

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة -

FACULTE DES SCIENCES

Année 2005

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

**CARACTERISATION DES MEMBRANES
D'ELECTRODIALYSE AU CONTACT DE
SOLUTIONS DE METAUX LOURDS**

Option

Physico-chimie des matériaux et des interfaces

Par : Azzeddine GRID

DIRECTEUR DE MEMOIRE : R. DELIMI Pr U. ANNABA

Devant Le Jury :

PRESIDENT : A. ABBACI Pr U. ANNABA

EXAMINATEUR: S. HAZOURLI M.C U. ANNABA

EXAMINATEUR: F. GHORAB M.C U. ANNABA

ملخص

الكهرودياليز تقنية مستعملة في فصل المواد و تنقيتها ويبرز دورها خصوصا في إزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة الناتجة عن مختلف الوحدات الصناعية. تعتمد هذه التقنية أساسا على الخواص الفيزيوكيميائية للأغشية المستعملة؛ فهي تحدد مدى فعاليتها و مجال استخدامها. في بحثنا هذا قمنا بتشخيص للسلوك الغشائي عبر دراسة مجموعة من العوامل الفيزيوكيميائية لغشائين مبادلين للشوارد الموجبة من نوع CDS و CMX ملامسين لمحلولين من نترات الرصاص و نترات الكاديوم، حيث تم تحديد قدرة التبادل، عدد الشوارد المثبتة، تشرب الغشاء بالكهروليت، نسبة الماء في الغشاء ، المقاومة الكهربائية، الكمون الكهربائي، أعداد الانتقال و معاملات الانتشار لكل من الغشائين.

النتائج المحصل عليها تبين أن: تشرب الغشاء بالكهروليت و نسبة الماء يزدادان بازدياد تركيز المحلول الخارجي بينما تتناقص المقاومة الكهربائية في الحالة ذاتها. الكمون الكهربائي النظري يعادل الكمون الكهربائي المقاس في حالة الكاديوم بينما يختلفان اختلافا محسوسا في حالة الرصاص. أعداد انتقال الشوارد Cd^{++} مساوية للواحد بينما أعداد انتقال الشوارد Pb^{++} تساوي 0.85 وهذا في الغشائين مما يعني أنهما أكثر نفاذية للكاديوم من الرصاص. معامل انتشار شوارد Pb^{++} أكبر من Cd^{++} في الغشاء CMX والعكس بالنسبة للغشاء CDS.

الكلمات الدالة : غشاء مبادل للشوارد الموجبة، تشخيص، الخواص الفيزيوكيميائية، المعادن الثقيلة.

ABSTRACT

Electrodialysis is widely used because of its applicability and efficiency in effluent treatment. It is a technique based on ion exchange membrane separation. Its performance depends mainly on membrane physico-chemical properties.

Our aim is to carry out a characterization of two types of cation exchange membranes CMX and CDS in contact with lead and cadmium solutions at different concentrations. This characterisation consists of studying a set of parameters such as exchange capacity, sorbed and fixed ions, water content, electrical resistance, diffusion coefficient, electrochemical potential and transport numbers versus the outer solution concentration.

The results of our investigation show that electrolyte sorption and water content increase but membrane resistance decreases versus outer solution concentration. Theoretical and measured potential are identical for Cd^{++} but they are clearly different for Pb^{++} . Transport numbers of Cd^{++} and Pb^{++} equal to 1 and 0,85 respectively. The permselectivity of the two membranes for Cd^{++} is more important than that of Pb^{++} . Diffusion coefficient of Pb^{++} in CMX membrane is higher than that of Cd^{++} but it is lower in the case of CDS membrane.

RÉSUMÉ

L'électrodialyse est une technique reposant sur la séparation à l'aide de membranes échangeuses d'ions dont les paramètres physico-chimiques jouent un rôle déterminant.

Dans ce travail, on a mené des investigations de caractérisation de deux membranes échangeuses de cations au contact de solutions de métaux lourds plomb et cadmium à différentes concentrations. Il s'agit d'étudier les paramètres physico-chimiques : capacité d'échange, nombre d'ions fixés, nombre d'ions sorbés, potentiel électrochimique, résistance électrique, teneur en eau, nombre de transport et coefficient de diffusion.

Les résultats obtenus montrent que la sorption de l'électrolyte et la teneur en eau augmentent avec la concentration de la solution externe tandis que la résistance de la membrane diminue avec la concentration de la solution d'équilibrage. Les nombres de transport des ions Cd^{++} et Pb^{++} sont respectivement égaux à 1 et 0,85. La permselectivité des deux membranes vis-à-vis des ions Cd^{++} est plus importante que celle des ions Pb^{++} . Le coefficient de diffusion de l'ion Pb^{++} dans la membrane CMX est plus important que celui de Cd^{++} et réciproquement dans le cas de la membrane CDS.

REMERCIEMENT

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels sous la direction de Mr **R. DELIMI**, professeur à l'université de Annaba.*

Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la disponibilité et l'efficacité dont il a fait preuve tout au long de ces investigations. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a portée.

*Je remercie vivement Mr **A. ABBACI**, professeur à l'université de Annaba, de m'avoir honoré en acceptant la présidence du jury.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Mr **S. HAZOURLI**, Maître de conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepté l'examen de ce mémoire, de ses conseils précieux et de sa constante disponibilité.*

*C'est avec un grand plaisir que je remercie Mr **F. GHORAB** Maître de conférences à l'université de Annaba d'avoir accepté de critiquer ce mémoire. Je le remercie également pour ces orientations judicieuses.*

*Il m'est agréable de remercier Mrs **A. SMARA** et **H. TISSAOUI** pour leur aide et soutien moral.*

*Mes remerciements vont également à Mlle **Z. BENREDJEM** pour sa collaboration et ses qualités humaines.*

Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce mémoire.

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CADMIUM ET PLOMB ET LEURS EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT	
I.1. Généralités sur les métaux lourds	3
I.2. Plomb	4
I.2.1. Propriétés Physico-chimiques	4
I.2.2. Plomb et ses principaux composés	4
I.2.3. Utilisations du plomb et ses composés	6
I.2.4. Principales sources de contamination par le plomb	7
I.2.5. Toxicité	8
I.3. Cadmium	9
I.3.1. Propriétés physico-chimiques	9
I.3.2. Cadmium et ses principaux composés	10
I.3.3. Utilisations du cadmium et ses composés	11
I.3.4. Principales sources de contamination	11
I.3.5. Toxicité	12
CHAPITRE II : MEMBRANES ET TECHNIQUES MEMBRANAIRES	
II.1. Technologies propres et valorisation des effluents	13
II.2. Membranes et techniques membranaires	14
II.2.1. Membranes échangeuses d'ions	14
II.2.2. Fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions	15
II.2.3. Classification des membranes échangeuses d'ions	15
II.2.3.1. Membranes homopolaires	15
II.2.3.2. Membranes bipolaires	16
II.2.3.3. Membranes mosaïques	16
II.2.3.4. Membranes amphotères	16
II.2.4. Préparation des membranes	17
II.2.4.1. Membranes homogènes	17
II.2.4.2. Membranes hétérogènes	19
II.2.4.3. Membranes douées de propriétés spécifiques	20

II.2.4.4. Membranes bipolaires	20
II.2.5. Propriétés physicochimiques des membranes échangeuses d'ions	20
II.2.5.1. Potentiel de Donnan et exclusion ionique	20
II.2.5.2. Capacité d'échange	23
II.2.5.3. Gonflement (Teneur en eau)	23
II.2.5.4. Résistance électrique	24
II.2.5.5. Permsélectivité	25
II.2.5.6. Diffusion et autodiffusion	26
II.2.6. Les phénomènes de membrane	26
II.2.6.1. Théorie du flux	27
II.2.6.2. Potentiel monoïonique de membrane	28
II.3. Les procédés membranaires	31
II.3.1. Dialyse	33
II.3.2. Electrodialyse	33
II.3.2.1. Applications	34
II.3.2.2. Limites de la technique	35
II.3.3. Electro-électrodialyse	37
CHAPITRE III : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
Synthèse bibliographique	39
CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES DE DOSAGE	
IV.1. Présentation des membranes	45
IV.1.1. Présentation de la membrane CMX	45
IV.1.2. Présentation de la membrane CDS	45
IV.2. Techniques expérimentales	46
IV.2.1. Capacité d'échange	46
IV.2.2. Nombre d'ions présents dans la membrane	46
IV.2.3. La teneur en eau	47
IV.2.4. Résistance électrique de la membrane	48
IV.2.5. Potentiel de membrane	48
IV.3. Méthodes de dosage	51
IV.3.1. Titrage acido-basique	51

IV.3.2. Dosage du cadmium par spectrophotométrie UV-Visible	51
IV.3.3. Dosage du plomb par absorption atomique	52

CHAPITRE V: ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION EXTERNE SUR LES IONS PRESENTS DANS LA MEMBRANE ET LA TENEUR EN EAU

V.1. Capacité d'échange	53
V.2. Nombre d'ions présents dans la membrane	53
V.2.1. Nombre d'ions fixés (Cd⁺⁺ et Pb⁺⁺)	53
V.2.2. Sorption d'électrolyte	54
V.2.3. Comparaison des nombres d'ions sorbés par les deux membranes	57
V.3. Gonflement (teneur en eau)	58

CHAPITRE VI : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION EXTERNE SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT

VI.1. Résistance électrique de la membrane	65
VI.1.1. Etude de l'influence de la concentration de la solution externe sur la résistance	66
VI.1.2. Etude de l'influence du nombre d'ions sorbés sur la résistance	68
VI.1.3. Calcul des coefficients de diffusion des ions dans la membrane	70
VI.2. Potentiel de membrane	73
VI.2.1. Nombre de transport	76

CONCLUSION	80
-------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81
------------------------------------	-----------

ANNEXES	86
----------------	-----------

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre	Page
1	<i>Principe de fonctionnement des membranes échangeuse d'ions</i>	15
2	<i>Schéma général d'une membrane bipolaire</i>	16
3	<i>Potentiel de DONNAN à l'interface membrane solution</i>	21
4	<i>Distribution des ions (cations et anions) entre la MEC et la solution</i>	21
5	<i>Transfert isotherme de matière à travers une membrane échangeuse d'ions</i>	32
6	<i>Principe de dialyse de Donnan</i>	33
7	<i>Principe de l'électrodialyse</i>	34
8 A	<i>A) Profile de concentration à côté d'une MEC</i>	36
8 B	<i>B) Diagramme illustre la polarisation de concentration</i>	36
9	<i>Montage de mesure de la conductivité</i>	40
10	<i>Pince conductimétrique</i>	48
11	<i>Schéma de la cellule de mesure de potentiel de membrane</i>	49
12	<i>Variation de nombre d'équivalent d'électrolyte sorbés par la membrane CMX avec la concentration de la solution Cd (NO₃)₂.</i>	55
13	<i>Variation de nombre d'équivalent d'électrolyte sorbés par la membrane CMX avec la concentration de la solution Pb (NO₃)₂.</i>	55
14	<i>Variation de nombre d'équivalent d'électrolyte sorbés par la membrane CDS avec la concentration de la solution Cd (NO₃)₂.</i>	56
15	<i>Variation du nombre d'équivalents d'électrolyte sorbé par la membrane CDS avec la concentration de la solution Pb(NO₃)₂.</i>	56
16	<i>Comparaison du nombre d'équivalents d'électrolyte Cd(NO₃)₂ sorbés avec les deux membranes (CMX et CDS)</i>	57
17	<i>Comparaison du nombre d'équivalents d'électrolyte Pb(NO₃)₂ sorbés avec les deux membranes (CMX et CDS)</i>	58
18	<i>Variation de la teneur en eau de la membrane CMX en fonction de la concentration de la solution externe Cd (NO₃)₂</i>	59
19	<i>Variation de la teneur en eau de la membrane CMX en fonction de la concentration de la solution externe Pb(NO₃)₂</i>	60
20	<i>Variation de la teneur en eau de la membrane CDS en fonction de la concentration de la solution externe Cd (NO₃)₂.</i>	60

21	<i>Variation de la teneur en eau de la membrane CDS en fonction de la concentration de la solution externe $Pb(NO_3)_2$</i>	61
22	<i>Histogrammes des valeurs de la teneur en eau des ions Cd^{++} et Pb^{++} avec la membrane CMX</i>	62
23	<i>Histogrammes des valeurs de la teneur en eau des ions Cd^{++} et Pb^{++} avec la membrane CDS</i>	62
24	<i>Variation de la teneur en eau dans la membrane CMX avec le nombre d'ions sorbés Cd^{++}</i>	63
25	<i>Variation de la teneur en eau dans la membrane CMX avec le nombre d'ions sorbés Pb^{++}</i>	63
26	<i>Variation de la teneur en eau dans la membrane CDS avec le nombre d'ions sorbés Cd^{++}</i>	64
27	<i>Variation de la teneur en eau dans la membrane CDS avec le nombre d'ions sorbés Pb^{++}</i>	64
28	<i>Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction de la concentration de l'électrolyte $Cd(NO_3)_2$.</i>	66
29	<i>Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction de la concentration de l'électrolyte $Pb(NO_3)_2$.</i>	67
30	<i>Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction de la concentration de l'électrolyte $Cd(NO_3)_2$.</i>	67
31	<i>Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction de la concentration de l'électrolyte $Pb(NO_3)_2$.</i>	68
32	<i>Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++}.</i>	69
33	<i>Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++}.</i>	69
34	<i>Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++}.</i>	70
35	<i>Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++}</i>	70
36	<i>Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CMX en fonction du nombre d'équivalents d'ions sorbés Cd^{++}.</i>	71
37	<i>Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CMX en fonction</i>	72

	<i>du nombre d'ions sorbés Pb^{++}.</i>	
38	<i>Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbé Cd^{++}.</i>	72
39	<i>Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++}.</i>	73
40	<i>Courbe d'étalonnage du cadmium</i>	87
41	<i>Courbe d'étalonnage du plomb</i>	87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre	Page
1	<i>Propriétés physico-chimiques du plomb</i>	4
2	<i>Propriétés physico-chimiques du cadmium</i>	9
3	<i>Propriétés de la membrane CMX</i>	39
4	<i>Valeurs des capacités d'échanges</i>	53
5	<i>Nombre d'ions fixés Cd^{+2} dans la membrane CMX et CDS</i>	53
6	<i>Nombre d'ions fixés Pb^{+2} dans la membrane CMX et CDS</i>	54
7	<i>Nombre d'ions sorbés Cd^{+2} dans la membrane CMX</i>	54
8	<i>Nombre d'ions sorbés Pb^{+2} dans la membrane CMX</i>	54
9	<i>Nombre d'ions sorbés Cd^{+2} dans la membrane CDS</i>	54
10	<i>Nombre d'ions sorbés Pb^{+2} dans la membrane CDS</i>	55
11	<i>Teneur en eau de la membrane CMX au contact de la solution $Cd(NO_3)_2$</i>	58
12	<i>Teneur en eau de la membrane CMX au contact de la solution $Pb(NO_3)_2$</i>	59
13	<i>Teneur en eau de la membrane CDS au contact de la solution $Cd(NO_3)_2$</i>	59
14	<i>Teneur en eau de la membrane CDS au contact de la solution $Pb(NO_3)_2$</i>	59
15	<i>Résistance de la membrane CMX au contact de la solution $Cd(NO_3)_2$</i>	65
16	<i>Résistance de la membrane CMX au contact de la solution $Pb(NO_3)_2$</i>	65
17	<i>Résistance de la membrane CDS au contact de la solution $Cd(NO_3)_2$</i>	65
18	<i>Résistance de la membrane CDS au contact de solution $Pb(NO_3)_2$</i>	66
19	<i>Valeurs des conductances des membranes CMX et CDS quand la sorption d'électrolyte est nulle</i>	73
20	<i>Valeurs des coefficients de diffusion des ions (Pb^{++} et Cd^{++}) dans les deux membranes</i>	74
21	<i>Valeurs des potentiels : mesurés, calculés de jonction et de la</i>	75

	<i>membrane CMX au contact de l'électrolyte $Pb(NO_3)_2$ (système N°1).</i>	
22	<i>Valeurs des potentiels : mesurés, calculés de jonction et de la membrane CMX au contact de l'électrolyte $Cd(NO_3)_2$ (système N°2).</i>	75
23	<i>Valeurs des potentiels : mesurés, calculés de jonction et de la membrane CDS au contact de l'électrolyte $Pb(NO_3)_2$ (système N°3).</i>	76
24	<i>Valeurs des potentiels : mesurés, calculés de jonction et de la membrane CDS au contact de l'électrolyte $Cd(NO_3)_2$ (système N°4).</i>	76
25	<i>Nombre de transport du cation Cd^{++} avec la membrane CMX</i>	79
26	<i>Nombre de transport du cation Pb^{++} avec la membrane CMX</i>	79
27	<i>Nombre de transport du cation Cd^{++} avec la membrane CDS</i>	79
28	<i>Nombre de transport du cation Pb^{++} avec la membrane CDS</i>	79
29	<i>Valeurs de force ionique et coefficient d'activité pour la solution de $Cd(NO_3)_3$</i>	88
30	<i>Valeurs des forces ioniques et coefficient d'activité pour la solution de $Pb(NO_3)_3$</i>	88
31	<i>Valeurs des constantes utilisées pour le calcul des coefficients de diffusion</i>	89
32	<i>Valeurs de capacité d'échange en meq/cm^3 utilisées pour le calcul des coefficient de diffusion des ions dans la membrane CDS et CMX.</i>	89
33	<i>Valeurs de conductivité équivalente limite et mobilité ionique.</i>	90

La protection de l'environnement est capitale pour la qualité de la vie des générations actuelles et des générations à venir. Elle est devenue un enjeu économique et politique majeur. Dans ce cadre, les problèmes liés à l'eau occupent une place importante. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau d'une part et les risques de pollution d'autre part, demandent d'imaginer de nouveaux acheminements et de traitement afin de multiplier les ressources. Mais la difficulté consiste à combiner cette protection avec une croissance économique continue, dans des conditions durables. Il est donc, indispensable de recycler le plus possible des eaux usées pour fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels. Des industries aussi diverses entraînent des effluents nocifs qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques. Les procédés membranaires connaissent dans ce cadre un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides en vue d'un objectif « zéro déchet ».

Parmi les techniques utilisées pour traiter les eaux et se débarrasser des métaux lourds toxiques, l'électrodialyse semble une technique prometteuse. Elle permet non seulement d'atteindre des seuils de dépollution élevés et de traiter de grands débits mais aussi de récupérer des produits valorisables initialement rejetés. Le principe de cette technique repose sur la séparation à l'aide de membranes dont la performance joue un rôle déterminant.

L'objectif de ce travail est la caractérisation physico-chimique de deux membranes échangeuses de cations (CMX et CDS) au contact de solutions de métaux lourds (cadmium et plomb) à différentes concentrations.

La partie théorique comporte trois chapitres. Dans le premier, nous développerons des notions sur le cadmium et le plomb et leurs composés de point de vue présence, utilisation, sources de contamination et toxicité.

Dans le chapitre II, nous rappellerons la classification, la fabrication, les principales caractéristiques des membranes échangeuses d'ions et les techniques membranaires.

Le troisième chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique portant sur les travaux de recherche effectués sur la caractérisation des membranes échangeuses d'ions.

Les techniques expérimentales, les méthodes de dosage utilisées seront présentées dans le quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude de la caractérisation des membranes échangeuses d'ions CMX et CDS. Il s'agit d'étudier l'influence de la concentration de la solution externe sur les ions présents dans la membrane et

la teneur en eau des deux membranes au contact de solutions de nitrate de cadmium et nitrate de plomb.

Les résultats de caractérisation relatifs aux propriétés de transport telles que le potentiel, le nombre de transport, la résistance électrique et le coefficient de la diffusion seront donnés dans le sixième chapitre.

I.1. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

La contamination des eaux et des sols par les métaux lourds est le plus souvent imputable à l'action de l'homme. Leur origine est multiple : retombées atmosphériques, dépôt de déchets, engrais, lisiers, produits phytosanitaires. Des apports très importants en cadmium proviennent des engrais phosphatés. Les activités industrielles et urbaines ainsi que le transport peuvent être l'origine de fortes concentrations de plomb. Ainsi dans les eaux et les sols se trouvant autour d'implantations industrielles ou minières [1], la teneur en métaux lourds peut atteindre vingt fois la teneur habituelle. A proximité des axes routiers ou des zones urbaines, les eaux et les sols montrent un enrichissement considérable en métaux lourds. L'utilisation des boues d'épuration contribue également à la pollution des eaux et par conséquent des sols.

La toxicité par les métaux lourds a conduit le législateur à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car elle varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Les atteintes à redouter des métaux lourds notamment le cadmium et le plomb sont en général, sévères ; pour cette raison, les efforts de recherche sur l'impact de ces métaux dans les domaines de l'environnement et des expositions professionnelles sont suivies avec opiniâtreté depuis quelques années avec des programmes bien définis et moyens technologiques et scientifiques accrus, notamment sous l'égide de l'organisation mondiale de la santé, des organismes nationaux de l'hygiène et de la santé et des laboratoires universitaires et industriels.

▪ *Définition des métaux lourds*

Un *métal* est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [2].

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5 g/cm^3 . On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant ». Les métaux lourds se trouvent dans les différentes catégories d'effluents : industriels évidemment et ménagers.

Parmi les métaux lourds on distingue principalement deux d'entre eux : le cadmium et le plomb. Pourquoi distinguer ces deux métaux ? Il y a, d'une part, une raison historique. Les premiers biochimistes ont distingué ces deux métaux en raison de leur affinité avec le soufre qui permettait d'identifier les protéines « qui précipitent lourdement » ou donnent facilement des sels (sels de plomb et sels de cadmium). D'autre part ces deux métaux ont aussi quelques caractéristiques physico-chimiques communes :

- Ils se transportent, changent de formes chimiques, mais ne se détruisent pas.
- Ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.

I.2 PLOMB

I.2.1 Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du plomb

Propriété	Plomb
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 4d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Rayon atomique	1,81°A
Masse molaire	207,2 g/mol
Densité à 20 °C	11,35
Point de fusion	327,5 °C
Point d'ébullition	1739 °C
Forme	Mou
Odeur	Inodore
Couleur	Gris terne
Solubilité à 20 °C	Insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide nitrique

I.2.2. Plomb et ses principaux composés [3]

Le plomb est présent dans divers minéraux dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄). La galène est de loin la première source de production de plomb. Elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium. En général, le minerai de plomb broyé est enrichi par flottation.

