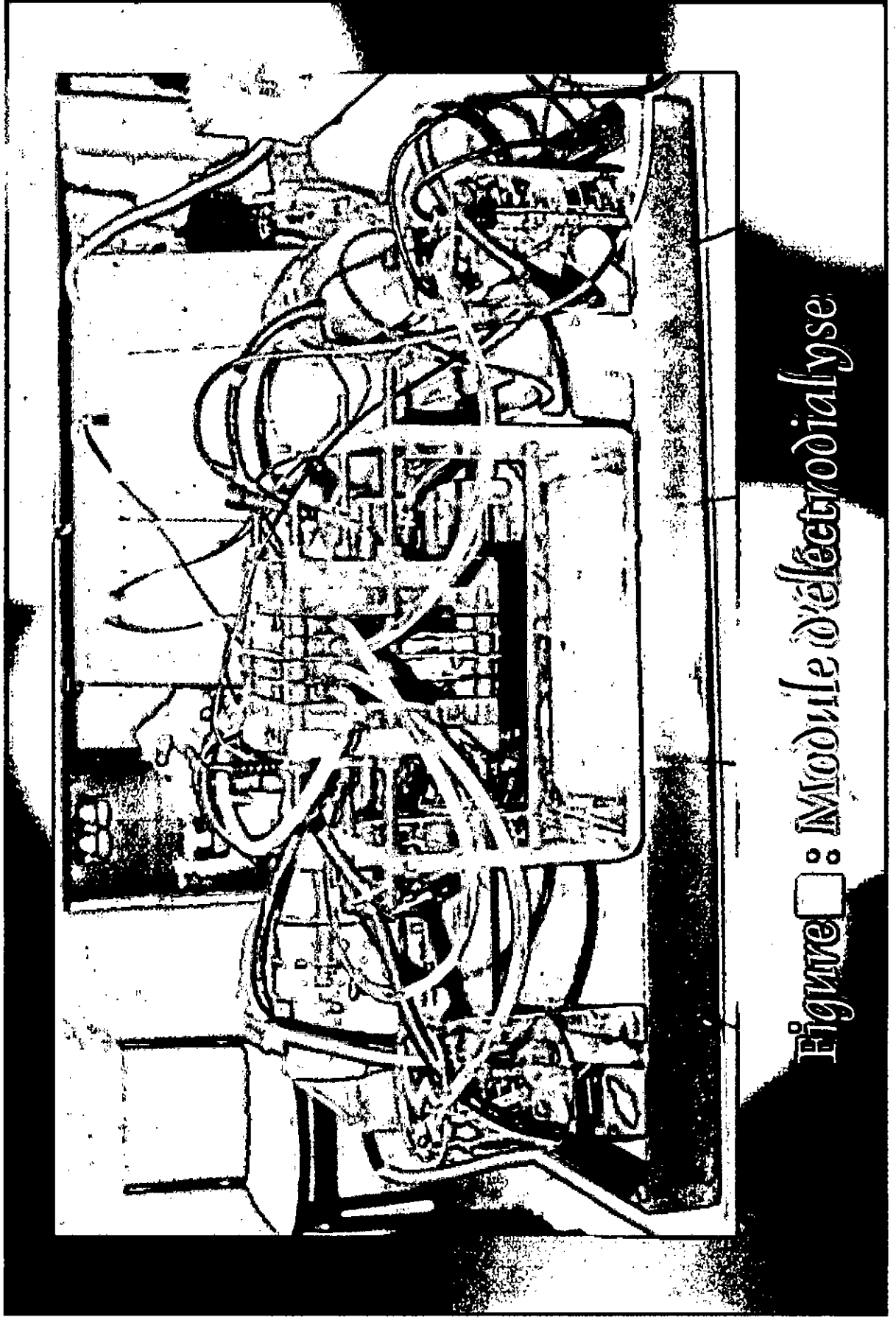


Figure 1: Module d'électroanalyse

II. 1. 1. Cellules d'électrodialyse:

Les cellules qui constituent les compartiments *Diluat*, *Concentrat* et ou *Electrolyte* ont, tous, un même design afin de faciliter l'inter-modularité et l'interchangeabilité, elles sont taillées à partir des blocs orthorhombiques en Plexiglas de dimension 125 x 95 mm et d'épaisseur de 10 mm. Ensuite, elles ont été usinées (fraisage, perçage) de façon à avoir la forme désirée.

La chambre de circulation des solutions est constituée par les creux ou vides des plaques qu'on appellera chambrettes. Ces dernières sont reliées entre elles par des conduits placés de façon à assurer et à imposer des « couloirs » de circulation bien précis, permettant ainsi de réduire au maximum les volumes morts ; un effort certain a été déployé dans le design de cette pièce maîtresse, jusqu'au détail des fonds de chambrettes arrondies.

Ces plaques remplissent la double fonction de support de membranes et de chambre de circulation de la solution (figure II. 5). Par ailleurs l'alimentation et la sortie des solutions se fait longitudinalement.

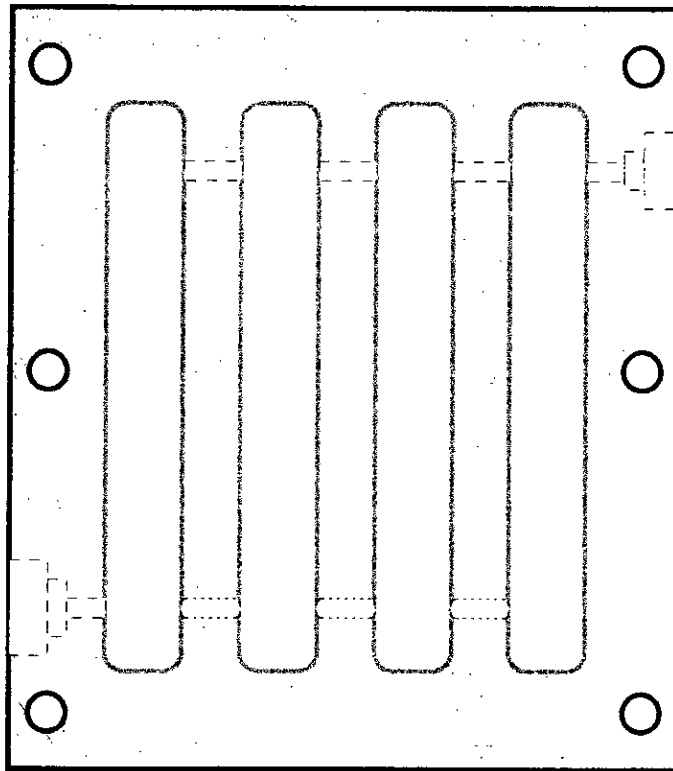


Figure II. 5 : Schéma simplifié d'une cellule

Une photographie de la cellule est représentée en figure II. 4.

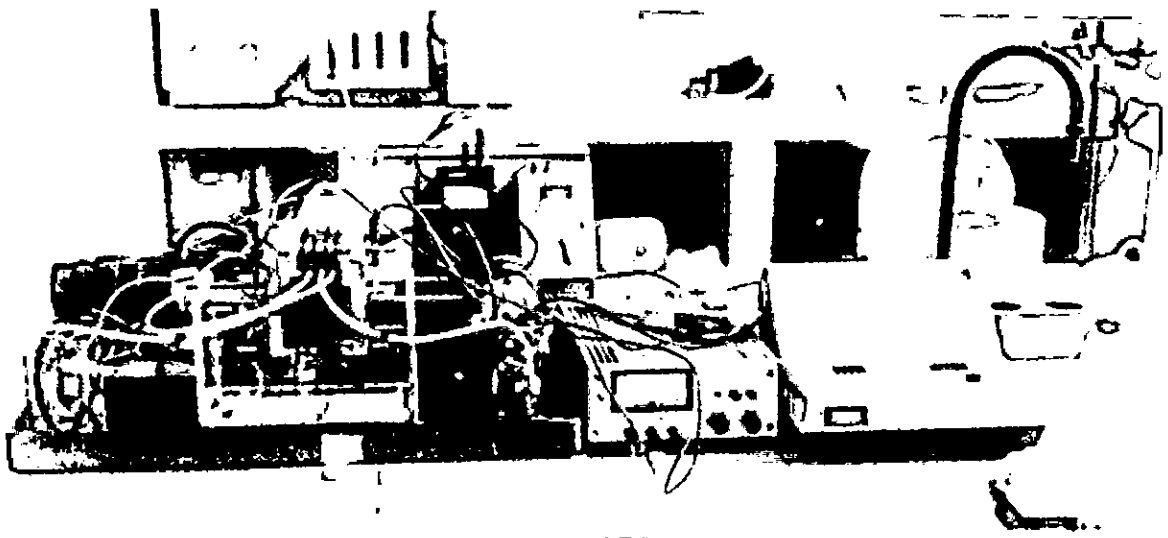


Figure II-2 : Vue du dispositif expérimental.

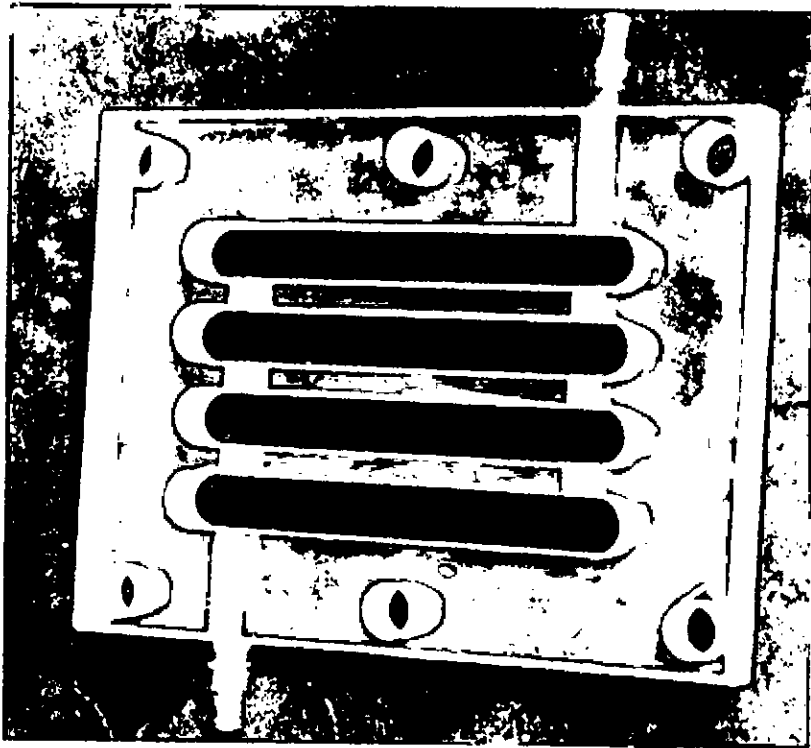


Figure II-3 : Cellule d'électrodialyse

II. 1. 2. Les électrodes:

Ce sont des plaques en graphite de 83 X58 mm et 5 mm d'épaisseur incrustées dans des blocs porte électrodes réalisés aussi en *Plexiglas*. Ces électrodes présentent l'avantage d'être moins chères que les électrodes métalliques (platine) mais cependant leur durée de vie est limitée.

La conception de ces électrodes s'est faite de manière à diminuer l'effet de distorsion du champ électrique, de façon à avoir dans tout l'appareillage un champ normal et uniforme par rapport à la membrane, ainsi, chaque point de la membrane est soumis au même flux du champ électrique.

Ces plaques sont reliées à l'extérieur par des jonctions en acier inoxydable.

II. 1. 3. Les plaques de serrage:

Les plaques de serrage que nous avons réalisées sont constituées tout simplement de deux plaques en acier inoxydable de même dimension que les cellules avec des ouvertures en milieu permettant le passage des jonctions d'électrodes.

L'électrodialyseur étant un empilement de cellules, un dispositif d'extrémités assurant la fonction mécanique de serrage a été indispensable lors de la réalisation, ceci a été rendu possible grâce à des tiges en acier inoxydable de 6 mm de diamètre, à l'extrémité desquelles des écrous sont serrés à l'aide d'une clef dynamométrique. L'intérêt y est de garantir un effort, donc une pression prédéterminée sur l'empilement.

II. 1. 4. Les membranes:

Les membranes utilisées sont de type ADP, AMV, CMV. Les caractéristiques des membranes commercialisées sont représentées dans le tableau II. 1. [12].

II. 1. 5. Les séparateurs joints :

Nous avons découpé des joints, à la dimension désirée à partir de chambres à air de pneumatiques des *Poids lourds*. Leur forme rejoint celles des cellules dont elles épousent la forme. Ils assurent aussi l'étanchéité entre les cellules.

II. 2. Les annexes:

Les annexes ou accessoires sont constituées par :

II. 2. 1. Un dispositif d'alimentation en fluide:

Ce dispositif est constitué par:

- Des bacs Concentrat, Diluat, électrolyte, dans le cas d'électrodialyse en PII, le nombre en est de trois .

- Des pompes à eau de type *SIEBEC-FRANCE*[®], le débit de 460 l/h a été adopté pour nos manipulations.
- Ces pompes assurent la circulation du fluide à travers une tuyauterie appropriée en matière plastique, car elle présente l'avantage d'être un isolant électrique.

Tableau II. 1. Membranes commerciales d'électrodialyse [12]:

Pays d'origine	Désignation Commerciale	Type de membrane	Epaisseur μm	Résistance électrique dans NaCl ou KCl (1) $\Omega.\text{cm}^2$	Nombre de transport de contre-ion dans NaCl ou KCl (1) $\Omega.\text{cm}^2$
Japon	Asahi Glass Salemion CMV	cationique	110 à 150	3 à 5 (0,5 M)	0,91 (0,5 M)
	Salemion AMV	anionique	110 à 150	3 à 5 (0,5 M)	0,93 (0,5 M)
	Asahi chemical				
	Aciplex K 101	cationique	210	3 (0,5 M)	0,91 (0,25 à 0,5 M)
	Aciplex A 101	anionique	210	1,9 (0,5 M)	0,98 (0,25 à 0,5 M)
	Tokuyama soda				
U.S.A.	Neosepta CMS	cationique	130 à 180	1,5 à 2,5 (0,5 M)	0,98 (0,5 M)
	Neosepta ACS	anionique	140 à 200	2 à 2,5 (0,5 M)	0,98 (0,5 M)
	Ionics				
	CR 61 AZL 386	cationique	500	11 (0,1 M) à 4 (1M)	0,92 (0,1 M) à 0,86 (1 M)
	AR 103 QZL 386	anionique	630	9 (0,1 M) à 4 (1M)	0,87 (1 M)
	Ionac				
	MC 3470	cationique	340	9,6 (1 M)	0,83 (1 M)
	MA 3475 - R	anionique	370	10,5 (1 M)	0,85 (1 M)
	R.A.I.				
R 1010	cationique	50	0,4 (0,6 M)	0,90 (0,6 M)	
R.1035	anionique	50	1,3 (0,6 M)	0,83 (0,6 M)	
France	Rhône-poulenc				
	CRP	cationique	500	5,9 à 6,6	(permsélectivité: 0,78)
	ARP	anionique	500	5,6	(permsélectivité: 0,78)

(1) La Concentration molaire de la solution est indiquée entre parenthèses.

II. 2. 2. Le dispositif d'alimentation électrique:

Ce dispositif comprend une alimentation du module en courant continu grâce à un générateur de courant *P. Fontaine France*^(R) de type MC 3 030 C, ainsi qu'une alimentation du dispositif expérimental sous forme de courant alternatif (assurant l'alimentation des différentes pompes et les appareils de mesure)

II. 3. Dispositif de mesure et de contrôle:

Il est constitué par :

- Un pH-mètre de type *VTW*^(R), modèle *pH 320*
- 2 conductimètres de type *OSK*^(R) modèle 6603
- Un voltmètre de type *Phywe*^(R),
- Un Ampèremètre de type *Phywe*^(R),

Le pilotage de l'installation consiste en la mesure et le contrôle des paramètres suivants:

- La tension en bornes et le courant alternatif,
- Les débits du Diluat, du Concentrat et des circuits d'Electrolytes ,
- Les Concentrations à l'entrée et à la sortie,
- Le pH du Diluat et du Concentrat,
- La température.

Chapitre III:

Etude des performances de l'électrodialyseur

III. 1. *Optimisation des paramètres limites*

III. 1. 1. *Détermination du courant limite*

III. 1. 2. *Optimisation de la densité de courant lors du dessalement*

a - *Evolution des tons chlorures dans les deux compartiments lors du dessalement*

b - *Calcul du rendement Faradique*

c - *Calcul du rendement d'extraction*

III. 1. 3. *Influence de type de membrane*

III. 2. *Comparaison avec le pilote P1*

III. 1 . Optimisation des paramètres limites:

Dans ce présent chapitre, les performances de l'électrodialyseur conçues seront établies et ce, en entreprenant des essais de déminéralisation d'une eau salée, l'étude consiste en, principalement; l'optimisation des conditions opératoires et le calcul des rendements faradiques et d'extraction. Enfin, nous terminerons par la comparaison des performances de l'électrodialyseur conçu avec un électrodialyseur commercial type PI.

Avant de commencer les essais de déminéralisation, il est utile et nécessaire d'établir la courbe Intensité-Potentiel afin de déterminer les valeurs de fonctionnement limites de notre module, correspondant à l'intensité de courant et la tension appliquée maximales qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas endommager les membranes.

Ainsi, la mesure de la résistance des membranes, suivie de la détermination du courant limite et enfin la déminéralisation d'une solution de chlorure de sodium sur notre électrodialyseur ont été réalisées selon les conditions opératoires suivantes:

- Membranes anioniques* : 1 ADP.
- Membranes cationique* : 2 CMV.
- Compartiment Diluat* : 250 ml de solution de NaCl à 0,5 M.
- Compartiment Concentrat* : 250 ml de solution de NaCl à 0,01 M.
- Compartiment électrolyte* : 1 litre de solution de Na_2SO_4 à 0,5 M.

Le schéma de montage des cellules est illustré sur la figure suivante III. 1.

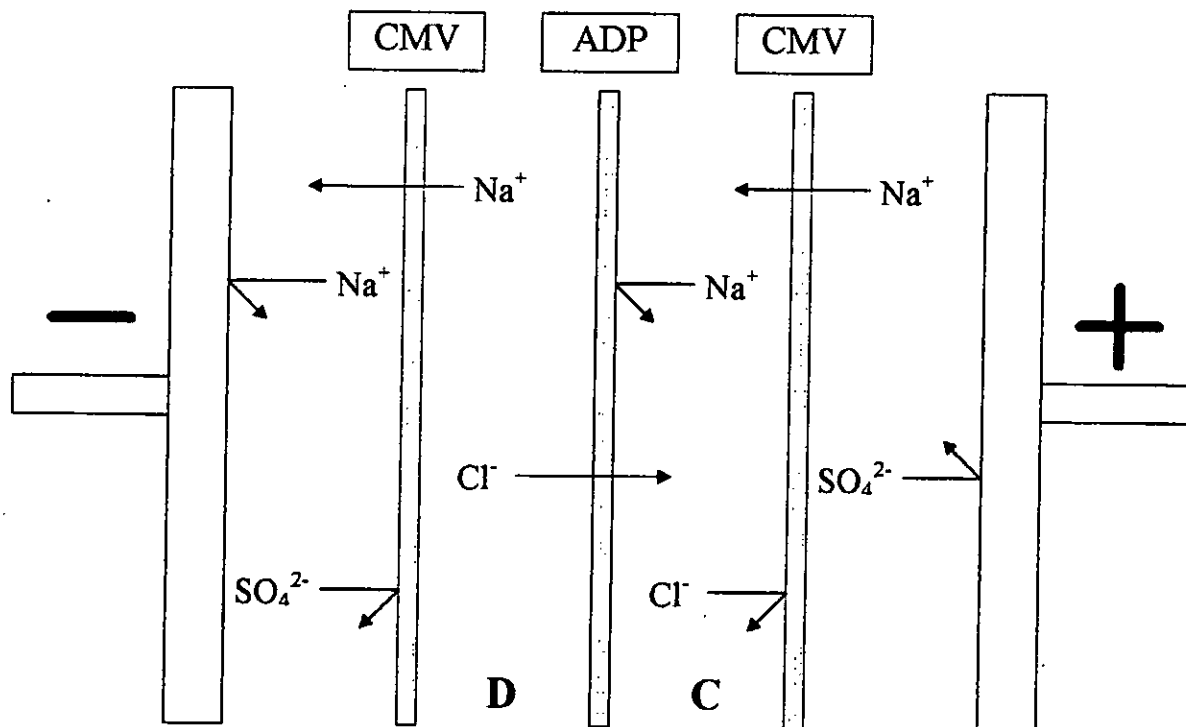
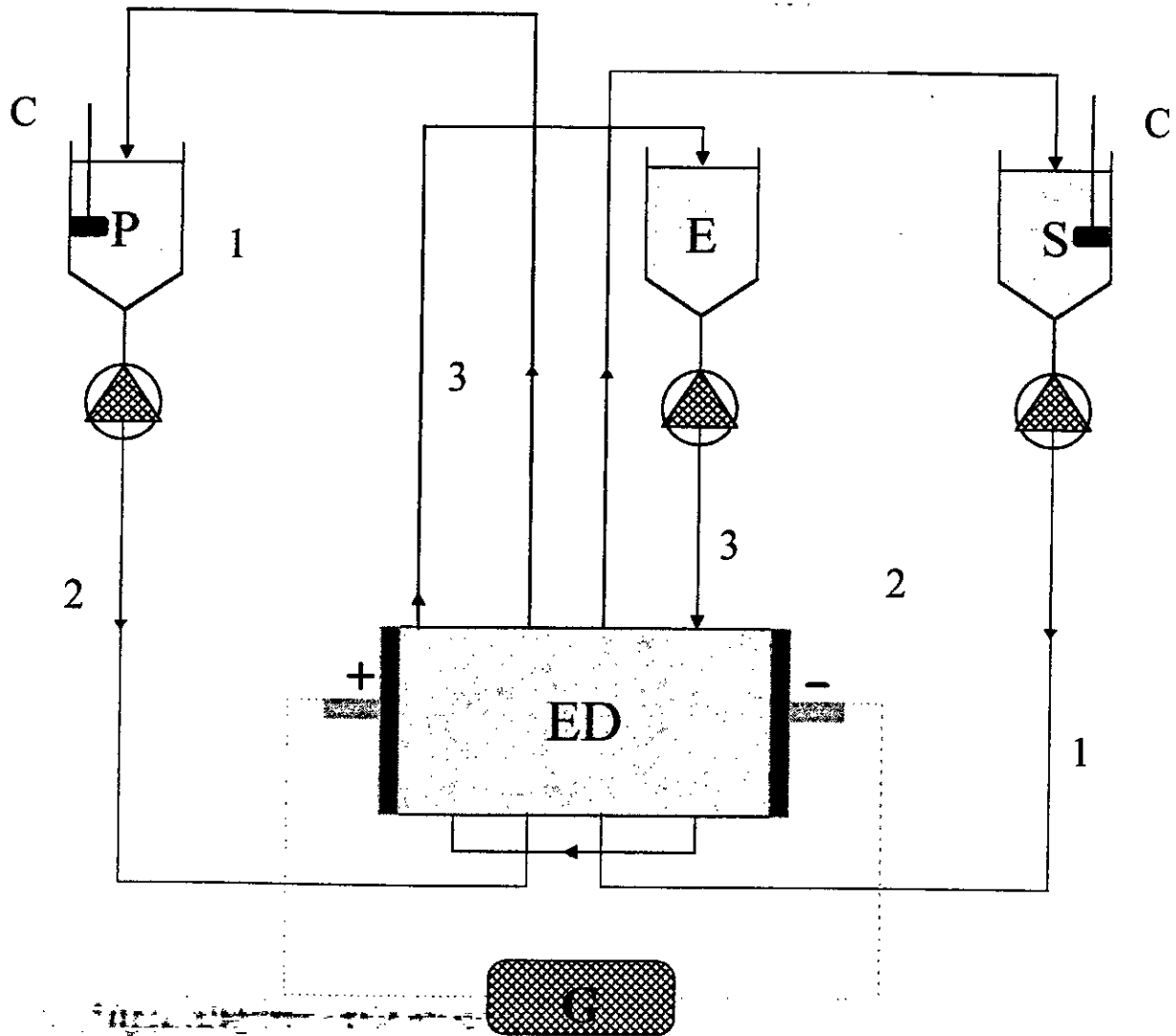


Figure III. 1: Disposition des membranes adoptées pour la déminéralisation

Quant au montage du système d'électrodialyse adopté pour cette partie du travail, il est indiqué sur la figure III.2.



- P: Produit
- S: Saumure
- E: Electrolyte
- C: Electrode conductimétrique
- 1: Circuit de concentration
- 2: Circuit de déminéralisation
- 3: Circuit d'électrolyte

Figure III. 2. : Montage du système d'électrodialyse

III. 1. 1. Détermination du courant limite:

Nous avons déterminé la résistance des membranes ainsi que la mesure de l'intensité limite en imposant un courant donné et en relevant la tension correspondante induite. Cette résistance représente évidemment la somme des résistances des M.E.I. des solutions Produit, Saumure et Electrolyte (en tenant compte des résistances au niveau des couches de polarisation.)

Les mesures sont illustrées sur la figure III. 3. Cette dernière nous montre bien que la déminéralisation obéit à la loi d'Ohm et ceci est vérifié jusqu'à la valeur limite fournie par notre alimentation qui est de 3 Ampères.

Cependant, nous constatons qu'à cette valeur limite, le palier n'est pas encore atteint, ce qui nous offre la possibilité de travailler dans toute la gamme y compris les valeurs maximales proposées par notre appareillage, nous pouvons donc travailler aisément sur toute la gamme, mais néanmoins, il serait préférable de ne pas dépasser la valeur de l'intensité de courant de 1,5 Ampère (cette valeur étant fixée arbitrairement); cette précaution permettra de prolonger la durée de vie des membranes.

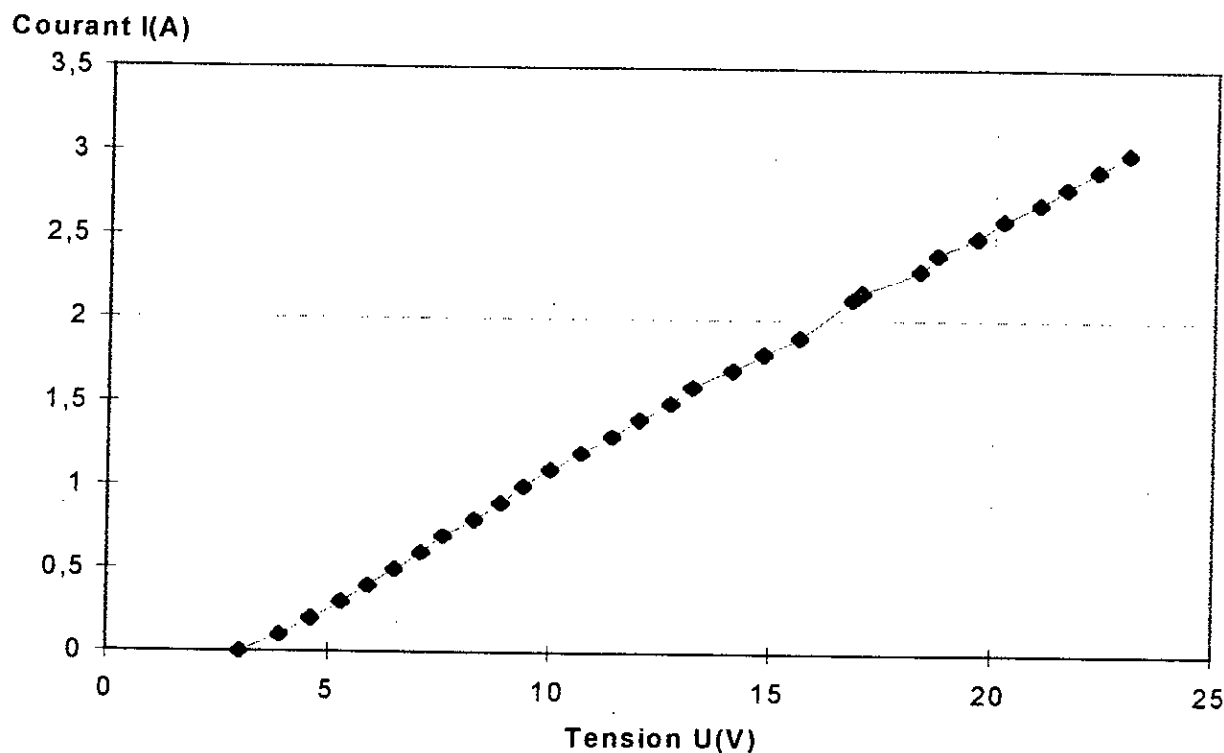


Figure III. 3. : Courbe Intensité - Potentiel.