Le plomb métallique est obtenu après fusion et purification. Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb. En particulier les batteries mises en rebut sont converties en plomb ou en alliage de plomb par des procédés pyrométallurgiques adaptés.

- **L'acétate de plomb** (PbC₂H₃O₂) est obtenu en solvant du monoxyde de plomb ou du carbonate de plomb dans de l'acide acétique concentré.
- **Le carbonate de plomb** (PbCO₃) est présent à l'état naturel dans le sol. Il peut être également obtenu :
 - par action du dioxyde de carbone sur une solution d'acétate ou de nitrate de plomb en présence de carbonate d'ammonium ;
 - Par agitation d'une suspension d'un sel moins soluble que le carbonate avec du carbonate de sodium ou du carbonate d'ammonium.
- **L'oxyde de plomb** (PbO) est présent dans certains minéraux.

Le plomb et ses composés peuvent donner naissance à de l'oxyde de plomb dans l'atmosphère ou dans le sol. L'oxydation de plomb fondu dans l'air peut également produire de l'oxyde de plomb.

- **Le dioxyde de plomb** (PbO₂) existe à l'état naturel ou peut être formé par hydrolyse d'acétate de plomb ou à partir d'acétate de plomb et d'hypochlorite de calcium.
- **Le tétraoxyde de plomb** est formé par calcination d'un mélange d'oxyde de plomb et plomb finement broyé à 470°.
- **Le sulfure de plomb** (PbS) existe à l'état naturel mais peut aussi être formé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de plomb ou par chauffage de sel de plomb dans une atmosphère de soufre.
- **Le sulfate de plomb** (PbSO₄) est l'un des trois minerais plombifères. Il peut être présent dans les minerais de plomb comme une altération de la galène. On peut d'autre part l'obtenir par action de l'acide sulfurique chaud sur l'oxyde, l'hydroxyde ou le carbonate de plomb ou par action de l'acide sulfurique sur un sel soluble de plomb.

I.2.3. Utilisations du plomb et ses composés

▪ **Le plomb métallique** est utilisé pour la fabrication des batteries électriques de démarrage pour automobile qui représentent à elles seules 65-70 % des utilisations du plomb dans le monde occidental. Il a d'autres usages : radiateurs d'automobiles, munitions, alliages, enrobage de câbles, produits extrudés, feuilles de plomb (protection contre les rayonnements), soudure, céramique, masses de lestage, tuyaux, réservoirs... Il est utilisé également comme :

- Moyens de protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, des techniques de radiothérapie, de la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires ;

- supraconducteurs permettant le développement de calculateurs hyper-rapides et d'équipements de diagnostic médical plus sensible.

▪ **L'acétate de plomb** est utilisé dans la teinture du coton, les peintures, l'industrie cosmétique, notamment comme colorant capillaire, et comme siccatif pour les vernis, les peintures et les encres.

▪ **Le carbonate de plomb** entre dans la composition de ciments, mastic et céramiques.

▪ **Le carbonate basique de plomb** est utilisé comme catalyseur dans la préparation de polyesters, comme constituant de céramique vitreuse, comme pigment pour la fabrication des encres thermo-sensibles, comme constituant de graisses lubrifiantes. Il entre dans la composition de peintures réfléchissant la lumière ultraviolette. Il est également utilisé pour stabiliser les polymères PVC et pour renforcer le nylon des filets de pêche.

▪ **L'oxyde de plomb** est utilisé en grande partie dans la fabrication des batteries électriques mais également dans la verrerie technique, principalement dans la fabrication des tubes cathodiques pour téléviseurs et moniteurs informatiques. Il est également utilisé en cristallerie. Il est employé dans la fabrication de céramiques, de pigments et de produits chimiques. L'oxyde de plomb à haute pureté est utilisé dans les verres optiques de précision (lasers, rayons X, fibres optiques, dispositifs de vision de nuit...).

▪ **Le dioxyde de plomb** sert à la fabrication d'électrodes de batteries électriques d'allumettes, de pigments, de teintures pour textiles, de produits pyrotechniques, d'explosifs, d'intermédiaires chimiques et est utilisé en chimie analytique et comme catalyseur.

▪ **Le dioxyde de plomb** comme l'oxyde de plomb, est utilisé dans le domaine de la verrerie technique, principalement dans la fabrication de tubes cathodiques pour téléviseurs et moniteurs informatiques. Il est largement utilisé en cristallerie. A un niveau moindre il

est employé dans les peintures anticorrosion pour le fer et l'acier et dans la fabrication des plaques de batteries électriques. Ses autres domaines d'utilisation sont très divers : lubrifiants, pigments pour caoutchouc, vernis pour faïence, peinture pour porcelaine, stylos pour écrire sur le verre, allumettes et production de dioxyde et de tétraacétate de plomb.

- *Le sulfure de plomb* est essentiellement utilisé pour produire le plomb métallique.
- *Le sulfate de plomb* n'a aucune application significative, même ancienne.

I.2.4. Principales sources de contamination par le plomb

Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'importance mineure. Les rejets atmosphériques, principalement anthropiques, proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb et du trafic routier des véhicules à moteur. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Indépendamment de cette pollution industrielle, la concentration du plomb peut atteindre des valeurs significatives. En effet, dans des régions soumises à des pluies acides, ou dans les massifs granitiques où l'eau est naturellement acide, l'acidité de l'eau peut augmenter au robinet s'il n'y a pas eu de neutralisation en amont, ce qui accroît son pouvoir corrosif et sa capacité à entraîner du plomb provenant des canalisations lorsqu'il s'agit d'un réseau de distribution ancien comportant des tuyaux en plomb.

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle ou résulte des retombées atmosphériques et localement des déchets industriels solides provenant de l'extraction de minerai de plomb, du recyclage des batteries électriques ou de l'affinage de plomb. Dans les sols, la détérioration de la peinture à base de plomb recouvrant des surfaces peintes constitue également une source de pollution par le plomb.

Les sources de contamination humaine au plomb sont les suivantes :

- **Alimentation** : l'ingestion d'aliments contenant du plomb est une voie de contamination:
 - Les plantes contaminées par déposition de poussière de plomb ou par le sol.
 - Les produits d'origines animales : contaminés par concentration dans les tissus ou les liquides (surtout les rognons et le foie).
 - Les produits industriels contaminés lors de la production ou de la conservation des denrées (récipients en plomb : céramiques, mauvais étains).

La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau potable,

chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb (conduites ou soudures). L'eau de distribution peut également être une source de contamination dans les régions où l'eau est acide.

- **Poussières**

L'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb est une voie d'exposition au plomb. Les fumées de cigarettes contiennent également de très faibles quantités de plomb.

Le plomb déposé sur les sols demeurant dans les couches superficielles représente une source permanente d'envol de poussières légères, même dans l'habitat. Les poussières peuvent être transférées du lieu de travail au domicile par les chaussures, les vêtements, les cheveux et les mains sales des salariés et augmentent ainsi la plombémie de leurs familles. Elles peuvent être remises en suspension dans l'atmosphère par balayage au lieu d'un nettoyage humide.

- **Peintures**

Les peintures anciennes peuvent contenir de 5 à 40 % de plomb. L'ingestion d'écailles (ou poussières) de peintures déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur constitue une voie de contamination au plomb, et particulièrement pour les enfants. Les poussières de peintures peuvent également être inhalées dans les habitats. De plus, des travaux de rénovation (destruction ou ravalement d'immeubles anciens, ponçage de peintures dans un logement, mal conduits, peuvent constituer une source de contamination pour le voisinage.

- **Activités professionnelles et loisirs**

Le métier et les loisirs des parents peuvent constituer une source de contamination des enfants par le plomb. L'exposition des enfants au plomb via les poussières apportées aux domiciles par les vêtements des travailleurs exposés au plomb de par leur activité n'est pas négligeable. Les loisirs pouvant entraîner une exposition au plomb sont les suivants : poterie, brûlage de vieilles peintures, imprimerie artisanale.

Des cas sporadiques d'intoxications saturnines ont été rattachés à des poteries artisanales, des étains décoratifs (à forte teneur en plomb), des ustensiles de cuisine soit en plomb, soit avec une soudure riche en plomb, des remèdes traditionnels ou d'ancien médicament, des cosmétiques, des bijoux fantaisie.

I.2.5. Toxicité

Le plomb inhibe les différentes enzymes du métabolisme de l'hémoglobine, ce qui a pour effet de réduire le bilan d'oxygène et le volume respiratoire. Des lésions se

produisent en cas d'absorption prolongée d'au moins de 1mg/jour. Les symptômes de l'intoxication chronique sont des dépôts de plomb sur la gencive au niveau de la racine des dents, des coliques et convulsions.

Le plomb est toxique pour les organismes vivants. Il perturbe la photosynthèse et d'autres mécanismes du métabolisme.

Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles de: croissance, développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement). Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies [4].

La concentration maximale admissible fixée par l'OMS est 10µg/l pour les eaux de consommation domestique et 1mg/l pour les rejets industriels.

I.3. CADMIUM

I.3.1 propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques du cadmium sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du cadmium

Propriété	Cadmium
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Rayon atomique	1,71°A
Masse Molaire	112,41g/mol
Densité à 20 °C	8,65
Point de fusion	320,9 °C
Point d'ébullition	767 °C
Forme	Lourd, mou et brillant
Odeur	Inodore
Couleur	Blanc argenté
Solubilité à 20 °C	Insoluble dans l'eau et soluble dans HNO ₃ et peu soluble dans HCl et H ₂ SO ₄

I.3.2. Cadmium et ses principaux composés [5]

▪ *Le cadmium* est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Sa teneur dans la croûte terrestre est d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

L'oxyde de cadmium obtenu au cours de la calcination des minerais de zinc est réduit par chauffage en présence de carbone en cadmium élémentaire qu'on sépare par distillation ou par un procédé électrolytique.

▪ *Le chlorure de cadmium* (CdCl_2) est produit par réaction du cadmium fondu avec du chlore gazeux ou par dissolution du cadmium élémentaire ou de l'un des composés (oxyde, carbonate, sulfure, hydroxyde de cadmium) dans de l'acide chlorhydrique, suivie d'une évaporation. L'hydrate ainsi formé est ensuite traité pour obtenir du chlorure de cadmium anhydre.

• *L'oxyde de cadmium* (CdO) est produit par réaction de la vapeur de cadmium avec l'air.

Des particules plus ou moins fines sont produites en fonction du rapport air/vapeur de cadmium. L'oxyde de cadmium peut également être obtenu par décomposition thermique du nitrate ou du carbonate de cadmium ou par oxydation du cadmium fondu par un agent oxydant.

▪ *Le sulfate de cadmium anhydre* (CdSO_4) est préparé par oxydation du sulfure à température élevée ou par action du sulfate de diméthyle sur un composé de cadmium (nitrate, oxyde, ou carbonate). Il peut également être produit par fusion de cadmium en présence de peroxydisulfate de sodium ou d'ammonium.

• *Le sulfure de cadmium* (CdS) peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à $800\text{ }^\circ\text{C}$, ou en chauffant un mélange de cadmium ou d'oxyde de cadmium avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène ou de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium. Le sulfure de cadmium peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique.

I.3.3. Utilisations du cadmium et ses composés

- *Le cadmium* est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages.

- *Le chlorure de cadmium* est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, dans la préparation du sulfure de cadmium, en analyse chimique, en photographie, dans la teinture et l'impression de textiles, dans la fabrication de miroirs spéciaux, de tubes pour le vide et est employé comme lubrifiant .

- *L'oxyde de cadmium* est utilisé principalement dans la fabrication des batteries nickel-cadmium. Il trouve d'autres applications dans les stabilisants de PVC, la fabrication d'émaux résistants, de plastiques thermorésistants, les bains d'électrométallisation, la métallisation des plastiques et dans la catalyse de réactions d'oxydoréduction .

- *Le sulfate de cadmium* est utilisé en électrométallisation et comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisants pour matières plastiques. Il sert également à fabriquer d'autres composés de cadmium et des matériaux fluorescents.

Sulfure de cadmium est utilisé principalement dans les pigments notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorants pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques les verres et les émaux. Il est également utilisé dans la fabrication des cellules photo-électriques et dans l'industrie électronique.

I.3.4. Principales sources de contamination par le cadmium

Le cadmium présent dans l'atmosphère, provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejets atmosphériques.

Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et des mines.

I.3.5. Toxicité

L'intoxication par le cadmium et ses composés est due à l'inhalation de leurs vapeurs et poussières ou à l'ingestion d'aliments qui auraient été contaminés.

L'intoxication aiguë est caractérisée par des troubles respiratoires et des atteintes hépato-digestives et surtout rénales. L'intoxication chronique est précédée d'une période d'imprégnation plus ou moins longue et provoque des manifestations pathologiques dont les plus fréquentes sont de nature respiratoire et rénale.

L'exposition à des doses parfois faibles pourra quand même avoir des conséquences importantes pour la santé. Ainsi, en plus de ses effets irritants pour le nez, le système respiratoire et le système digestif, le cadmium pourra avoir des effets plus spécifiques sur les reins, les os et les poumons. Les personnes ayant une alimentation riche en abats et qui fument en plus risquent davantage d'être affectées par ce métal [2].

La concentration maximale admissible fixée par l'OMS est 3µg/l pour les eaux de consommation domestique et 0,2 mg/l pour les rejets industriels.

II.1. TECHNOLOGIES PROPRES ET VALORISATION DES EFFLUENTS

Suivant les directives de la législation, les industriels sont appelés à élaborer des plans de recyclage et de valorisation des effluents sans oublier, en amont leurs procédés de fabrication. C'est-à-dire, ils doivent produire mieux en polluant moins. L'optimisation des procédés existants et la mise au point de nouvelles technologies de fabrication sont d'importance majeure. Les économies réalisées en matières premières, en eau de procédés, de lavage et de produits chimiques sont autant d'effluents en moins à traiter. Ensuite, le traitement des effluents restants doit être repensé ou instauré afin de réduire jusqu'à parfois l'élimination des rejets sans faire seulement transférer la pollution.

En outre, chaque filière d'industrie exige des adaptations particulières. L'industrie notamment sidérurgique, génère des tonnes et des tonnes de déchets. Cependant certains d'entre eux peuvent servir de matières premières à d'autres industries. Les spécialistes se sont penchés sur de nombreux travaux de recherche et de développement pour obtenir de plus en plus de valorisation. Actuellement, on constate qu'un bon pourcentage des déchets est valorisé en suivant plusieurs types de traitement tels que la récupération énergétique et les procédés de transformations de certains effluents en produits plus élaborés.

En dépit de ces orientations, les procédés de transformations ne peuvent pas absorber les quantités énormes de déchets qui restent sans traitement. L'aboutissement au fonctionnement "zéro déchet" doit être opérationnel pour se conformer à la législation. Les techniques employées sont la floculation, les traitements chimiques et biologiques. Celles-ci ne répondent pas aux objectifs attendus; dépollution et valorisation. La floculation, par exemple, génère des boues qui doivent être traitées à leur tour. Les traitements biologiques dégradent la matière fermant la porte à la plupart des valorisations. Quelques traitements physico-chimiques peuvent générer des résidus toxiques encore plus difficiles à traiter que les effluents de départ.

Après une période de développement spécifique, les techniques à membranes viennent maintenant s'ajouter à la panoplie existante des techniques séparatives. Elles fournissent des produits à haute valeur ajoutée et contribuent à la résolution des problématiques environnementales causées par d'énormes quantités d'effluents produits par différentes industries.

Ces procédés basés sur les séparations par membranes permettent de coupler dépollution et valorisation. Ils représentent un ensemble assez diversifié de techniques utilisées pour clarifier, purifier, concentrer, fractionner, éliminer ou séparer divers composants à partir d'un fluide. Leur adoption et leur usage comme procédés de recyclage

et de valorisation sont régis par plusieurs facteurs. D'abord, la possibilité d'économiser l'énergie en assurant une partie importante du succès. Ils sont plus économiques que les techniques de séparation classiques telle que la distillation et l'évaporation. En plus, les séparations à l'aide des membranes peuvent être réalisées à température ambiante et par conséquent l'énergie de chauffe est économisée. Puis, l'opportunité d'améliorer la productivité en permettant la récupération de produits valorisables constitue un atout. Ces sous-produits peuvent être soit recyclés dans la chaîne de traitement, soit vendus comme matière première à d'autres industries. Enfin, les membranes peuvent réduire voire même supprimer la consommation de produits chimiques. Ceci est considéré comme point avantageux dans l'objectif d'élaborer des systèmes plus propres.

II.2. MEMBRANES ET TECHNIQUES MEMBRANAIRES

La séparation par membrane est fondée sur le concept du déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composants sur lesquels, il faut appliquer une force. Dans un système de séparation par membrane, l'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même

- *Définition d'une membrane*

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force d'entraînement. Cette dernière diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration, ou un champ électrique.

II. 2.1. Membranes échangeuses d'ions

Une membrane échangeuse d'ions est constituée d'une matrice polymère, fonctionnalisée par des entités ioniques qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions [6]. Le plus souvent la matrice consiste en un polymère hydrophobe, tel que le polystyrène, le polyéthylène ou le polysulfone, ponté pour former une trame plus résistante. Le degré d'enchevêtrement détermine souvent la stabilité mécanique. La fonctionnalisation par les entités ioniques fixe la perméabilité et a un effet sur les propriétés mécaniques (la matrice peut même être rendue soluble dans certaines conditions en étant insoluble au départ).

Les membranes cationiques sont uniquement perméables aux cations et portent un groupement fonctionnel négatif. Les membranes anioniques sont uniquement perméables aux anions et portent un groupement fonctionnel positif.

Le contre-ion ou ion compensateur est l'ion de signe opposé à celui du groupement fonctionnel. Le co-ion est l'ion de même signe que celui du groupement fonctionnel [7].

II.2.2. Fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions

Lorsque la membrane est au contact d'une solution d'électrolyte et solidaire de la matrice polymère qui permet à la membrane de faire une sélection des ions mis en mouvement grâce à un champ électrique. Selon la nature des groupements fixes (charges), les ions traversent la membrane ou sont arrêtés. Les ions échangeables, les contre-ions, sont de signe opposé au groupe fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent circuler de site en site.

Les groupes fonctionnels sont appelés ions fixés : les ions de même signes, les co-ions, sont normalement rejetés de la membrane par répulsion électrostatique mais une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer.

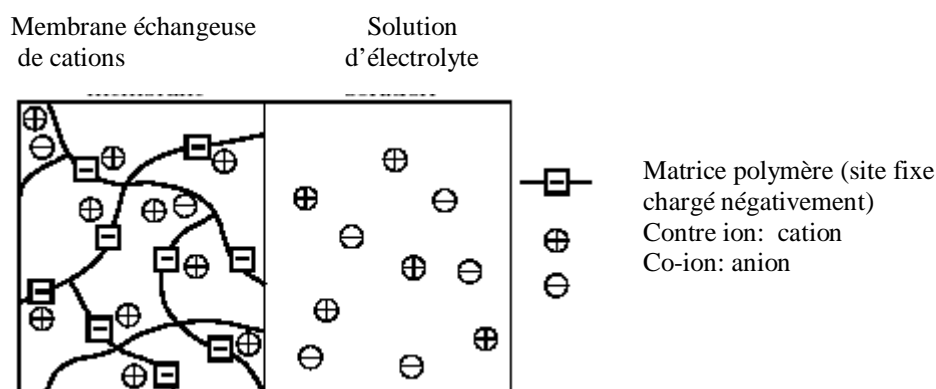


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations

II.2.3. Classification des membranes échangeuses d'ions

Elles sont classées suivant leur nature et leur fonctionnalisation

II.2.3.1. Membranes homopolaires

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions.

- Les membranes échangeuses de cations ou cationiques (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_2^- et AsSO_3^{2-} .

- Les membranes échangeuses d'anions ou anioniques (MEA) ne portent que des sites chargés positivement tels que NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ , R_2S^+ .
- Les différents groupes ioniques ont un effet sur la stabilité vu que certains seront dissociés sur tout le domaine de pH pendant que d'autres ne le seront qu'au-delà ou en deçà d'une limite donnée : ces membranes se comportent comme des acides et bases forts et faibles.

II.2.3.2. Membranes bipolaires

Les membranes bipolaires résultent de l'accolement de deux membranes échangeuses d'ions de perméabilité opposée. Leur description ne peut être dissociée de l'application à laquelle elles sont employées : la dissociation des molécules d'eau en protons et ions hydroxydes sous l'effet d'un champ électrique dans le but de les recombinaison avec les anions et les cations pour obtenir un acide et une base à partir d'un sel.

La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée comme suit :

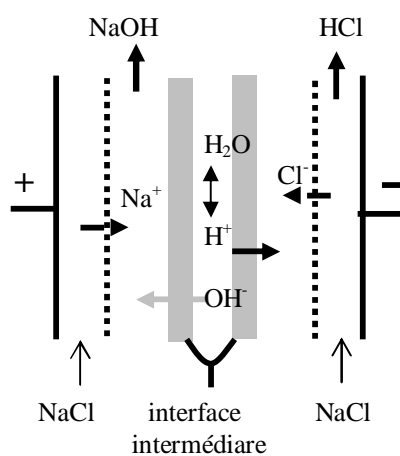


Figure 2 : Schéma général d'une membrane bipolaire

II.2.3.3. Membranes mosaïques

Echangeurs hétérogènes comprenant des plages de sites positifs et négatifs disposés les uns à côté des autres et perpendiculaires au plan de la membrane.

II.2.3.4. Membranes amphotères

Dotées de sites chargés positivement et négativement qui sont entremêlés de telle sorte qu'ils deviennent indiscernables.

II.2.4. Préparation des membranes

Les procédures de préparation des membranes échangeuses d'ions (MEI) sont étroitement liées à celles des résines échangeuses d'ions. Beaucoup de combinaisons impliquant différentes matrices polymères et leurs fonctionnalisations peuvent exister. Des essais avec des matériaux inorganiques type zéolithes existent mais sont peu usités actuellement.

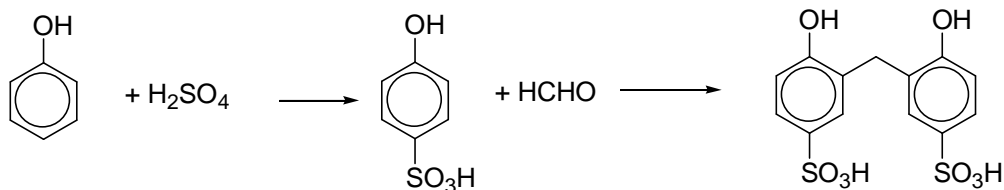
II.2.4.1. Membranes homogènes

Les différentes méthodes de préparation peuvent être classées en trois catégories.

- **Polymérisation et polycondensation de monomères**

Polycondensation phénol-formaldéhyde

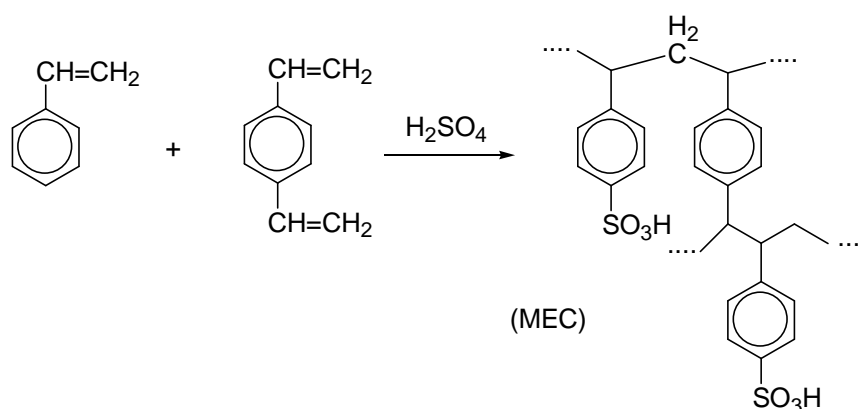
Le phénol est traité par l'acide sulfurique concentré pour donner de l'acide paraphénolsulfonique qui réagit avec le formaldéhyde dans l'eau :



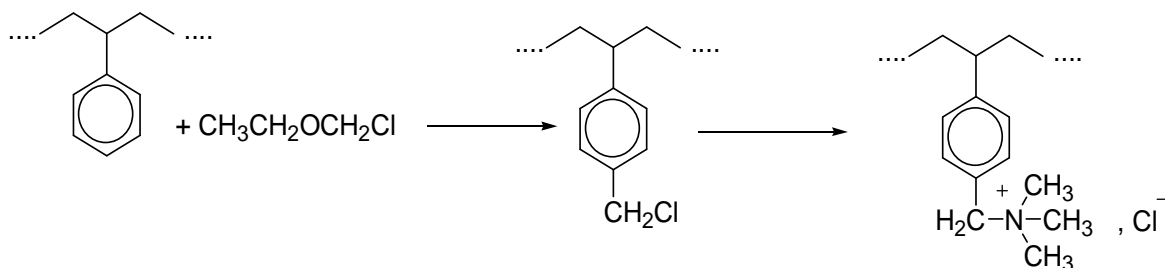
La solution est coulée sur une plaque et polymérisée à température ambiante.

Copolymérisation styrene-divinylbenzene

La MEC est obtenue par copolymérisation en présence d'acide sulfurique.



La MEA s'obtient par chloration puis amination du copolymère :



Ce sont les premières membranes à avoir été fabriquées : elles sont largement décrites et font l'objet de nombreux dépôts de brevets [6].

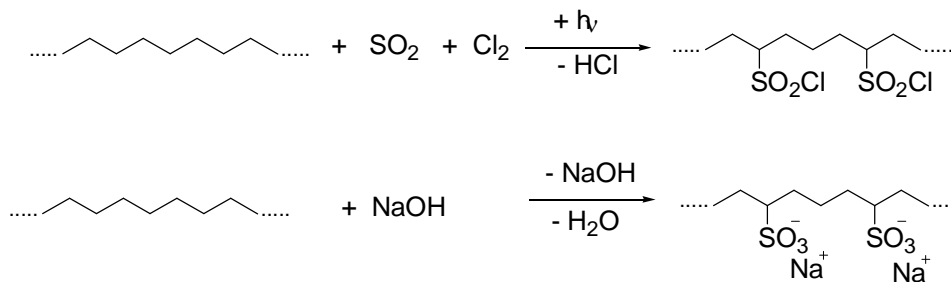
- **Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans un film solide préformé**

Commencer par un film rend la préparation plus aisée : le matériau de départ pourrait être une cellulose ou un alcool polyvinylique hydrophile. Aussi, sont utilisés régulièrement des polymères hydrophobes comme le polyéthylène ou le polystyrène.

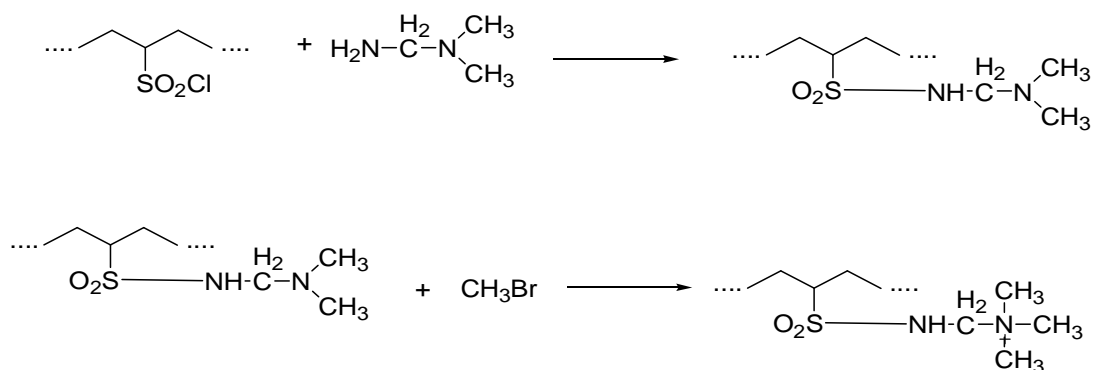
Sulfonation et amination de feuilles de polyéthylène

Ces membranes combinent une faible résistance électrique à une bonne perméabilité, tout en ayant d'excellentes propriétés mécaniques.

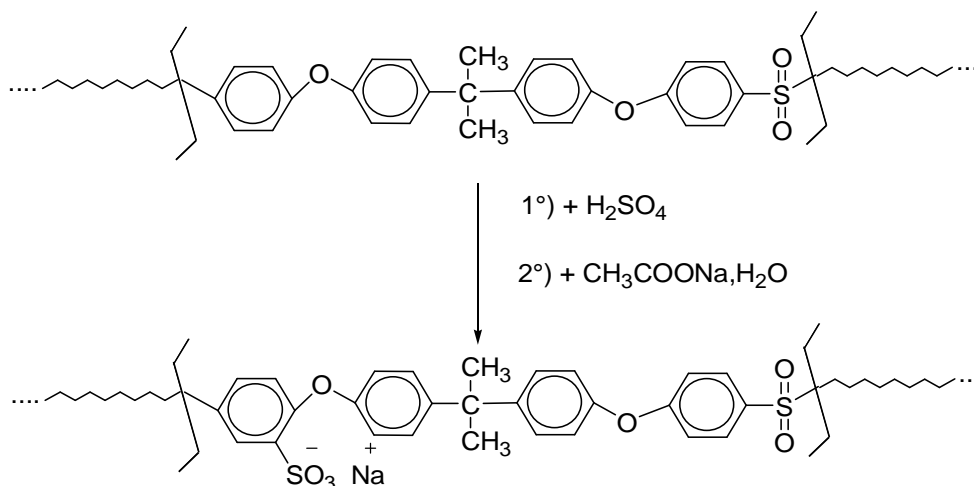
Les MEC sont obtenues en exposant un film de polyéthylène à un mélange gazeux SO_2/Cl_2 à la température ambiante sous radiations ultraviolettes.



Les MEA sont issues de l'amination d'un polyéthylène sulfochloré suivie d'une réaction avec le bromure de méthyle :



- Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans une chaîne polymère suivie par un traitement à l'acétate de sodium.



Ce polymère, une fois mis sous forme de film, mène à une membrane dont les stabilités chimique et mécanique sont excellentes

II.2.4.2. Membranes hétérogènes

Les membranes hétérogènes sont constituées de fines particules colloïdales échangeuses d'ions réparties dans un liant inerte comme du polyéthylène, une résine phénolique ou du polychlorure de vinyle (PVC). Parfois les particules mise en solution dans le liant et l'évaporation du solvant donne la membrane. De même, elles peuvent être dispersées dans un liant partiellement polymérisé, leur introduction provoquant la fin de polymérisation et la formation de la membrane.

Les membranes hétérogènes, qui ont de faibles résistances électriques, contiennent plus de 65% en masse de particules échangeuses d'ions. Mais, à cause du gonflement de ces particules au contact des solutions aqueuses, il est difficile d'y associer de bonnes propriétés mécaniques. Aussi, chaque fois que les propriétés mécaniques sont satisfaisantes, les propriétés électriques sont plutôt décevantes et réciproquement. En

général, les membranes hétérogènes auront de trop hautes résistances électriques pour être rentables industriellement.

II.2.4.3. Membranes douées de propriétés spécifiques

- **Membranes permselectives seulement aux ions monovalents**

Le but est de pouvoir séparer les ions monovalents d'une solution contenant un mélange d'ions dont certains ont une valence supérieure à l'unité. Les membranes subissent un traitement spécifique breveté par Tokuyama Soda [8]. Pour les MEC, il s'agit d'un dépôt d'une fine couche de charges positives à la charge de la membrane. Pour les MEA, la technique consiste en une surcouche possédant un haut degré de réticulation enduite sur la membrane préexistante [9,10].

Par ailleurs, on trouve aussi des membranes permselectives exclusivement aux protons, excluant tous les autres cations même monovalents [11].

II.2.4.4. Membranes bipolaires

Elles peuvent être simplement préparées en accolant deux membranes conventionnelles, l'une anionique, dos à dos [12]. Lors de la jonction, une attention particulière doit être portée sur l'épaisseur de l'interstice intermembranaire. En effet, pour que la résistivité électrique soit la plus faible possible et vu la résistivité élevée de l'eau pure, l'espace ne devrait pas dépasser 5 nm. La stabilité chimique, peu satisfaisante, surtout pour les fortes valeurs de pH, vient s'ajouter au problème de résistivité : des traitements de surface spéciaux ont été élaborés [13] et des membranes commerciales affichent des propriétés plus satisfaisantes en particulier lorsque la technique adoptée est le moulage d'une MEC sur une MEA préexistante et fortement réticulée. De plus, la stabilité chimique est largement influencée par les propriétés des groupements positifs fixés de la MEA et de la matrice polymère [14].

II.2.5. Propriétés physicochimiques des membranes échangeuses d'ions

II.2.5.1. Potentiel de Donnan et exclusion ionique :

Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliciter le phénomène d'exclusion ionique.

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur

la matrice polymère sont en équilibre pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan [15]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre la concentration des co-ions est supérieure dans la solution que dans la membrane (exclusion de Donnan). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en *cations*) et la solution adjacente (riche *en anions*). Puisque l'électroneutralité est requise à tout points de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraînent la création d'un espace de charges qui vient contrecarrer le gradient de concentration: un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un coté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre.

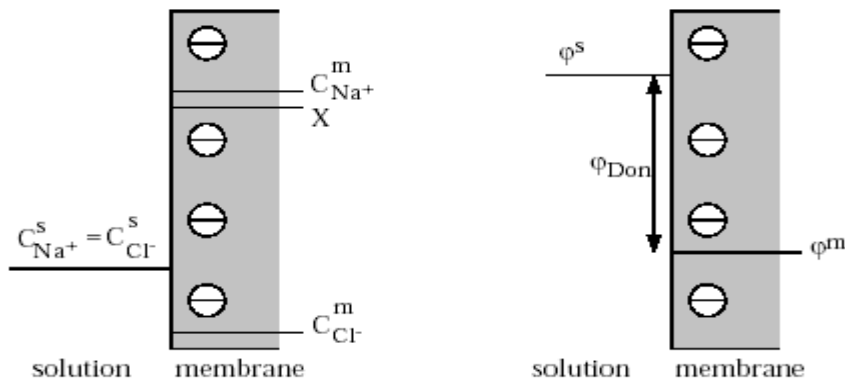


Figure 3 : Potentiel de DONNAN à l'interface membrane- solution [16]

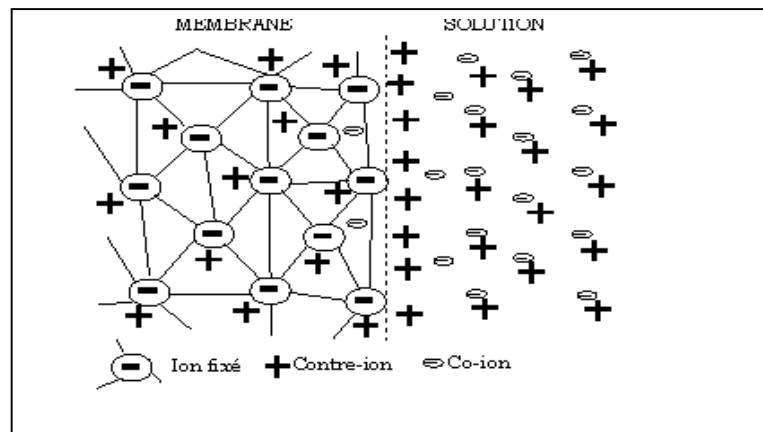


Figure 4 : Distribution des ions (cations et anions) entre la MEC et la solution

Le potentiel de Donnan ne peut pas être directement mesuré. Il peut être seulement évalué en faisant intervenir la thermodynamique.

Les potentiels électrochimiques du cation « c » de valence z_c dans la membrane, $\bar{\mu}_c$ et dans la solution $\tilde{\mu}_c$ s'écrivent :

$$\bar{\mu}_c = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a}_c + F\bar{\phi} \quad (1)$$

$$\tilde{\mu}_c = \mu^0 + RT \ln a_c + F\phi \quad (2)$$

Où $\bar{\mu}^0$ et μ^0 représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion dans la membrane et dans la solution. Les activités du cation dans la membrane et en solution sont notées respectivement \bar{a}_c

et a_c . $\bar{\phi}$ et ϕ sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution. R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue (K) et F est la constante de Faraday (96500 Cb.eq⁻¹)

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration (car nous sommes dans un milieu dilué, l'expression du potentiel de Donnan s'écrit :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_c F} \cdot \ln \frac{C_c}{C_a} \quad (3)$$

Ce potentiel peut aussi s'écrire pour l'anion, par analogie, tel que :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_a F} \cdot \ln \frac{C_a}{C_c} \quad (4)$$

Ainsi, on a :

$$\frac{1}{z_a} \cdot \ln \frac{C_a}{C_c} = \frac{1}{z_c} \cdot \ln \frac{C_c}{C_a} \quad (5)$$

$$\left(\frac{C_a}{C_c} \right)^{\frac{1}{z_a}} = \left(\frac{C_c}{C_a} \right)^{\frac{1}{z_c}} \quad (6)$$

Lorsque la concentration est faible en solution, $\frac{C_c}{C_a}$ tend vers 0.

D'après (6), $\frac{\overline{C}_a}{C_a}$ tend aussi vers zéro. Donc, la concentration en anion dans la membrane \overline{C}_a tend elle aussi vers zéro. Le co-ion « a » ne peut pratiquement pas pénétrer dans la membrane ; c'est la traduction mathématique du principe de l'exclusion de Donnan.

Ce phénomène d'exclusion est à l'origine de la permselectivité. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (MEC) ou aux anions (MEA).

II.2.5.2. Capacité d'échange

La capacité d'échange d'une membrane est le nombre de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche. En pratique il peut être aussi évalué par le nombre de mole d'ions (et donc d'équivalents) échangés par mètre carré de membrane. On peut remarquer que la valeur de la capacité d'échange dépend des conditions expérimentales car le poids de la membrane sèche dépend de la nature du contre-ion.

II.2.5.3. Gonflement (teneur en eau)

Un gonflement des membranes est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane par le solvant [17]. En particulier, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane. Le gonflement est favorisé par [18] :

- La polarité du solvant.
- Une forte capacité d'échange.
- Une forte tendance à la solvation des sites fixes ionisés.
- Une dissociation complète de l'échangeur.
- Une forte solvation des contre-ions.
- Une faible valence des contre-ions.

II.2.5.4. Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuse d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utiliser dans un procédé membranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et

de son degré de réticulation. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique sachant que la conductivité de plusieurs membranes ne peut être comparée que si elle est mesurée dans des conditions exactement identiques (température, électrolyte, concentration, etc.) [19]. Il y a plusieurs facteurs qui ont une influence plus ou moins importante sur la résistance de la membrane :

- **Taille des ions**

Une faible taille des ions hydratés facilite leur mobilité et favorise ainsi la conductivité dans la phase membranaire

- **Température**

Il est bien connu que la mobilité des porteurs de charges est fortement influencée par la température

- **La valence du contre-ion**

L'existence de forces électrostatiques entre les contre-ions et les sites fonctionnels influe considérablement sur la mobilité des contre-ions. Plus l'affinité entre les deux espèces est marquée, plus la résistance augmente

- **Le phénomène d'électro-osmose.**

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un échangeur, les contre-ions et les co-ions migrent dans la direction des lignes de champ, mais en sens inverses. Comme les contre-ions ont une concentration supérieure à celle des co-ions le solvant est entraîné dans le sens de migration des contre-ions.

Les interactions entre les contre-ions et co-ions migrant en sens inverses sont surtout observables aux concentrations internes élevées. Ces interactions sont du même ordre de grandeur que celles observées pour des électrolytes de même concentration.

- **Gonflement et largeur de maille**

Un ralentissement des ions est aussi observé lorsque la fraction volumique de la phase mobile diminue (membrane déshydratée), ou quand on resserre la maille de la matrice.

- **Répartition des sites et la nature de la matrice**

Ces paramètres jouent un rôle très important dans les phénomènes membranaires. Certains auteurs font remarquer qu'il est difficile de dégager une règle générale. Ils interprètent ces phénomènes en découpant la membrane en différentes zones macroscopiques :

- Le polyélectrolyte ou partie active contenant les contre-ions équilibrant les sites fixes.
- Le polymère inerte, formant la matrice de la membrane,
- Les domaines non sélectifs et les pores contenant l'électrolyte d'équilibre sorbé.

II.2.5.5. Permsélectivité

La permsélectivité φ décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. Elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad (7)$$

t et \bar{t} sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Dans une membrane idéalement permsélective, en application du principe du Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a $\varphi = 1$.

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

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}^*} \quad (8)$$

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

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

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (9)$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane parmi j ions est donc :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i J_i}{\sum_j (z_j \cdot J_j)} \quad (10)$$

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

$$\vec{v} = u_i \cdot \vec{E} \quad (11)$$

Où u_i est la mobilité de l'ion i . de plus, la densité de flux J_i s'écrit :

$$\vec{J} = \vec{v}_i C_i \quad (12)$$

Donc on a :

$$\vec{J}_i = u_i C_i \vec{E} \quad (13)$$

En introduisant l'expression de J_i dans (10), on obtient finalement l'expression du nombre

de transport :

$$t_i = \frac{\overline{u_i \cdot z_i \cdot C_i}}{\sum_i \overline{u_i \cdot z_i \cdot C_i}} \quad (14)$$

II.2.1.5.6. Diffusion et autodiffusion

Si une membrane échangeuse d'ions est placée entre deux solutions d'un même électrolyte, les ions la traversent. Si les concentrations sont différentes de part et d'autre de la membrane, il y a diffusion ionique, le transfert s'effectuant de manière à équilibrer les potentiels chimiques du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Si les concentrations sont identiques, un phénomène d'autodiffusion est constaté : il a lieu en respectant un bilan de transfert de matière nul à travers la membrane. Lorsque les concentrations de part et d'autre de la membrane sont trop différentes le phénomène de diffusion peut être limitant pour l'électrodialyse.

II.2.1.6. Les phénomènes de membrane

Lorsqu'un échangeur d'ion est conditionné sous forme d'une membrane, c'est-à-dire d'une phase solide ayant une cohésion suffisante pour constituer une paroi susceptible de séparer physiquement deux solutions, tout en ayant une perméabilité non nulle pour les éléments dissous, le solvant y compris, les paramètres tels que la charge électrique et la sélectivité de l'échangeur, confèrent au système des propriétés assez particulières. Si l'échangeur est cationique, par exemple, le transfert des cations à travers la membrane est notablement plus élevé que celui des anions. On dit que la membrane est dotée d'une perméabilité sélective, et le déséquilibre dû au transfert est accompagné d'un effet électrique qu'on peut mesurer par une différence de potentiel entre les deux solutions séparées par la membrane.

L'étude théorique des effets de membrane est très avancée. Elle présente en effet un certain nombre de points communs avec la théorie des jonctions liquides et des piles de concentration à laquelle se sont attachés dès 1890 les noms de PLANCK et HENDERSON et elle est directement reliée à l'étude dynamique des échanges d'ions [20].

II.2.6.1. Théorie du flux [18]

- Flux de diffusion proprement dit

La première équation de Fick $J = -D \frac{dC}{dx}$

Peut également s'écrire $J = -M \frac{d\mu}{dx}$ (15)

Où μ est le potentiel chimique, et M un coefficient phénoménologique qui exprime la proportionnalité entre la force $X = \frac{d\mu}{dx}$ et le flux J .

Si la force X qui agit sur une particule lui confère une vitesse V , on définit une mobilité par

le rapport $B = \frac{V}{X}$

Le flux, égal au produit de la concentration C par la vitesse V peut donc s'écrire :

$$J = CV = BXC = -BC \frac{d\mu}{dx} = -M \frac{d\mu}{dx} = -D \frac{dC}{dx}$$

On en déduit : $M = BC$ et $D = BC \frac{d\mu}{dC}$ (16)

En remarquant que $\frac{C}{dC} = \frac{1}{d \ln C}$

Il vient $D = B \frac{d\mu}{d \ln C}$ (17)

Si l'on explicite le potentiel chimique $\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma C$, où γ est le coefficient d'activité,

on a : $\frac{d\mu}{d \ln C} = RT \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right)$ (18)

En milieu idéal ou assez dilué, $\frac{d \ln \gamma}{d \ln C} = 0$

Et les équations (17) et (18) entraînent $\frac{d\mu}{d \ln C} = \frac{D}{B} = RT$ d'où $D = BRT$.

Dans ces conditions, le flux J s'écrit $J = -\frac{DC}{RT} \frac{d\mu}{dx}$ (19)

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \left[\frac{d \ln \gamma}{dx} + \frac{d \ln C}{dx} \right] = \frac{RT}{C} \left[C \frac{d \ln \gamma}{dx} + \frac{dC}{dx} \right] \quad (20)$$

Soit en portant cette valeurs dans (19), $j_{diff} = -D \left[\frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} \right]$ (21)

L'équation (19) est donc l'expression du flux dû à la diffusion proprement dite.