III. 1. 2. Optimisation de la densité de courant lors du dessalement:

Une déminéralisation d'une solution de NaCl sur l'électrodialyseur a été réalisée à différentes intensités de courant, à savoir $I = 0.5 ; 1.0 ; 1.5$ Ampères. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que ceux cités dans le paragraphe précédent.

On rappelle que les paramètres suivis lors de ces expériences sont la conductivité, les concentrations en ions sodium et en ions chlorures dans les compartiments saumure et produit.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III. 4 à III. 6.

Conductivité (mS/cm)

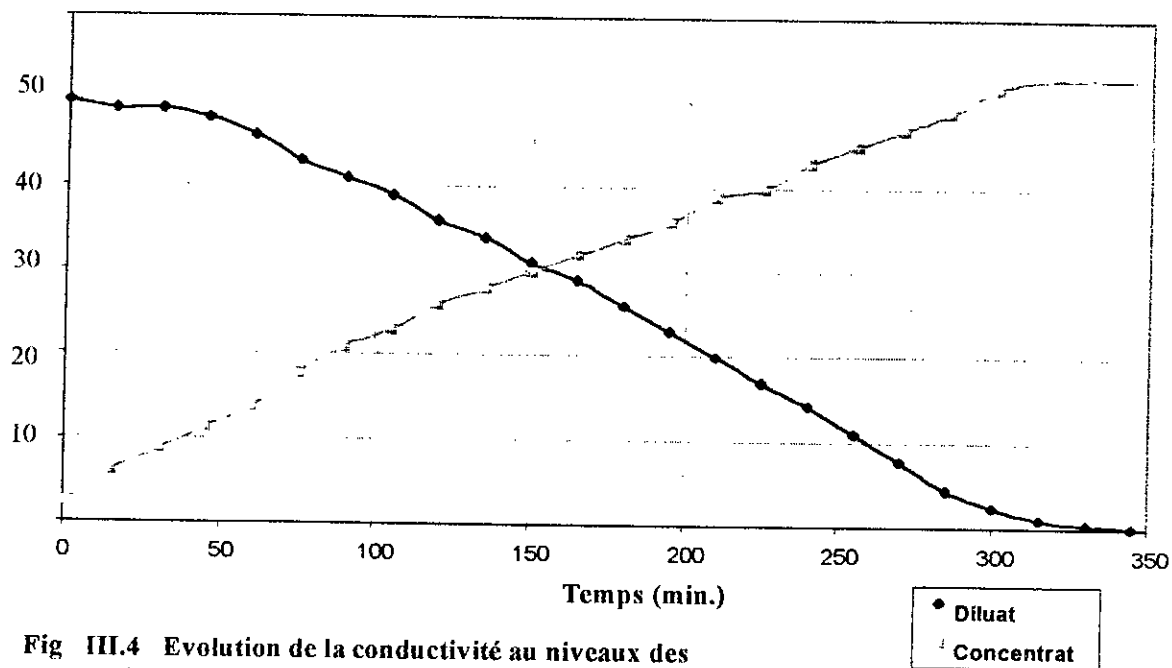


Fig III.4 Evolution de la conductivité au niveaux des Concentrat et Diluat à I = 0.5

Conductivité (mS/cm)

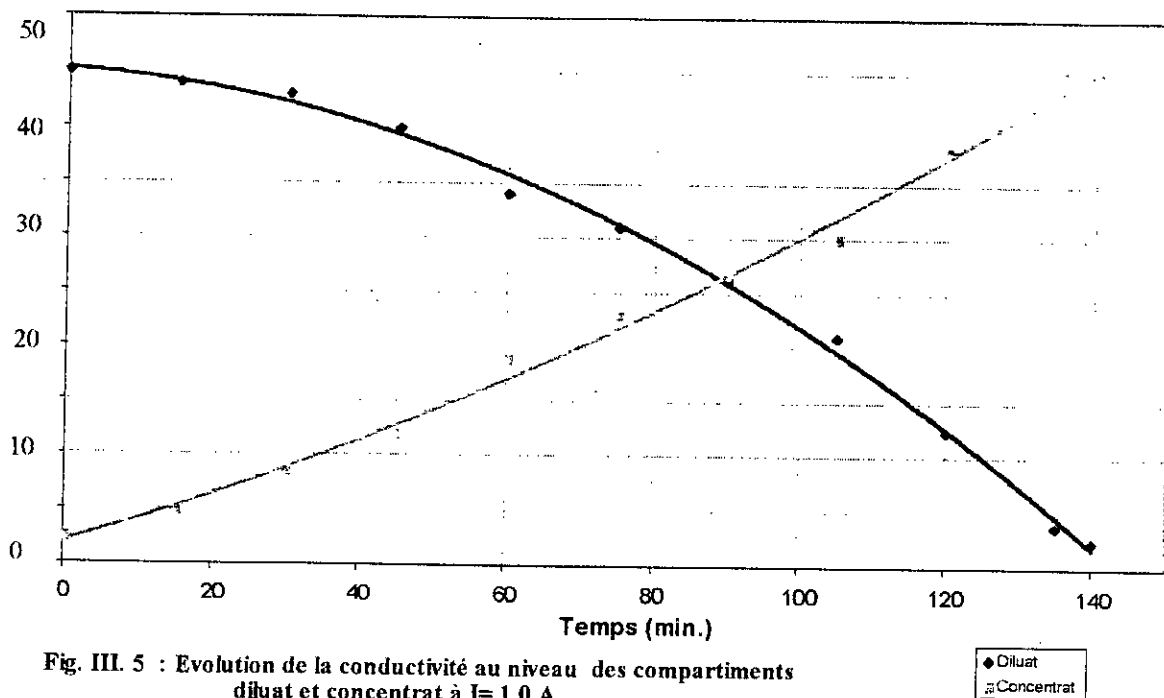


Fig. III. 5 : Evolution de la conductivité au niveau des compartiments diluat et concentrat à I= 1.0 A

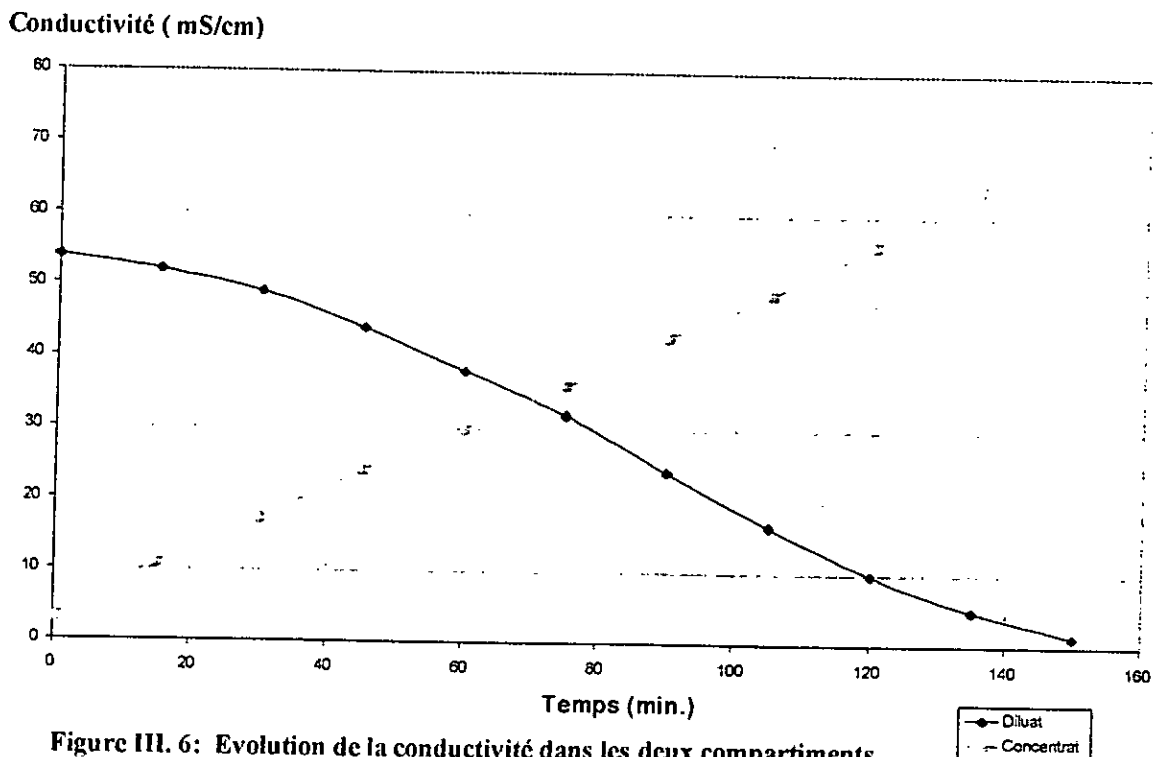


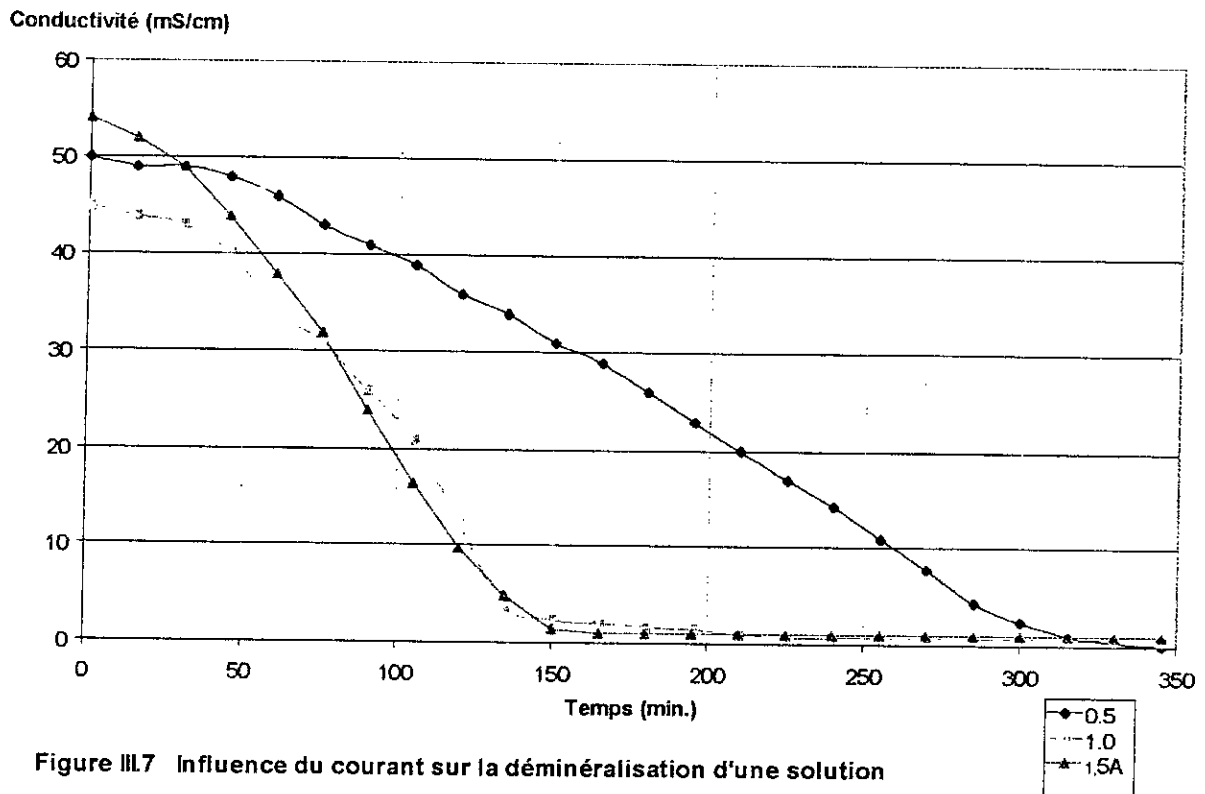
Figure III. 6: Evolution de la conductivité dans les deux compartiments lors du désalement à $I=1,5 A$

Nous constatons que pour toutes les valeurs d'intensité appliquées, il y a une déminéralisation effective de la solution *Diluat*. Ceci est démontrée clairement, par le suivi des valeurs de la conductivité obtenues au cours de la manipulation. En effet, au début, la conductivité au niveau de la solution du compartiment *Diluat*, se situe à des valeurs de 45-55 mS/cm, ensuite, elle diminue, au fur et à mesure du déroulement de l'essai, pour atteindre des valeurs inférieures à 5 mS/cm. Il est à noter que l'inverse est constaté pour la solution *Concentrat*.

Nous avons observé au cours des manipulations, qu'à partir du point correspondant à l'intersection des courbes de conductivités *Diluat-Concentrat*, les valeurs de tension enregistrées, augmentent de plus en plus, inversement au début des essais où une diminution de la tension appliquée est constatée, de sorte que le point d'intersection des courbes constitue un point d'inflexion.

Ceci peut être expliqué par le fait que lors de l'électrodialyse, le compartiment *concentrat* contenant des solutions moins concentrées en sel NaCl 0.01 M, va offrir une plus grande résistance au passage du courant, mais au fur et à mesure du temps d'électrodialyse, le compartiment *Concentrat* se charge en ions, de sorte que la résistance s'amointrit de plus en plus et ceci est valable jusqu'au point d'inflexion où les concentrations dans les deux compartiments deviennent égales. A partir de ce point, c'est le compartiment *diluat* qui va offrir de plus en plus une résistance grandissante et ce, au fur et à mesure, de l'appauvrissement en sel dans le compartiment *Diluat*. A la fin des manipulations, la concentration en sel dans le compartiment *Diluat* devient tellement faible que la quantité d'ions résiduelle ne peut pas assurer le passage du courant; Ici on arrive au point limite de fonctionnement.

Pour examiner l'influence de l'intensité du courant appliqué sur la déminéralisation, on a porté sur la figure III. 7, l'évolution de la conductivité dans le compartiment Diluat en fonction du temps à différentes valeurs du courant. I



Nous constatons que l'application d'une intensité de courant de 1.0 Ampère suffit amplement pour avoir des temps de déminéralisation optimaux et de transfert d'ions maximal, une valeur supérieure de l'intensité de courant I n'améliore pas la déminéralisation, puisque le même temps est obtenu pour des valeurs de $I=1.0$ Ampères ou 1.5 Ampères. Par contre, l'application d'une intensité de courant de 0.5 Ampères, fait augmenter de deux fois le temps de déminéralisation.

a - Evolution de la concentration des ions chlorures dans les deux compartiments:

L'évolution du nombre de moles des ions chlorures dans les deux compartiments Diluat et Concentrat, en fonction du temps d'électrodialyse pendant la déminéralisation sont représentés sur les figures III.8 à III.10.

Nous constatons que l'évolution de la concentration des chlorures observée dans les deux compartiments correspond bien à l'évolution de la conductivité relevée et illustrée par les graphes III.4 à III.7 on retrouve pratiquement les mêmes profils, cela s'explique simplement par le fait que la solution saline n'est constituée que de Chlorures de sodium responsable de la conductivité relevée.

Les Figures III-8à III-10 mettent en évidence la chute des chlorures dans le compartiment Diluat avec pour corollaire son augmentation dans le compartiment Concentrat

Au bout d'un temps d'électrodialyse de 80-100 mn pour l'intensité de courant 1 et 1.5 Ampères respectivement, on est pratiquement à égalité de concentration dans les deux compartiments. Par contre cette égalité n'est obtenue, pour $I = 0.5 \text{ A}$ qu'à un temps d'électrodialyse de plus 160 minutes.

En effet, la valeur de l'intensité de courant de 1 Ampère est suffisante pour obtenir une déminéralisation, des valeurs supérieures n'en améliorerait que de très peu.

Il est à noter que pour toutes les manipulations nous avons suivi l'évolution des ions sodium dans les deux compartiments concentrat et diluat, les résultats n'ont pas été rapportés ici pour la simple raison que nous pouvons obtenir facilement les déductibles à partir des concentrations en chlorures, étant donné qu'il n'y a que du NaCl dans la solution saline. Nous les avons utilisé surtout pour confirmer les analyses des chlorures faites.

Chlorures en g/l

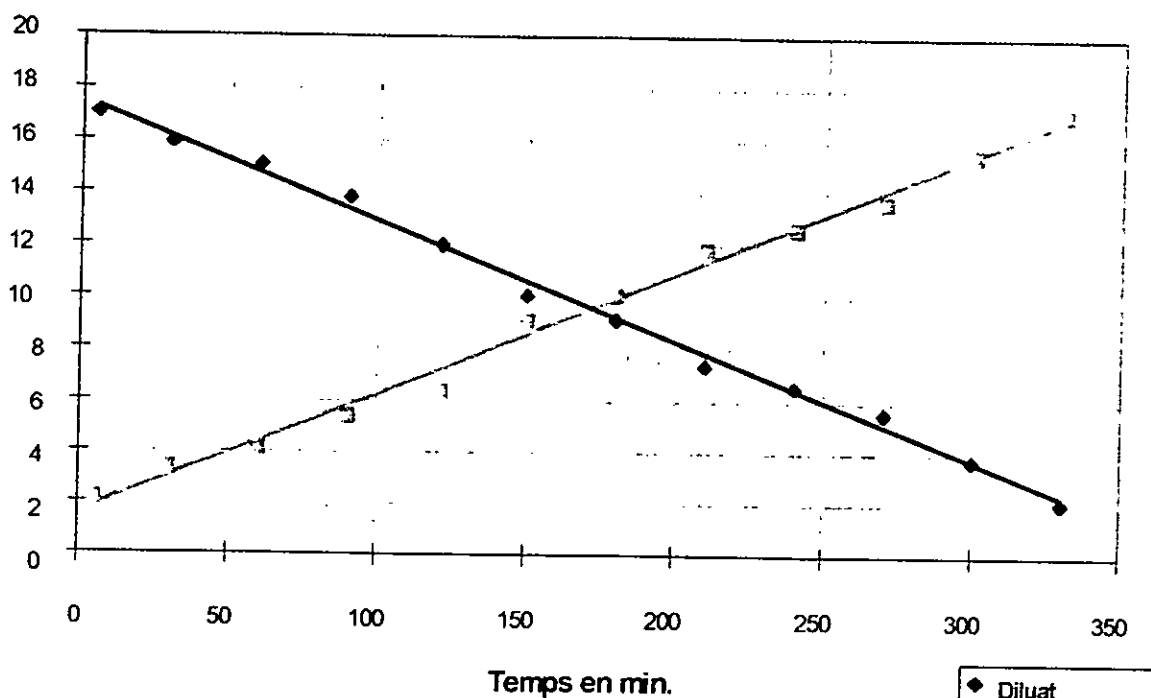


Figure N° III.8 Evolution de la concentration des chlorures dans les deux compartiments lors d'une déminéralisation d'une solution saline à $I = 0.5 \text{ A}$

Chlorures en g/l

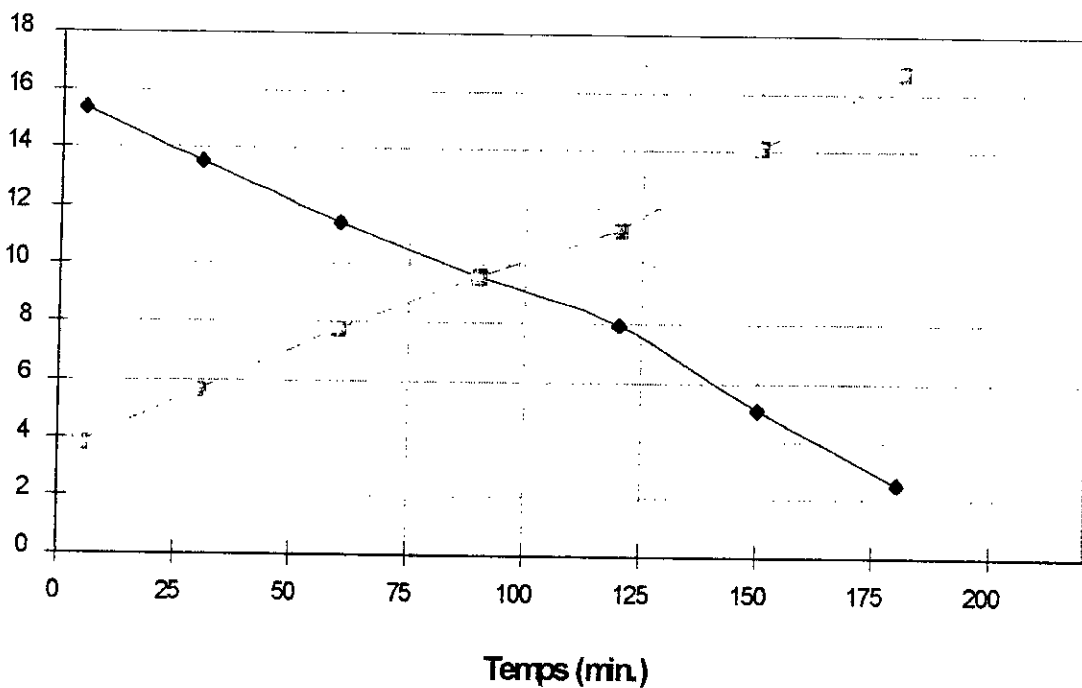
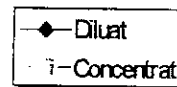


Figure N° III.9 : Evolution de la concentration en Chlorures des deux compartiments lors d'une déminéralisation d'une eau saline à $I = 1 \text{ A}$



Concentration en Chlorures (g/l)

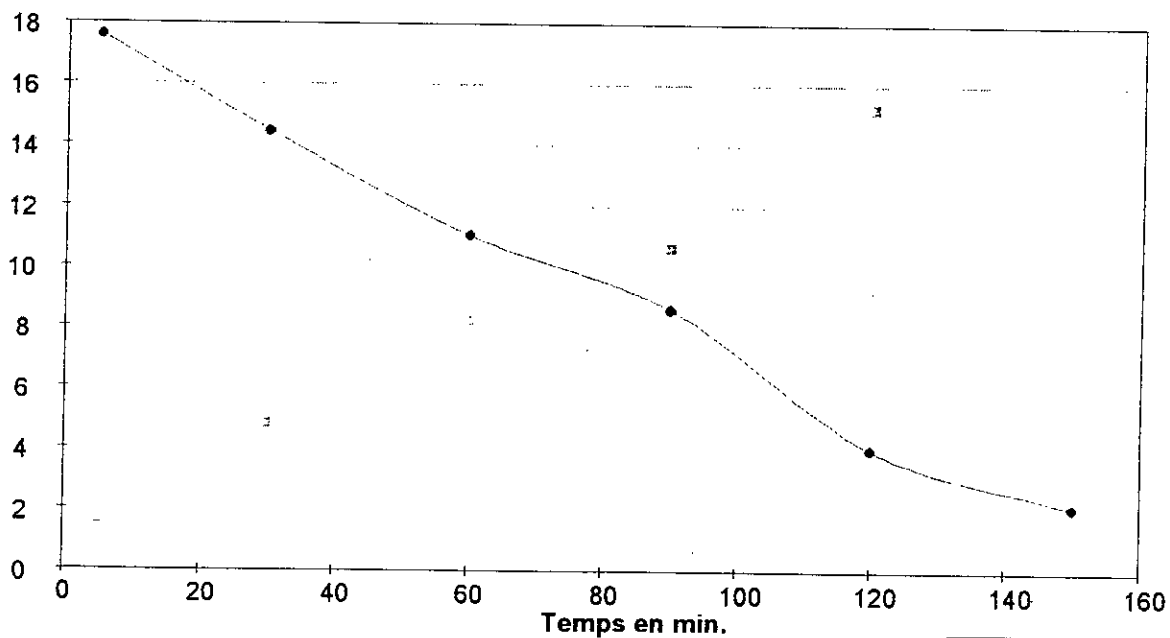
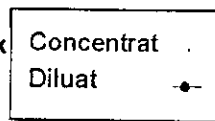


Figure N° III.10 : Evolution de la concentration en chlorures des des deux compartiments lors d'une déminéralisation d'une solution saline à $I=1.5 \text{ A}$



b - Calcul du rendement faradique:

Le Rendement faradique en chlorures a été calculé par la formule suivante :

$$R_F = \frac{([Cl]_i V_i - [Cl]_f V_f) \times 1. \times 96500}{35,5 I t}$$

Avec

- I : Intensité de courant électrique appliquée en Ampère
 t : Temps en secondes
 35.5 : La masse atomique du chlore
 [Cl]_i et [Cl]_f : Respectivement les concentrations en chlorure en g/l initiale et finale
 V_i et V_f : Volume initial et final en litre (l)
 1 : Nombre d'équivalent par ion chlorure

Sur la figure III.11, On a reporté les valeurs des rendements faradiques des chlorures dans le compartiment diluat en fonction du temps et ce pour les différentes valeurs d'intensité appliquées, on observe bien que pour une valeur de I=0.5 A, les rendements faradiques n'atteignent pas 50 % , valeur faible par rapport à celles obtenues pour I=1 et 1.5 A ou des R_f de 100 % ont été obtenues au début des manipulations pour se stabiliser à la fin des manipulations en des valeurs proches de 80% et 70 % respectivement pour I=1.5 A et I=1 A.

c - Calcul du Rendement d'Extraction R_E:

Le rendement d'extraction R_f ou taux de dessalement est obtenu par la formule suivante:

$$R_E = T_s = \frac{C_i V_i - C_f V_f}{C_i V_i}$$

- C_i et C_f : concentration de l'ion considéré, dans notre cas, c'est le Cl.
 V_i et V_f : Volume initial et final.

Sur l'histogramme de la figure III.12, sont illustrées les taux de rendement d'extraction des chlorures atteints en fonction du temps pour différentes valeurs de l'intensité de courant électrique.

Nous observons que des taux de R_f proches de 86 % sont atteints pour toutes les valeurs de I appliqué, seulement qu'il a suffit d'environ 3 heures pour atteindre cette valeur pour I=1 et 1.5 Ampères, alors qu'il a fallu plus de 5,5 heures pour I= 0,5 Ampère.

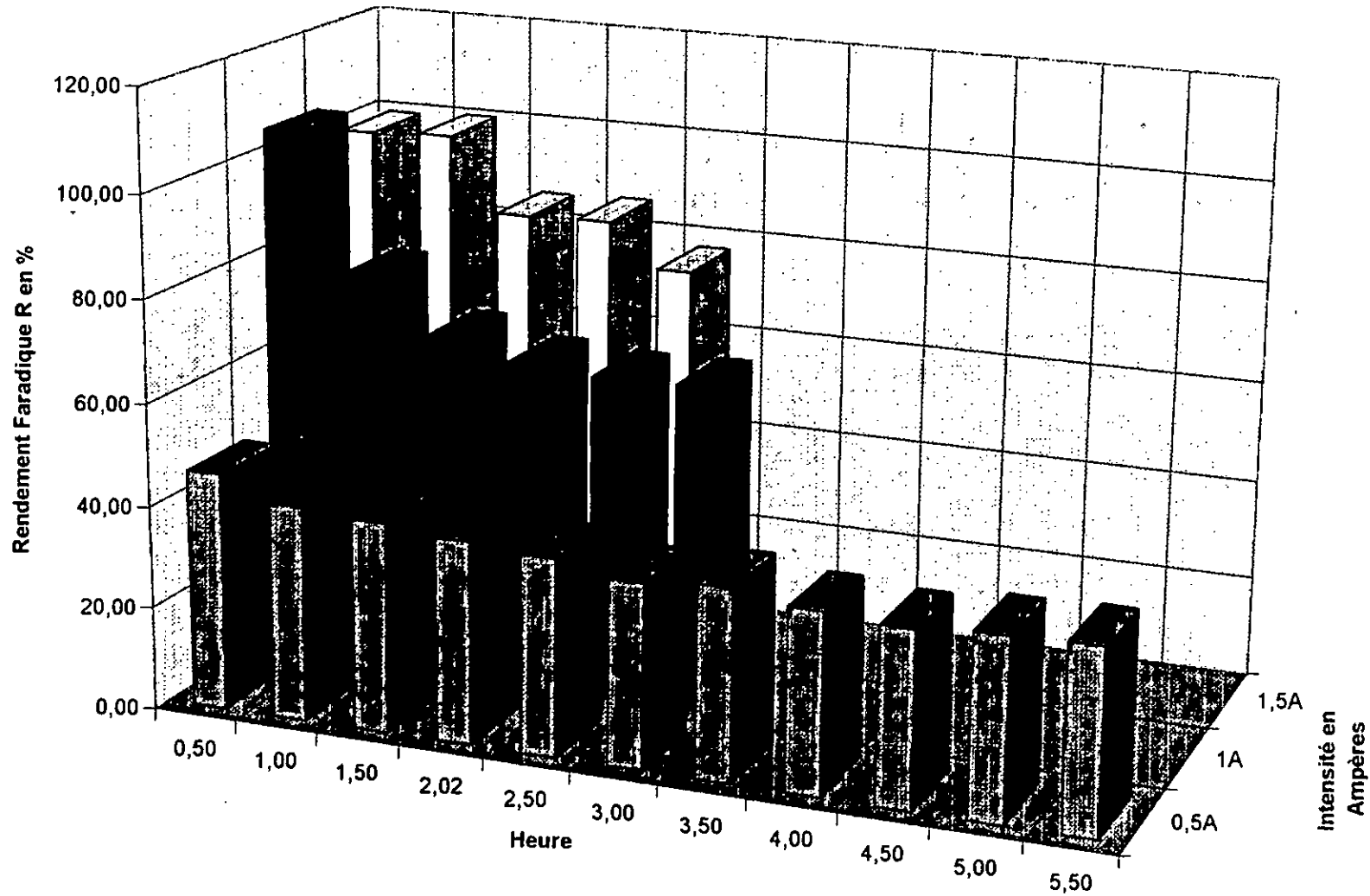


Figure III .\ \ Influence de l'intensité de courant appliqué sur l'évolution des Rendements Faradiques en fonction du temps d'électrodialyse

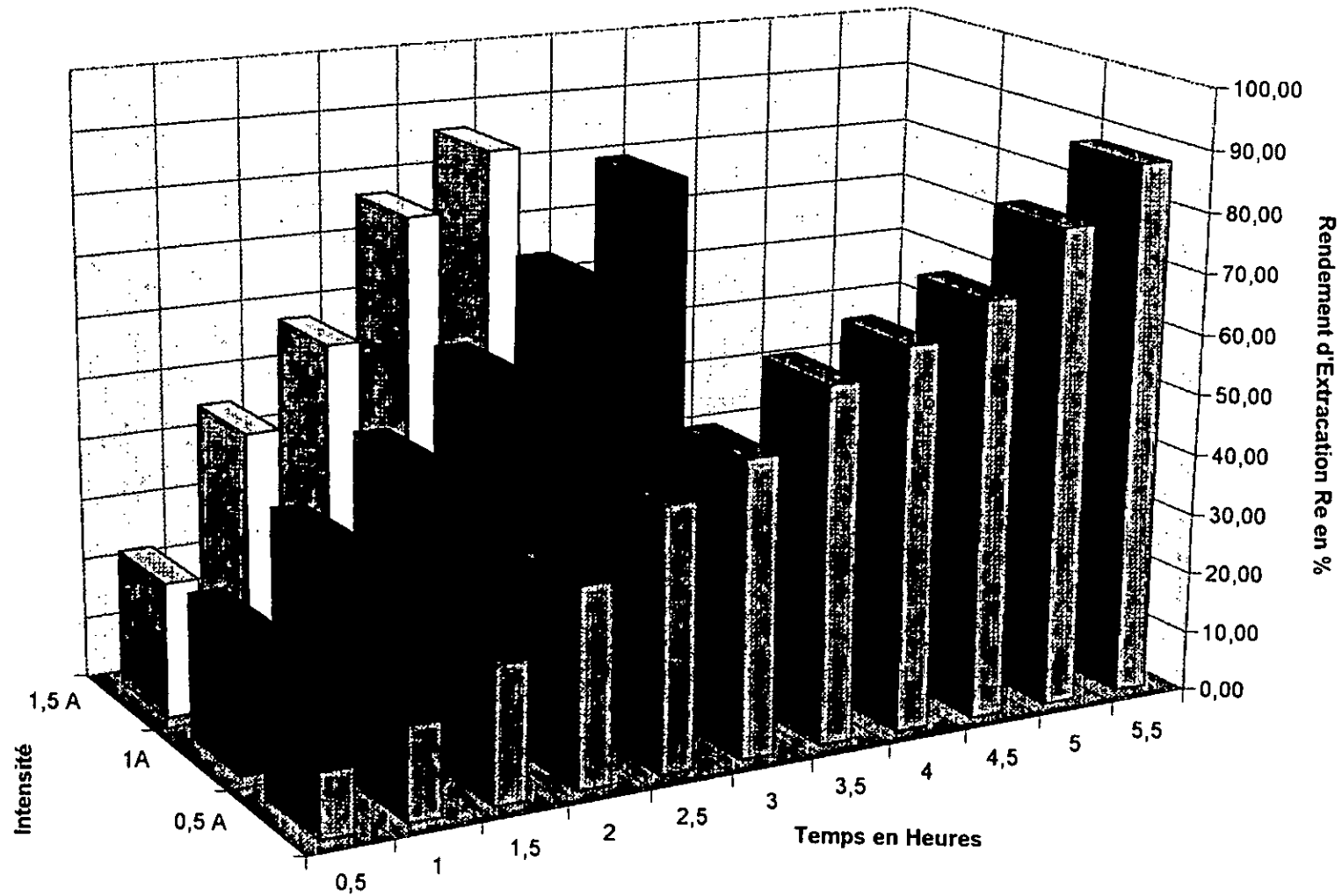


Figure III. Influence de l'intensité de courant appliqué sur l'évolution des Rendements d'Extraction des Chlorures en fonction du temps d'Electrodialyse

III. 1. 3. Influence du type de membrane:

Dans cette partie, nous avons changé la membrane anionique ADP par une autre membrane anionique AMV pour voir l'influence du type de membrane. Pour ce faire, nous avons gardé les mêmes conditions opératoires à savoir:

- Membranes anioniques : 1 AMV.
- Membranes cationique : 2 CMV.
- Compartiment Diluat : 250 ml de solution de NaCl à 0,5 M.
- Compartiment Concentrat : 250 ml de solution de NaCl à 0,01 M.
- Compartiment électrolyte : 1 litre de solution de Na_2SO_4 à 0,5 M.

L'intensité de courant électrique appliqué est de 1 Ampère.

Le schéma de montage des cellules est illustré sur la figure suivante III.13

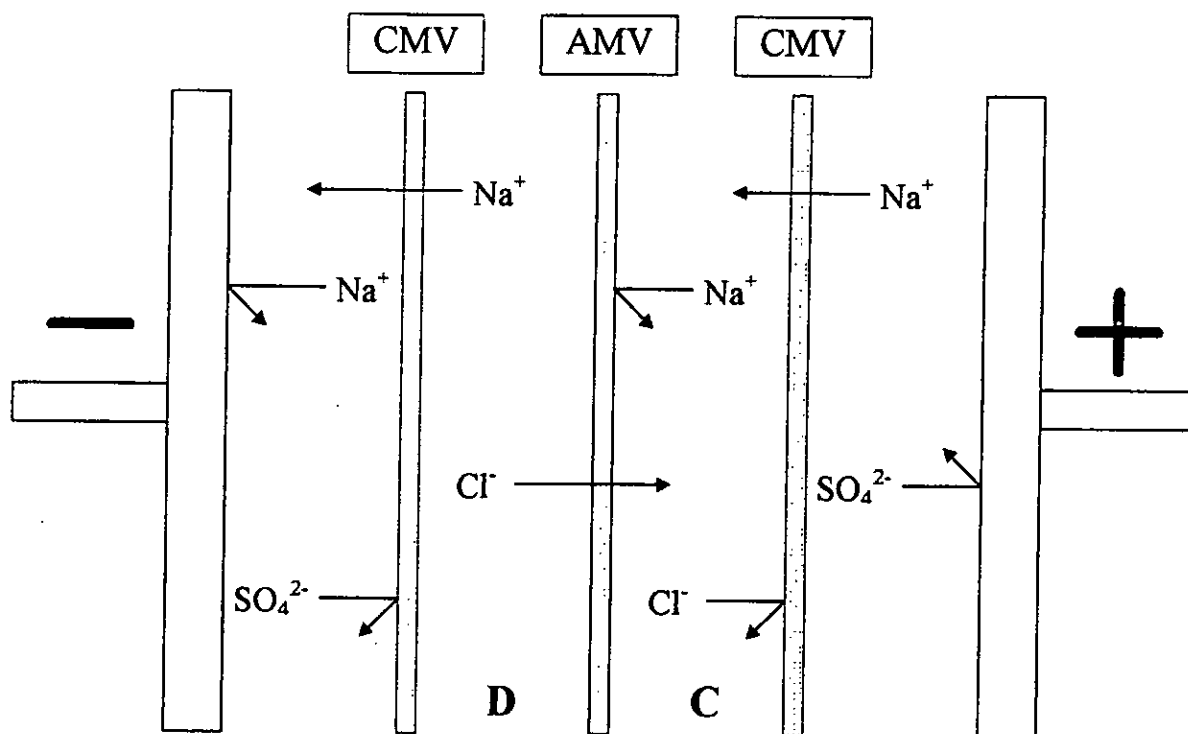


Figure III. 13 Disposition des membranes adoptée pour la déminéralisation:

Nous avons suivi l'évolution de la conductivité des compartiments Diluat et Concentrat en fonction du temps et nous les avons comparés avec les valeurs précédemment obtenues dans les mêmes conditions opératoires avec le couple de membranes ADP-CMV., les résultats sont illustrées sur la figure III. 14.

Nous constatons que pour le compartiment Diluat, les valeurs obtenues pour les deux types de couples de membranes sont pratiquement les mêmes à la fin de l'électrodialyse pour également des temps semblables, quoique les conductivités initiales des échantillons étaient légèrement différentes.

Par contre, pour le compartiment concentrat, on observe des différences de conductivité non négligeables. A savoir est qu'avec la membrane ADP on obtient des meilleures concentrations en saumure, nous avons porté l'évolution des chlorures dans les deux compartiments Diluat et concentrat et aussi avec les deux types de couples de membranes utilisés, avec le temps d'électrodialyse sur la figure III.15.

De cette figure, nous constatons que l'évolution des chlorures avec le temps est pratiquement la même pour les deux types de membranes utilisées, qu'il n'y a pas vraiment de différence en tenant compte de la marge d'erreurs expérimentales. De ce fait nous pensons que la différence de conductivité constatée, est due soit à la différence de type d'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions salines, soit au phénomène d'électroosmose.

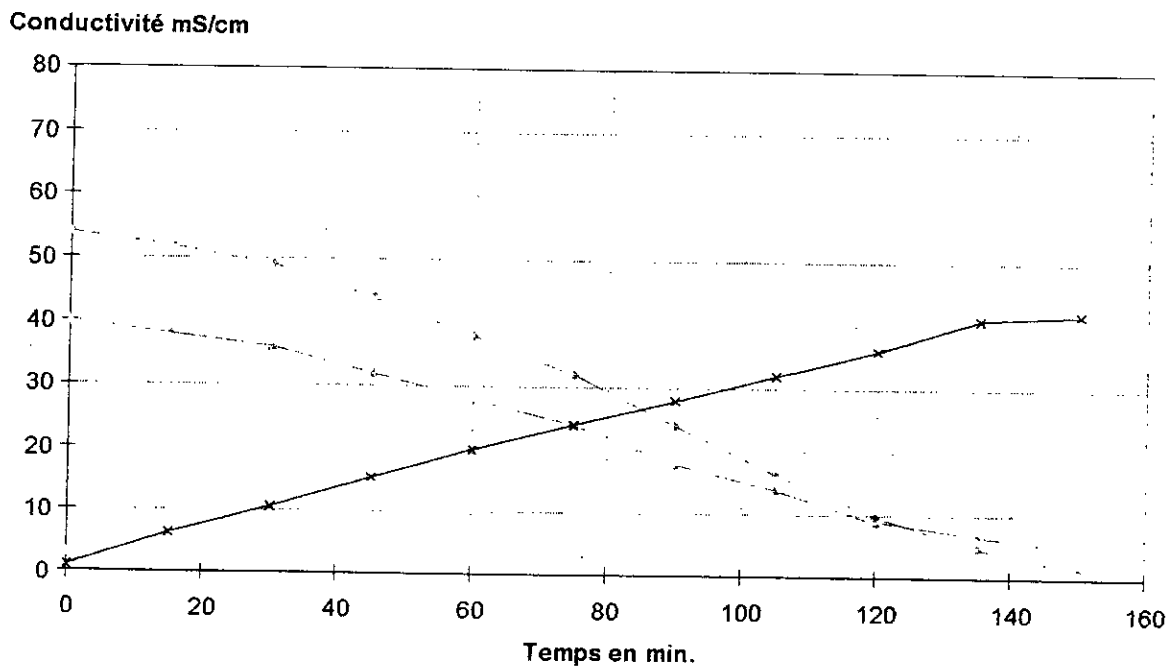
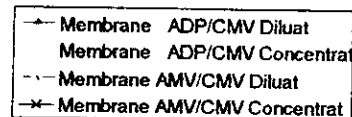


Figure III.14 Influence de type de membrane lors de dessalement d'une solution saline pour $I = 1A$.



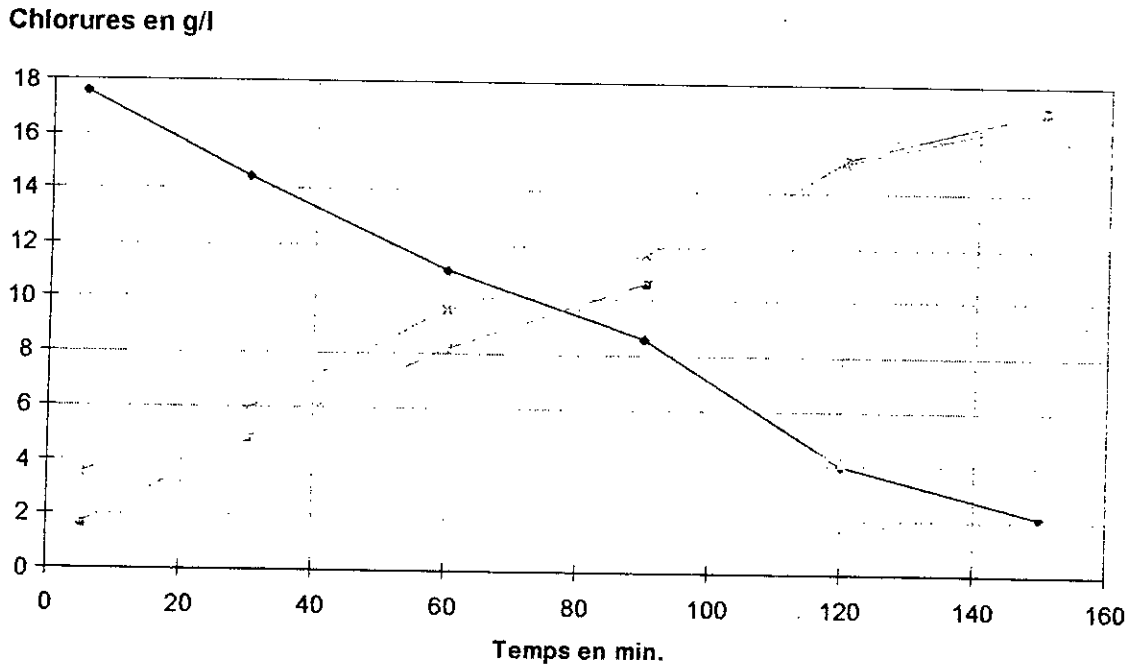
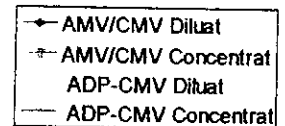


Figure III. 15 Influence de type de membranes sur l'évolution de la concentration en chlorures dans les deux compartiments Concentrat et Diluat à 1,5 A



III. 2. Comparaison avec le pilote P I:

Nous avons fait un essai de déminéralisation avec l'électrodialyseur pilote afin de pouvoir essayer de comparer les résultats obtenus par l'électrodialyseur de laboratoire avec ceux obtenus par le pilote. Evidemment, ce n'est pas le temps d'électrodialyse qui sera un critère de comparaison, étant donné que ce n'est pas la même densité de courant appliquée, et pas le même nombre de cellules utilisées.

L'électrodialyseur utilisé est de type aqualyseur de la société CORNING. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (AMV) et de 20 membranes cationiques (CMV). La surface utile de chaque membrane est de 69 cm^2 .

Les conditions opératoires utilisées:

<i>Compartiment Diluat</i>	: 1 litre de solution de NaCl à 0,5 N.
<i>Compartiment Concentrat</i>	: 1 litre de solution de NaCl à 0,01 N.
<i>Compartiment Electrolyte</i>	: 1 litre de solution de Na_2SO_4 à 0,5 N.
<i>Intensité de courant appliqué</i>	: 1 Ampère

L'évolution de la conductivité en fonction du temps est représentée sur la figure III. 16 et III. 17 dans les compartiments diluat et concentrat et ce pour le Pilote PI et sur l'électrodialyseur à $I = 1 \text{ A}$.

Il est à noter que nous ne pouvons mettre en comparaison que les valeurs limites atteintes et les allures générales et non les évolutions en fonction du temps, étant donné que les conditions opératoires ne sont pas tout à fait les mêmes. Le nombre et le type de membranes mis en jeu et la densité de courant sont différents. De ce fait, on se limitera uniquement aux valeurs limites.

La conductivité obtenue à la fin de la manipulation pour le compartiment Diluat du Pilote PI, atteint une valeur de 0.05 mS/cm, valeur plus ou moins approchée avec celle obtenue pour l'électrodialyseur que nous avons conçu, à I=1 Ampère il est à noter que nous avons atteint ces valeurs facilement avec les membranes AMV, comme nous le verrons plus loin.

Les mêmes observations peuvent être faites concernant les chlorures (Figures III. 18, et III. 19), la constatation générale qui se dégage est; concernant les valeurs limites pour les compartiments Concentrat, elles sont pratiquement semblables, concernant les compartiments Diluat, les allures sont les mêmes; les valeurs limites sont très proches, elles auraient pu être identiques, en prolongeant uniquement le temps d'électrodialyse.

On a porté sur la figure III. 20, les rendements d'extraction des chlorures pour le compartiment Diluat pour les deux électrodialyseurs. Le Rendement d'Extraction atteint pour le Pilote PI, un taux de 95 %, quant au taux obtenu sur l'électrodialyseur conçu, il en est de 85 % pour la manipulation illustrée, le taux obtenu est appréciable avec uniquement une paire de membranes.

De ce fait nous pouvons avancer que l'appareillage que nous avons conçu répond amplement aux critères que nous avons fixés et qu'il nous satisfait du point de vue de fonctionnement.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous allons entreprendre d'autres essais avec d'autres applications telles que la séparation des acides aminés et la défluoruration, pour voir l'aptitude de notre appareillage à travailler dans différentes conditions opératoires.

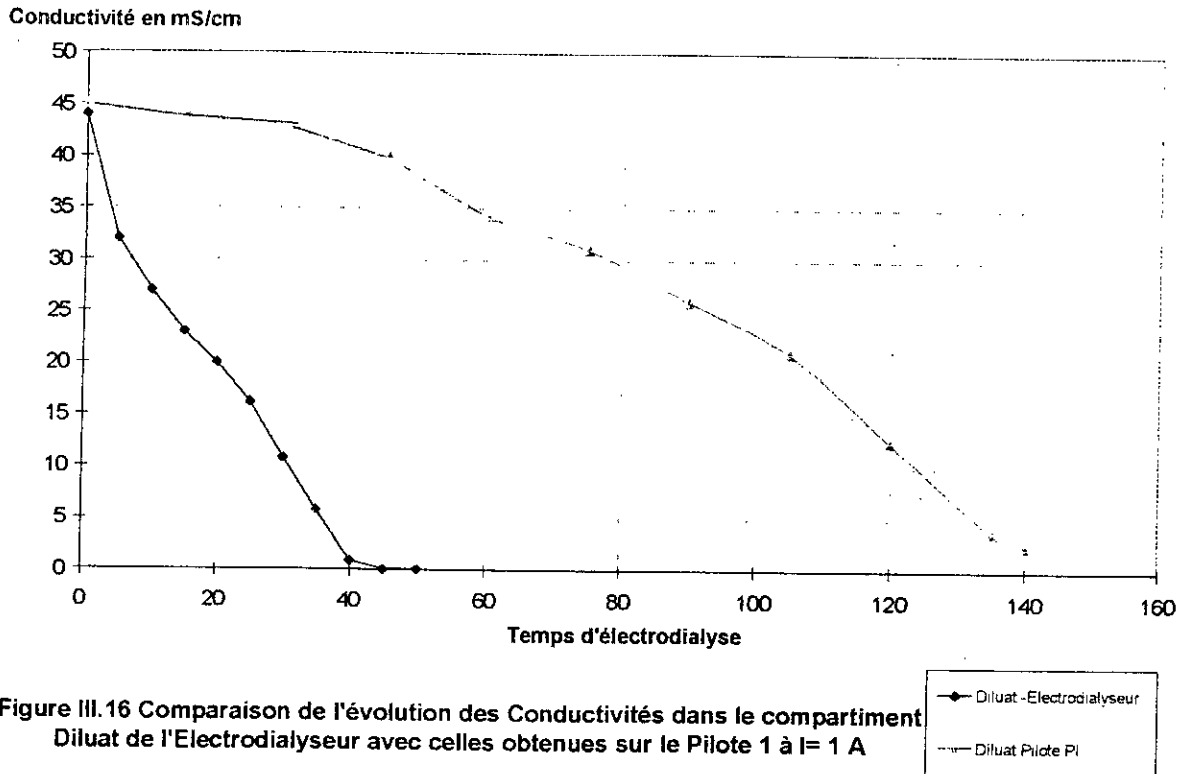


Figure III.16 Comparaison de l'évolution des Conductivités dans le compartiment Diluat de l'Electrodialyseur avec celles obtenues sur le Pilote 1 à I= 1 A

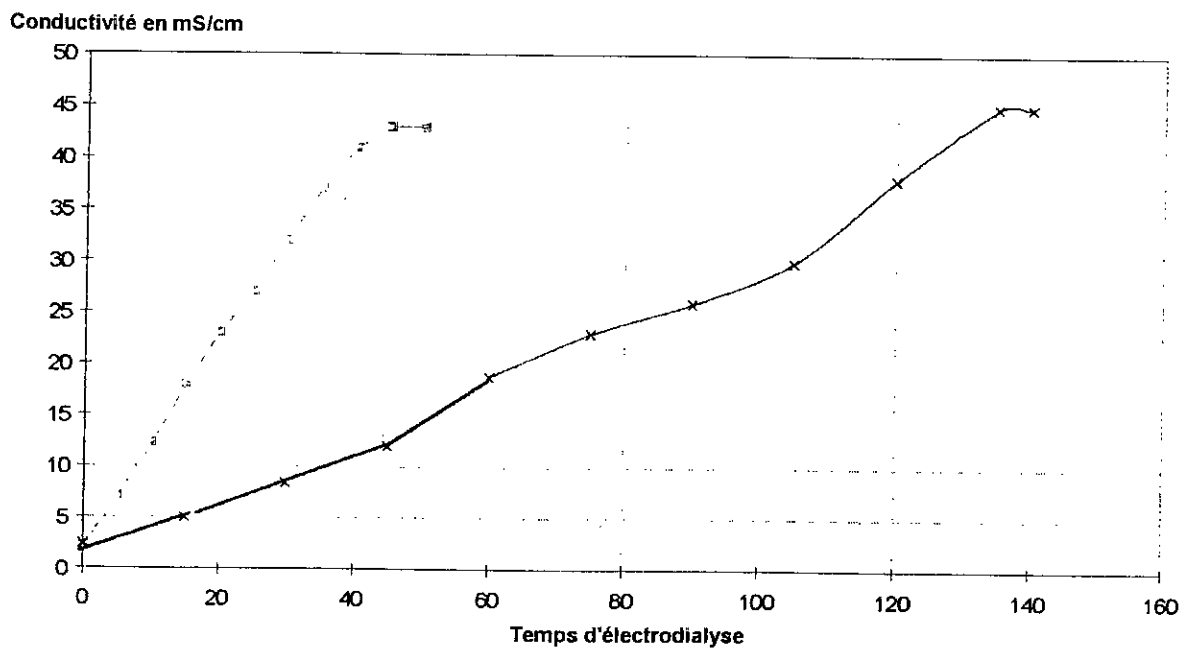


Figure III.17 Comparaison de l'évolution des Conductivités dans le compartiments Concentrat 'Electrodialyseur avec celles obtenues sur le Pilote 1 à

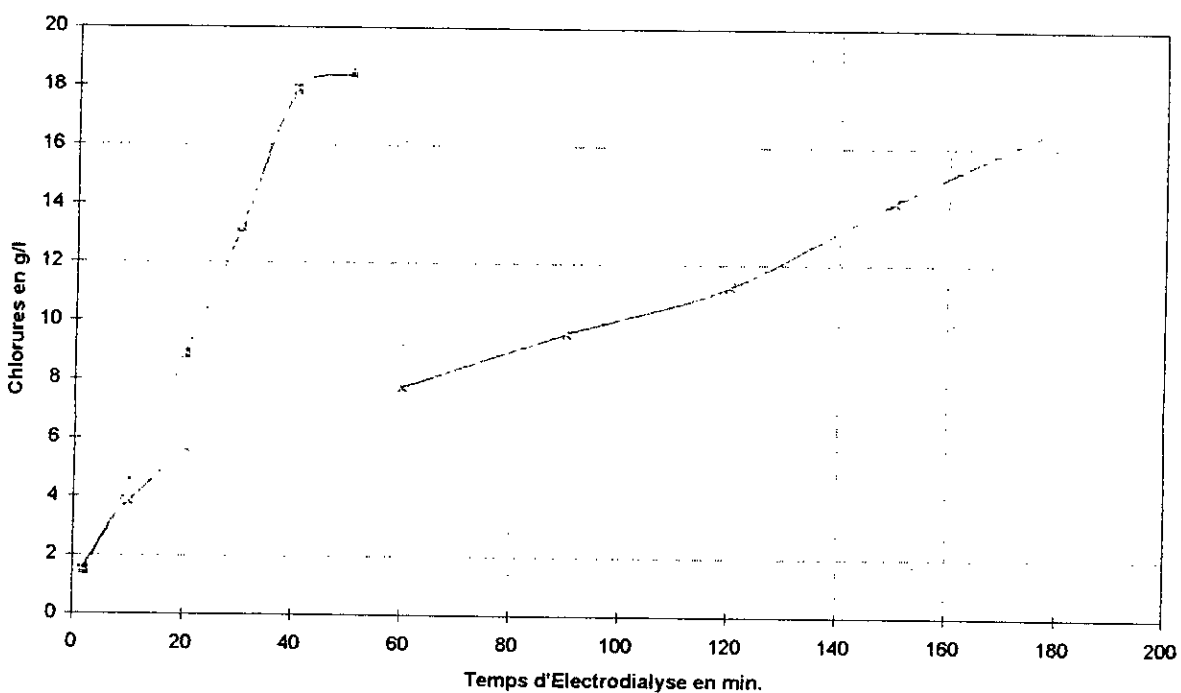


Figure III,18 Evolution des chlorures dans le compartiments Diluat *Concentrat* sur l'électrodialyseur de Laboratoire et sur le Pilote PI