- *Flux dû aux effets électriques*

Soient, u la mobilité de l'ion, z sa valence et $\frac{d\phi}{dx}$ le gradient de potentiel

électrique.

Le transfert par effet électrique est donné par $J_{el} = -uzFC \frac{d\phi}{dx}$

Soit, en tenant compte de la relation de Nernst-Einstein $u = \frac{D}{RT}$

$$J_{el} = -DzC \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (22)$$

- *Flux dû à la convection*

Si le milieu d'imbibition des pores de la membrane se déplace selon une vitesse V , le flux de convection d'une espèce dissoute à la concentration C s'écrit : $J_{conv} = CV$

Le flux total est donc égal à la somme de ces trois flux partiels et l'on obtient la relation

$$J = -D \left[\frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} + zC \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right] + CV \quad (23)$$

II.2.6.2. Potentiel monoïonique de membrane :

Considérons une membrane à faces parallèles séparant deux solutions d'un même sel $A^+ Y$ de concentrations différentes. Scatchard et Helfferich [21] considèrent que dans la chaîne : électrode-solution-membrane-solution-électrode, la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes est la somme algébrique de cinq termes : deux potentiels d'électrodes, deux potentiels de jonction liquide-membrane, et un potentiel de diffusion dans la membrane. On considérera que le cas où les électrodes ne présentent pas d'asymétrie, et que les potentiels correspondants s'annulent. Il subsistent ainsi trois termes à calculer.

- *Potentiel de jonction liquide-membrane*

On suppose que la zone de raccordement liquide- membrane est fine. Le potentiel qui s'observe à la jonction, qu'on appelle en général potentiel de Donnan, est dû à la distribution inégale des charges mobiles dans le liquide et dans le solide. Ce potentiel électrique s'oppose au potentiel chimique créé par la différence des concentrations ioniques de telle sorte qu'à l'interface les forces s'équilibrent. Le potentiel de Donnan peut

donc être considéré comme un potentiel d'équilibre et, si l'on néglige le terme de convection l'expression (23) du flux total se réduit à :

$$J = -D \left[\frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} + zC \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right]$$

Soit, en rappelant que :

$$\frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} = C \frac{1}{C} \frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} = C \frac{d \ln a}{dx} \quad (24)$$

$$\frac{zF}{RT} \frac{d\phi}{dx} = - \frac{d \ln a}{dx} \quad (25)$$

En intégrant l'équation (25) à travers l'interface. Et en notant les grandeurs se rapportant à la membrane par une lettre surmontée d'une barre, le potentiel de Donnan, exprimé en fonction de la concentration dans la formule (3), s'écrit:

$$E_{Donnan} = \bar{\phi} - \phi = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}}{a} \quad (26)$$

- **Potentiel de diffusion de la membrane**

Ce potentiel est un potentiel de concentration. On le calcule en écrivant les formules du type (23) pour le cation A^+ , et l'anion Y^- , en notant la condition supplémentaire d'absence de courant. Toujours en négligeant la convection, on a ainsi trois équations de départ :

$$\bar{J}_A = -D \left[\frac{d\bar{C}_A}{dx} + \bar{C}_A \frac{d \ln \bar{\gamma}_A}{dx} + z_A \bar{C}_A \frac{F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} \right] \quad (27)$$

$$\bar{J}_Y = -\bar{D}_Y \left[\frac{d\bar{C}_Y}{dx} + \bar{C}_Y \frac{d \ln \bar{\gamma}_Y}{dx} + z_Y \bar{C}_Y \frac{F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} \right] \quad (28)$$

$$z_A \bar{J}_A + z_Y \bar{J}_Y = 0 \quad (29)$$

En calculant $z_A \bar{J}_A$ et $z_Y \bar{J}_Y$ d'après (27) et (28) et en les portant dans (29), il vient

$$\left[z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + z_Y^2 \bar{C}_Y \bar{D}_Y \right] \frac{F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} = -z_A \bar{C}_A \bar{D}_A \left[\frac{1}{\bar{C}_A} \frac{d\bar{C}_A}{dx} + \frac{d \ln \bar{\gamma}_A}{dx} \right] - z_Y \bar{C}_Y \bar{D}_Y \left[\frac{1}{\bar{C}_Y} \frac{d\bar{C}_Y}{dx} + \frac{d \ln \bar{\gamma}_Y}{dx} \right] \quad (30)$$

Soit, en utilisant la relation (24)

$$\frac{F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} = - \frac{z_A \bar{C}_A \bar{D}_Y}{z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + z_Y \bar{C}_Y \bar{D}_Y} \frac{d \ln \bar{a}_A}{dx} - \frac{z_Y \bar{C}_Y \bar{D}_Y}{z_A \bar{C}_A \bar{D}_A + z_Y \bar{C}_Y \bar{D}_Y} \frac{d \ln \bar{a}_Y}{dx} \quad (31)$$

On reconnaît immédiatement dans les deux coefficients des termes différentiels du membre de droite, les équations de définition des nombres de transfert respectifs des espèces A^+ et Y^- .

Le nombre de transfert t est défini comme le nombre d'ions transportés par un faraday dans la direction du courant positif. Il est donc positif pour le cation et négatif pour l'anion. Le produit du nombre de transfert par la valence affectée de son signe, appelé nombre de transport, mesure la fraction de courant due au déplacement envisagé. On a alors

$$\sum_i t_i z_i = 1 \quad (32)$$

L'équation (31) s'écrit :

$$\frac{F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} = -\bar{t}_A \frac{d \ln \bar{a}_A}{dx} - \bar{t}_Y \frac{d \ln \bar{a}_Y}{dx} \quad (33)$$

L'équation (33) est une expression particulière de la forme la plus générale des potentiels de jonction:

$$\frac{F}{RT} d\phi = - \int \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (34)$$

dans laquelle i représente toute espèce mobile, solvant y compris.

Dans le cas qui nous intéresse, où l'on néglige le transfert du solvant, l'équation

(33) devient :

$$z_A \bar{t}_A + z_Y \bar{t}_Y = 1 \quad \text{d'où} \quad \bar{t}_A = \frac{1 - z_Y \bar{t}_Y}{z_A}$$

et en portant cette valeur dans (33) on obtient :

$$\frac{F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} = -\frac{1}{z_A} \frac{d \ln \bar{a}_A}{dx} + \frac{z_Y \bar{t}_Y}{z_Y} \frac{d \ln \bar{a}_A}{dx} - \bar{t}_Y \frac{d \ln \bar{a}_Y}{dx}$$

soit :

$$\frac{z_A F}{RT} \frac{d\bar{\phi}}{dx} = -\frac{d \ln \bar{a}_A}{dx} + z_Y \bar{t}_Y \frac{d \ln \bar{a}_A}{dx} - z_A \bar{t}_Y \frac{d \ln \bar{a}_Y}{dx}$$

qui après intégration sur l'épaisseur de la membrane, de α à β donne :

$$\frac{z_A F}{RT} (\bar{\phi}_\beta - \bar{\phi}_\alpha) = -\frac{d \ln \bar{a}_{A\beta}}{a_{A\alpha}} + \int_\alpha^\beta z_Y \bar{t}_Y d \ln a_A - \int_\alpha^\beta \bar{t}_Y d \ln a_Y \quad (35)$$

Les deux termes sous le signe intégrale dans le membre de droite de l'équation (35) dépendent du nombre de transfert (\bar{t}_Y) de l'anion Y^- dans la membrane, et en mesurant le défaut de perméabilité sélective. Un calcul assez laborieux permet d'exprimer la somme de ces deux intégrales en fonction de (\bar{t}_Y) et de l'activité moyenne de l'électrolyte.

- **Différence de potentiel de membrane :**

La différence de potentiel expérimentalement accessible sera la somme de deux termes du type (26), et d'un terme de type (35). Si l'on désigne par a et α , b et β , les solutions et les faces de la membrane respectivement en contact, on a :

$$\Delta E_m = \bar{\phi}_\beta - \bar{\phi}_\alpha + E_{Donnan}(a, \alpha) + E_{Donnan}(b, \beta)$$

où

$$\Delta E_m = \bar{\phi}_\beta - \bar{\phi}_\alpha - \bar{\phi}_\alpha - \phi_\alpha + \phi_b - \bar{\phi}_\beta \quad (36)$$

soit :

$$\Delta E_m = -\frac{RT}{z_A F} \left[\ln \frac{a_{Ab}}{a_{Aa}} - \int_\alpha^\beta z_Y \bar{t}_Y d \ln a_A + \int_\alpha^\beta z_A \bar{t}_Y d \ln a_Y \right]$$

Dans le cas où la membrane est rigoureusement perméable on obtient la relation

connue sous le nom de la relation de Nernst
$$\Delta E_m = -\frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_{Ab}}{a_{Aa}} \quad (37)$$

qui peut évidemment être déduite plus rapidement en utilisant l'équation (33) où l'on

aurait écrit :
$$z_A \bar{t}_A = 1 \quad \text{et} \quad z_Y \bar{t}_Y = 0$$

II.3. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires peuvent être classés suivant la nature des membranes utilisées et celle des forces d'entraînement (la gravité, la pression, gradient de concentration, ou un champ électrique) sans oublier le comportement électrochimique des solutés à séparer. Leur principe est fondé sur le transfert de matières contenues dans un fluide, en utilisant des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique.

Le schéma suivant montre les transferts isothermes de matière à travers une membrane échangeuse d'ions.

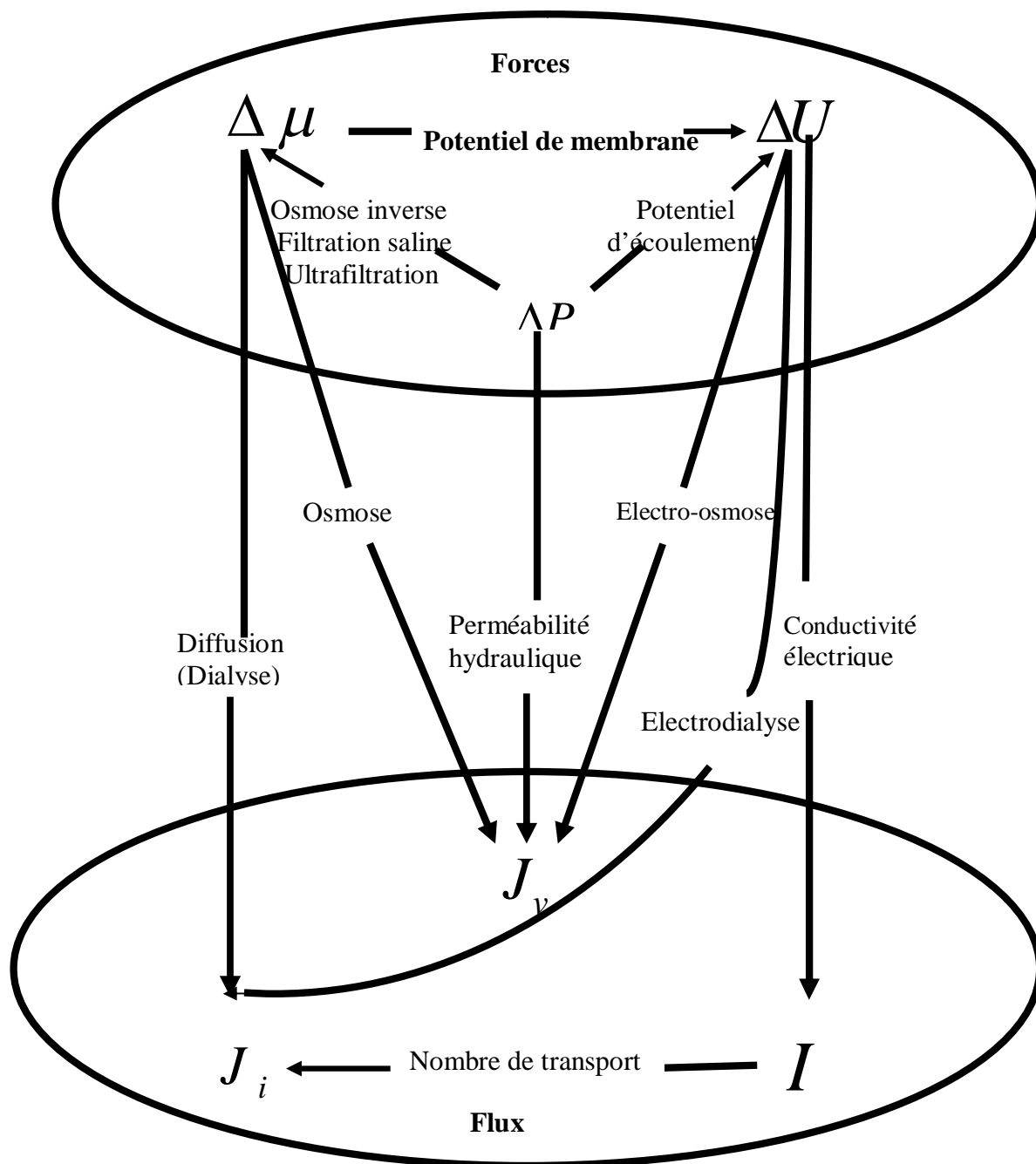


Figure 5 : Transfert isotherme de matière à travers une membrane

Ces transferts sont caractérisés par les différentes variables intensives appelées forces motrices d'une part et le flux des espèces mobiles du système de transport d'autre part.

$\Delta\mu$: Différence de potentiel chimique

ΔU : Différence de potentiel électrique

ΔP : Différence de pression hydrostatique

J_i : Flux de l'espèce i

J_v : Flux volumique

I : Densité de courant électrique

II.3.1. Dialyse

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant perméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de membrane. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.

La dialyse sert à extraire les matières indésirables d'un fluide, la séparation s'effectuant en fonction de la masse moléculaire dans le sens concentration élevée vers concentration faible.

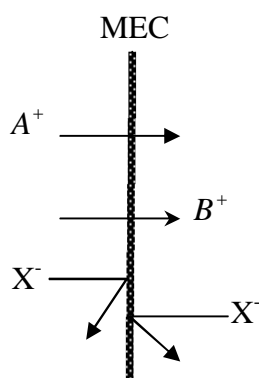


Figure 6 : Principe de dialyse de Donnan

II.3.2. Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution. L'extraction se fait par migration des ions à travers des membranes sélectives. Sous l'effet d'un courant appliqué dans les deux extrémités, les cations sont attirés vers l'électrode négative (cathode) et les anions vers l'électrode positive (anode). En raison de la sélectivité des membranes ; c'est-à-dire les cations peuvent uniquement traverser les membranes cationiques et les anions les membranes anioniques, on obtient le diluât et le concentrât.

Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes perméables, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, au même temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse (par analogie à la dialyse qui se fait, ici, sous l'impulsion du champ électrique. Un schéma explicatif (figure 7) permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse.

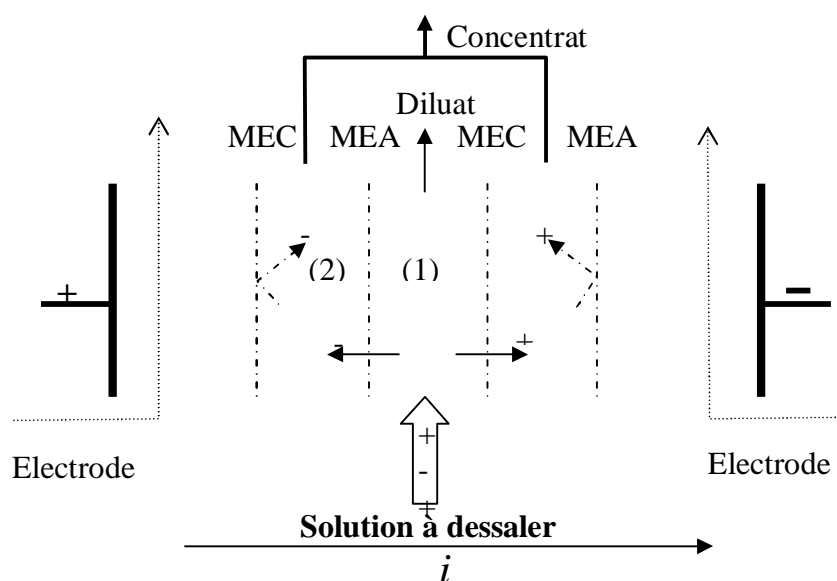


Figure 7 : Principe de l'électrodialyse

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique i , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter le compartiment (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans le compartiment (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée diluât) tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (la solution qui en résulte est appelée concentrât).

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

II.3.2.1 Applications

L'électrodialyse est une technique utilisée pour la concentration, la dilution voire l'épuisement ionique de solutions. Il existe des installations de dessalement d'eau de mer à grande échelle en Arabie Saoudite ou dans les zones où les eaux souterraines sont saumâtres aux USA et en Russie. Dans, ce domaine l'électrodialyse classique est

conurrencée par l'osmose inverse. Pour le dessalement des eaux saumâtres, cette technique est plus rentable car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique identique [22]. Par contre, l'électrodialyse est intéressante pour la production de sels. La technique consiste à concentrer l'eau de mer pour augmenter sa teneur en sel avant d'extraire ce dernier. Ceci entraîne une augmentation de la pression osmotique au point de rendre l'osmose inverse difficile à mettre en œuvre. Une opération d'électrodialyse est plus appropriée.

D'autre part, l'électrodialyse occupe une large place dans l'industrie agroalimentaire pour traiter les co-produits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits [23,24], pour purifier les mélasses de sucrerie [25] et pour le dessalement de lactosérum et comme base pour les préparations de laits infantiles [26,27]. Enfin de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tanneries [28], de bains d'acides, d'eaux de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [29,30].

II.3.2.2. Limites de la technique

La capacité de séparation de certains ions dans un mélange est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires liés directement au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Une définition de ces paramètres permet d'expliquer les phénomènes auxquels tout procédé membranaire est confronté : la polarisation de concentration et le colmatage. Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi irréversibles est souvent dû à l'adsorption de polyélectrolytes ioniques souvent contenus dans les solutions à traiter : ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane entraînant une baisse de la perméabilité sélective (permsélectivité) par occupation des sites échangeurs d'ions.

- ***Polarisation de concentration (polarisation primaire)***

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité dans la solution et dans la membrane. Cette dernière conçue pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté diluat, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentrât : c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

La croissance graduelle de la concentration dans la zone interfaciale entre la membrane et le liquide génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution.

Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant limite (i_{lim}) donnée par l'expression (38)

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_i}{\delta(t-t)} \quad (38)$$

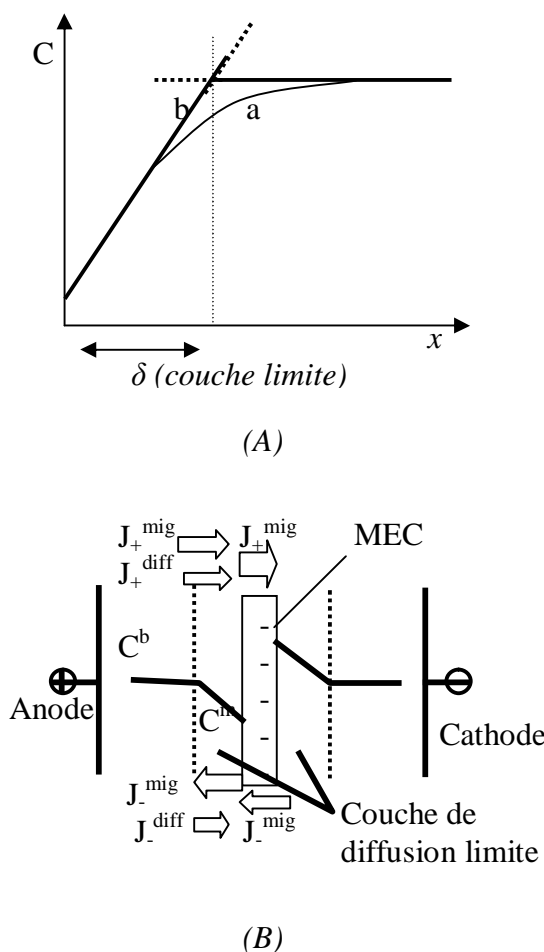


Figure 8 : A) Profil de concentration à côté d'une MEC

B) Diagramme illustre la polarisation de concentration

▪ Colmatage des membranes

Le colmatage est le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux. Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être une matière organique [31] ou minérale, ou encore le

dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire.

Le colmatage est un problème difficile à éliminer complètement puisqu'il est inhérent à la conception des procédés membranaires. Mais une prévention et une réduction sont possibles.

Il existe plusieurs types de colmatage :

- Le colmatage rapide qui résulte d'un phénomène d'adsorption. Il peut intervenir en un temps très court : un moyen de détection simple est de mouiller la membrane avec le liquide d'alimentation sans appliquer de pression. Si une décroissance marquée du flux est observée en sortie, cela indique une forte probabilité de colmatage rapide causé par des composés présents dans l'alimentation et rapidement adsorbés dans les pores de la membrane testée.

- Le colmatage cumulatif est une lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. Il peut réduire le flux du perméat de moitié à plus ou moins longue échéance. C'est souvent le résultat de la décomposition progressive des composés au contact de la membrane et d'un réarrangement en une couche stable difficile à supprimer.

- Le colmatage destructif est, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Une substance présente dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, est habituellement responsable du colmatage. Certains composés peuvent lentement s'adsorber sur la membrane et peuvent changer irréversiblement la structure de la membrane.

II.3.3. Electro-electrodialyse

Appelée aussi électrolyse à membrane, couple les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse en intercalant une membrane échangeuse d'ions entre deux électrodes. Elle permet d'associer les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et le transfert inversible des ions au travers des membranes semi-perméables (membranes anioniques ou cationiques). Si cette technique permet de concentrer les solutions, elle permet aussi d'éliminer ou de générer certains produits. En électro-électrodialyse, la cellule unitaire se compose de deux électrodes (une anode et une cathode), d'une ou deux membranes ioniques et d'espaceurs. Le choix de la membrane (anionique et/ou cationique) dépend de

la nature de l'espèce à faire migrer. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, les réactions mises en jeu sont respectivement :

- à l'anode (oxydation) : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$
- à la cathode (réduction) : $2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2$

Ainsi, l'électro-électrodialyse d'un sel permet de régénérer l'acide et la base correspondants. Dans une cellule à deux compartiments, le procédé produit classiquement la base pure côté cathodique, tandis qu'on obtient en sortie du compartiment anodique l'acide en mélange avec le sel non converti. Dans une cellule à trois compartiments, l'acide obtenu à l'anode est pur.