Concentrat PI

Concentrat Electrodilayseur

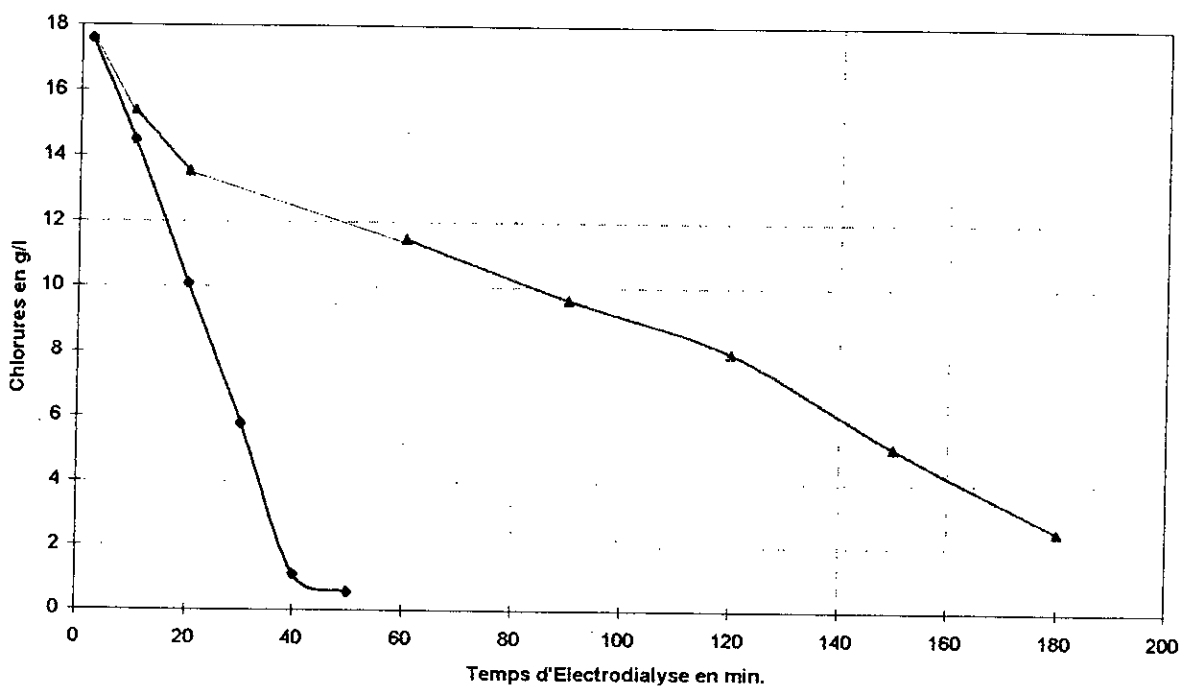


Figure III,19 Evolution des chlorures dans le compartiment Concentrat sur l'électrodialyseur de Laboratoire et sur le Pilote PI

Diluat PI

Diluat Electrodilayseur

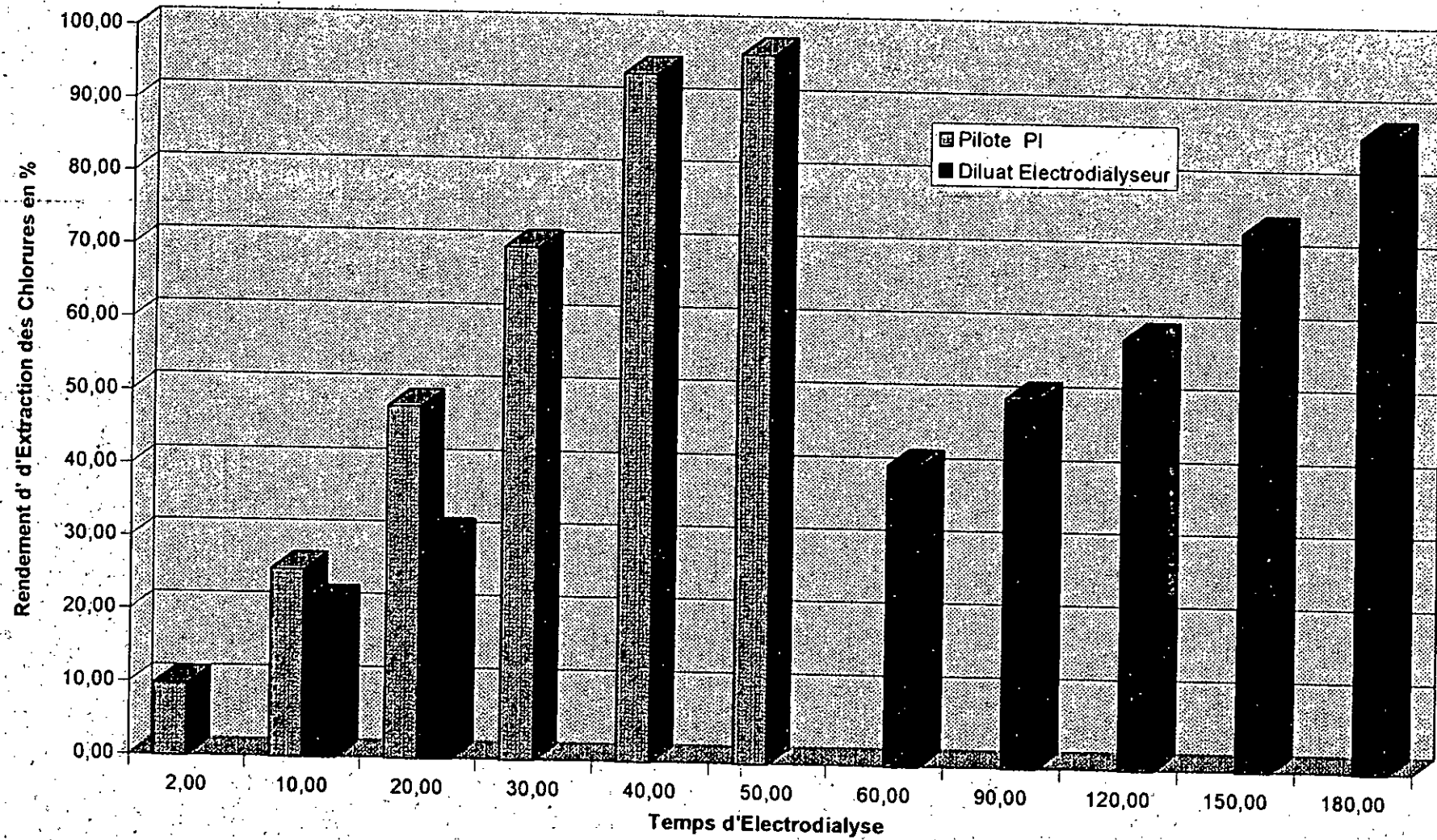


Figure III.20 Rendement d'extraction des Chlorures dans le compartiment Diluat

Chapitre IV:

Application de l'électrodialyse à la séparation des acides aminés

IV. 1. Introduction:

IV. 2. Acides aminés

IV. 2. 1. Généralités

IV. 2. 2. Structure générale d'un acide aminé

IV. 2. 3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés

a/ Absorption des acides aminés

b/ Propriétés chimiques des acides aminés

d/ Propriétés acido-basiques des acides aminés

IV. 2. 4. Domaines d'utilisation des acides aminés

IV. 3. Travaux Antérieurs sur la séparation et récupération des Acides Aminés

IV. 4. Etude de l'extraction des acides aminés à partir du sang d'abattoir

1. Récolte du sang de l'abattoir

2. Récupération du Cruor

3. Hydrolyse chimique du Cruor

4. Décoloration de l'hydrolysât

5. Analyse de la solution par H.P.L.C.

IV. 5. Concentration d'un mélange d'acides aminés par électrodialyse

a - Evolution du pH dans les 3 compartiments

b - Analyse des acides aminés

c - Calcul des rendements d'extraction

d - Calcul des rendements Faradiques

Conclusion

IV. 1. Introduction:

Pendant de nombreuses années, de multiples sources protéiques furent totalement ignorées et constituèrent même des déchets, souvent à l'origine de pollutions incontrôlables.

Au début, les études se penchèrent surtout sur les protéines de soja et la caséine, mais depuis les trente dernières années, d'autres substrats protéiques furent étudiés dont le gluten, les protéines de poisson, de lactosérum et enfin le sang [14].

La récupération de ce dernier s'impose pour deux raisons:

- Pour sa richesse en protéines bien équilibrées, le sang renferme en effet 150 g/l [14] de protéines avec une bonne répartition en acides aminés indispensables d'où son intérêt sur le plan nutritionnel.
- Pour éliminer son grand pouvoir polluant, sa DBO₅ s'élève à plus de 56 000 mg d'O₂/l [14] qui se retrouve dans les eaux usées d'abattoirs.

De plus étant très putrescible, le sang a la particularité de devenir rapidement l'objet d'attaques bactériennes sitôt après sa récolte. Ce produit devra donc être recueilli avec un minimum de précautions, pour préserver ses qualités nutritionnelles.

Le sang est un liquide biologique composé de deux parties séparables par centrifugation.

Le plasma [15]:

- Il représente 60 à 65% du sang.
- Il est constitué de 6,7 % de protéines; 91,5 % d'eau; 0,1 % de graisse; 1,7 % de sucres et sels.

Le cruor [15]:

- Il représente 35 à 40 % du sang.
- Il est constitué de 25 à 30 % de protéines (l'hémoglobine), de 70 % d'eau, 0,2 % de graisse; 0,6 % de sucre et de sels.

Les protéines, outre leur rôle structural ou fonctionnel, peuvent être considérés comme des réservoirs d'acides aminés.

La réalisation de la production à grand tonnage des acides aminés est possible seulement par les méthodes chimiques qui ont une série d'avantages par comparaison aux procédés microbiologiques. C'est la base de la matière stable, la possibilité de création de grandes puissances isolées et l'absence de sérieux problèmes économiques.

Il existe actuellement une technologie opportune de production d'un large éventail d'acides aminés; mais en pratique, seuls quelques uns de leurs isomères optiques peuvent être utilisés [16].

IV. 2. Acides aminés:

IV. 2. 1. Généralités:

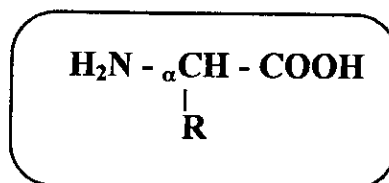
Tous les organismes vivants contiennent une quantité importante de protéines, qu'il s'agisse de bactéries, des plantes ou des animaux. Les protéines sont des biopolymères fabriqués à partir d'unités élémentaires de construction appelées « Acides Aminés » [17,18].

Chez l'homme, les acides aminés indispensables sont au nombre de huit (08): la leucine, l'isoleucine, la valine, la lysine, la méthionine, la thréonine, la phénylalanine et le tryptophane auxquels il faut ajouter pendant la croissance: l'Arginine et l'histidine [19].

L'édifice moléculaire des protéines naturelles peut renfermer jusqu'à 20 aminoacides différents, mais ils ne se retrouvent pas obligatoirement tous à la fois dans les diverses protéines [20].

IV. 2. 2. Structure générale:

Exceptions faites pour la proline et l'hydroxyproline, tous les acides aminés ont la structure générale suivante:



Les acides aminés ont donc en commun une fonction amine primaire et une fonction carboxyle, portées l'une et l'autre par le carbone central (carbone α).

Selon l'acide aminé, le radical peut être de nature aliphatique, cyclique ou hétérocyclique.

Le tableau IV. 1. résume la classification, les structures, les pH_i et les abréviations des acides aminés.

Tableau IV. 1 : Classification des acides aminés:

Nom	Abrév.	Structure chimique	PT. I	Solubilité dans l'eau	Observations
Acides aminés aliphatiques					
Acides aminés simples					
Glycine	Gly	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,9	22,5 g/l	Acide aminé non chargé
Alanine	Ala	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6,1	Soluble	Acide aminé non chargé
Valine	Val	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6,0	6,8 g/l	Acide aminé non chargé
Leucine	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6,0	2,4 g/l	Acide aminé non chargé
Iso-leucine	I.leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6,0	2,1 g/l	Acide aminé non chargé

Tableau IV. 1 (Suite) : Classification des acides aminés:

Nom	Abrév.	Structure chimique	PT. I	Solubilité dans l'eau	Observations
<i>Acides aminés hydroxylés</i>					
Serine	SER	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,7		Acide aminé non chargé
Thréonine	Thr	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,6	1,6 g/l	Acide aminé non chargé
<i>Acides aminés soufrés</i>					
Méthionine	Meth	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,7	3 g/l	
Cystéine	Cyssh	$\begin{array}{c} \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5		Acide aminé non chargé
Cystine	Cys	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$			

Tableau IV. 1 (Suite): Classification des acides aminés:

Nom	Abréviation	Structure chimique	PT. I	Solubilité dans l'eau	Observations
Acides aminés dicarboxyliques et leurs amides					
Acide Aspartique	Asp	$\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3		Acide aminé chargé négativement à pH = 6
Acide Glutamique	Glu	$\begin{array}{c} \text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3,1		Acide aminé chargé négativement à pH = 6
Asparagine	Asp-NH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$			Acide aminé non chargé
Glutamine	Glu-NH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,6		Acide aminé non chargé

Tableau IV. 1. (Suite) : Classification des acides aminés:

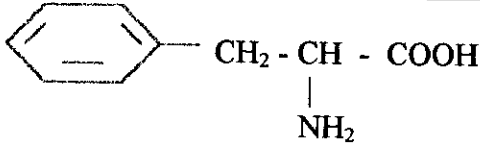
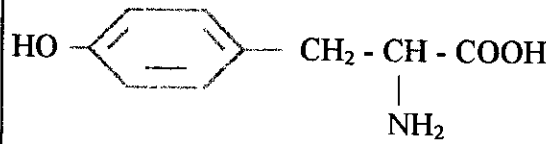
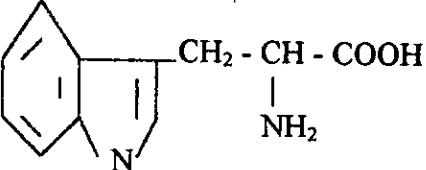
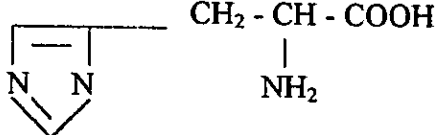
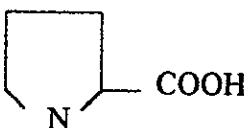
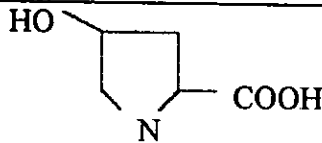
Nom	Abréviation	Structure chimique	PT. I	Solubilité dans l'eau	Observations
Acides aminés possédant plusieurs groupes basiques					
Lysine	Lys	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	5,9	Très soluble	Acide aminé chargé négativement à pH = 6
Arginine	Arg	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \\ \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ / \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{N} \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	5,6	1,6 g/l	Acide aminé chargé négativement à pH = 6
Acides aminés aromatiques					
Phénylalanine	Phe		5,9	2,7 g/l	Acide aminé non chargé
Tyrosine	Tyr		5,6		Acide aminé non chargé

Tableau IV. 1 (Suite) : Classification des acides aminés:

Nom	Abréviation	Structure chimique	PT. I	Solubilité dans l'eau	Observations
<i>Acides aminés hétérocycliques</i>					
Tryptophane	Try		5,9	Soluble	Acide aminé non chargé
Histidine	His		11,2	Très soluble	Acide aminé chargé négativement à pH = 6
Proline	Pro		6		Acide aminé non chargé
Hydroxyproline	Hydro				

IV. 2. 3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés:

Un acide aminé peut se distinguer d'un autre, par son pouvoir rotatoire, sa solubilité dans les solvants, ses propriétés acido-basiques, ses réactions chimiques spécifiques ou par son spectre d'absorption U.V. s'il possède une fonction aromatique.

a/ Absorption des acides aminés:

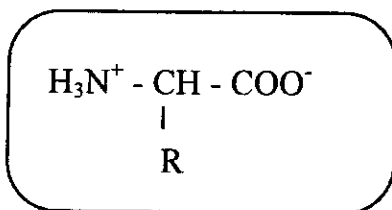
Les acides aminés absorbent fortement au-dessous de 230 nm mais ils présentent des chromophores faibles dans la régions UV et visibles à l'exception des acides aminés aromatiques tels que le tryptophane, la tyrosine, l'histidine et la phénylalanine qui absorbent entre 260 et 280 nm.

b/ Propriétés chimiques des acides aminés:

Outre les réactions classiques des groupements carboxyliques et aminés, il existe des réactions chimiques propres aux acides aminés, qui dépendent notamment de la réactivité des fonctions portées par le radical R. Les réactions les plus importantes sont celles utilisées pour l'identification des acides aminés.

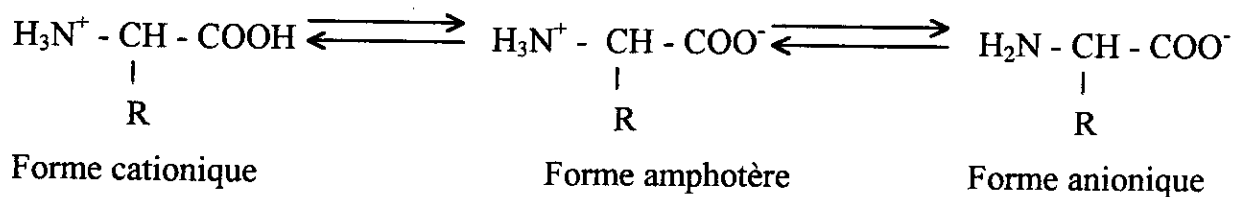
c/ Propriétés acido-basiques des acides aminés:

D'un point de vue général, le groupement carboxylique commun à tous les acides aminés leur permet de céder un proton en milieu Alcalin, par contre le groupement aminé leur permet de gagner un proton en milieu acide.



Cette forme de l'acide aminé est électriquement neutre, on l'appelle « Zwitterion ».

En solution aqueuse, si l'on fait un balayage du pH en allant du plus acide ou plus basique l'acide α -aminé est le siège de deux équilibres acido-basiques:



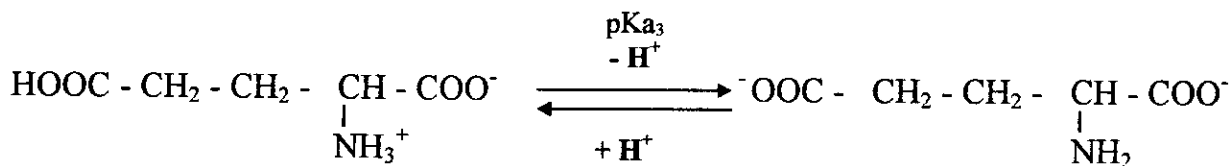
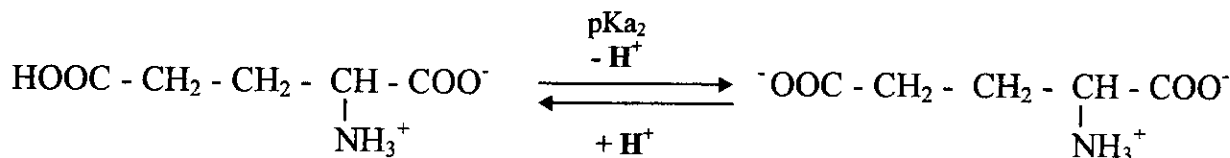
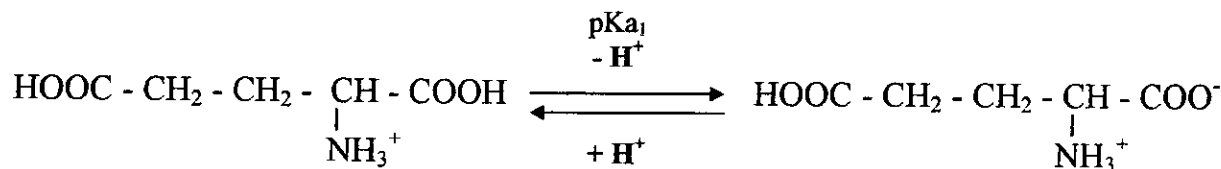
Ces deux réactions sont régies respectivement par les constantes d'équilibre K_{a1} et K_{a2} . On définit le point isoélectrique (PI) comme étant le pH pour lequel l'acide aminé est entièrement sous forme amphotère:

$$\text{PI} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

D'une manière générale, on distingue trois familles des acides aminés:

1) Acides aminés acides:

Le radical R contient un groupe carboxylique supplémentaire. Ce groupe est soumis lui aussi à une déprotonation.

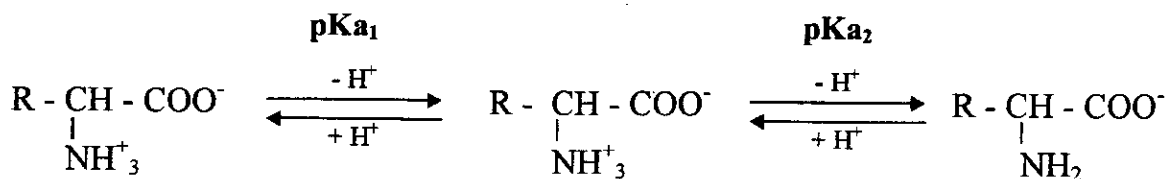


Entre pK_1 et pK_2 l'acide glutamique se trouve sous forme amphotère.

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$$

2) Acides aminés simples (ou amphotères):

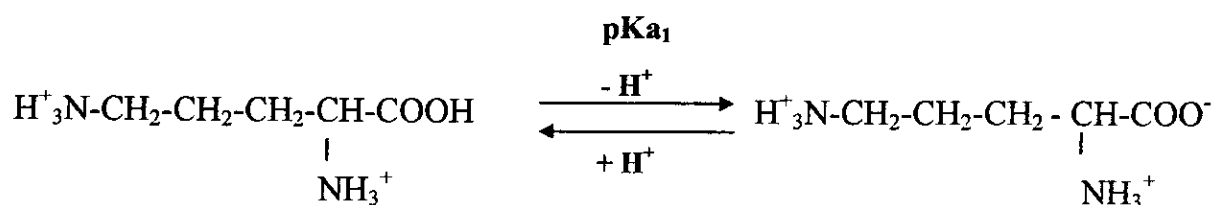
Le radical R ne contient ni groupement carboxylique ni fonction amine supplémentaire.



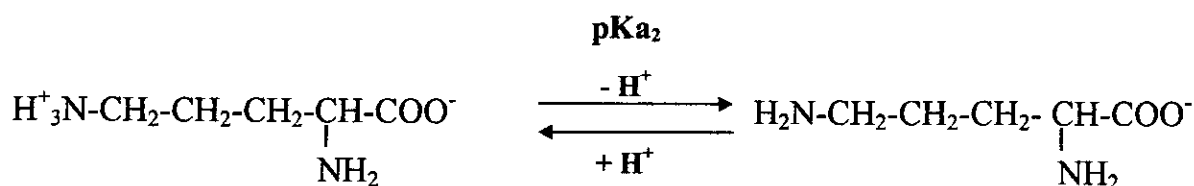
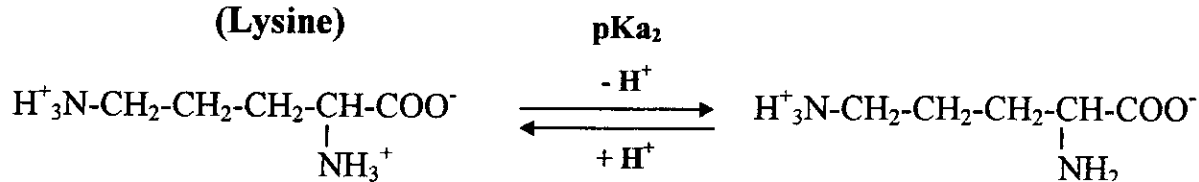
$$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$$

3) Acides aminés basiques:

Le radical R possède une fonction amine supplémentaire.



(Lysine)



Entre pKa_2 et pKa_3 , la lysine se trouve électriquement neutre.

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_3}{2}$$

IV. 2. 4. Domaines d'utilisation des acides aminés:

La production des acides aminés, matériaux de base de la quasi-totalité des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, répond essentiellement à des besoins alimentaires, thérapeutiques et surtout à la nutrition équilibrée visant l'élevage rationnel des animaux.

A partir de molécules de sucres, d'amidon, et de matières grasses de l'alimentation, l'organisme humain et celui des animaux peut faire la synthèse de quelques acides aminés. La dizaine d'acides aminés que l'organisme humain ou animal ne peut pas synthétiser sont les acides aminés dits essentiels. L'apport de ces derniers dans les aliments est donc nécessaire pour assurer une nutrition équilibrée de l'organisme.

En industrie alimentaire, les acides aminés sont d'importants constituants de nombreuses denrées alimentaires et de boissons. L'alanine donne aux aliments une saveur fraîche et sucrée de crustacés ou de fruits de mer. La lysine, l'arginine et l'histidine influencent le goût de la bière. La l-cystéine améliore la qualité du pain pendant la cuisson et agit comme un antioxydant dans les jus de fruit. Le l-tryptophane combiné avec le l-histidine est utilisé pour protéger de la rance le lait en poudre [10].

Beaucoup d'acides aminés sont utilisés en médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions en traitement postopératoires. Le tryptophane peut servir d'inducteur de sommeil et d'antidépresseur. L'arginine est souvent prescrit lors des traitements des désordres hépatiques et de la stérilité masculine.

L'alimentation équilibrée des animaux est le marché le plus important des acides aminés. La méthionine, La L-lysine et le L-tryptophane sont les principaux acides aminés ajoutés aux aliments de bétail lorsque les céréales forment la base de l'alimentation. Des quantités importantes en lysine et méthionine sont importés par notre pays de l'étranger. L'emploi de L-tryptophane reste limité par son coût relativement élevé.

IV. 3. Travaux Antérieurs sur la séparation et récupération des Acides Aminés:

Généralement, la séparation et la purification de solutions d'acides aminés se fait par chromatographie d'échange d'ions. Les propriétés ioniques des acides aminés ont amené, ces dernières années, les chercheurs à développer des techniques à membranes pour l'extraction et séparation des acides aminés [21-22].

En 1976, Un brevet d'invention fût déposé sur la séparation des protéines et du lactose du petit lait par électrodialyse [23].

Tone S . et Nakamura H [24] ont étudié la séparation des acides aminés à partir d'une solution aqueuse de l'acétyle DL-méthionine en utilisant une membrane à base de PVC et d'Enzymes greffée à une membrane échangeuse d'anions.

Rumeau M. et Monfort M. [25] ont utilisé l'électrodialyse pour l'extraction de la glycine à partir d'une solution aqueuse. Un mélange d'acides aminés a ensuite été traité dans les mêmes conditions, de cette façon, ils ont pu vérifié le passage des acides aminés à travers les membranes échangeuses d'ions et leurs concentrations à partir de solutions portées à des pH proches de leurs points isoélectriques.

Deux ans plus tard (1990), **Martinez [26]** a montré que les flux de diffusion d'un acide aminé (l'alanine) à travers les MEI sont négligeables devant ceux de l'électro-migration, l'auteur a étudié aussi l'extraction de l'arginine (acide aminé basique) à partir d'un mélange d'acides aminés provenant d'un hydrolysât de protéines issu de plumes de poulet. Il a conclu que l'électrodialyse est une technique adaptée à l'extraction et à la séparation des acides aminés.

En 1990, **Gavach C. [22]** a présenté les résultats d'extraction de sels inorganiques et d'impuretés colorées par électrodialyse, cependant les produits obtenus ne sont pas purs d'un point de vue pharmaceutique, ainsi cette méthode doit être complétée par d'autres procédés classiques.

Benamara et Golubev [16] démontrent l'efficacité de l'électrodialyse à cinq cellules pour la séparation des acides aminés suivants: Glycine, Alanine, L acide Aspartique, L'acide Glutamique, L-Lysine et L'Arginine à travers des membranes MEI. Par ailleurs, ils ont aussi utilisé des membranes liquides (pour le même procédé) renfermant un transporteur membranique spécial, -le réactif macrocyclique chiral- qui permet de séparer très efficacement la lysine et d'obtenir la lysine L.

Cette technologie peut être employée non seulement pour la séparation des acides aminés mais aussi pour la purification des produits de la synthèse microbiologique jusqu'aux conditions exigées.

Kikuchi K. et al. [27] ont présenté des résultats d'une étude effectuée sur la séparation d'un mélange d'acides aminés: l'acide glutamique, la méthionine et la lysine en utilisant des membranes échangeuses d'ions, *Selemion-CMV* et *Selemion-AMV*, ainsi que des valeurs de pH variant de 1 à 12 et une densité de courant allant de 0 à 15 A/m², les acides aminés ont été complètement séparés, seule la lysine est passée à travers la MEC, l'acide glutamique a traversé la MEA et la méthionine n'a pas été transportée.

Ils ont observé que pour un pH de la solution voisin du point isoélectrique de l'acide aminé, le flux de ce dernier passe par un maximum.

SADAT T. [10] a présenté des résultats sur une étude effectuée sur l'extraction et séparation par Electrodialyse des acides aminés contenus dans l'hémoglobine bovine. Les résultats de la déminéralisation ont permis de constater l'effet de pH de l'hydrolysât, de la concentration finale en sel et de la densité de courant sur les pertes des acides aminés.

A la suite de ses travaux, l'auteur suggère la séparation du mélange en groupes de familles d'acides aminés.

IV. 4. Etude de l'extraction des acides aminés à partir du sang d'abattoir:

L'étude de l'extraction des acides aminés à partir du sang d'abattoir a été réalisée en opérant avec les conditions expérimentales suivantes:

1. Récolte du sang de l'abattoir:

Cette opération est réalisée pendant l'abattage des bovins à l'abattoir de Ruisseau-Lafarge. Le sang est récupéré dans des flacons contenant de l'EDTA (Ethyl Diamino Tetra Acétique) comme anticoagulant et de la Gentamycine comme bactéricide. Le prélèvement se fait directement dans des flacons pour éviter toute contamination.

2. Récupération du Cruor:

Le sang est filtré pour éliminer toutes les matières en suspension. La récupération du Cruor est obtenue par centrifugation du sang à une vitesse de 10 000 tours/mn pendant 10 mn. La partie surnageante (plasma) est rejetée et l'étude sera consacrée sur la partie restante (Cruor).

3. Hydrolyse chimique du Cruor:

En vue d'une hydrolyse totale, nous avons effectué une hydrolyse acide en opérant avec les conditions opératoires suivantes: l'acide Chlorhydrique (HCl) 6 N pendant 24 heures à une température de 110 °C et sous reflux.

L'hydrolysât est ensuite neutralisé par la soude et la partie non hydrolysée est éliminée par centrifugation ou ultrafiltration. La concentration initiale en Cruor introduite pour produire l'hydrolysât est 50g/l.

4. Décoloration de l'hydrolysât:

Cette opération est réalisée dans le but d'éliminer les résidus humiques de coloration brune contenus dans l'hydrolysât du Cruor. Ces résidus sont susceptibles d'empoisonner les membranes d'électrodialyse. Nous faisons circuler notre liquide brun dans une colonne de charbon actif puis nous recommençons l'opération avec de l'Alumine activée afin d'obtenir un produit jaunâtre.

Une filtration en est suivie dans le but de récupérer cette solution décolorée.

5. Analyse de la solution par H.P.L.C.:

L'analyse de la solution obtenue par H.P.L.C. a permis d'obtenir les résultats mentionnés dans le tableau suivant:

Tableau IV. 2. : Acides aminés obtenus par hydrolyse chimique:

Acide aminé	Concentration en (m moles)	Acide aminé	Concentration en (m moles)	Acide aminé	Concentration en (m moles)
Asp	37,2	Met	19,7	Tyr	12,5
Glu	21,3	Thr	16,8	Phe	21,2
Ser	28,5	Cys	12,8	Pro	17,5
Gly	46,7	His	51,3	Ileu	9,2
Ala	25,9	Lys	48,6	Lev	18,6
Val	51,6	Arg	43,8		

L'hydrolyse acide de Cruor nous a permis d'extraire 17 acides aminés.

La figure IV. 1 illustre les résultats des concentrations des acides aminés. Après avoir dosé l'hydrolysât par H.P.L.C, Nous avons remarqué que la concentration en acides aminés de l'hydrolysât acide réalisé était trop faible pour pouvoir les séparer par électrodialyse. Les résultats obtenus montrent que certaines quantités d'acides aminés ont été adsorbés par le charbon actif lors de la phase de la décoloration.

Par ailleurs l'objectif de notre étude n'est pas d'optimiser les conditions opératoires de l'hydrolyse chimique mais de montrer les performances de notre électrodialyseur réalisé.

-IV. 5. Concentration d'un mélange d'acides aminés par électrodialyse:

Vu les résultats précédents, nous avons réalisé une solution synthétique contenant les acides aminés les plus importants à savoir: l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'arginine, l'histidine, la lysine, la valine, la serine, la glycine et la phénylalanine.

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- Densité de courant : $I = 20 \text{ mA/cm}^2$
- Intensité : $I = 1 \text{ A}$
- Membranes cationiques : 2 CMV
- Membranes anioniques : 2 AMV
- Compartiment Diluat : mélange de 9 acides aminés
- La concentration de chaque acide aminé est de 50 mM.

Nous avons essayé d'extraire les acides aminés par électrodialyse selon le schéma suivant:

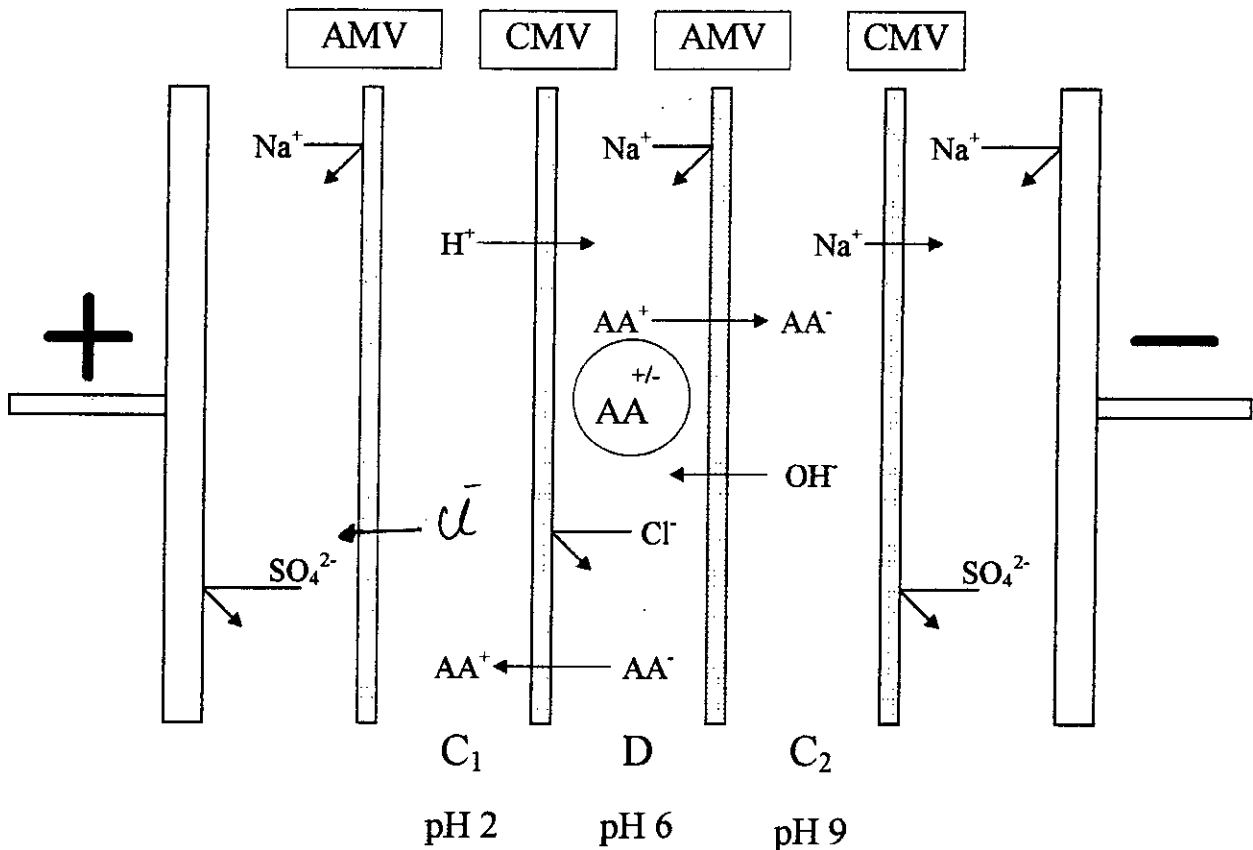


Figure IV. 1. Montage de l'électrodialyseur pour la séparation des Acides Aminés:

Dans le schéma présent, nous avons ajouté du NaCl à 10^{-2} molaire pour qu'il y ait passage de courant. De cette façon, les ions Na^+ et Cl^- sont bloqués pour empêcher la compétition de ceux-ci avec les acides aminés.

Durant le déroulement de l'expérience nous avons suivi l'évolution en fonction du temps de la tension et du pH dans les trois compartiments.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV. 3 .:

Tableau IV. 3 . : Variation de la tension et du pH dans les trois compartiments:

t (mn)	U (V)	pH (D)	pH (C ₁)	pH (C ₂)
0	34,8	6,3	2,0	9,0
30	37,3	6,3	2,3	8,8
60	39,7	6,4	2,6	8,6
90	42,1	6,6	3,1	8,5
120	44,8	6,7	3,3	8,4
150	43,4	6,8	3,5	8,3
180	42,6	6,9	3,8	8,2

a - Evolution du pH dans les trois compartiments:

Comme nous pouvons le constater, d'après la figure IV. 2, le pH dans le compartiment Concentrat 1 augmente, ceci est dû à la diminution des ions H^+ et Cl^- qui passent respectivement dans les compartiments Diluat et Electrolyte.

Dans le compartiment Concentrat 2, la diminution du pH est due au passage des ions Na^+ et OH^- dans les compartiments Diluat et Electrolyte.

Aussi, dans le compartiment Diluat, on peut observer que le NaCl est bloqué, bien qu'il n'intervienne pas dans la variation des valeurs du pH (les ions Na^+ et Cl^- sont aprotiques).

De même, la faible variation du pH fait qu'il n'influe pas sur l'extraction (le pH après 3 heures est de 3,8 dans le compartiment Concentrat 1 et 8,2 dans le compartiment Concentrat 2).

b - Analyse des acides aminés:

L'analyse de nos échantillons prélevés lors de cet essai d'électrodialyse par HPLC, nous permet d'obtenir les concentrations en mMoles/l des acides aminés dans les trois compartiments. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV . 3 .:

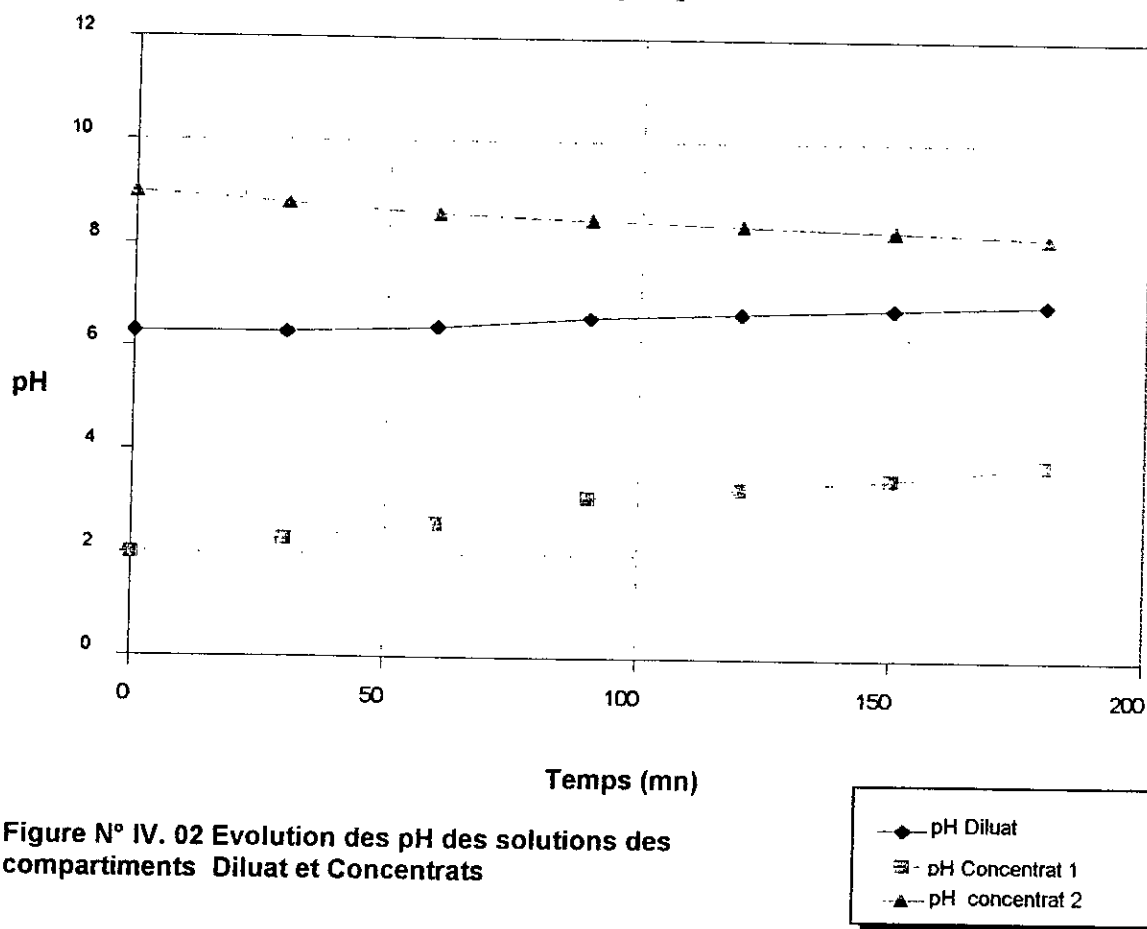


Figure N° IV. 02 Evolution des pH des solutions des compartiments Diluat et Concentrats

Discussion des résultats:

Par action du pH, les acides aminés peuvent être ionisés, ils peuvent alors passer à travers les membranes et se retrouver dans le circuit de concentration.

Nous avons pu ainsi à partir du mélange qui est à pH 6, récupérer l'Asp et la Glu dans le compartiment C₁ qui est à pH 2 pour les rendre sous forme positive.

L'His, l'Arg et la Lys sont récupérés dans le compartiment C₂ sous forme négative et tous les autres sont restés dans le compartiment Diluat sous forme amphotère, ceci est illustré dans la figure IV.3.

Pour les histogrammes IV.4 et IV.5 nous avons suivi l'évolution des concentrations des acides aminés dans le compartiment C₁ et C₂, en effet il y a bien une augmentation de la concentration pour l'Asp, la Glu dans le Concentrat 1, mais le passage des autres acides aminés dans le compartiment n'a pas lieu.

Aussi la concentration de l'His, la Lys et l'Arg augmente dans le compartiment C₂, sans passage des autres acides aminés vers ce dernier.

Tableau IV. 4. : Variation de la concentration en (m Mole/l) des acides aminés dans les trois compartiments:

A.A	t = 0			t = 1 h			t = 2 h			t = 3 h		
Diluat												
	C mM	V l	n mmol	C mM	V l	n mmol	C mM	V l	n mmol	C mM	V l	n mmol
Asp	50		12,5	30,3		7,27	24,6		5,7	22,1		4,9
Glu	50		12,5	37,5		8	28,6		6,6	24,4		5,4
Gly	50		12,5	49,8		11,9	49,6		11,4	49,5		10,8
Ser	50		12,5	49,9		12	50		12,5	49,8		10,9
Phe	50	0,25	12,5	49,9	0,24	12	49,8	0,23	11,4	49,9	0,22	11
Val	50		12,5	50		12	49,6		11,4	50		11
His	50		12,5	36,2		8,7	27,3		6,3	23,5		5,2
Lys	50		12,5	39,7		9,5	28,6		6,6	24,5		5,3
Arg	50		12,5	42,3		10,1	32,6		7,5	39,5		6,4
Concentrat C₁												
Asp	0		0	18,7		4,7	23,6		6,1	26,9		7
Glu	0		0	13,4		3,3	20,7		5,4	24,7		6,4
Gly	0		0	0		0	0		0	0		0
Ser	0		0	0		0	0		0	0		0
Phe	0	0,25	0	0	0,25	0	0	0,26	0	0	0,26	0
Val	0		0	0		0	0		0	0		0
His	0		0	0		0	0		0	0		0
Lys	0		0	0		0	0		0	0		0
Arg	0		0	0		0	0		0	0		0
Concentrat C₂												
Asp	0		0	0		0	0		0	0		0
Glu	0		0	0		0	0		0	0		0
Gly	0		0	0		0	0		0	0		0
Ser	0		0	0		0	0		0	0		0
Phe	0	0,25	0	0	0,25	0	0	0,26	0	0	0,26	0
Val	0		0	0		0	0		0	0		0
His	0		0	13,2		3,3	21,8		5,7	25,9		6,7
Lys	0		0	10,1		2,5	21,2		5,5	24,9		6,5
Arg	0		0	7,5		1,9	16,9		4,2	19,2		5

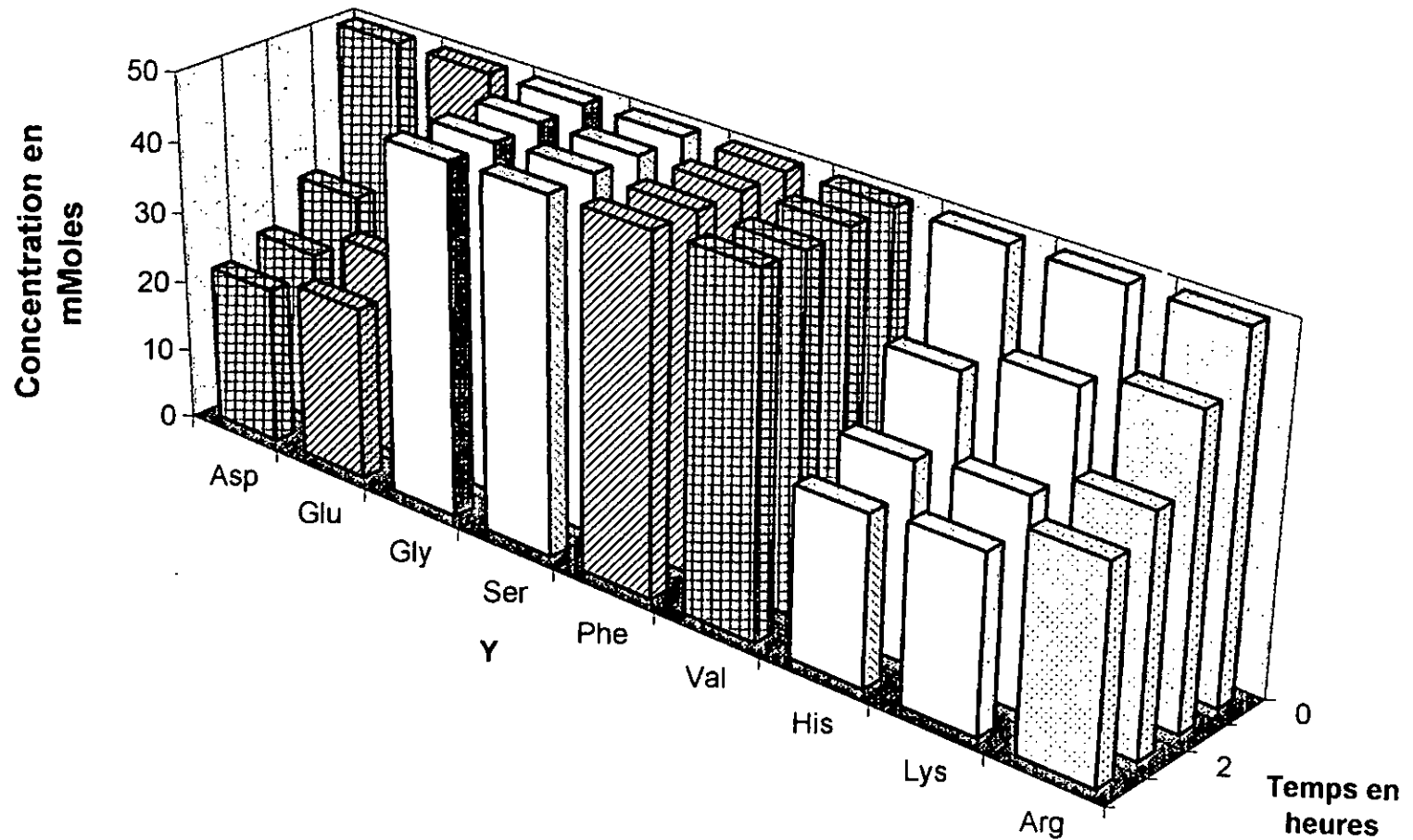


Figure N° III.03

Evolution des concentrations des acides aminés au cours de l'électrodialyse dans le compartiment Diluat

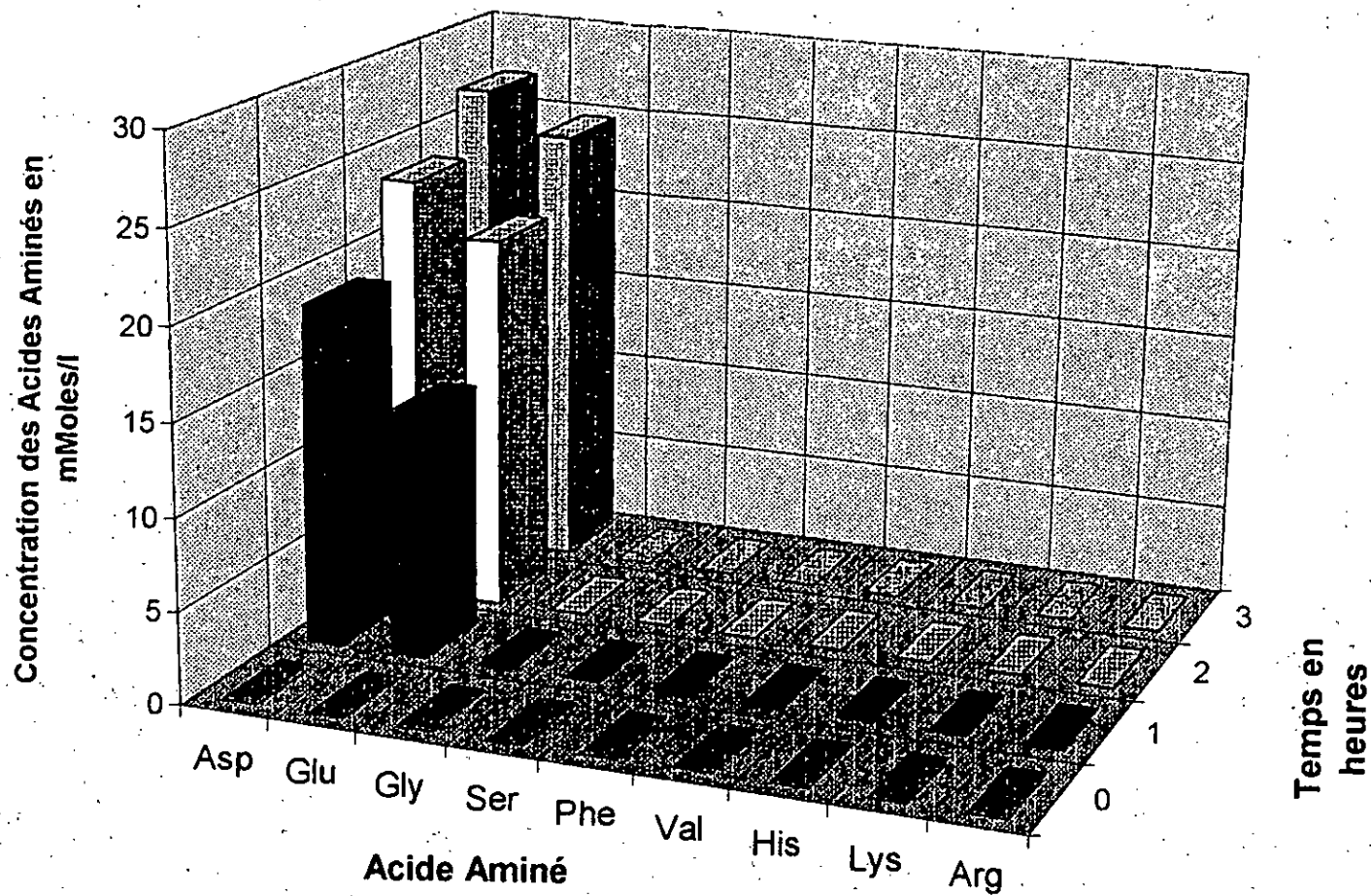


Figure n°IV.4 Evolution des Concentrations des Acides Aminés dans le compartiment Concentrat 1

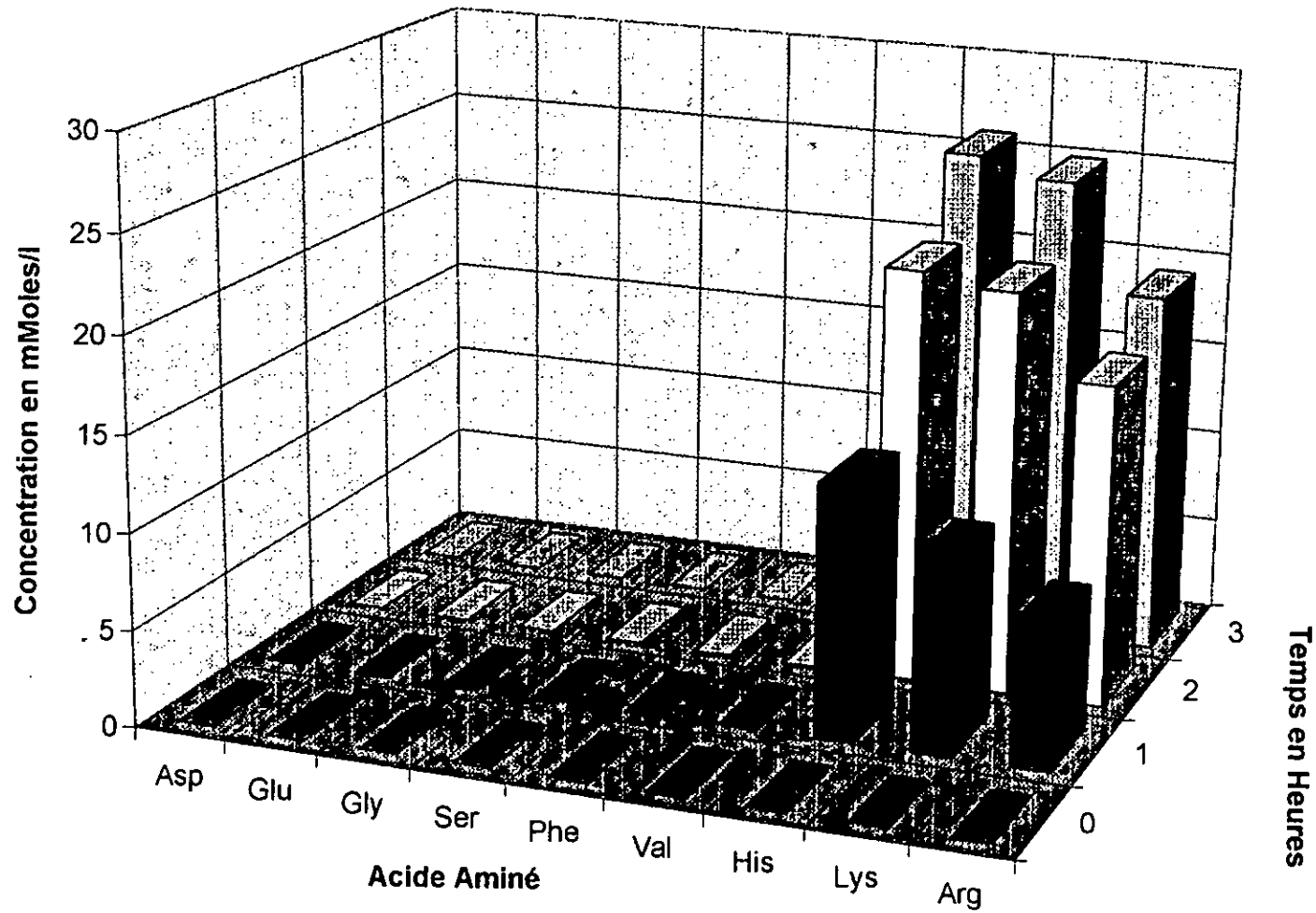


Figure N° IV.5 Evolution de la concentration des Acides Aminés dans le compartiment Concentrat 2

C - Calcul des Rendements d'Extraction

Nous avons calculé les Rendements d'extraction des acides aminés du mélange pour le compartiment Diluat, les résultats sont illustrés sur la figure IV.6. ou des valeurs d'extraction dépassant les 50 % ont été atteintes pour l'Asparagine, Pour l'Histidine et l'Acide glutamique. Ainsi qu'un Rendement d'extraction de l'ordre de 30% est noté pour la Lysine. Pour les acides aminés Glycine, Serine et Phenylalanine, des rendements d'extractions quasi nuls sont obtenus, mais ce fait est à relativiser, car cela permet de les séparer des autres acides aminés, en obtenant une famille d'acides aminés.