Les techniques membranaires utilisent comme élément principal des membranes dont la connaissance de leurs comportements électrochimiques est très important pour une utilisation rationnelle. Beaucoup de chercheurs se sont penchés sur les études de caractérisation des membranes échangeuses d'ions pour déterminer les paramètres physicochimiques liés à ces dernières. Nous tentons, dans ce chapitre, de faire une synthèse bibliographique à partir des travaux de recherche antérieurs.

Après avoir préparé et une série de membranes échangeuses d'ions, **Xu Tongwen** et **Yang Weihua** [32] ont étudié les paramètres physicochimiques tels que la capacité d'échange, la teneur en eau, la conductivité et le nombre de transport en les comparant avec ceux d'une membrane commerciale.

S. Mafé et al [33] ont établi un modèle pour décrire la conductivité des charges fixées d'une membrane. Sur la surface, la mobilité est due aux contre-ions autour de la charge négative fixe. Les énergies d'activation et les coefficients de diffusion de surface ont été évalués. La conductivité totale de la membrane et le nombre de transport du contre-ion ont été calculés en fonction de la concentration externe. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus par le Modèle de Donnan.

T. Okada et coll. [34] ont fait une étude des caractéristiques de transport d'un ion et de l'eau au travers une membrane Nafion en présence d'un mélange de cations. Ils ont trouvé que le système mixte des cations a tendance à favoriser l'électro-osmose, c'est-à-dire le transfert des molécules d'eau conduisant à la diminution de la conductivité.

N. Kaday et coll. [35] ont étudié l'effet du pH, du potentiel et de la valence sur le transport des ions monovalents (K^+ , Na^+) et les ions bivalents (Ca^{+2} et Mg^{+2}). Les membranes étudiées sont : une membrane échangeuse de cations CMX et la membrane échangeuse d'anions AMX. Ils ont trouvé que la consommation d'énergie est élevée lorsque le potentiel est élevé, et lorsque le pH augmente (2-4), l'énergie consommée diminue. Ils ont montré aussi que la consommation énergétique est beaucoup plus élevée pour les ions divalents que pour ceux monovalents.

J. J. Krol [16] a caractérisé deux membranes CMX (échangeuse de cations) et AMX (échangeuse d'anions) au contact de solutions de KCl et NaCl. Les résultats de cette étude sont portés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Propriétés de la membrane CMX

Membrane	Propriété	Mesure
CMX	Gonflement (%)	30 ± 3
	Capacité d'échange (mmol/g sèche)	$1,6 \pm 0,3$
	Résistance électrique ($\Omega \text{ cm}^2$)	$2,6 \pm 0,3$
	Permsélectivité (%)	95 ± 2
AMX	Gonflement	31 ± 3
	Capacité d'échange	1.0 ± 0.3
	Résistance électrique	$3,0 \pm 0,5$
	Permsélectivité (%)	93 ± 2

C. Larchet et al [36], en utilisant le dispositif (figure 9), ont proposé une méthode de caractérisation des membranes par la mesure des propriétés de transport de membranes échangeuses d'ions. L'étude consiste en la détermination de la conductivité électrique, le coefficient de diffusion et le nombre transport apparent .

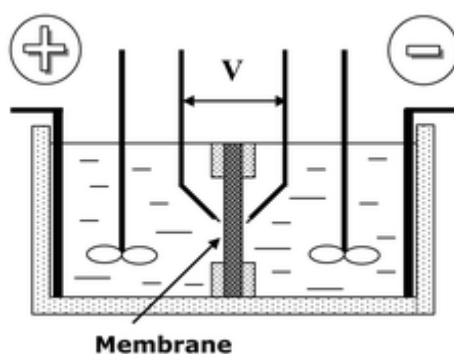


Figure 4 : Montage de mesure de la conductivité

Nikonenko et coll. [37] Ont développé un système hiérarchique de modèles mathématiques en supposant que le transport de l'ion dans les systèmes membranaires s'effectue en trois étapes :

D'abord, un modèle microhétérogène permettant le calcul des caractéristiques de transport membranaire telles que la perméabilité de diffusion, le nombre de transport, la conductivité ainsi que les flux à travers les membranes à partir des propriétés de la phase constituant la membrane suivant les équations de transport de la thermodynamique irréversible. Puis, un modèle microhétérogène à trois couches pour calculer le nombre de transport effectif et rapporter ces valeurs comme fonctions de la densité de courant et l'épaisseur de la couche

de diffusion. Et enfin, un modèle de diffusion convective 2D qui utilise les nombres de transport effectifs. L'utilisation de ces derniers dans les conditions limites permet de calculer la distribution de la concentration, de la densité de courant et de l'épaisseur de la couche de diffusion.

E. Vallejo et coll. [38] ont effectué une étude comparative entre deux types de membranes, SP et Nafion, à travers la détermination de : l'isotherme de l'échange ionique, la conductivité électrique, la sélectivité, et l'électrotransport du cation-proton. Ils ont trouvé que les deux membranes ont une même affinité pour les cations. Ces dernières augmentent avec la valence de l'ion; cependant l'affinité pour les protons est plus élevée dans les membranes SP.

E. Lina et coll. [39] ont préparé des membranes polysulfones et des polyphénylsulfones en suivant des étapes bien déterminées. Afin d'avoir une idée sur quelques propriétés telles que la capacité d'échange, la sorption de l'eau, la conductivité protonique et la stabilité thermique, les membranes obtenues ont subi une caractérisation. Elles présentent une conductivité protonique élevée 60mS / cm à 70 °C et une stabilité thermique importante. Par ailleurs, quelques membranes, immergées dans l'eau ont pu garder leur stabilité mécanique. Ils ont trouvé également que ces membranes peuvent également donner une conductivité élevée dans des milieux humides. Ainsi la combinaison de ces propriétés dans une membrane la rend plus performante.

Dans le but d'effectuer une séparation des ions métalliques tels que le plomb, le cadmium et le cuivre, **M. Amara et H. Kerdjoudj** [40] ont recherché les meilleures conditions de modification (par le polyéthylèneimine) des membranes CDS, CSV, CMS, CRA ayant une résistance moins élevée et une bonne sélectivité pour les ions monovalents et divalents. Ils ont constaté que d'une part, la méthode d'immersion est plus efficace quand la solution ne contenant pas plus de deux composés et d'autre part, la technique d'électrodéposition permet d'aboutir à un acide de concentration 2,8 N. Ils ont remarqué également que le polyéthylèneimine joue deux différents rôles suivant la méthode de modification. La multicouche est formée par adsorption en utilisant la méthode d'immersion et l'électrodéposition permet au PEI de pénétrer dans les pores et jouer le rôle de porteur de proton.

D. N. Amang et coll. [41] ont réalisé des expériences sur la conductivité électrique des électrolytes bi-ioniques (chlorures-nitrates) avec et sans membrane échangeuse d'anions (ACS) à différentes concentrations. Les coefficients de diffusion des contre-ions (Cl^- et NO_3^-) dans la membrane ont été déterminés à partir d'un modèle mathématique basé

sur la théorie diffusion-convection de Nerst-Planck : la valeur moyenne des coefficients de diffusion dans la membrane a été obtenue en tenant compte de la courbe conductivité en fonction de la concentration.

M. ERSÖZ [42] et **coll.** ont entrepris une étude sur la sorption de NaCl, CaCl₂ et un mélange de cations (monovalents/divalents) des membranes polysulfoniques avec un support polyester. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux d'une membrane NEOSEPTA CL25 et CM2. Ils ont déduit que les ions dans la membrane sont hydratés d'une manière similaire à celle dans des solutions aqueuses ; c'est-à-dire la mobilité ionique dans les membranes est fortement influencée par les cations ayant les rayons les plus petits. Ils ont constaté également que l'interaction entre les cations et les charges anioniques fixes est réduite par l'hydratation des ions.

N. Ünlü [43] et **al** ont mis l'accent sur le transport de la glycine au travers une membrane échangeuse de cations en fonction du pH. Ils ont trouvé que la perméabilité de la glycine augmente avec la diminution du pH dans la phase réceptrice. Ils ont interprété ce résultat par l'influence des réactions chimiques interfaciales sur les phénomènes de transport.

La comparaison entre la méthode de la force électromotrice (fem) et la méthode conductimétrique a été l'objet des investigations faites par **S. Koter** et **M. Zator** [44] pour la détermination de la perméabilité apparente (P_s) de l'électrolyte dans la membrane Nafion117. Ils ont trouvé que cette fem est limitée dans les membranes de petite perméabilité. Pour trouver le coefficient réel de la perméabilité, ils ont proposé la méthode conductimétrique. A partir des mesures de la densité du courant limite, ils ont également estimé l'influence de la polarisation de concentration sur P_s et l'épaisseur de la couche de polarisation à partir de la densité du courant limite.

Sur le même type de membrane **I. A. Stenina** et **coll.** [45] ont fait des travaux d'investigation. Les propriétés de transport ont été étudiées en se basant sur deux techniques. La conductivité a été mesurée sous courant alternatif comme fonction de la concentration de MCl (M= Li, Na, K) et des solutions de HCl. Ils ont trouvé que la conductivité augmente avec Na⁺ et Li⁺ et diminue avec K⁺. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de la perméabilité de diffusion et la cinétique d'échange ionique. Dans tous les cas la perméabilité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. Le coefficient de diffusion et les nombres de transport des contre-ions et des co-ions ont été déterminés également. Les résultats obtenus ont été discutés sur base d'un

modèle. La sélectivité de sorption de membrane augmente avec l'augmentation des rayons des cations.

V. Toureuil et coll. [46]. ont proposé une méthode d'évaluation des performances des membranes échangeuses d'ions fortement sélectives basée sur la détermination de la fuite d'un électrolyte fort à travers une membrane (CM2) séparant deux solutions. L'électrolyte diffuse sous l'effet de son gradient de concentration et fait augmenter la conductivité du compartiment dilué, laquelle leur permet de déterminer son flux. L'étude, a permis de conclure que cette méthode est concurrentielle à celle de la détermination du nombre de transport du contre-ion.

V. Toureuil et coll. [47] ont mis au point un montage expérimental et ont défini un protocole de mesure de la sélection de différentes membranes par la détermination des valeurs des flux. Le principe de cette méthode réside dans le contrôle de la conductivité dans le compartiment aval. Ils ont remarqué que la sélectivité est d'autant meilleure que la fuite d'électrolyte est faible. Les auteurs ont conclu que, d'une membrane à une autre, les variations des flux d'électrolytes sont importantes et la classification obtenue semble être précise avec cette méthode qu'avec d'autres.

C. Larchet et coll. [48] ont proposé deux méthodes approximatives pour l'évaluation du nombre de transport de l'eau dans des membranes échangeuses d'ions (MEI). Dans la première l'évaluation est obtenue à partir de la conductivité électrique, la perméabilité de diffusion et le nombre de transport apparent de la force électromotrice. Elle peut être considérée comme une méthode de caractérisation complémentaire des MEI. La seconde nécessite seulement la connaissance du nombre de transport apparent de la « f.e.m » et donne des valeurs suffisamment approximatives.

Des études des propriétés de transport d'une membrane Nafion ont été entreprises par **T. Okada et coll.** [49]. Les résultats obtenus montrent que la conductivité spécifique de la membrane n'est pas seulement déterminée par la mobilité de l'ion mais aussi par les interactions de l'ion avec l'eau et la structure microscopique de la membrane. Similairement, le coefficient de transfert de l'eau est gouverné par deux forces: une force électrostatique entre l'ion et le dipôle de l'eau et une force due à la taille de cation.

V. Nikonenko [50] et **coll.**, dans leurs investigations, ont décrit l'électrodifusion des anions carbonates et bicarbonates à travers une membrane échangeuse d'anions sur la base de l'équation de Nernst-Planck en tenant compte des réactions d'hydrolyse couplées dans les couches limites extérieures de diffusion et la solution des pores internes. Ils ont

proposé un mécanisme de transport compétitif des anions HCO_3^- et CO_3^{2-} en tenant compte de l'exclusion de Donnan des ions H^+ .

L. Lebrun et coll. [51], après avoir préparé une membrane échangeuse d'anions à partir du polyvinyl alcool (PVA) et un polyélectrolyte (Pe), ont étudié l'influence des conditions de réticulation sur les propriétés de l'échantillon. La diffusion de l'ion, la conductivité, le nombre de transport et le taux de gonflement ont été également étudiés.

Sur une série de membranes changeuses d'ions, **D. H. Kim et al** [52] ont fait des expériences d'adsorption pour chercher les facteurs affectant le transport des matières organiques naturelles (MON). Les MON ont été supposées comme facteur principal en matière de colmatage. Ils ont trouvé que l'adsorption des MON est sérieusement affectée par la charge apparente. Plus la charge augmente plus l'adsorption est importante. Le pH et la force ionique ont également une influence sur l'adsorption de la MON.

J. Zhang et coll. [53] ont mené une étude sur une membrane échangeuse d'ions de type Nafion en la recouvrant par une électrode de graphite et ensuite en l'imprégnant dans un couple de complexe. La membrane obtenue servira comme un système typique pour étudier la teneur en eau induite par l'échange ionique. L'étude du complexe de chargement et le comportement électrochimique de l'imprégnant à l'intérieur du film et la variation de la teneur en eau a montré que plus le chargement est grand plus la teneur en eau est réduite.

Plusieurs auteurs [54-63] ont fait des études dans le même contexte et ont constaté qu'il y a un nombre important de paramètres physico-chimiques qui gouvernent la performance des membranes échangeuses d'ions.

IV.1. Présentation des membranes

Les membranes sur lesquelles nous avons effectué notre étude sont des membranes échangeuses de cations CMX et CDS de caractère acide fort. On présente ici chacune des membranes et ses principales caractéristiques.

IV.1.1. Présentation de la membrane CMX :

Fabricant : ASAHI GLASS

Marque : NEOSEPTA

Code : CMX

Usage : électrodialyse

Type : membrane échangeuse de cations

Caractère : acide fort

Forme : feuille

- **Propriétés structurales :**

Nature chimique : organique

Etat physique : poreux (micropores)

Composé principal : polychlorure de vinyle réticulé par du divinylbenzène.

Groupe échangeur d'ions : sulfonique SO_3^- .

- **Propriétés mécaniques :**

Epaisseur : 0,17 – 0,19 mm.

Eclatometrie : 5-6 bar

Aspect : jaune foncé

- **Propriétés physico-chimiques:**

Capacité d'échange: 1,5-1,8 méq/g (sites équilibrés par des ions Na^+).

Teneur en eau : 25-30 %

Résistance surfacique : 2,5 -3,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Nombre de transport : $t_{\text{Na}^+} + t_{\text{K}^+} = 0,70$.

IV.1.2. Présentation de la membrane CDS :

Fabricant : SOLVAY

Marque : Morgane

Code : CDS

Usage : électrodialyse

Type : membrane échangeuse de cations

Caractère : acide fort

Forme : feuille

- **Propriétés structurales :**

Nature chimique : organique

Etat physique : poreux (micropores)

Composé principal : polychlorure de vinyle réticulé par du divinylbenzène.

Groupe échangeur d'ions : sulfonique SO_3^- .

- **Propriétés mécaniques :**

Epaisseur : $160 \pm 10 \mu\text{m}$.

- **Propriétés physico-chimiques:**

Capacité d'échange: 1,7-2,2 méq/g (sites équilibrés par des ions Na^+).

Résistance surfacique : $1 - 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ mesuré dans NaCl 10g/l à 25°C

Nombre de transport : $\geq 0,92$

IV.2. Techniques expérimentales

IV.2.1 Capacité d'échange :

La capacité d'échange des membranes est déterminée par titrage acido-basique [64].

Un échantillon membranaire est conditionné sous forme acide (HCl 0,05 mol/L) pendant 24 heures après quoi il est plongé dans l'eau distillée (300 ml) afin d'éliminer l'électrolyte se trouvant dans le milieu interstitiel de la membrane. Puis on essuie les deux faces avec du papier filtre et on le plonge dans une solution NaCl à 0,5 mol/L pendant 24 heures. Les ions H^+ présents dans la membrane sont déplacés par Na^+ et titrés par une solution de NaOH à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

La détermination du volume équivalent de NaOH permet de calculer la capacité d'échange en suivant la relation:

$$C_E = \frac{n}{m_s} \quad (39)$$

C_E : Capacité d'échange en milliéquivalents par gramme de membrane sèche sous forme Na^+ .

n : Nombre de contre-ions en méq

m_s : Masse en gramme de membrane sèche.

IV.2.2. Nombre d'ions présents dans la membrane :

Le nombre total de contre-ions (n_i) dans la membrane est égal à la somme du nombre de contre-ions compensateurs des sites fixes (n_f), égal à la capacité d'échange, et du nombre

de contre-ions libres (n_s) dans le liquide interstitiel de la membrane accompagnant les co-ions sorbés selon la relation :

$$n_t = n_s + n_f \quad (40)$$

Le protocole expérimental de la détermination de n_f est le suivant :

La membrane est mise en équilibre avec un volume de 200 ml de l'électrolyte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pendant 24 heures. Puis elle est transférée dans un volume de 300 ml d'eau distillée pour éliminer l'électrolyte dans le milieu interstitiel. Cette solution est utilisée pour le dosage des ions sorbés Pb^{++} et Cd^{++} ultérieurement. L'échantillon est ensuite mis en équilibre avec un volume de 200 ml de NaCl pour déplacer les ions fixés. Les ions ainsi extraits sont dosés pour déterminer la concentration des ions fixés Pb^{++} et Cd^{++} .

Le nombre des ions fixés est calculé par la formule suivante :

$$n_f = \frac{C.V_{\text{NaCl}} \cdot z}{1000.M.m_s} \quad (41)$$

Et le nombre d'ions sorbés est calculé par la formule suivante :

$$n_s = \frac{C.V_{\text{eau}} \cdot z}{1000.M.\eta} \quad (42)$$

$$\eta = C_E.m_s \quad (43)$$

C : Concentration des ions (Pb^{++} ou Cd^{++}) en mg/l

V : Volume de l'électrolyte étudié

z : Charge de l'ion.

M : Masse moléculaire de l'ion étudié (Cd^{++} ou Pb^{++})

m_s : Masse de la membrane sèche

η : Nombre de sites

IV.2.3. La teneur en eau

Après son conditionnement pendant 24 heures dans l'électrolyte à étudier, la membrane est retirée et essuyée avec du papier filtre et ensuite pesée. La masse obtenue (m_h) correspond à la masse de l'échantillon humide.

La membrane est ensuite séchée dans une étuve à 50-80°C et sa masse obtenue (m_s) correspond à la masse de l'échantillon à sec. Les pesées sont effectuées plusieurs fois jusqu'à obtention d'une valeur constante, ce qui veut dire que l'échantillon ne contient plus d'eau. Ce cycle est effectué pour chaque concentration des électrolytes étudiés.

La masse de l'eau dans la membrane est égale à :

$$m_{H_2O} = m_h - m_s \quad (44)$$

Le pourcentage de l'eau dans la membrane est calculé à partir de l'expression suivante :

$$Te = \frac{m_{H_2O}}{m_s} 100 \quad (45)$$

IV.2.4. Résistance électrique de la membrane

On a mesuré la résistance électrique des membranes à l'aide d'une cellule appelée pince conductimétrique construite dans notre laboratoire (figure10). Elle se compose de deux électrodes en graphite de surface unitaire de 1 cm^2 et connectée à un conductimètre.

En premier temps, on mesure la conductance de la colonne d'électrolyte comprise entre les deux électrodes qui correspond à la résistance R_1 . Puis on insère la membrane étudiée entre les deux électrodes et on mesure la conductance de l'ensemble (solution + membrane) qui correspond à la résistance R_2 . La différence entre ces deux valeurs correspond à la résistance de la membrane (R_m) tel que :

$$R_m = R_2 - R_1 \quad (46)$$

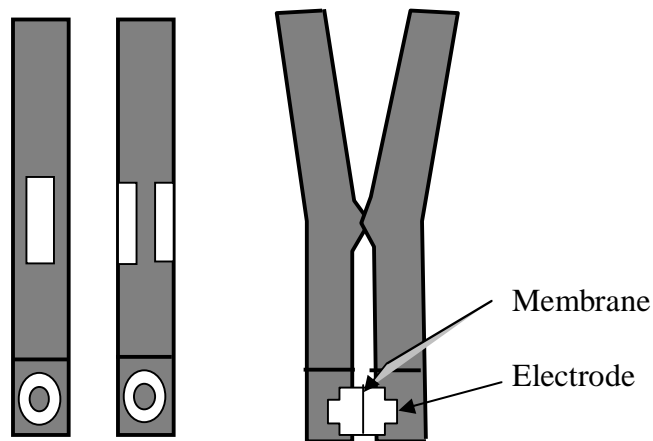


Figure 10 : Pince conductimétrique

IV.2.5. Potentiel de membrane:

Pour mesurer le potentiel de membrane au contact de solutions étudiées, nous avons utilisé le dispositif expérimental présenté dans la figure11. Il est composé d'une cellule en plexiglas à deux compartiments, de deux électrodes au calomel saturé en KCl, d'un millivoltmètre FLUKE et d'une pompe péristaltique MASTERFLEX.

Le principe consiste à mesurer la différence de potentiel entre deux solutions de concentrations différentes séparées par une membrane échangeuse de cations (CMX ou CDS). Comme nous le savons, la différence de potentiel électrochimique entre deux solutions d'activités différentes du même électrolyte entraîne un flux d'ions en induisant une différence de potentiel de part et d'autre de la membrane.