D - Calcul des rendements Faradiques:

Nous avons déterminé le R_F en s'aidant de la formule établie à partir de la loi de Faraday.

$$R_F = \frac{\Delta C \cdot V \cdot F}{I \cdot \Delta t \cdot N}$$

Où:

V : Volume du circuit de Concentrat en l.

ΔC : Variation de la concentration du circuit pendant le temps Δt (en mol. l⁻¹).

I : Intensité appliquée en (Ampères).

t : Durée d'électrodialyse (en secondes).

N : Nombre de cellules.

Les valeurs des rendements Faradiques de la séparation des acides aminés sont illustrées dans le tableau IV.4 .

Tableau IV.5 .:Rendements Faradiques de l'électrodialyse.

Acide Aminé	Temps d'électrodialyse en heure			
	0	1	2	3
Asp	0,00	52,81	34,04	24,93
Glu	0,00	33,51	28,68	22,87
Gly	0,00	0,54	0,54	0,45
Ser	0,00	0,27	0,00	0,18
Phe	0,00	0,27	0,27	0,09
Val	0,00	0,00	0,54	0,00
His	0,00	36,99	30,42	23,68
Lys	0,00	27,61	28,68	22,78
Arg	0,00	20,64	23,32	18,32

Rendement d'Extraction Re en %

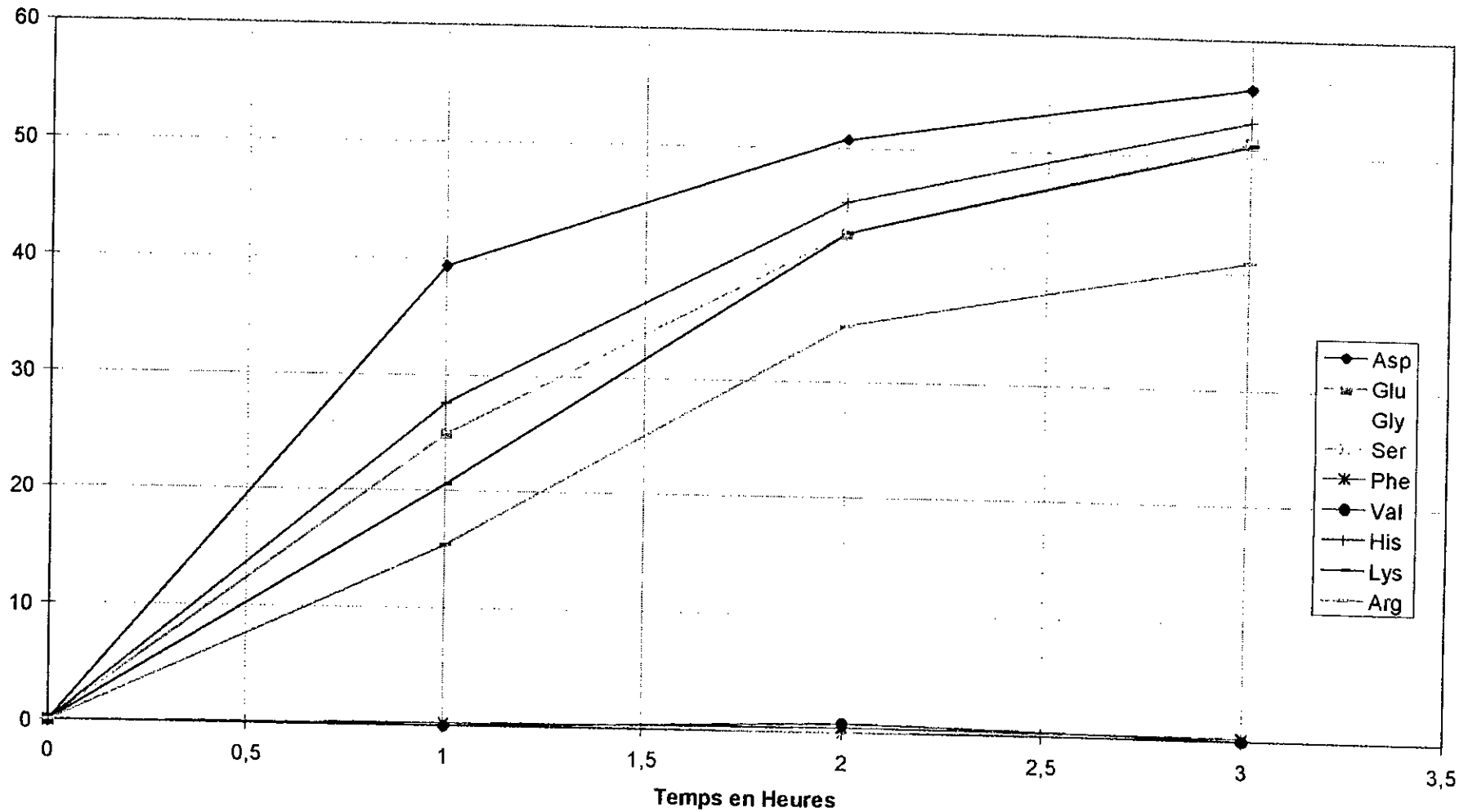


Figure IVI.06 Evolution des Rendements d'Extraction des Acides Aminés en fonction du temps d'electrodialyse

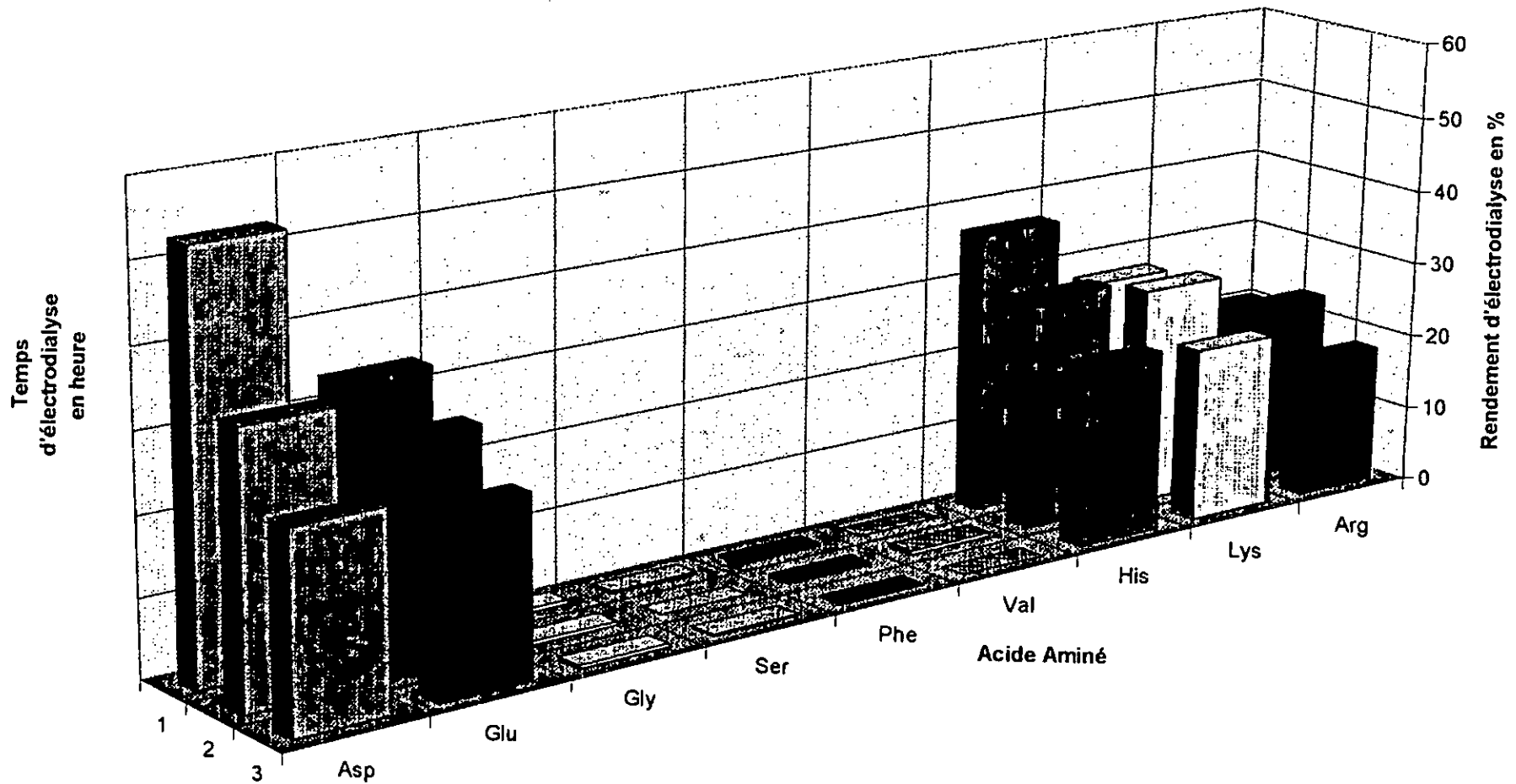


Figure IV.7 Evolution des Rendements Faradiques en fonction du temps d'électrodialyse

Conclusion:

Les résultats que nous avons obtenus montrent que la séparation a permis de récupérer les acides aminés en 3 groupes de familles suivant leurs charges ioniques.

Cependant, on rappelle que le but de notre expérience est de montrer que la séparation des acides aminés par notre électrodialyseur est réalisable.

Ainsi, il serait possible d'obtenir une séparation en continu en opérant avec plusieurs cellules d'électrodialyse placées en série.

A la suite de cela, il serait possible de réaliser aussi différentes expériences dans le but d'effectuer une séparation au sein d'une seule famille en se basant sur la pH isoélectrique de chaque acide aminé.

Chapitre V: *Application à la défluoruration*

V. 1. *Introduction*

V. 2. *Le fluor*

V. 2. 1. *Généralités sur le fluor*

V. 2. 2. *Normes internationales*

V. 2. 3. *Méthode de défluoruration*

V. 2. 4. *Dosage des ions fluorures*

V. 3. *Essai de défluoruration par électrodialyse*

V. 3. 1. *Effet de la salinité sur la défluoruration*

V. 3. 2. *Influence du type de membrane sur la défluoruration*

V. 3. 3. *Influence de l'intensité de courant*

V. 1. Introduction:

Le fluor, qui occupe la 17^{ème} place dans l'ordre d'abondance des éléments constituant l'écorce terrestre et y participe à 0,8 %, se trouve donc naturellement à l'état de traces dans notre environnement [28].

Cependant, les activités industrielles et agricoles de l'homme favorisent la concentration du Fluor dans l'eau, les aliments et l'atmosphère.

On sait que, si l'absorption de petites quantités de fluor a un effet bénéfique en diminuant la sensibilité de la dentition à la carie, un excès d'apport de cet ion provoque certains troubles se traduisant par une altération irréversible des tissus calcifiés, pouvant se compliquer de manifestations neuropathologiques [28].

L'ingestion régulière d'une eau dont le teneur en Fluorure est supérieure à 1 mg/l norme O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé) semble être la principale cause de Fluorose dentaire [29]. Si la concentration est supérieure à 4 mg/l, on observe une atteinte du squelette ou Fluorose osseuse [29].

Signalons que la dose létale pour l'homme serait d'environ 2,5 g à 5 g d'ions F⁻ absorbés en une seule fois [29].

D'une manière générale, la fluorose en Algérie concerne toute la région du Sahara septentrionale et plus particulièrement la zone orientale Ouargla, Tougourt, El Meghair, El-Oued et Tebessa.

L'Algérie n'est pas le seul pays qui souffre de ce problème, plusieurs autres régions du monde, aux U.S.A., en Inde, en Chine et en Afrique du Nord se trouvent également confrontées à une présence excessive de fluor dans les eaux. Certains d'entre eux ont déjà pensé à installer des stations de défluoruration des eaux destinées à la consommation. Il se trouve que ces installations sont très coûteuses et englobent beaucoup d'autres préjudices à l'environnement (productions de boues fluorées).

V. 2. Le fluor:

V. 2. 1. Généralités sur le fluor:

Le fluor est un gaz jaune, corrosif, puissant oxydant et est considéré comme étant le plus réactif des éléments chimiques [30].

Du fait de sa très haute réactivité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais dans la nature à l'état libre, mais en combinaison avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux sous forme de fluorures. Les minerais les plus importants contenant du fluor sont la fluorine Ca F₂, la cryolithe Na₃AlF₆ et l'apatite Ca₁₀(PO₄)₂ F₆ [30].

Depuis plus de deux siècles, les minerais du fluor ont été largement employés dans plusieurs industries, à savoir l'industrie sidérurgique, l'industrie du verre, de la céramique, de l'émail et dans l'industrie du ciment. D'autre part, on note l'utilisation de quelques produits fluorés comme les fluorocarbures (composés polyfluorés et fluorochlorés de type frelon), connus par leurs propriétés thermodynamiques et diélectriques, comme agents de réfrigération, propulseurs et vaporisateurs des produits cosmétiques et des insecticides et, enfin, comme extincteurs [31].

Autres dérivés fluorés connaissant récemment des utilisateurs en hygiène dentaire et en thérapeutique.

V. 2. 2. Normes internationales concernant la présence des fluorures dans les eaux d'alimentation:

Afin de rester dans les normes, il est nécessaire d'assurer une concentration optimale en fluorures dans les eaux de boisson. Cette dernière est généralement fonction de la température ambiante de la région considérée [32].

Nous reportons dans le tableau V.1 les concentrations limites en fluorures dans les eaux de consommation, suivant les normes américaines [32].

Tableau V. 1. : - Normes américaines concernant la présence de fluorures dans les eaux de boisson [32].

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes en °C	[F] en mg/l			
	Min	Opt	Max	Lim. ^(*)
10,0 - 12,2	0,9	1,2	1,7	2,4
12,2 - 14,6	0,8	1,1	1,5	2,2
14,7 - 17,7	0,8	1,0	1,3	2,0
17,8 - 21,4	0,7	0,9	1,2	1,8
21,5 - 26,2	0,7	0,8	1,0	1,6
26,3 - 32,5	0,6	0,7	0,8	1,14

^(*): Valeur limite au dessus de laquelle, l'ion Fluorure est considéré comme contaminant.

Les concentrations maximales en fluorures admissibles dans les eaux de boisson ont été fixées sur la base de la valeur de la température moyenne annuelle, pour la simple raison que la quantité d'eau consommée quotidiennement par une personne est elle même fonction de la température ambiante, de sorte que dans les régions chaudes on a tendance à consommer beaucoup d'eau au cours de la journée, ce qui a pour effet d'entraîner de grandes quantités de Fluorures dans l'organisme et contrairement dans les régions froides.

C'est ainsi qu'il a fallu trouvé un compromis entre la teneur en fluorures et la quantité d'eau consommée qui est généralement fonction de la température.

V. 2. 3. Méthodes de défluoruration des eaux:

Les techniques d'élimination des fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine sont assez nombreuses, mais à la fois mal connues et peu appliquées en raison de leurs coût d'exploitation élevé.

On peut classer ces méthodes en trois grandes familles [29]:

- Les réactions de précipitation (adoucissement à la chaux, sels d'aluminium);
- L'utilisation des résines échangeuses d'ions ou de matériaux sur lesquels il y a absorption des Fluorures (Phosphate tricalcique, alumine activée, charbon actif);
- Les techniques à membranes: osmose inverse, électrodialyse,...

V. 2. 4. Dosage des ions fluorures:

Le dosage de l'ion fluorure se relève particulièrement délicat en raison de son caractère fortement électronégatif. La méthode la plus couramment utilisée est le dosage par électrode ionique spécifique.

Le principe du dosage est de déterminer le potentiel de la membrane qui exprime la différence de potentiel existant entre la face interne de la membrane, celle-ci étant en contact avec une solution de référence d'activité constante et la face externe de la membrane qui est en contact avec la solution à analyser.

Cette différence de potentiel est mesurée par deux électrodes, une électrode de référence et une électrode spécifique.

L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de Nernst:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \text{Ln} \frac{a}{\gamma}$$

$$E = E_0 - 2,3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \text{Log} [F^-]$$

Avec:

E: *Potentiel mesuré à l'électrode*

E₀: *Potentiel standard de l'électrode, qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de remplissage et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée.*

Concentration = $\frac{\text{Activité}}{\gamma}$, avec γ : coefficient d'activité ionique

Le potentiel E est donc fonction de la concentration des ions Fluorures.

Courbe d'étalonnage:

A partir de la loi de Nernst, en mesurant les potentiels d'activités des différentes solutions, dont les concentrations en ions Fluor sont connues, nous pouvons construire une courbe d'étalonnage semi-logarithmique.

$$E = f \left(\text{Log} [F^-] \right)$$

Cette courbe nous permettra de déduire la concentration de fluor dans la solution à analyser, en mesurant son potentiel d'activité ionique sous réserve que le coefficient d'activité demeure inchangé pour toutes les concentrations.

Le graphe est une droite de pente $-2,3 \left(\frac{RT}{nF} \right)$

V. 3. Essai de défluoruration par électrodialyse

L'objectif de cette partie est de démontrer que la défluoruration des eaux est possible par la technique d'électrodialyse et que notre module se prête bien à cette opération.

C'est pour cela que nous restreindrons notre champ d'investigation, à étudier, seulement l'effet de la salinité sur la défluoruration.

Cependant, il faut noter que l'objectif non révélé de cette manipulation est d'acquérir de la « matière première » pour mettre au point des travaux pratiques qui seront soumis aux étudiants de graduation ou autres.

V. 3. 1. Influence de la salinité sur la défluoruration:

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que pour que l'électrodialyse ait lieu, il faudrait que la concentration en sel soit suffisante pour amorcer le phénomène de transfert ionique sous l'effet d'un champ électrique étant donné que les quantités de fluorures présentes dans la solution synthétique sont insuffisantes pour qu'il y ait passage de courant.

Ainsi, il nous est apparu intéressant d'étudier les doses en sels à ajouter à la solution de fluorure de sodium (NaF) pour assurer le passage de courant.

Pour ce faire, nous avons préparé différentes solutions fluorées à partir de chlorure de sodium dans des gammes très proches de celles des eaux de l'Algérie septentrionale où les eaux destinées à la consommation ont des valeurs très élevées en sel.

Ainsi, nous avons retenu le schéma suivant (fig. V.1) pour assurer la défluoruration de cette solution.

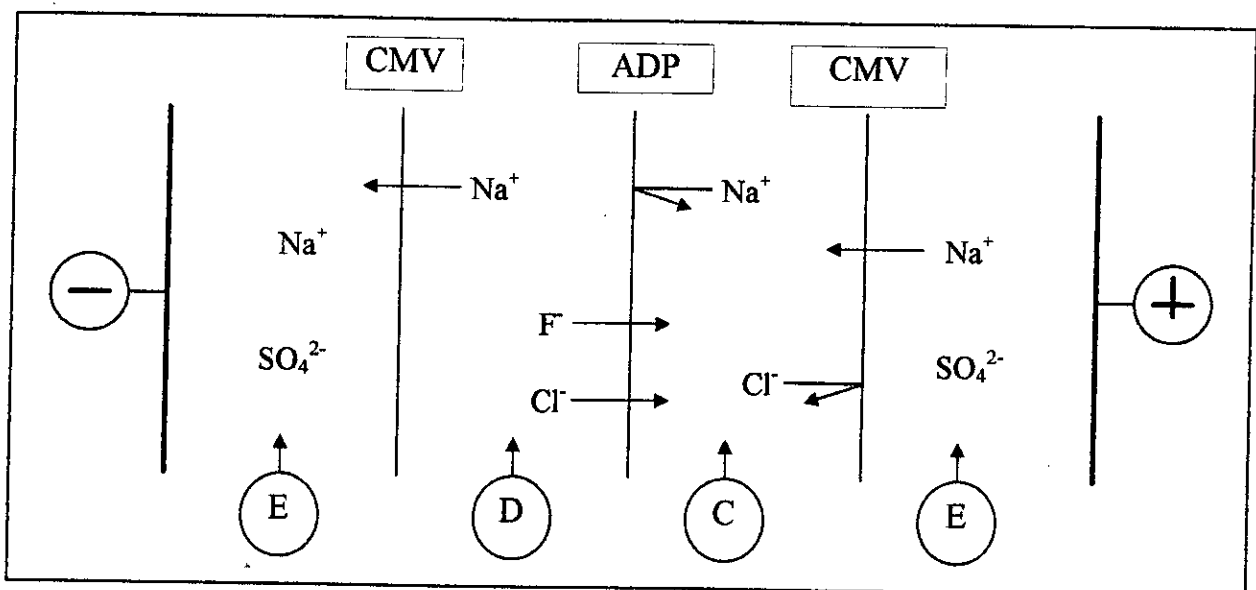


Figure V. 1. Schéma du Dispositif Expérimental utilisé pour la défluoruration:

Les conditions expérimentales retenues pour l'ensemble des manipulations qui vont suivre sont décrites ci-dessous:

- *Membranes* : ADP-CMV.
 - *Compartiment Diluat* : 250 ml de solution fluorée à raison de 4 mg/l de F et 2 - 4 et 6 g/l de NaCl pour chacune des expériences
 - *Compartiment Concentrat* : 250 ml de solution de NaCl à 5 g/l.
 - *Compartiment électrolyte* : 1 litre de solution de Na₂SO₄ à 0,5 N.
- *Les expériences ce sont déroulées en régime intentionstat à I = 200 mA.*

Durant le déroulement de chaque expérience, nous avons suivi l'évolution en fonction du temps de la concentration en ion fluorure, de la conductivité, du pH ainsi que de la tension dans les compartiments Diluat et Concentrat.

Sur les figures V. 2. et V. 3. , sont représentées l'évolution de la conductivité dans les compartiments Diluat et Concentrat, respectivement, en fonction du temps d'électrodialyse en appliquant plusieurs taux de degré de salinité lors de la défluoruration des solutions salines.

Au cours de l'expérience, nous remarquons que la conductivité décroît linéairement, ceci appuie le fait que le transfert d'ions par unité de temps se fait d'une manière constante.

La différence des valeurs initiales de la conductivité (voir figure V. 2.) est due simplement aux différents taux de salinité, mais toutefois, les valeurs atteintes à la fin des manipulations sont de même ordre de grandeur. Cependant, on note que les temps d'électrodialyse sont différents.

Avec un taux de salinité de 2 g/l, le temps nécessaire est d'environ 90 minutes à comparer à 120 et 135 mn pour des salinités de l'ordre de 4 et 6 g/l respectivement. Arrivé à ce point, l'opération d'électrodialyse s'arrête d'elle même et cela faute d'ions dans le compartiment Diluat. Ce qui permettrait d'avoir des meilleurs taux d'abattements de fluor (4-6 g/l) en offrant des temps d'électrodialyse plus longs.

Quant à la conductivité dans le compartiment Concentrat, les valeurs de départ sont les mêmes pour les trois cas, étant donné qu'elles représentent simplement la valeur de la conductivité de la solution Concentrat avant Electrodialyse. Ensuite, les valeurs rencontrées sont de même ordre de grandeur, ce qui laisse à suggérer que le taux de migration est pratiquement le même pour les trois manipulations. A partir d'un temps d'électrodialyse de 80 mn, des évolutions différentes des courbes de conductivité sont observées selon le taux de degré de salinité du compartiment Diluat

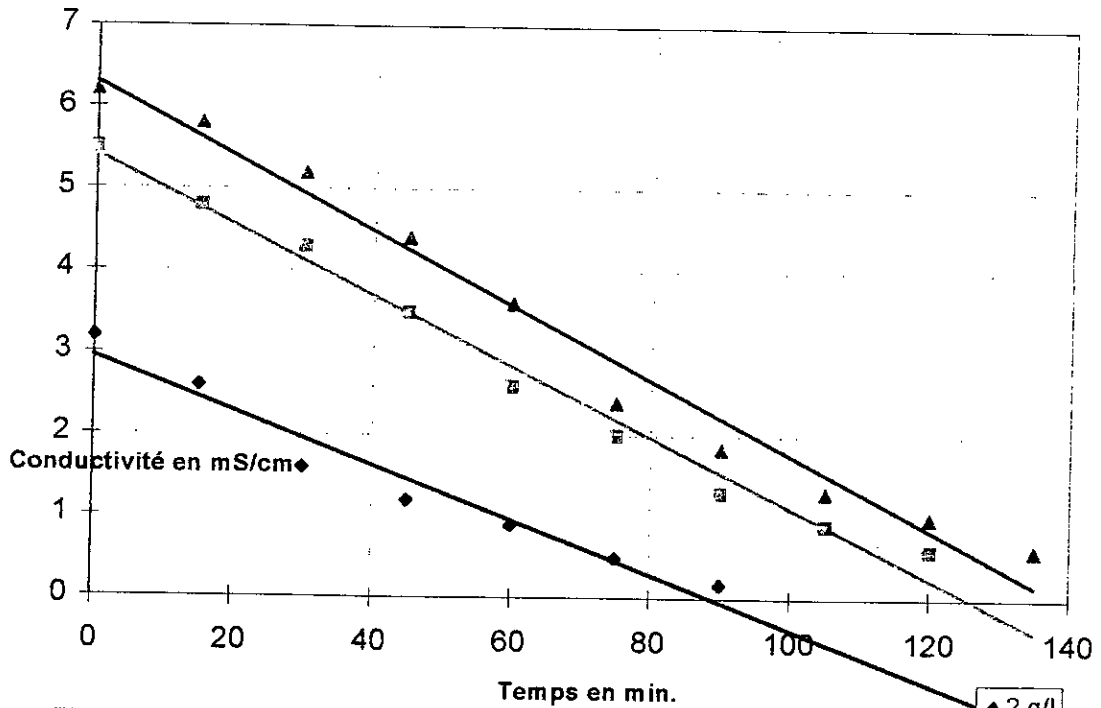


Figure V. 2 Evolution de la conductivité au cours de la défluoruration de solutions fluorées à différentes teneurs en sels dans le compartiment Diluat

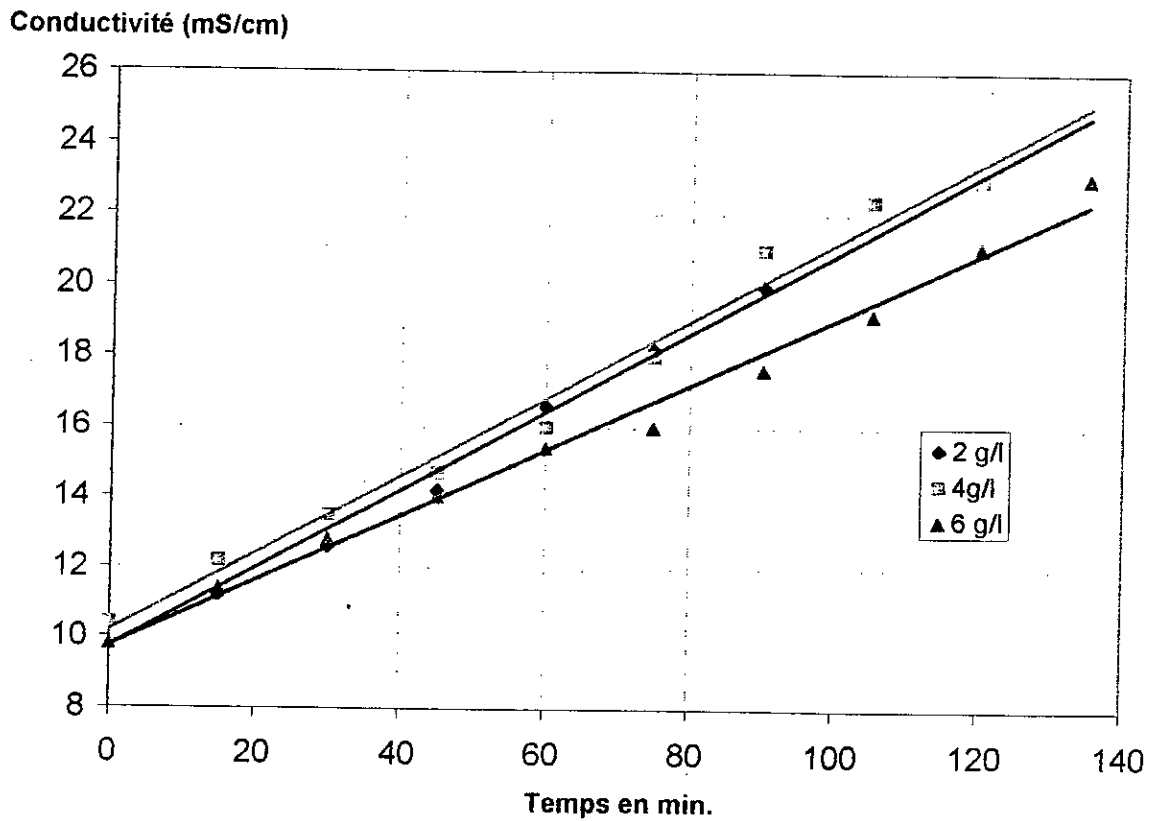


Figure V.3 Evolution de la conductivité des solutions fluorées à différentes teneurs en sels dans le compartiment concentrat.