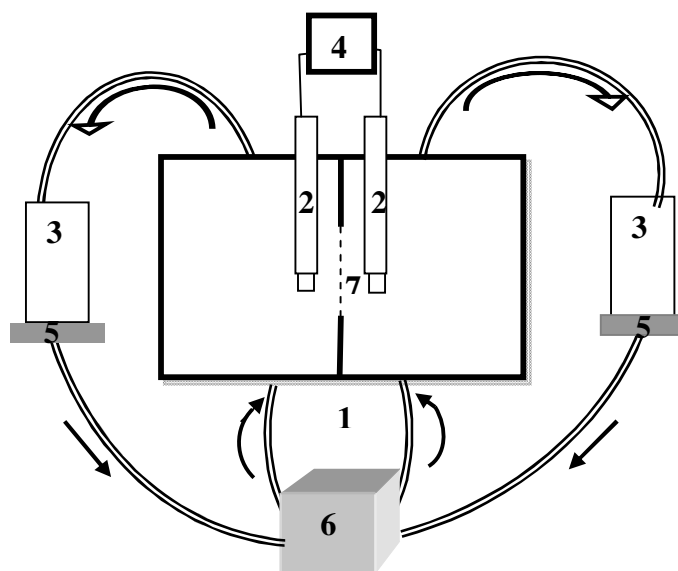
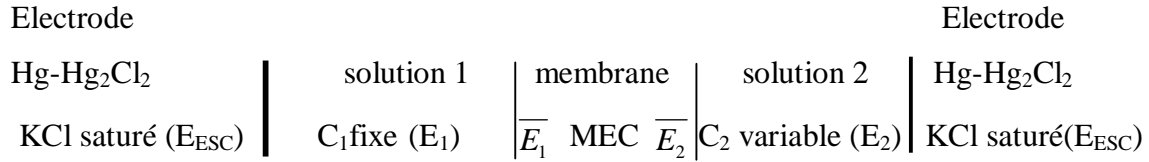


Figure 11 : Schéma de la cellule de mesure de potentiel de membrane

- | | |
|--|---------------------------|
| 1- Cellule en plexiglas à deux compartiments | 4-Millivoltmètre |
| 2- Electrodes au calomel saturé | 5- Agitateurs magnétiques |
| 3- Béciers contenant les solutions à étudier | 6- Pompe péristaltique |
| 7- Membrane échangeuse de cations. | |

Le mode opératoire consiste à faire circuler dans l'un des deux compartiments, une solution de concentration fixe C_1 et dans l'autre compartiment, une solution du même électrolyte de concentration C_x qui variera d'une mesure à l'autre. Après environ 10 minutes de circulation des solutions, la différence de potentiel mesurée est lue directement sur le millivoltmètre. Elle comprend deux termes, l'un est la différence des potentiels de jonction et l'autre est le potentiel de membrane.

La chaîne électrochimique est la suivante:



L'analyse théorique du potentiel de membrane se fait suivant la théorie de Teorell, Meyer et Sievers [65,66] dite TMS. Cette théorie considère que le potentiel de membrane ($E_1 - E_2$), donné par l'équation 36 p.31, est composé de deux différences de potentiel de Donnan $(E_1 - \overline{E}_1)$ et $(\overline{E}_2 - E_2)$, donné par la formule (26) p. 29, à chacune des deux interfaces membrane-solution et du potentiel de diffusion $(\overline{E}_1 - \overline{E}_2)$, donné par la formule (35) p. 30, qu'on le note E_d , provenant de la différence de composition ionique répartie sur l'épaisseur de la membrane.

Soit:

$$\Delta E_m = E_1 - E_2 = (E_1 - \overline{E}_1) + (\overline{E}_1 - \overline{E}_2) + (\overline{E}_2 - E_2)$$

Dans la plupart des mesures de potentiel de membrane on utilise des électrodes au calomel saturé en KCl. Donc, il faut tenir compte du potentiel de jonction établi entre l'électrode de référence et la solution où elle plonge. Le potentiel mesuré ΔE s'écrit donc en fonction du potentiel de diffusion (E_d), des potentiels de Donnan, des potentiels de jonction (E_{j1}, E_{j2}) et des potentiels des électrodes ($E_{(ECS)}$).

$$\Delta E = E_{ECS_1} + E_{J1} + (E_1 - \overline{E}_1) + E_d + (\overline{E}_2 - E_2) + E_{J2} + E_{ECS_2} \quad (47)$$

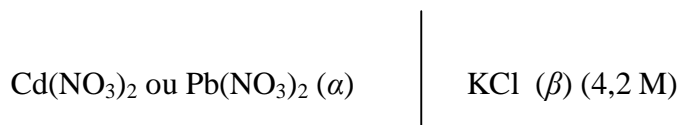
$$E_{ECS_1} = E^0_{Hg/Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E_{ECS_2} = E^0_{Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Comme la solution de KCl est saturée à l'intérieur de l'électrode, les activités a_{Cl^-} sont identiques dans les deux expressions, et donc la somme de ces termes s'annule.

$$\Delta E_m = \Delta E - E_{J1} - E_{J2} \quad (48)$$

On considère la jonction suivante :



Les potentiels de jonction (E_{J1} et E_{J2}) peuvent être calculés à partir de la relation d'Henderson [67] obtenue par intégration de l'équation (34) p.31.

$$E_j = \frac{\sum_i \frac{|z_i|}{z_i} u_i (C_\beta - C_\alpha)}{\sum_i z_i u_i (C_\beta - C_\alpha)} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i \frac{|z_i|}{z_i} u_i C_\alpha}{\sum_i z_i u_i C_\beta} \quad (49)$$

Où z_i , u_i et C correspondent à la charge, à la mobilité ionique et à la concentration des différents ions considérés, α et β désignent les phases de la jonction. Dans l'expression (49) les mobilités ioniques peuvent être calculées à partir des conductivités ioniques des espèces mises en jeu (annexe 4).

IV.3. Méthodes de dosage

Les solutions utilisées dans les différentes études physicochimiques ont été préparées à partir de réactifs chimiques purs destinés à l'analyse :

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: PANREAC
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: RECTAPUR
- NaCl : CHEMINOVA.
- HCl : PANREAC.

IV.3.1. Titrage acido-basique

- **Principe**

L'acidité totale se mesure par titrage de la solution étudiée avec une solution d'hydroxyde de sodium en présence d'indicateur coloré (phénophtaléine).

- **Mode opératoire**

On prélève dans une erlenmeyer 10 ml de solution à analyser. Puis on ajoute trois gouttes de phénophtaléine. On titre sur fond blanc avec la solution étalon d'hydroxyde de sodium $2 \cdot 10^{-3}$ M jusqu'à apparition d'une faible coloration rose caractéristique du virage.

IV.3.2. Dosage du cadmium par spectrophotométrie UV-Visible

- **Principe**

Le cadmium réagit dans certaines conditions avec la dithizone en donnant une coloration rouge extractible par le chloroforme et susceptible d'un dosage colorimétrique.

- **Mode opératoire**

On prélève 25 ml de l'échantillon de façon à avoir une concentration comprise entre 0 et 0.01 mg. On opère ensuite comme pour l'établissement de la courbe d'étalonnage (annexe 1) en ayant soin de traiter de la même manière un témoin constitué par de l'eau distillée [68].

On effectue les lectures au spectrophotomètre TECHCOMP à la longueur d'onde 518 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin.

IV.3.3. Dosage du plomb par absorption atomique

- **Principe**

Cette méthode physique d'analyse utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie.

Lorsque les atomes d'un élément sont excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons, de fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé à l'état atomique dans une flamme possède également la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption de rayonnement incident liée à la concentration de l'élément considéré [68].

- **Mode opératoire**

On nébulise la solution dans une flamme air-acétylène réductrice sans excès en intercalant de l'eau distillée entre chaque échantillon. On effectue la lecture à la longueur d'onde 283 nm.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude de l'influence de la concentration de la solution externe sur les ions présents dans la membrane et la teneur en eau.

V.1. Capacité d'échange

La capacité d'échange a été déterminée par le titrage acido-basique des ions H^+ déplacés par les ions Na^+ . Les valeurs des capacités d'échange calculées à partir des résultats de dosage acido-basique en utilisant la formule (39) p.46 sont données dans le tableau suivant:

Tableau 4 : Valeurs des capacités d'échange.

Membrane	CMX	CDS
C_E (méq/g)	2,03	2,38

V.2. Nombre d'ions présents dans la membrane

Nous avons déterminé le nombre de contre ions fixés (n_f) dans la membrane et le nombre d'ions sorbés (n_s). On exprime le nombre n_s en milliéquivalent gramme du soluté par site d'échangeur (méq/site). Les solutions que nous avons étudié sont $Pb(NO_3)_2$ et $Cd(NO_3)_2$. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 5 et 6.

V.2.1 Nombre d'ions fixés (Cd^{++} et Pb^{++})

On se sert de la formule (41) p.47 pour calculer le nombre d'ions fixés par les deux membranes. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Nombre d'ions fixés Cd^{++} dans les membranes CMX et CDS.

Membrane	CMX	CDS
n_f (méq/g)	0,0287	0,2234

On constate que le nombre d'ions fixés dans la membrane CMX au contact des ions cadmium est très petit et ne présente qu'un huitième de celui de la membrane CDS avec le même ion. Cette différence significative nous conduit à déduire que la capacité d'échange de la membrane CMX vis-à-vis des ions cadmium est très faible.

Tableau 6 : Nombre d'ions fixés Pb^{+2} dans la membrane CMX et CDS.

Membrane	CMX	CDS
n_f (méq/g)	1,425	2,32

La fixation des ions Pb^{+2} par la membrane CDS est plus importante que celle de la membrane CMX.

En comparant ces résultats, d'une part, de la nature de l'ion fixé et d'autre part du type membrane étudiée, on conclut que la membrane CDS donne des résultats importants avec les ions Pb^{+2} de point de vue capacité d'échange.

V.2.2. Sorption d'électrolyte

Les résultats du dosage des ions sorbés sont exploités pour calculer le nombre d'ions sorbés par site de membrane en se servant de la formule (42) donnée dans le chapitre IV.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau 7 : Nombre d'ions sorbés Cd^{+2} dans la membrane CMX.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
n_s (méq/site). 10^3	-	0,771	1,357	1,328	1,851	3,155

Tableau 8 : Nombre d'ions sorbés Pb^{+2} dans la membrane CMX.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
n_s (méq/site). 10^3	-	0,302	2,16	13,3	89,4	136

Tableau 9 : Nombre d'ions sorbés Cd^{+2} dans la membrane CDS.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
n_s (méq/site). 10^3	8,54	8,098	9,985	12,85	13,17	17,73

Tableau 10 : Nombre d'ions sorbés Pb^{++} dans la membrane CDS.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
n_s (méq/site). 10^3	1,198	5,347	13,04	48,54	72,1	144,7

Pour étudier le comportement des membranes CMX et CDS vis-à-vis des ions Cd^{++} et Pb^{++} , les courbes de variation des ions sorbés en fonction de la concentration de la solution externe ont été tracées et représentées dans les figures suivantes.

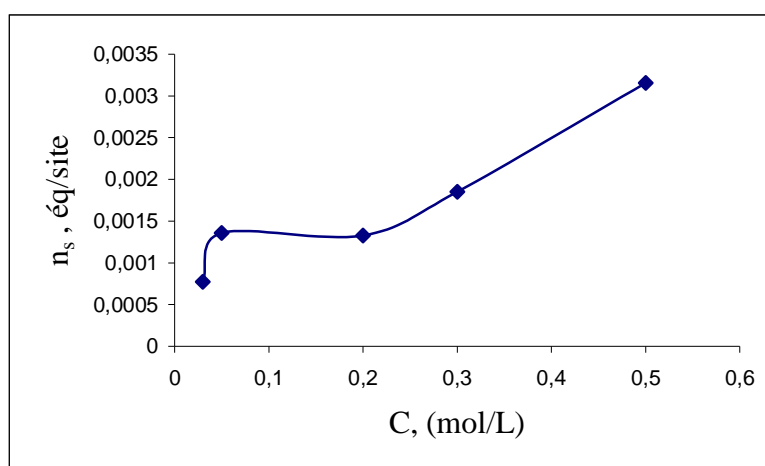


Figure 12 : Variation du nombre d'équivalents d'électrolyte sorbé par la membrane CMX avec la concentration de la solution $Cd(NO_3)_2$.

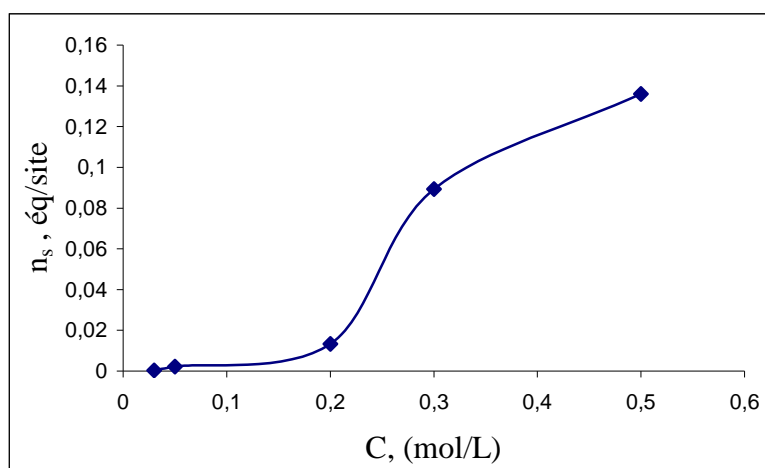


Figure 13 : Variation du nombre d'équivalents d'électrolyte sorbé par la membrane CMX avec la concentration de la solution $Pb(NO_3)_2$.

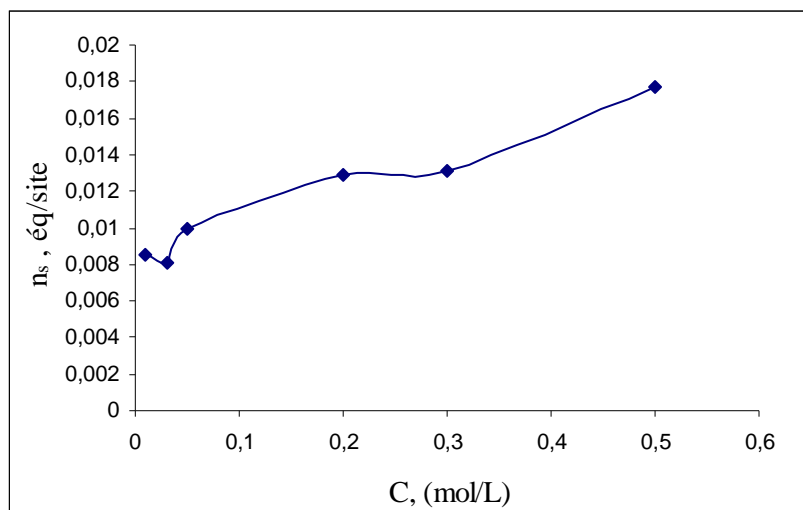


Figure 14 : Variation du nombre d'équivalents d'électrolyte sorbé par la membrane CDS avec la concentration de la solution $Cd(NO_3)_2$.

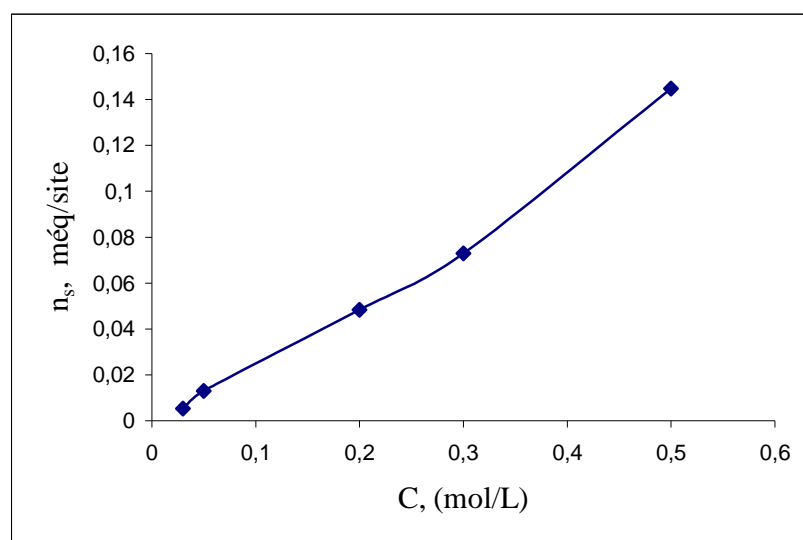


Figure 15 : Variation du nombre d'équivalents d'électrolyte sorbé par la membrane CDS avec la concentration de la solution $Pb(NO_3)_2$.

Les résultats obtenus montrent que dans tous les cas étudiés, le nombre d'ions sorbés augmente avec la concentration de la solution externe (figures 12,13,14 et 15). Cette augmentation est nettement importante dans le cas du plomb. La présence d'un nombre d'ions relativement important fait pousser l'électrolyte à pénétrer dans le milieu interstitiel de la membrane, ce qui fait augmenter la concentration des ions sorbés.

Pendant le dosage des ions sorbés des électrolytes par la membrane CMX, nous n'avons pas pu obtenir le résultat correspondant à la concentration de la solution externe

0,01 mol/L. En fait, il y a une sorption mais elle est inférieure à la limite de détection de l'appareil.

V.2.3. Comparaison des nombres d'ions sorbés par les deux membranes

On représente les courbes de variation des ions sorbés du même électrolyte avec les deux membranes

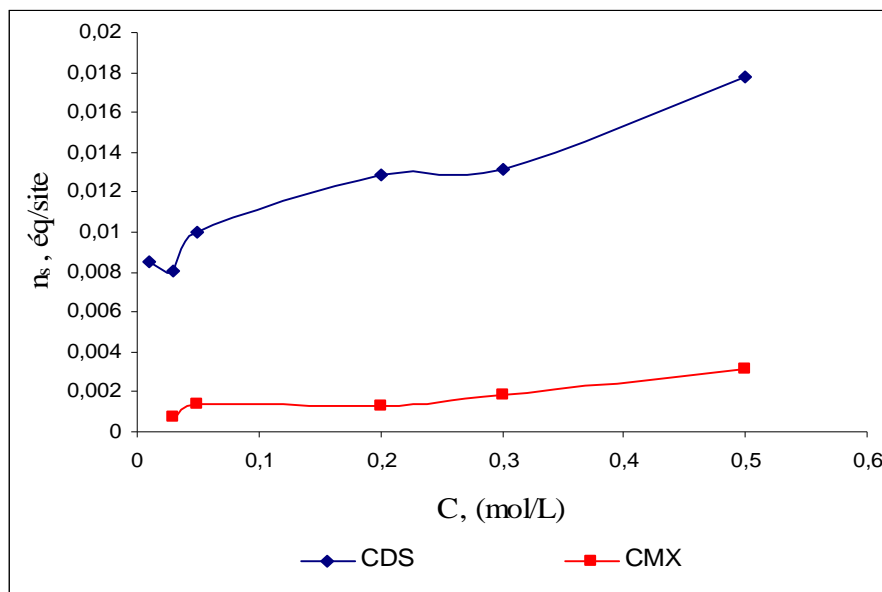


Figure 16 : Comparaison des nombres d'équivalents d'électrolyte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ sorbés par les membranes CMX et CDS.

En comparant les courbes de variation de sorption de l'électrolyte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans les deux membranes en fonction de la concentration de la solution externe (figure 16), on constate que la sorption de la membrane CDS, variant entre $8,54 \cdot 10^{-3}$ et $17,73 \cdot 10^{-3}$ mégq/site , est plus importante que celle de CMX, variant entre $0,77 \cdot 10^{-4}$ et $3,155 \cdot 10^{-3}$ mégq/site .

L'augmentation de la sorption d'électrolyte par la membrane CMX est relativement faible. Alors que celle de la membrane CDS est nettement proportionnelle avec la concentration de la solution externe. On note également que la quantité moyenne d'électrolyte sorbé par la membrane CDS est presque six fois importante que celle de la membrane CMX.

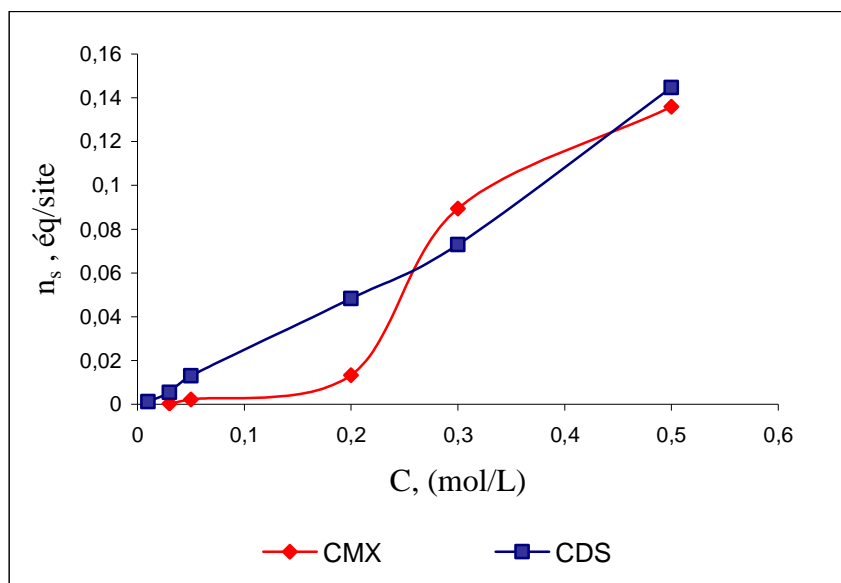


Figure 17 : Comparaison des nombres d'équivalents d'électrolyte $Pb(NO_3)_2$ sorbés par les deux membranes (CMX et CDS).

Les courbes lissées (figure 17) correspondant à la variation du nombre d'équivalents d'électrolyte sorbé $Pb(NO_3)_2$ par les deux membranes (CMX et CDS) possèdent des allures différentes à celles obtenues avec $Cd(NO_3)_2$. Pour les deux membranes, le nombre d'équivalents par site croît de façon notable à l'exception des faibles concentrations pour la membrane CMX. D'une manière générale, on peut dire que la sorption de l'électrolyte $Pb(NO_3)_2$ par les deux membranes est la même de point de vue quantité.