Sur les figures V. 4 et V. 5, est porté l'évolution du pH des solutions Diluat et Concentrat en fonction du temps de défluoruration d'électrodialyse. Dans le compartiment Diluat, on remarque un palier au début (excepté pour la manipulation à un taux de salinité de 2 g/l), ensuite un abaissement du pH est constaté pour enfin se stabiliser à un pH d'environ 3. Cette diminution du pH venant à la fin de la manipulation est due à la migration des ions OH^- vers le compartiment Concentrat et suite au presque épuisement des ions chlorures et fluorures. Les valeurs du pH enregistrées pour le compartiment Concentrat (Fig. V.5) le démontrent, en effet, des pH de 11 sont constatés.

Néanmoins, ces évolutions du pH dans une eau non synthétique seraient beaucoup moins prononcées du fait de la présence des différents sels, des ions carbonates.. etc. et les différentes interactions résultantes. Ce qui n'est pas notre cas, ou il est utile de rappeler que les ions Na^+ et Cl^- sont des ions aprotiques qui n'interviennent pas dans le pH en tant que tels.

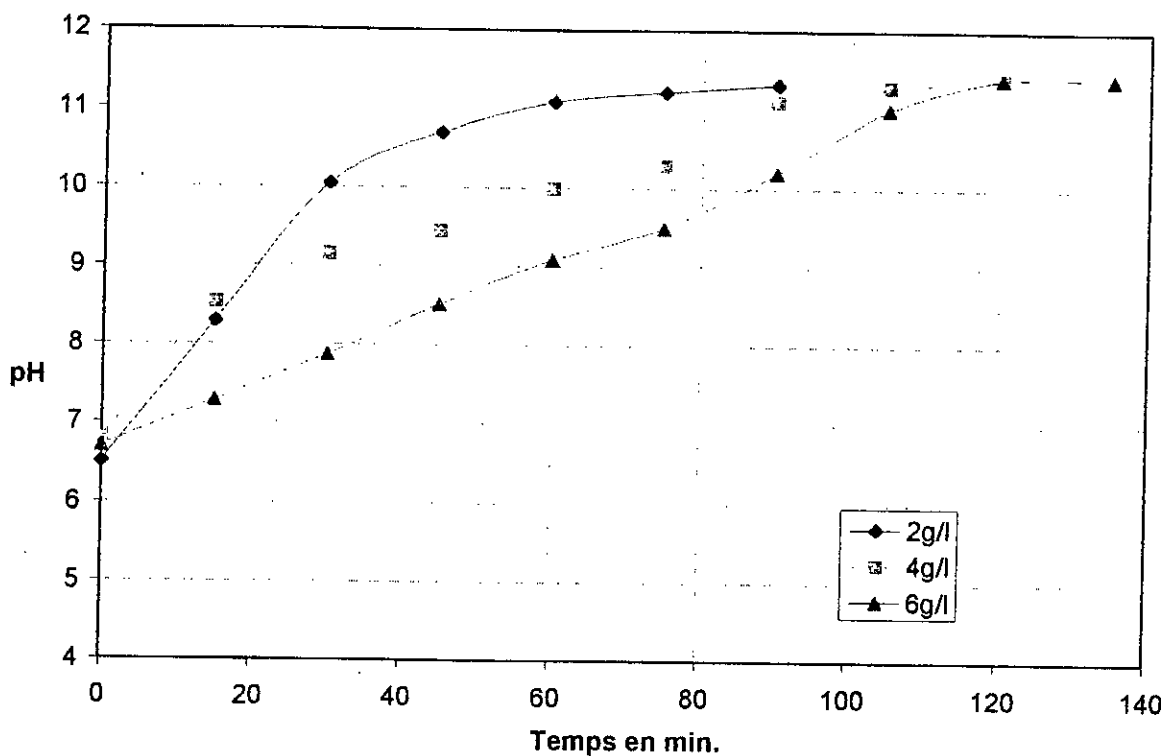


Figure V. 5 Evolution du pH dans le compartiment Concentrat en fonction du temps d'électrodialyse Influence du taux de la salinité

La figure V. 6 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps d'électrodialyse mesuré au cours des trois manipulations, la principale constatation qu'on peut tirer de ce graphe, est qu'au dessus (et ou égal) au taux de salinité de 4 g/l, la salinité n'a pas d'effet sur l'évolution du potentiel de sorte qu'un taux de 4g/l constitue une valeur à prendre en considération en attendant de voir les autres paramètres.

A un taux de salinité de 2g/l, on arrive à la limite d'utilisation de notre appareillage seulement après une heure de temps, en effet, le potentiel mesuré atteignant la valeur de 33 volts qui est la limite du générateur de courant utilisé, Alors que cette limite n'est pas atteinte même après 2 heures de temps pour les deux autres manipulations à des taux de salinité de 4 et 6 g/l.

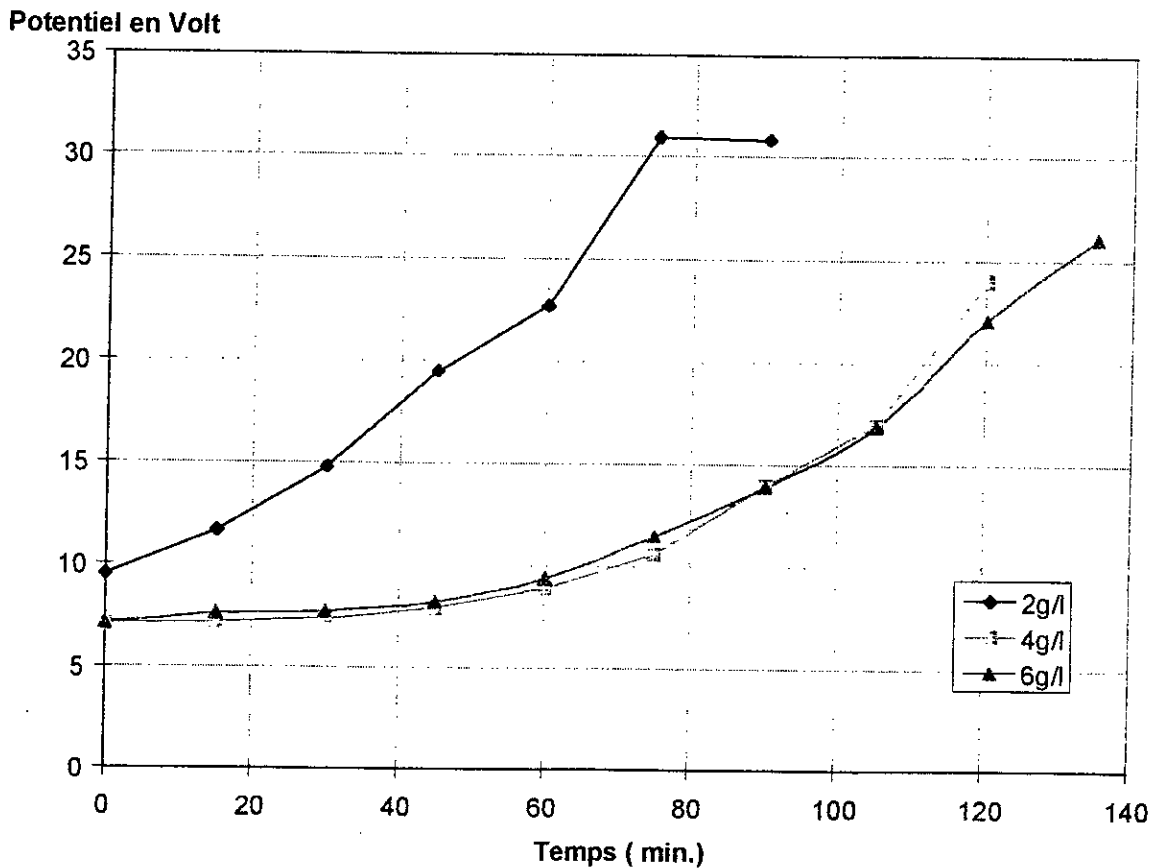


Figure V.06 Evolution du potentiel au cours de la défluoruration d'une solution salée, influence de la salinité

Enfin, on a porté sur la figure V. 7, l'évolution de la concentration en ions fluorures en fonction du temps pour les différents taux de salinité. Les résultats obtenus démontrent qu'il y a eu une élimination des ions fluorures dans le compartiment Diluat pour toutes les valeurs du taux de salinité expérimentés (C.Q.F.D).

Mais seulement à 2 g/l, l'expérience s'est arrêtée, faute « d'ions conducteurs », avant d'atteindre la valeur de 1 mg/l, valeur que représente la norme OMS pour les pays chauds, cas de l'Algérie.

Par contre pour les autres expériences, on est arrivé à des teneurs résiduelles en ions F^- au dessous de la norme requise par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) pour les fluorures (1 mg/l), la concentration en ions fluorures est ramenée à des valeurs comprises entre 0,7 et 0,8 mg/l.

Cela peut être expliqué par l'effet de compétition entre les ions Cl^- et F^- , ceci est dû au fait que les membranes classiques ont une plus grande affinité pour les chlorures que pour les fluorures.

Les résultats peuvent être adaptés avantageusement pour le traitement de la défluoruration des eaux du Sahara septentrionale où le degrés de salinité de l'eau est voisin de 2 à 4 g/l.

Par ailleurs, des essais de défluoruration sur les eaux saumâtres ont montré qu'il est beaucoup plus aisé d'enlever les chlorures que les fluorures sur un module d'électrodialyse [29].

Concentration en fluorures en mg/l

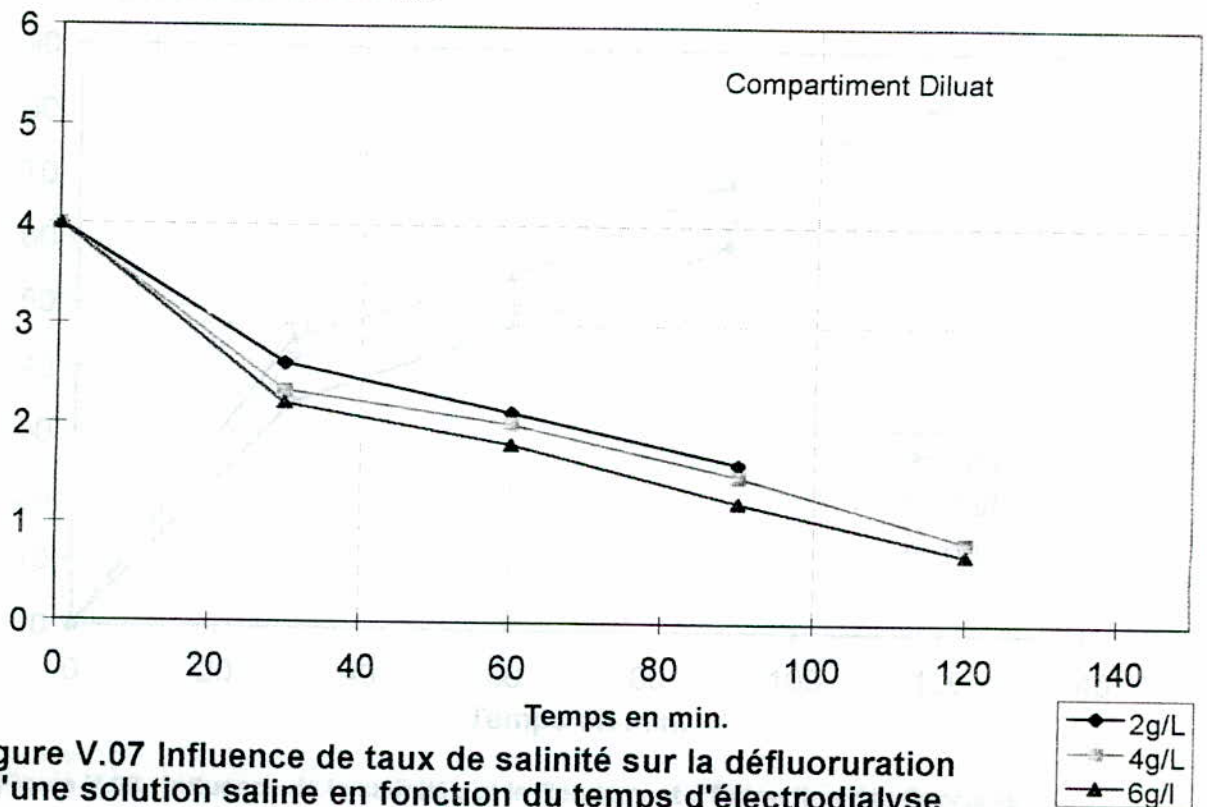


Figure V.07 Influence de taux de salinité sur la défluoruration d'une solution saline en fonction du temps d'électrodialyse

Par ailleurs, les rendements d'extraction des ions fluorures en fonction du temps d'électrodialyse et ce à différents taux de salinité sont portés sur la figure V. 8, illustrent bien ce que nous avons avancé précédemment. L'épuisement des ions à la fin de la manipulation à 2g/l a empêché d'atteindre la norme. Le rendement d'extraction des ions fluorures n'est que de 60 % à comparer aux 80 % et plus pour des taux de salinité de 4 à 6 g/l.

Cependant les meilleurs résultats de défluoruration sont obtenus par les membranes *AMV-CMV* puisque le temps nécessaire pour atteindre 1 mg/l en F^- est de 45 mn,

Mais que pour l'ADP-CMV, la norme n'est pas atteinte.

Ainsi, on remarque au temps de 90 mn de l'électrodialyse, la concentration résiduelle en ions fluorures atteintes à savoir 0,75 mg/l, *pour la* membrane *AMV.* *BY*

Fluorures en mg/l

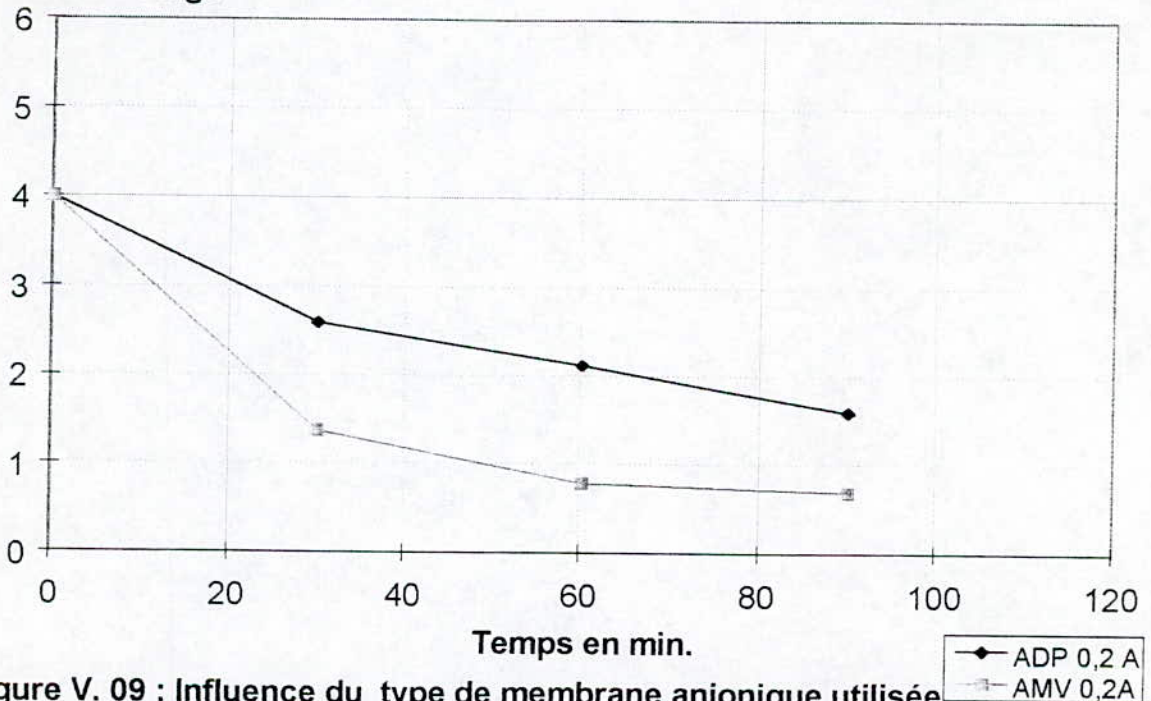


Figure V. 09 : Influence du type de membrane anionique utilisée lors de la défluoruration d'une solution saline par électrodialyse

V. 3. 3. Influence de l'intensité de courant appliquée sur la défluoruration

En gardant toujours le même dispositif expérimental, et en optant pour le couple de membrane *AMV-CMV*, nous avons étudié l'influence de l'intensité du courant sur la défluoruration par électrodialyse, en appliquant des intensités de courant allant de 0.1 à 0.4 A.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V.10, ainsi que les rendements d'extraction des ions fluorures pour le compartiment Diluat (fig V. 11), la norme de 1 mg/l, norme O.M.S. est dépassée pour toutes les valeurs de l'intensité de courant appliquées, même pour $I=0.1$ A; la concentration en fluorures s'approche de 0.5 mg/l pour des valeurs de $I=0.4$ A.

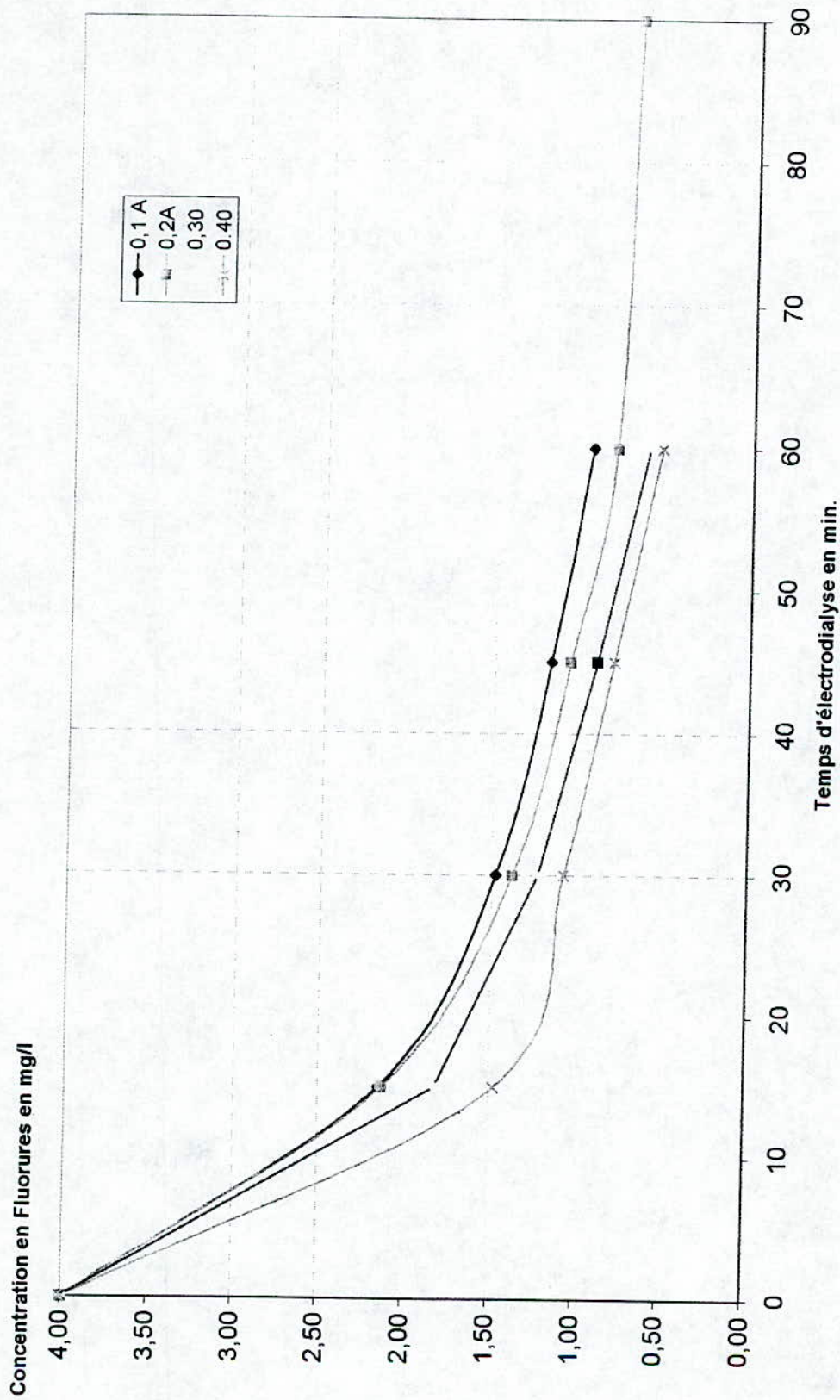


Figure : V.10 Influence de l'intensité de courant appliquée sur l'évolution de la concentration en fluorures en fonction du temps d'électrodialyse

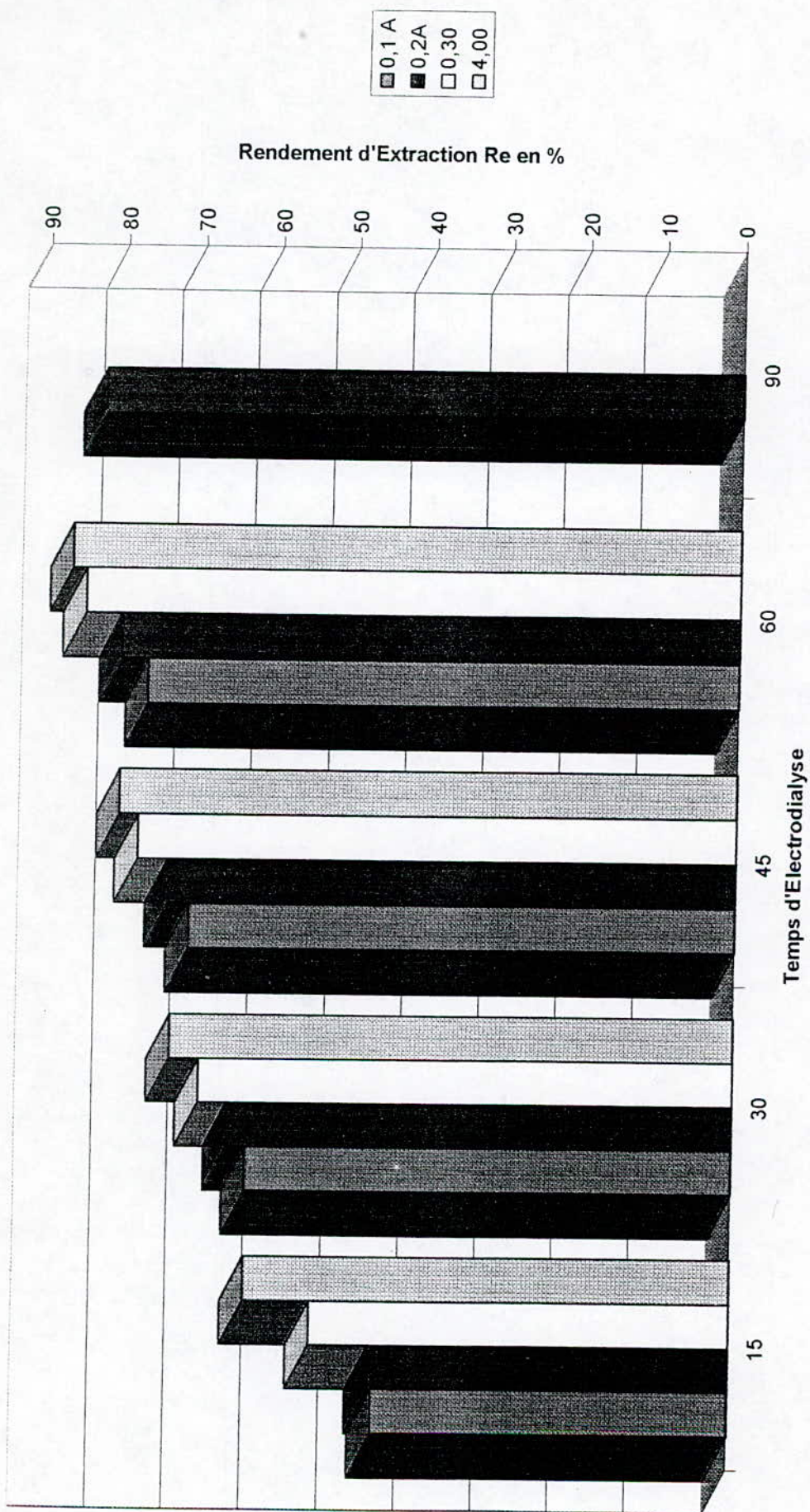


Figure IV.XX Evolution des Rendements d'Extraction , Influence de l'intensité de courant

Conclusion:

Ces résultats encourageants nous permettent d'entrevoir la méthode d'électrodialyse comme méthode pouvant rivaliser avec les autres voies de recherches actuellement menées de par le monde pour trouver des nouvelles méthodes de défluoruration.

Nous rappelons que notre but ici, est juste de montrer l'efficacité de notre appareillage et la faisabilité de la défluoruration par Electro dialyse. De ce fait notre étude n'est pas exhaustive. Une étude détaillée portant sur les différentes membranes, conditions opératoires, tels le pH initial, pH de maintien, degré de salinité, solution d'électrolyte; etc... est nécessaire

De la même manière, une étude technico-économique serait superflue et non viable avant d'avancer dans l'étude.

Conclusion

Conclusion

Parmi les nouvelles techniques peu coûteuses et peu polluantes qui permettraient de récupérer des produits valorisables; initialement rejetés dans la nature, certains sont basés sur la séparation membranaire comme l'électrodialyse qui suscite un grand intérêt du fait de la simplicité de construction des installations à capacité énergétique et métallique faible à comparer à son haut rendement de séparation et réduit les dépenses de main d'oeuvre.

Ainsi, les objectifs fixés dès le début de cette étude ont été atteints, en effet nous avons réussi à réaliser un module d'électrodialyse à l'échelle laboratoire.

Par ailleurs, le système filtre-presse que nous avons opté pour notre appareillage a pu répondre aux principaux critères que nous nous sommes fixés au départ, à savoir:

- La faculté de travailler avec des volumes réduits de Diluat et de Concentrat, permettant des gains quantitatifs en produits assez coûteux comme les HVA.
- Une technologie de fabrication et d'utilisation simples mais efficaces.
- Une modularité permettant de passer du type PII au PIV.
- Une facilité de remplacement des membranes.
- L'existence de faibles volumes morts.
- La facilité de montage et de démontage.

De ce fait nous pouvons avancer que l'appareillage que nous avons conçu nous satisfait du point de vue fonctionnement.

En effet nous avons au cours de ces travaux opéré avec l'électrodialyseur et déterminer ses performances au cours de la déminéralisation d'une solution synthétique de Chlorure de Sodium.

En outre, l'application d'une intensité de courant de 1 A a suffi amplement pour avoir des temps de dessalement optimaux et de transfert d'ions maximal.

Ainsi pour une valeur de 1 A, des rendements Faradiques de l'ordre de 100 % ont été obtenus au début des manipulations pour se stabiliser à la fin en des valeurs proches de 70 %.

Aussi nous avons pu obtenir des taux d'extraction proches de 86 % pour les différentes valeurs d'intensité de courant appliquées (0,5 - 1 - 1,5 A).

D'autre part, nous avons montré dans ce qui a précédé que le sang est une matière intéressante pour la récupération des acides aminés.

En effet les concentrations de ces produits dans l'hydrolysât chimique étaient très faibles pour pouvoir effectuer l'extraction par électrodialyse.

A partir de cela, nous avons préparé une solution synthétique d'acides aminés.

Ainsi, les résultats que nous avons obtenus montrent que la séparation par électrodialyse a permis de récupérer les acides aminés en trois groupes de familles, suivant leurs charges ioniques et cela en utilisant des MEI de type AMV - CMV.

D'où des rendements d'extraction dépassant les 50 % ont été atteints pour l'Asparagine, l'Histidine et l'Acide Glutamique, et une valeur de l'ordre de 30 % pour la Lysine est noté, aussi des rendements d'extraction quasi nuls pour la Glycine, la Serine et la Phenylalanine; néanmoins, cela a permis de les séparer des autres acides aminés en obtenant une seule famille.

Par ailleurs, il serait possible d'obtenir une séparation en continu en opérant avec plusieurs cellules d'électrodialyse placées en série; ainsi qu'une séparation au sein d'une seule famille en se basant sur le pH isoélectrique de chaque acide aminé [10].

Enfin dans la dernière étape de la partie expérimentale, nous avons effectué des essais de défluoruration et cela en préparant une solution ne contenant que du NAF, ainsi qu'une certaine quantité de Chlorure de Sodium; afin d'éviter les problèmes d'interactions avec les autres ions.

Notre champ d'étude, nous l'avons restreint, seulement sur l'effet de salinité sur la défluoruration.

Donc, au cours des différentes expériences nous sommes arrivées à des teneurs résiduelles en ions fluorures au dessous de la norme requise par l'O.M.S. (1 mg/l) pour les fluorures.

Ainsi, les résultats obtenus sont satisfaisants en comparaison avec la littérature [33].

D'autre part, il faut savoir que les membranes classiques ont une plus grande affinité pour les Chlorures que pour les Fluorures, d'où l'utilisation de la technique d'électrodialyse est actuellement dépendante de la mise au point d'une membrane ayant une grande affinité pour les Fluorures.

Ces résultats encourageants nous permettent d'entrevoir la méthode d'électrodialyse comme méthode pouvant rivaliser avec les autres voies de recherches actuellement menées de par le monde pour trouver des nouvelles méthodes de séparation.

Il faut rappeler que notre but, est seulement de montrer l'efficacité de notre appareillage et la faisabilité de ces applications par la technique d'électrodialyse.

De ce fait notre étude n'est pas exhaustive; une étude détaillée portant sur les différentes membranes et les conditions opératoires est nécessaire.

De la même manière, une étude technico-économique serait superflue et non viable avant d'avancer dans l'étude.

En conclusion, la technique d'électrodialyse promet d'apporter des solutions élégantes et économiquement viables dans le domaine de la récupération et du recyclage en bio-industrie.

C'est pour cela, nous espérons qu'à partir de ces travaux, nous avons pu apporter de « la matière première » pour mettre au point des travaux pratiques qui seront soumis aux étudiants de graduation et autres.

Bibliographie

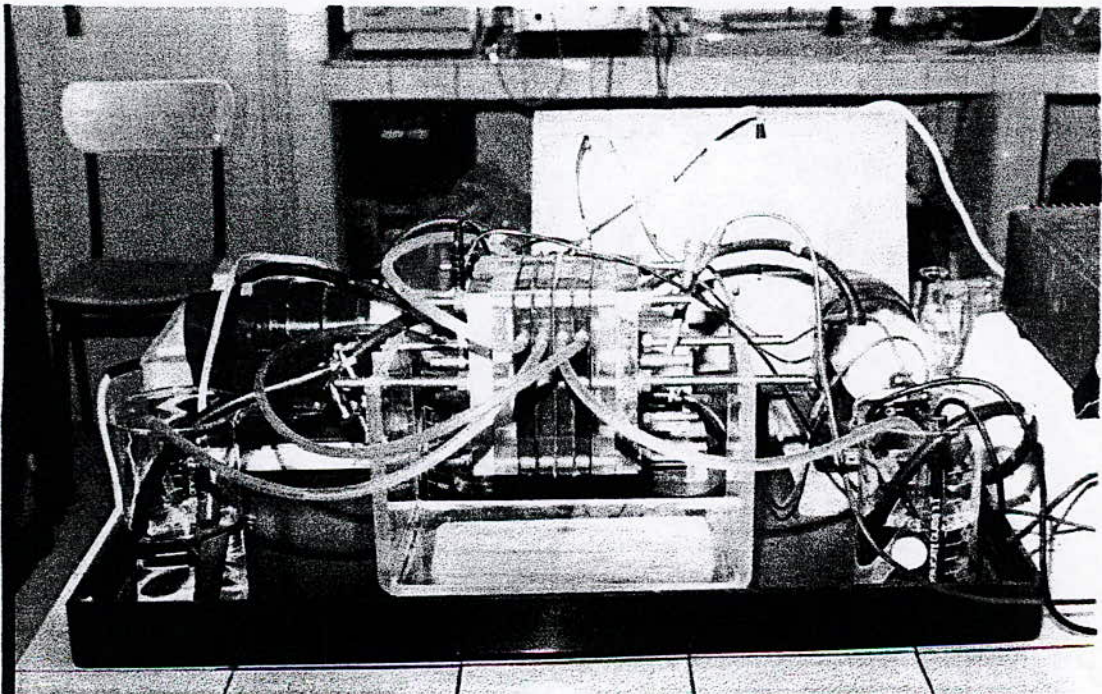
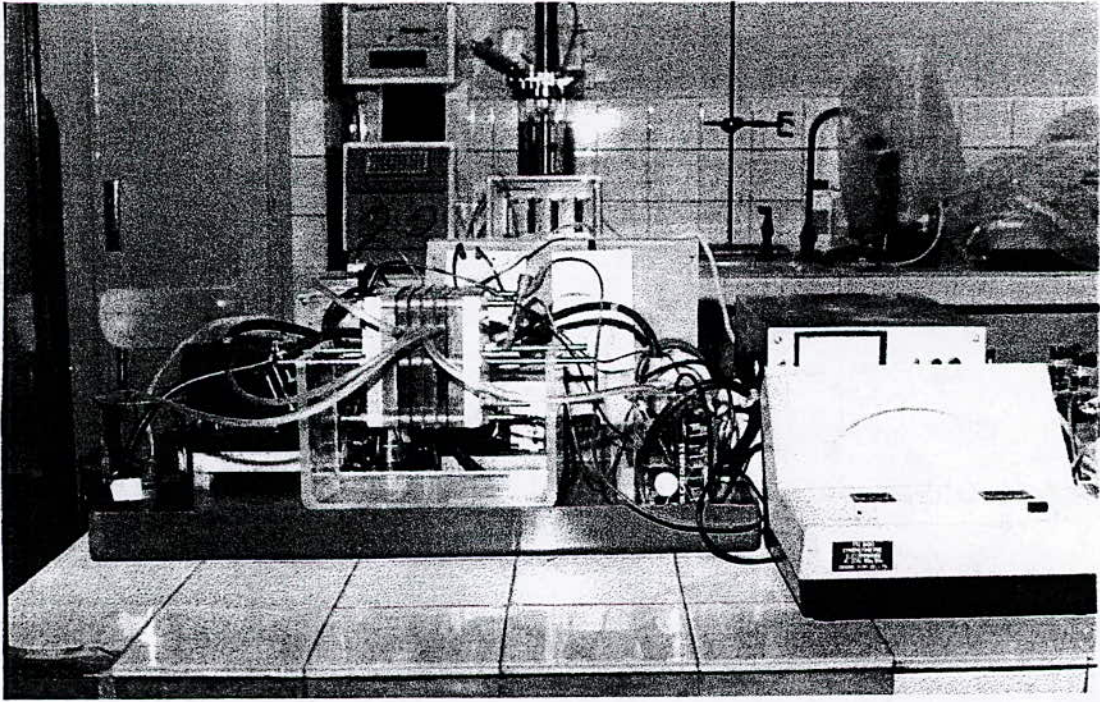
Références bibliographiques

- 1 **Aptel P.** « Les procédés de séparation par membrane ». La Houille blanche, N°7/8. pp. 524-529. (1986).
- 2 **Brun J. P.** « Procédés de séparation des acides aminés ». Ed Masson, Paris (1989).
- 3 **Storck A. et G. Grevillot,** « Récent progrès en génie des procédés », V. 2, pp. 93-98, Tech. Et Doc. Ed. Lavoisier, (1993).
- 4 **Eurodia Industrie S.A.** « Notice technique, Electro dialyseur Modèle Eur 2D-589 », Eurodia (1994).
- 5 **Mazrou S.** « Application des procédés électromembranaires aux solutions de chlorures de sodium pour la production d'acide chlorydrique et de soude », Thèse de Magister, U.S.T.H.B. Alger, (1994).
- 6 **Maurel A.** « Désallement des eaux par électrodialyse », Technique de l'Ingénieur. J2850, pp. 1-11.
- 7 **Audinos R.** « Séparations électrochimiques, Electro dialyse », Technique de l'ingénieur, pp. 1825-4.
- 8 **Toromanoff E.** « Substances naturelles, la compétition chimie-biotechnologies, le cas des acides aminés », Biofutur, pp. 39-46, Sept. (1986).
- 9 **Audinos R.** « Valorisation des solutions par Electro dialyse », Journée Internationale La place des techniques à membranes en traitement et épuration des eaux industrielles , 5 Nov. 1987, Agen, France. (1987).
- 10 **Sadat T.** « Extraction et séparation des Acides Aminés par Electro dialyse ». Thèse de Magister, E.N.P., (1996).
- 11 **Ben Aïm R. Vladam N.** « Techniques à membranes et procédés propres » Environnement et Techniques, N° 93, Fev, pp. 24, (1990).
- 12 **Bonnin A.** « Opérations unitaires », Techniques de l'Ingénieur, J. 2840-5.
- 13 **Bouchaffa D.E.** « Etude du transport des ions sulfates et chlorures en Electro dialyse à 2 et 4 canaux », Rapport de stage, Laboratoire GPSA. Université de Rennes I. (1991).
- 14 **Mokrane H.** « Valorisation de l'hémoglobine bovine par hydrolyse en Enzymatique », *Résumé de Thèse de Magister, E.N.P.* (1997).
- 15 **Fruteau H.** « Contribution à l'étude de la valorisation de sous-produits d'abattoirs », Thèse 3ème cycle, Montpellier. (1986).

- 16 **Golubev V. N. et Benamara S.** « Méthodes d'épuration et de séparation à membranes des acides aminés », Actualité des industries agro-alimentaires et agro-industrielles, pp. 1075. Déc. (1991).
- 17 **Greenstein** « Chemistry of aminoacids », 3^{ème} volume. Ed. Wiley (1961).
- 18 **Lehninger** « Biochimie », Ed. Flammarion (1979).
- 19 **Ouvrage collectif, U.S.T.H.B.** « Acides Aminés, Protéines », Tome 2, O.P.U. (1982).
- 20 **Percheron F. Perles R.M.J. ; Folglietti**, « Biochimie structurale et métabolique », 3^{ème} Edition, Ed. Masson (1991).
- 21 **Kimura S. et Tamand** « Séparation of amino-acids by charges ultrafiltration membrane », Abstract Europe Japan Congress en membranes and process, pp. 69, Stresa (1984).
- 22 **Gavach** « Déminéralization, extraction and separation of amino-acids by electro dialysis », 5th world filtration Congress, Nice (1990).
- 23 **Manneim A. ; Chervau M.** « Continuous hydrolysis of milk protein in a membrane reactor », J. Food. Sci, Vol. 55, N° 2, pp. 381-390, (1996).
- 24 **Nakamura S.T.** « Session drivers separations of amino-acids from acetyl DI amino-acid solution through anion exchange enzyme bending composite membrane », Abstract Europe-Japan congress on membranes and membrane process, pp. 191 Strisia, Italia, (1984).
- 25 **Rumeau M. Monfort M.** « Purification et possibilité de séparation des A.A. par Electro dialyse », Analysis, 1988, V. 16, N°4, pp. 221-226, (1988).
- 26 **Martinez D.** « Electrotransport des A.A dans les membranes échangeuses d'ions », Thèse de Doctorat, Montpellier (1990).
- 27 **Kikuchi K., Gotoh T., Takahashi H. and Higaschino S.** « Separation of amino acids by electro dialysis with ion exchange membranes », Journal of chemical engineering of Japan, Vol. 28, N° 1, 1985.
- 28 **Dernancourt** « Défluoruration des eaux potables », TSM de l'eau, Mars, pp. 135, (1980).
- 29 **Dieyé A.** « Les procédés de défluoruration des eaux de boisson », Tribune de l'eau, N° 568/2, Mars/Avril, (1994).
- 30 **Quarrie A. M.; Rock P.** « General chemistry », Freeman W.H. and Company, New York (1984).

- 31 **A.F.E.E. C.N.I.D.E.** « Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles et continentales », Rapport N°5, Paris AFFE (1974).
- 32 **Sahmoune N.** « Contribution à l'étude de la défluoruration du phosphate de Djebel Onk, (Algérie) », Thèse de Magister, E.N.P. d'Alger, (1991).
- 33 **Mazighi A.** « défluoruration des eaux potables », thèse de Magister en génie de l'environnement, E.N.P. d'Alger (1997).

Annexes



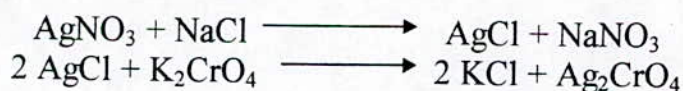
Techniques analytiques:

I. Analyse des chlorures:

Le dosage des ions Chlorures s'effectue par la méthode volumétrique de Mohr, en utilisant un *Dosimat* Automatique.

Principe:

- * On fait agir un milieu neutre, une solution à filtrer de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue de solution titrée de Chlorure de Sodium.
- * La réaction se fait en présence de chromate de potassium.



Réactifs:

- Solution de nitrate d'argent à 0,01 N
- Solution de chlorures à 71 ml / l
- Indicateur coloré K_2CrO_4 à 10 %

Mode opératoire:

- Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 2 gouttes de K_2CrO_4 (coloration jaunâtre).
- Titrer avec AgNO_3 à 0,01 N jusqu'à coloration brunâtre.

Expression des résultats:

$$\begin{aligned} \text{Formule générale} &= \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{Cl}^-} \times 1000}{\text{P.E.}} \\ &= \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times 0,01 \times 35,5 \times F \times 1000}{5} \end{aligned}$$

Formule appliquée =

$$\text{Concentration des Cl}^- \text{ en mg/l} = V_{\text{AgNO}_3} \times 71 \times F$$

Avec:

V_{AgNO_3} : Volume d' AgNO_3 nécessaire pour le dosage de l'échantillon.

N_{AgNO_3} : Normalité d' AgNO_3 .

M_{Cl^-} : Masse molaire des Cl^-

F: Facteur de correction du titre d' AgNO_3 .

P.E: Prise d'essai.

Pour le F:

- Prendre 5 ml de la solution mère à 71 mg/l.
- Ajouter 2 gouttes de l'indicateur coloré.
- Doser par AgNO₃ à 0,01 N jusqu'au virage.

$$F = \frac{1}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

II. Dosage du Sodium:

- * Le dosage de Sodium s'est fait par photométrie de Flamme.
- * L'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique de type Spectraa 620 ASQ.

Méthode:*1. Préparation d'une gamme d'étalonnage de Sodium à partir de NaCl:*

- * Préparer 10 solutions étalons en utilisant des sels de Sodium dans le domaine de concentration des ions à 100 mg/l.

2. Etalonnage du photomètre de Flamme:

- * Etalonner l'appareil avec de l'eau distillée et l'étalon de 100 mg/l pour le 0 et le 100 %.
- * Recommencer jusqu'à ce que l'étalonnage soit reproductible.

3. Courbe d'étalonnage du Sodium:

- * Faire passer les étalons de la plus faible à la plus concentrée et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse les concentrations et en ordonnée les valeurs (en pourcentage) correspondantes.

*4. Détermination de la quantité de Sodium contenue dans un échantillon en tirant sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage correspondante.***III. Dosage du Fluor par méthode ionométrique****Matériel:**

- Un pH mètre de type *Phywe*, muni d'un voltmètre pour l'évaluation du potentiel des solutions.
- Une électrode de référence au calomel saturé ECS du fabricant *Tacussel*.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures.

Réactifs:

Solution TISAB:

Acide acétique glacial.....157 ml.

Chlorure de Sodium.....58 g.

Citrate de Sodium.....0,3 g.

Eau distillée.....500 ml.

- * Ajuster la solution à pH 5 - 5,5 avec une solution de NaOH 5 m, refroidir la solution à la température ambiante.
- * Ajuster aussi le volume de la solution dans une fiole d'un l avec de l'eau distillée.

Préparation des solutions étalons à analyser:

- * Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, préparer une série de dilutions allant de 0,1 mg/l à 100 mg/l.
- * Introduire dans un bêcher 25 ml de chaque solution et ajouter 25 ml de solution TISAB.
- * Effectuer les mesures au bout de trois minutes pour les solutions les plus diluées pour éviter l'effet de mémoire.

Analyse des échantillons:

- * Dans un bêcher de 100 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée 25 ml de l'échantillon prélevé pour l'analyse, puis on ajoute de la solution TISAB.
- * Immerger les électrodes.
- * Faire la mesure au bout de trois minutes et prendre la valeur après stabilisation.
- * Se reporter à la courbe d'étalonnage.

IV - Opération d'électrodialyse:

On charge l'appareil avec des volumes connus des solutions à traiter, de Saumure et d'électrolyte; on fait fonctionner les pompes pendant 3 mn sans courant afin d'homogénéiser les solutions, on prélève un échantillon de produit et de Saumure pour les dosages.

On règle ensuite le courant I (entre 0 et 3 A), on déclenche le chronomètre et on relève alors en fonction du temps la conductivité, la tension aux bornes des électrodes, le pH si nécessaire. En parallèle des prélèvements des échantillons dans chaque bac pour les dosages sont effectués pendant l'opération d'électrodialyse et à la fin.

Nettoyage de l'électrodialyseur:

Après et avant chaque manipulation nous devons procéder au lavage de l'électrodialyseur, pour cela nous effectuons les opérations suivantes:

1. Lavage à l'eau:

On remplit les réservoirs de Saumures, de produit et l'électrolyte avec de l'eau qu'on fait circuler dans l'installation pendant 10 mn, on arrête les pompes et on vide l'appareil.

2. On recommence la même opération avec:

- HCl 0,1 N pendant 15 mn,
- On rince à l'eau 10 mn,
- On rince avec NaOH 10^{-4} N pendant 10 mn,
- On rince à l'eau pendant 10 mn,
- HCl 0,1 N pendant 10 mn,
- On rince à l'eau pendant 10 mn,
- On termine par un rinçage à l'eau distillée.

Index des symboles

- A^+ , A^- , A^0 : Formes ioniques des acides aminés.
- (AA): Concentration en acide aminé.
- C: Compartiment de dilution.
- C_i , C_f : Concentration initiale et finale de la solution.
- C_1 : Compartiment 1 de concentration.
- C_2 : Compartiment 2 de concentration.
- C' : Représente la concentration de l'ion marqué en solution.
- D: Coefficient de l'ion en solution.
- D_1 : Compartiment 1 de dilution.
- D_2 : Compartiment 2 de dilution.
- D: Compartiment de dilution.
- E: Compartiment de l'électrolyte.
- E: Potentiel électrique.
- e: Epaisseur de la couche limite.
- F: Constante de Faraday (96 500 coulombs).
- (F): Concentration en ions fluorures.
- I: Intensité en Ampère.
- i: Densité du courant: I/S.
- K_a : Constante d'acidité.
- MEI: Membrane échangeuse d'ions.
- MEC: Membrane échangeuse de cations.
- MEA: Membrane échangeuse d'anions.
- m: Valeurs de la membrane.
- n: Nombres de moles des AA.
- n: Nombres de cellules.
- P: Permselectivité.
- P: Pression en Pascal.

- P_1 : Point isoélectrique.
- pH_I : pH isoélectrique.
- P_2 : Electro dialyseur pilote à 2 compartiments.
- P_4 : Electro dialyseur pilote à 4 compartiments.
- R : Constante des gaz parfaits.
- R_F : Rendement Faradique.
- T : Température en ($^{\circ}$ C).
- t : Temps en secondes.
- t_m : Nombre de transport dans la membrane.
- t_s : Nombre de transport dans la solution.
- V : Tension électrique appliquée.
- V : Volume de la solution.
- V_i, V_F : Volume initial et final de la solution.
- Z : La valence de l'ion.

Liste des tableaux

- Tableau I. 1: Principaux avantages et désavantages des différents types de modules.
- Tableau I. 2: Domaines d'application des différents types de modules.
- Tableau I. 3: Groupements fonctionnels les plus couramment utilisés.
- Tableau I. 4: Principales applications des MEI.

- Tableau II. 1: Membranes commerciales d'électrodialyse.

- Tableau IV. 1: Classification des acides aminés.
- Tableau IV. 2: Acides aminés obtenus par hydrolyse chimique.
- Tableau IV. 3: Variation de la tension et du pH dans les 3 compartiments.
- Tableau IV. 4: Variation de la concentration en (mmole/l) des acides aminés dans les 3 compartiments.
- Tableau IV. 5: Rendements Faradiques de l'électrodialyseur.

- Tableau V. 1: Normes américaines concernant la présence de fluorures dans les eaux de boissons.

Liste des figures

- Figure I. 1: Classification des procédés à membranes.
 - Figure I. 2: Fonctionnement d'une membrane cationique.
 - Figure I. 3: Principe général d'un électrodialyseur.
 - Figure I. 4: Profil des concentrations en électrodialyse.
 - Figure I. 5: Courbe intensité-potentiel.
 - Figure I. 6: Principe de l'électro-osmose dans un électrodialyseur.
-
- Figure II. 1: Structure du module d'électrodialyse dans une vue dite « éclatée ».
 - Figure II. 2: Photographie du module d'électrodialyse.
 - Figure II. 3: Photographie du dispositif expérimental.
 - Figure II. 4: Photographie de la cellule d'électrodialyse.
 - Figure II. 5: Schéma simplifié d'une cellule.
-
- Figure III. 1: Disposition des membranes adoptées pour la déminéralisation.
 - Figure III. 2: Montage du système d'électrodialyse.
 - Figure III. 3: Courbe intensité-potentiel.
 - Figure III. 4: Evolution de la conductivité au niveau des compartiments concentrat et diluat $I = 0,5$ A.
 - Figure III. 5: Evolution de la conductivité au niveau des compartiments concentrat et diluat $I = 1$ A.
 - Figure III. 6: Evolution de la conductivité au niveau des compartiments concentrat et diluat $I = 1,5$ A.
 - Figure III. 7: Influence du courant sur la déminéralisation d'une solution saline $I = 0,5, 1$ et $1,5$ A.
 - Figure III. 8: Evolution des ions chlorures en fonction du temps d'électrodialyse dans les 2 compartiments $I=0,5$ A.
 - Figure III. 9: Evolution des ions chlorures en fonction du temps d'électrodialyse dans les 2 compartiments $I=1$ A.

- Figure III. 10: Evolution des ions chlorures en fonction du temps d'électrodialyse dans les 2 compartiments $I=1,5$ A.
- Figure III. 11: Influence de l'intensité de courant appliqué sur l'évolution des rendements Faradiques en fonction du temps d'électrodialyse.
- Figure III. 12: Influence de l'intensité de courant appliqué sur les rendements d'extraction.
- Figure III. 13: Disposition des membranes adoptées pour la déminéralisation (influence du type de membrane).
- Figure III. 14: Influence du type de membranes ADP/CMV et AMV/CMV dans les 2 compartiments lors du dessalement d'une solution saline.
- Figure III. 15: Evolution des chlorures dans les deux compartiments pour les 2 couples de membranes.
- Figure III. 16: Comparaison de l'évolution des conductivités dans le compartiment Diluat de l'électrodialyseur avec celle obtenue sur le pilote P1 à $I=1$ A.
- Figure III. 17: Comparaison de l'évolution des conductivités dans le compartiment Concentrat de l'électrodialyseur avec celle obtenue sur le pilote P1 à $I=1$ A.
- Figure III. 18: Evolution des chlorures dans le compartiment Diluat sur l'électrodialyse de laboratoire et le P1.
- Figure III. 19: Evolution des chlorures dans le compartiment Concentrat sur l'électrodialyse de laboratoire et le P1.
- Figure III. 20: Rendement d'extraction des chlorures dans le compartiment Diluat.

- Figure IV. 1: Montage de l'électrodialyseur pour la séparation des acides aminés.
- Figure IV. 2: Evolution des pH des solutions des compartiments Diluat et Concentrat.
- Figure IV. 3: Evolution des concentrations des acides aminés au cours de l'électrodialyse dans le compartiment Diluat.
- Figure IV. 4: Evolution des concentrations des acides aminés au cours de l'électrodialyse dans le compartiment Concentrat 1.

- Figure IV. 5: Evolution des concentrations des acides aminés au cours de l'électrodialyse dans le compartiment Concentrat 2.
- Figure IV. 6: Evolution des rendements d'extraction des acides aminés en fonction du temps d'électrodialyse.
- Figure IV. 7: Evolution des rendements Faradiques en fonction du temps d'électrodialyse.

- Figure V. 1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la défluoruration.
- Figure V. 2: Evolution de la conductivité des solutions fluorées à différentes teneurs en sel dans le Diluat.
- Figure V. 3: Evolution de la conductivité des solutions fluorées à différentes teneurs en sel dans le Concentrat.
- Figure V. 4: Evolution du pH dans le compartiment Diluat en fonction du temps d'électrodialyse, influence du taux de salinité.
- Figure V. 5: Evolution du pH dans le compartiment Concentrat en fonction du temps d'électrodialyse, influence du taux de salinité.
- Figure V. 6: Evolution du potentiel au cours de la défluoruration d'une solution saline, influence de la salinité.
- Figure V. 7: Influence du taux de salinité sur la défluoruration d'une solution saline en fonction du temps d'électrodialyse.
- Figure V. 8: Influence de la salinité sur le rendement d'extraction des fluorures.
- Figure V. 9: Influence du type de membrane anionique utilisée lors de la défluoruration d'une solution saline par électrodialyse.
- Figure V. 10: Influence de l'intensité de courant appliquée sur l'évolution des fluorures en fonction du temps d'électrodialyse.
- Figure V. 11: Evolution des rendements Faradiques-influence de l'intensité de courant.