V.3. Teneur en eau (gonflement)

La teneur en eau a été étudiée pour les membranes CMX et CDS au contact de solutions $Pb(NO_3)_2$ et $Cd(NO_3)_2$ à différentes concentrations. Les valeurs de la teneur en eau sont calculées à partir des mesures des poids des membranes à l'état humide et à l'état sec selon la formule (45). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Tableau 11 : Teneur en eau de la membrane CMX au contact de la solution $Cd(NO_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Te (%)	25,04	26,16	27,05	27,11	27,61	27,74

Tableau 12: Teneur en eau de la membrane CMX au contact de la solution $Pb(NO_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Te (%)	17,73	21,65	21,32	22,19	20	23,35

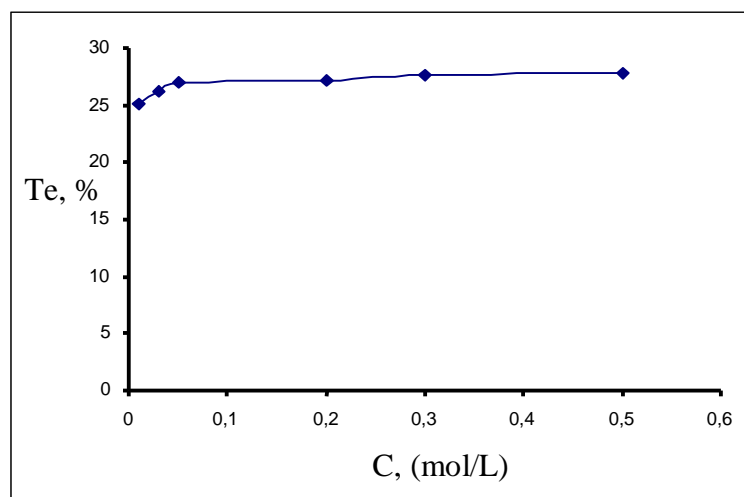
Tableau 13 : Teneur en eau de la membrane CDS au contact de la solution $Cd(NO_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Te (%)	26,07	27,34	27,5	28,2	28,44	29,68

Tableau 14: Teneur en eau de la membrane CDS au contact de solution $Pb(NO_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Te (%)	18,79	19,52	20,68	20,85	22,23	22,27

Dans les figures suivantes on représente les courbes de variation de la teneur en eau en fonction de la concentration de la solution externe pour étudier l'influence de ce dernier sur la sorption de l'eau.

Figure 18 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CMX en fonction de la concentration de la solution externe $Cd(NO_3)_2$.

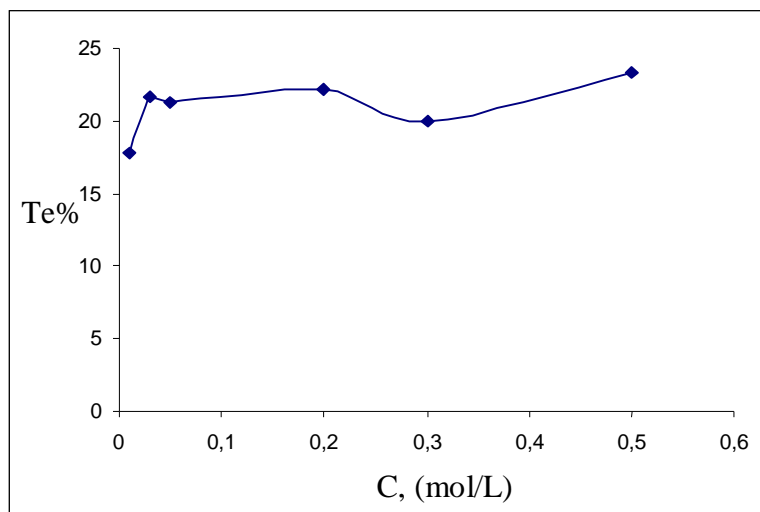


Figure 19 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CMX en fonction de la concentration de la solution externe $Pb(NO_3)_2$.

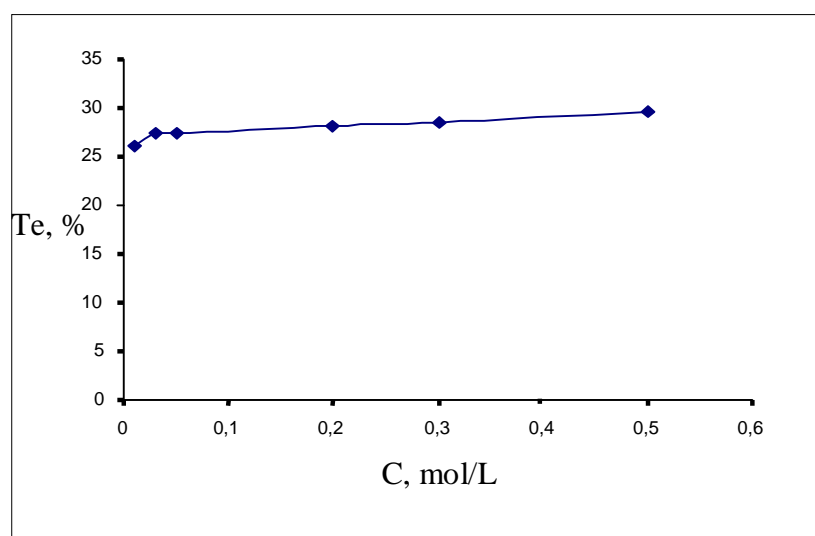


Figure 20 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CDS en fonction de la concentration de la solution externe $Cd(NO_3)_2$.

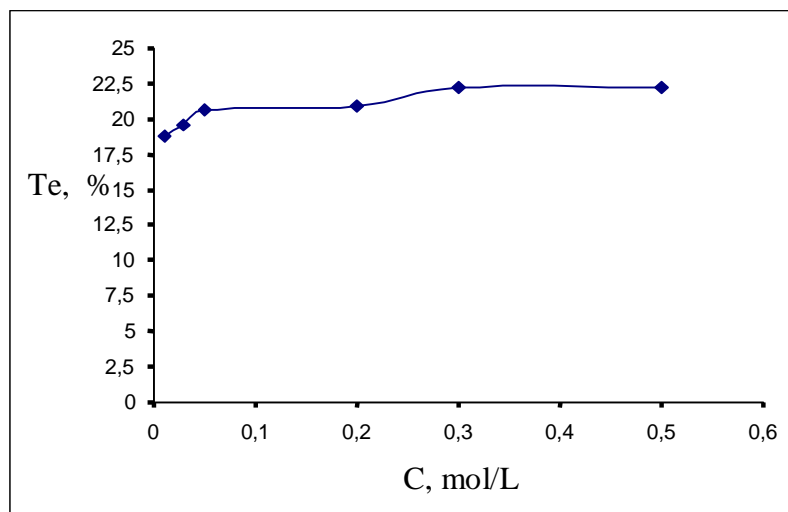


Figure 21 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CDS en fonction de la concentration de la solution externe $Pb(NO_3)_2$.

Les allures des courbes donnant la teneur en eau en fonction de la concentration de la solution d'équilibre dans trois cas (figure : 18, 20 et 21) montrent que la teneur en eau augmente légèrement avec la concentration de l'électrolyte d'équilibre. Dans le quatrième cas (figure 19) on constate que la teneur en eau est presque constante mais à part le point qui correspond à une concentration externe de 0,3 mol/L.

Le gonflement [18] d'une membrane échangeuse d'ions est toujours considéré comme résultat de l'équilibre de deux forces opposées. Les sites ionisés fixes et les contre-ions ont tendance à se solvater, ce qui provoque un accroissement du volume compris entre les chaînes macromoléculaires. Le réseau constituant la membrane s'étire et les forces élastiques de la matrice qui s'oppose au gonflement augmentent. Le gonflement s'arrête lorsque ces forces équilibrent la tendance à l'hydratation des chaînes ionisées.

La pénétration d'un solvant dans la membrane a deux origines principales :

- d'une part, les ions fixes et mobiles se solvatent, c'est-à-dire s'entourent d'un certain nombre de molécules de solvant lorsque ce dernier est polaire.
- d'autre part, la concentration des ions est en général beaucoup plus grande dans la membrane que dans la solution d'équilibre, les ions mobiles ont donc tendance à diffuser de la membrane vers l'extérieur; cette diffusion leur étant interdite puisqu'ils doivent assurer la neutralisation électrique des sites ionisés fixes, c'est le solvant qui pénètre dans la membrane [18,69].

Les histogrammes donnés dans la figure (22 et 23) permettent de comparer la teneur en eau des membranes CMX et CDS au contact des solutions $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

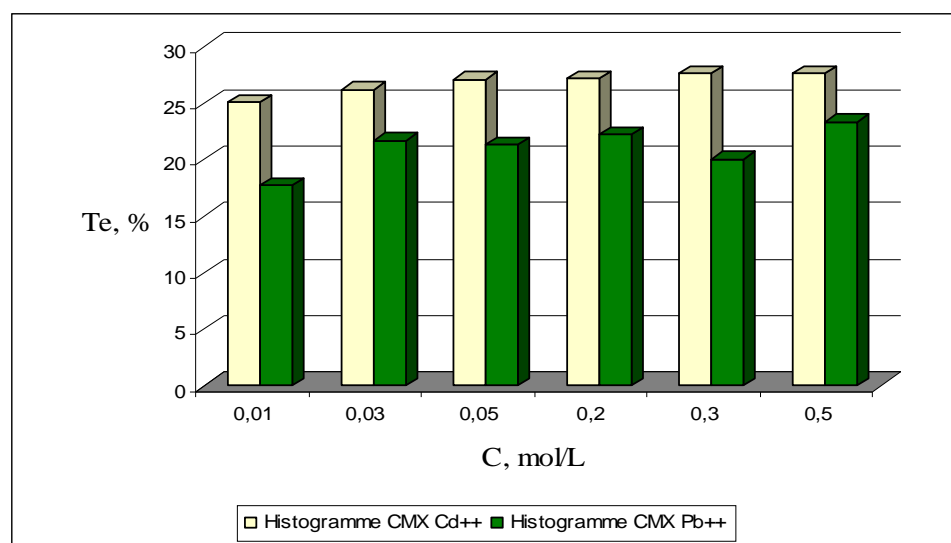


Figure 22 : Histogrammes des valeurs de la teneur en eau des ions Cd^{++} et Pb^{++} avec la membrane CMX

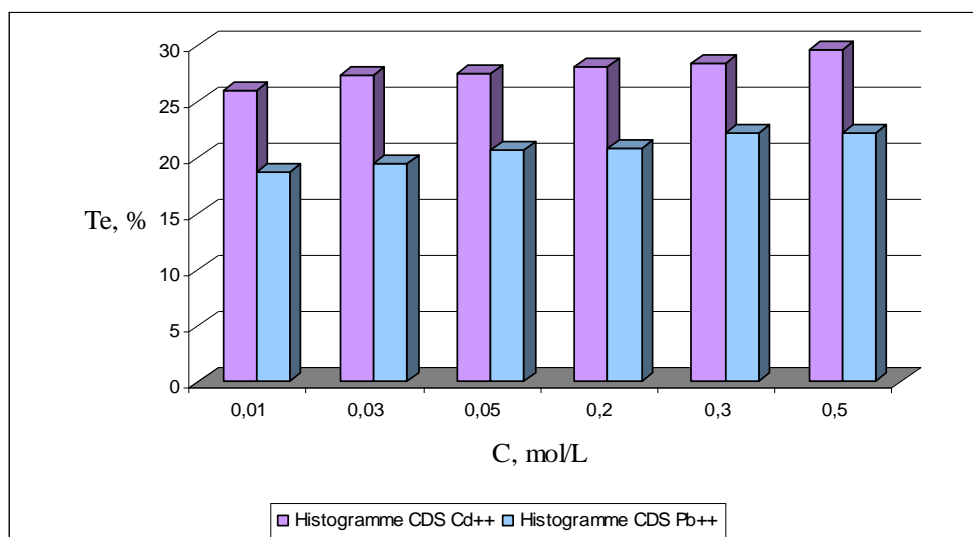


Figure 23 : Histogrammes des valeurs de la teneur en eau des ions Cd^{++} et Pb^{++} avec la membrane CDS

On remarque que la teneur en eau des deux membranes en contact avec les ions Cd^{++} est plus élevée que celle avec les ions Pb^{++} . La comparaison des valeurs de la teneur en eau en fonction de la concentration de la solution externe avec les deux électrolytes fait

apparaître l'influence de la nature du contre-ion et la nature des membranes étudiées d'une manière générale.

Cette fois-ci on représente la variation de la teneur en eau en fonction de la concentration de la solution externe (figure : 24, 25, 26 et 27).

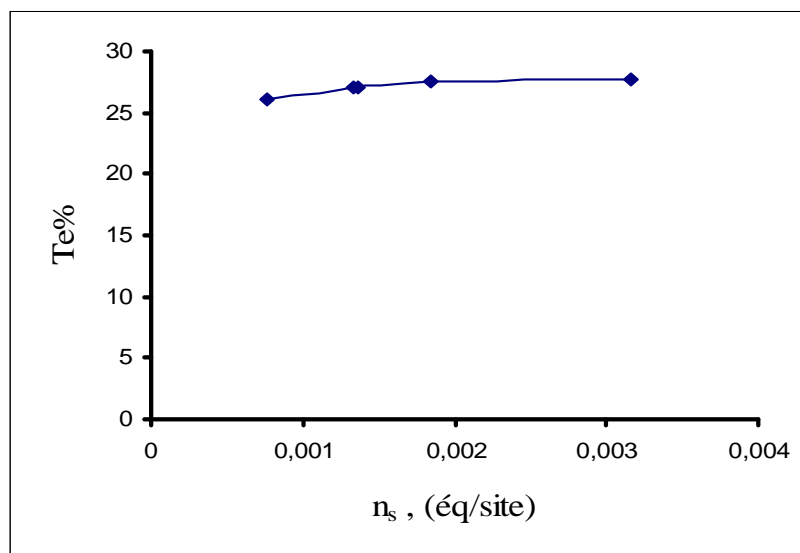


Figure 24 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CMX avec le nombre d'ions sorbés Cd^{++} .

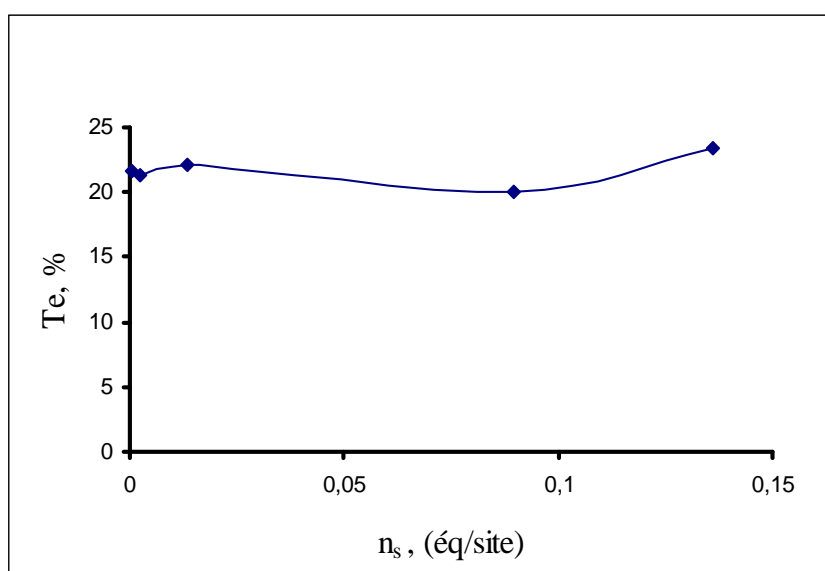


Figure 25 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CMX avec le nombre d'ions sorbés Pb^{++} .

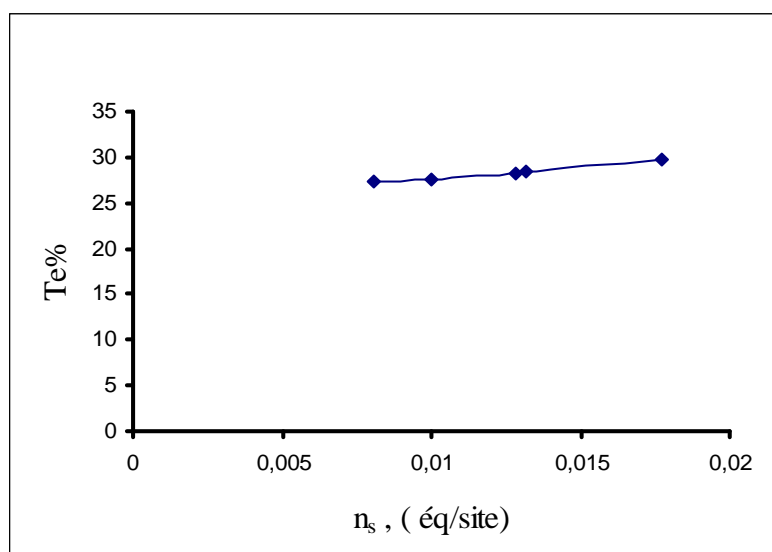


Figure 26 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CDS avec le nombre d'ions sorbés Cd^{++} .

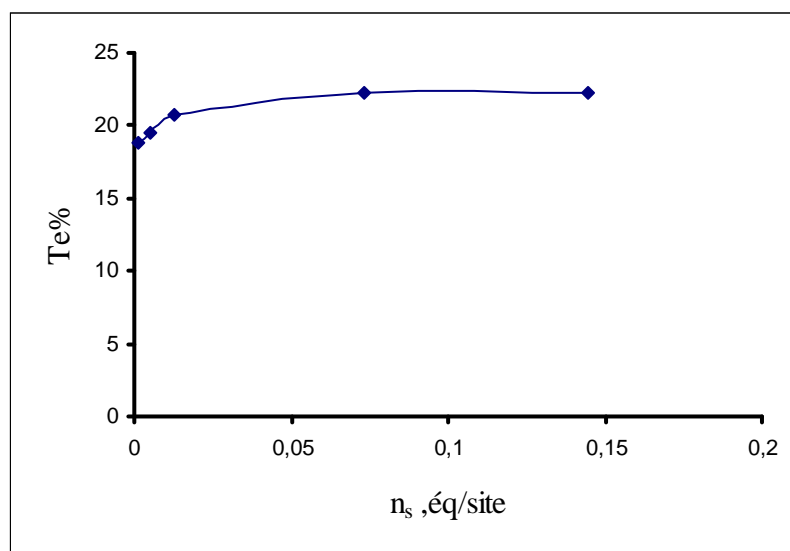


Figure 27 : Variation de la teneur en eau dans la membrane CDS avec le nombre d'ions sorbés Pb^{++} .

En examinant la variation de la teneur en eau en fonction du nombre d'ions sorbés, on constate que la teneur en eau augmente légèrement avec le nombre d'ions sorbés pour les électrolytes et les membranes étudiés à l'exception de $Pb(NO_3)_2$ avec la membrane CMX où il y a une fluctuation au point correspondant à la concentration de l'électrolyte d'équilibre 0,3 mol/L.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés de transport des membranes CMX et CDS au contact des solutions $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. L'étude est réalisée par des mesures de la résistance électrique et du potentiel de membrane. Les valeurs obtenues seront exploitées à leur tour pour calculer des coefficients de diffusion et le nombre de transport.

Dans ce qui suit: la solution externe, l'électrolyte et la solution d'équilibrage ont la même signification.

VI.1. Résistance électrique de la membrane

Les mesures de résistance électrique des membranes ont été effectuées pour les deux types de solutions d'équilibrage $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ à différentes concentrations. Les valeurs de la résistance des membranes (R_m) sont déduites des mesures de résistance membrane + solution (R_{m+s}) et de résistance de la solution (R_s) selon la formule (46) p.48. Les résultats des mesures sont portés dans les tableaux : 15, 16, 17 et 18.

Tableau15 : Résistance de la membrane CMX au contact de la solution $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	28,41	16,65	13,6	10,58	9,77	7,29

Tableau16 : Résistance de la membrane CMX au contact de la solution $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	12,94	11,84	10,58	10,13	9,42	8,57

Tableau 17 : Résistance de la membrane CDS au contact de la solution $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
R_m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	8,33	7,68	6,83	3,78	3,28	3,71

Tableau 18 : Résistance de la membrane CDS au contact de la solution $Pb(NO_3)_2$.

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
R_m ($\Omega \cdot cm^2$)	16,29	7,45	6,5	5,93	3,97	3,85

VI.1.1. Etude de l'influence de la concentration de la solution externe sur la résistance

Les résultats de mesure de la résistance ont été exprimés sous forme de courbes de variation de la résistance en fonction de la concentration de la solution externe comme le montrent les figures suivantes :

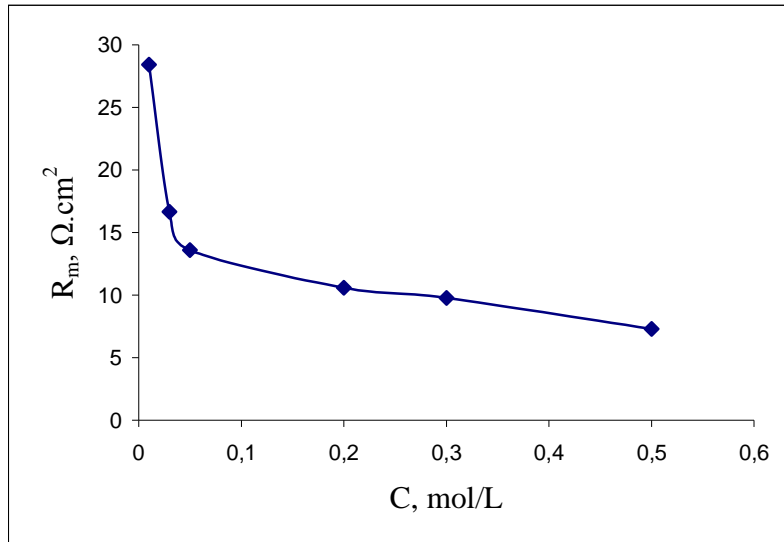


Figure 28 : Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction de la concentration de l'électrolyte $Cd(NO_3)_2$.

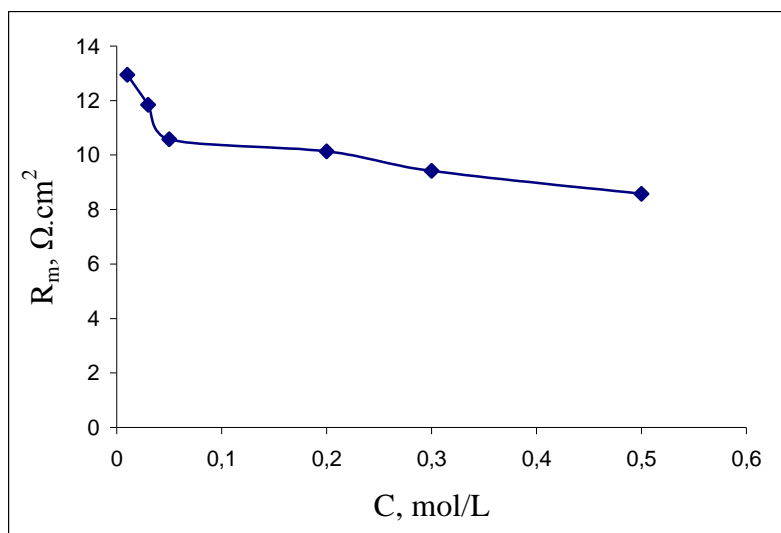


Figure 29 : Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction de la concentration de l'électrolyte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

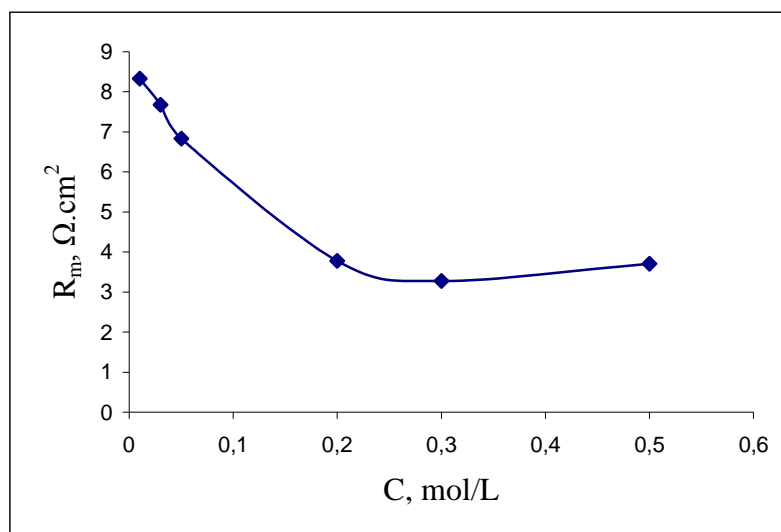


Figure 30 : Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction de la concentration de l'électrolyte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

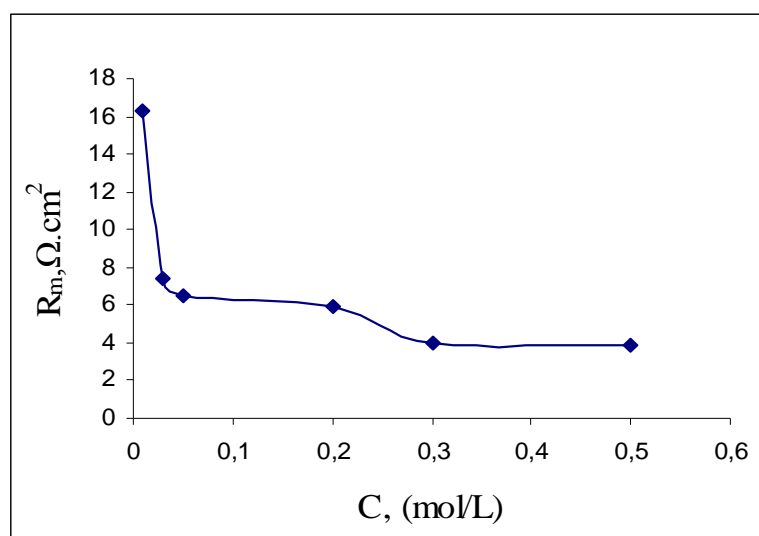


Figure 31 : Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction de la concentration de l'électrolyte $Pb(NO_3)_2$.

Les courbes de variation de la résistance de membrane en fonction de la concentration de la solution externe montre, d'une façon générale, une diminution de la résistance avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte d'équilibrage. Les courbes tracées se composent de deux branches distinctes; la première correspond à une brusque diminution et la deuxième est légère. Cela peut être dû à une sorption importante de l'électrolyte dans le premier intervalle de concentration et d'une façon moins sensible dans le second.

La résistance électrique dépend de différents paramètres agissant sur la mobilité des espèces en mouvement [18] : la concentration et la nature de la solution d'équilibrage et des sites.

VI.1.2. Etude de l'influence du nombre d'ions sorbés sur la résistance

Nous avons également exprimé les résultats de variation de la résistance en fonction du nombre d'ions sorbés pour étudier l'influence de l'électrolyte sorbé sur la résistance des membranes aux contact des électrolytes $Cd(NO_3)_2$ et $Pb(NO_3)_2$.

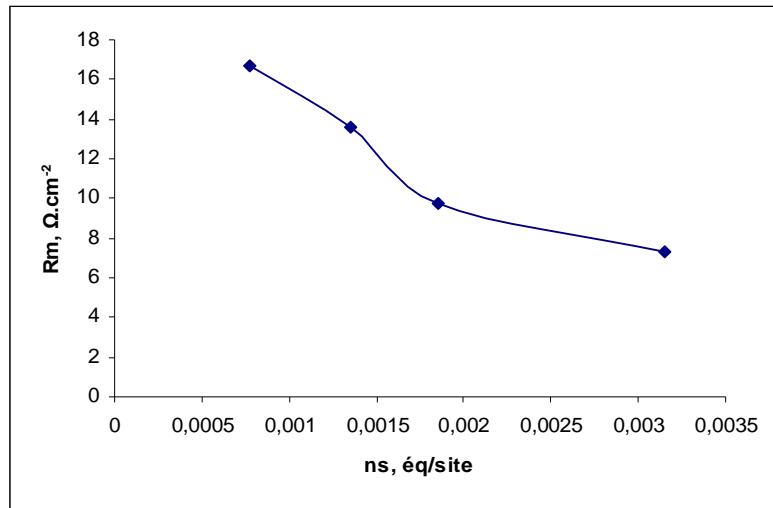


Figure 32 : Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++} .

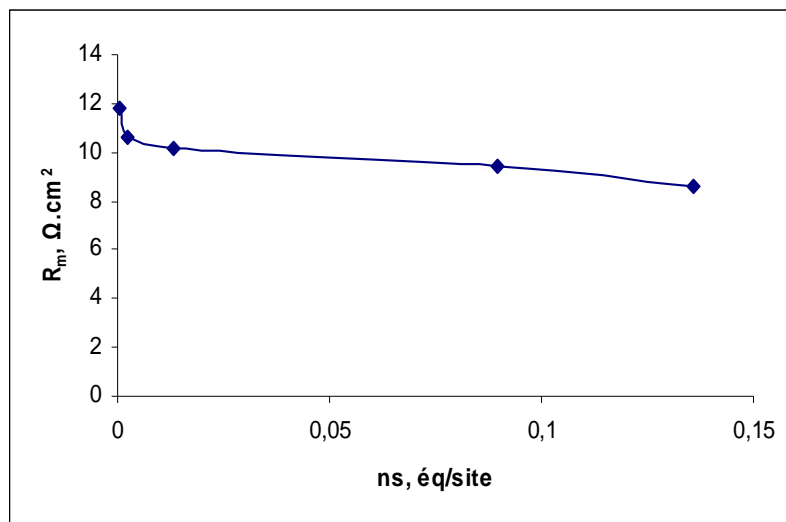


Figure 33 : Variation de la résistance de la membrane CMX en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++} .

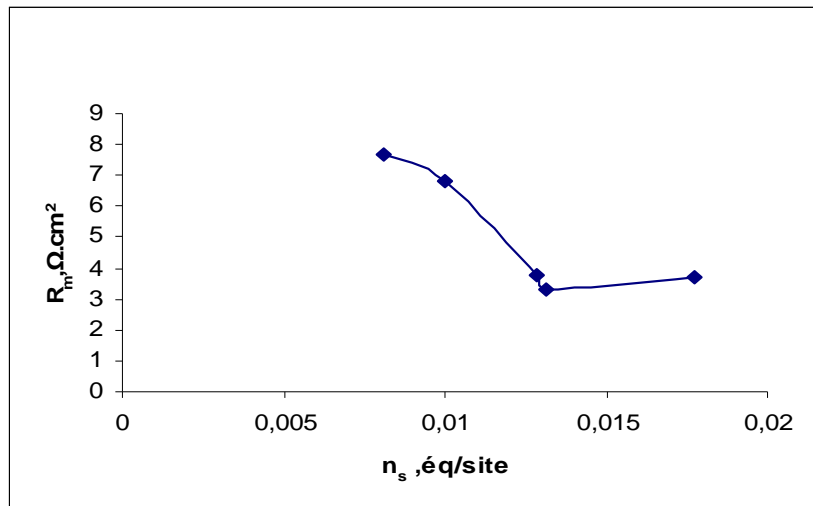


Figure 34 : Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++} .

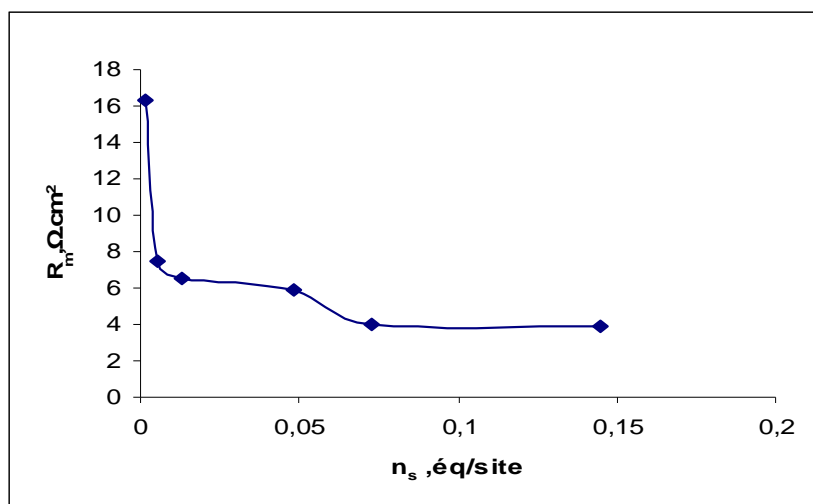


Figure 35 : Variation de la résistance de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++} .

Les allures des courbes de la résistance en fonction de la quantité des ions sorbés sont presque analogues à celles donnant la résistance en fonction la concentration externe. Plus le nombre d'ions sorbés est grand plus la conductivité est importante. C'est-à-dire, la résistance diminue avec le nombre d'ions sorbés.

VI.1.3. Calcul des coefficients de diffusion des ions dans la membrane

Les figures (36,37,38 et 39) expriment la variation de la conductance membranaire en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++} et Pb^{++} .

Lorsque le nombre d'ions sorbés tend vers zéro, seuls les contre-ions équilibrant les sites sont présents dans la membrane, la conductivité membranaire s'exprime donc en fonction de la capacité d'échange et du coefficient de diffusion du contre-ion suivant la relation:

$$\frac{1}{R_m} = \frac{F^2 s}{RT l} C_E z_i^2 \overline{D}_i \quad (50)$$

R_m : Résistance de la membrane quand le nombre d'ions sorbés tend vers zéro

z_i : Charge de l'ion i

s : Surface de la membrane

F : Faraday

l : épaisseur de la membrane

\overline{D}_i : Coefficient de diffusion

C_E : Capacité d'échange obtenue par équilibrage de la membrane avec les ions Cd^{++} et Pb^{++}

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

Les valeurs des conductances membranaires sont extrapolées des courbes (figure 36, 37, 38 et 39) quand le nombre d'ions sorbés tend vers zéro.

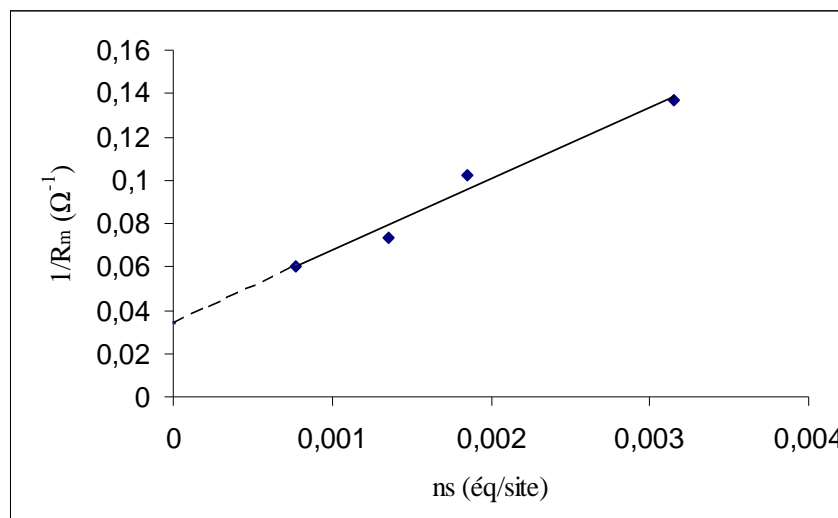


Figure 36 : Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CMX en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++} .

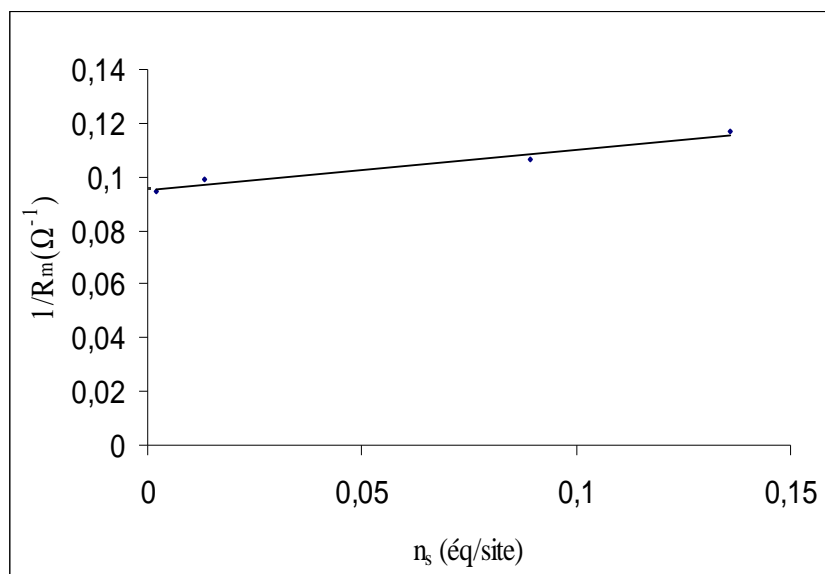


Figure 37 : Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CMX en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++} .

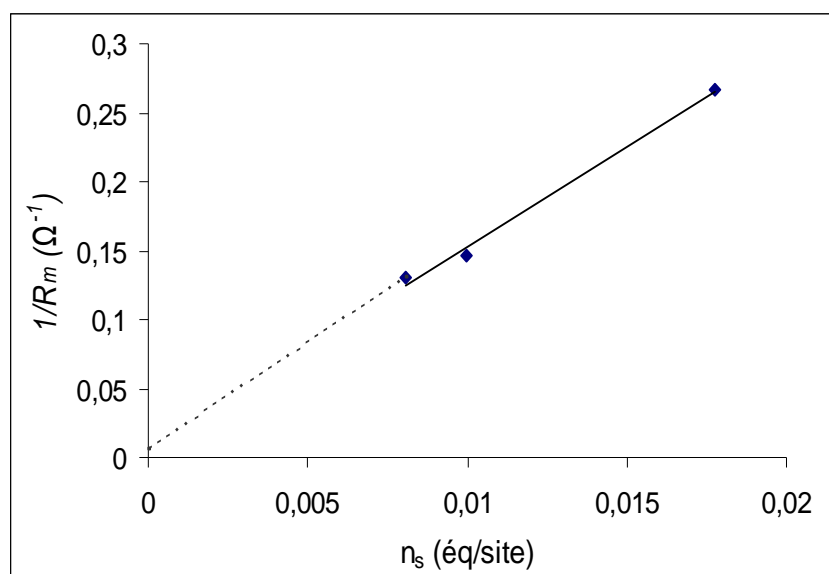


Figure 38 : Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Cd^{++} .

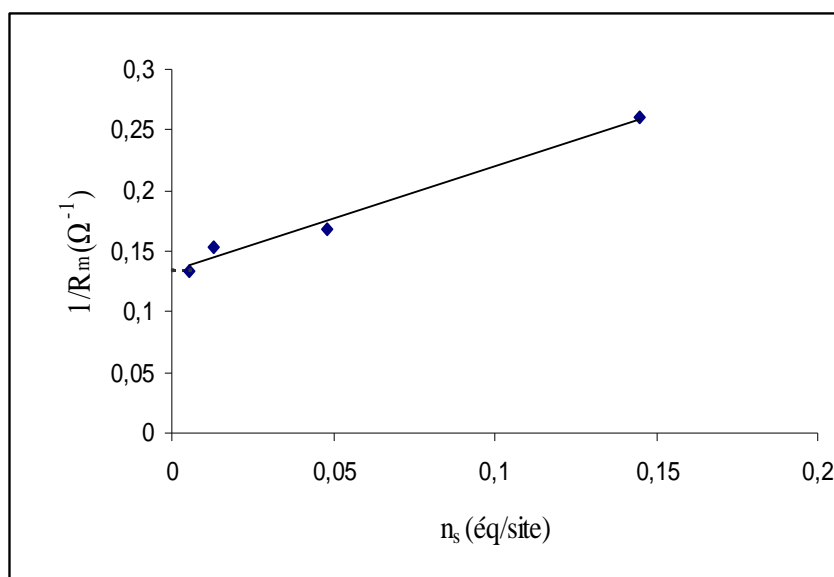


Figure 39 : Variation de la conductance $\frac{1}{R_m}$ de la membrane CDS en fonction du nombre d'ions sorbés Pb^{++} .

Après l'extrapolation des courbes de la conductance de membrane en fonction du nombre d'ions sorbés, on obtient la conductance quand le nombre d'ions sorbés tend vers zéro. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 19 : Valeurs des conductances des membranes CMX et CDS quand la sorption d'électrolyte est nulle

Membrane	CMX		CDS	
Electrolyte	$Pb(NO_3)_2$	$Cd(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Cd(NO_3)_2$
$\frac{1}{R_m}$ (Ω^{-1})	0,095	0,034	0,134	0,0065

On en déduit les valeurs des coefficients de diffusion des cations dans les membranes CMX et CDS:

Les résultats des coefficients de diffusion obtenus à partir de la formule (50) sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau 20 : Valeurs des coefficients de diffusion des ions (Pb^{++} et Cd^{++}) dans les deux membranes.

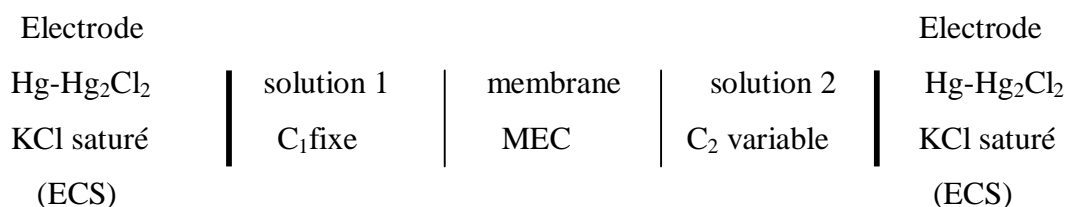
Membrane	CMX		CDS	
Ion	Pb^{++}	Cd^{++}	Pb^{++}	Cd^{++}
$\bar{D}(cm^2.s^{-1})$	$7,06.10^{-8}$	$4,03.10^{-9}$	$1,5.10^{-7}$	$2,99.10^{-7}$

En analysant les valeurs des coefficients de diffusion (tableau 20), on constate que le coefficient de diffusion des ions Pb^{++} est plus élevé que celui de l'ion Cd^{++} dans la membrane CMX. Par contre la diffusion de l'ion Cd^{++} est plus importante que la diffusion de Pb^{++} dans la membrane CDS.

VI.2. Potentiel de membrane

Le dispositif expérimental de mesure de différence de potentiel entre deux électrodes au calomel se trouvant de part et d'autre de la membrane est présenté par la figure 11 p. 49. La membrane qui sépare la solution (1) de la solution (2) est la membrane échangeuse de cations CMX ou CDS.

La solution (1) et la solution (2) contiennent le même électrolyte mais à concentrations différentes.



Les différents systèmes étudiés sont les suivants :

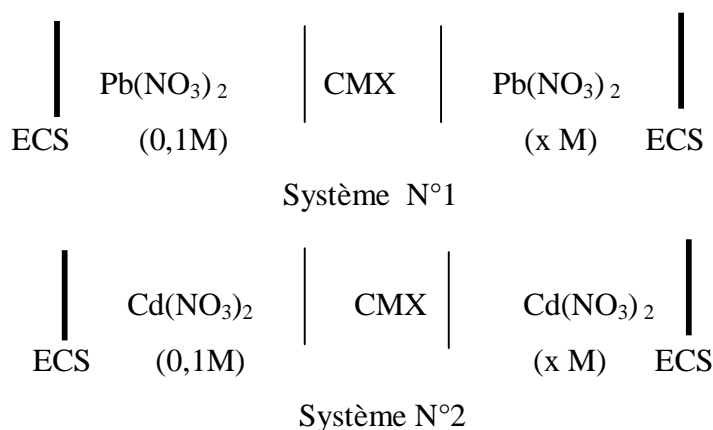


Tableau 23 : Valeurs des potentiels : mesurés, calculés de jonction et de la membrane CDS au contact de l'électrolyte Pb (NO₃)₂ (système N°3).

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
ΔE (mV)	17,7	11,1	6,8	-5,9	-7,7	-9,6
ΔE_0 (mV)	28,81	15,13	8,72	-8,76	-13,9	-20,39
E_j (mV)	1,14	0,74	0,45	0,92	1,55	2,51
ΔE_m (mV)	20,24	12,85	7,95	-7,53	-7,7	-13,90

Tableau 24 : Valeurs des potentiels : mesurés, calculés de jonction et de la membrane CDS au contact de l'électrolyte Cd (NO₃)₂ (système N° 4).

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
ΔE (mV)	21,7	11,1	6,2	-7,3	-12,2	-18,9
ΔE_0 (mV)	20,29	10,04	5,64	-5,73	-9,28	-13,68
E_j (mV)	1,16	0,74	0,45	-0,92	-1,55	-2,52
ΔE_m (mV)	20,54	10,13	5,75	-6,38	-10,52	-16,39

On note que:

ΔE : Potentiel mesuré

ΔE_0 : Potentiel théorique

E_j : Potentiel de jonction

ΔE_m : Potentiel de membrane

D'après ces résultats nous avons remarqué que les potentiels de membrane théoriques et mesurés sont presque identiques pour les ions Cd⁺⁺ et sensiblement différents pour les ions Pb⁺⁺.

VI.2.1. Nombre de transport

A partir des valeurs de potentiels mesurés et théoriques, nous avons calculé les nombres de transport. Pour ce faire, on présente le développement des relations qui ont permis d'aboutir à la formule de calcul du nombre de transport valable pour les électrolytes composés d'anions et de cations de valences 2 : 1.

Si l'on considère le système de l'électrolyte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, le potentiel de membrane est défini par la relation :

$$\Delta E_m = E_1 - E_2 = (E_1 - \overline{E}_1) + (\overline{E}_1 - \overline{E}_2) + (\overline{E}_2 - E_2)$$

L'égalité des potentiels électrochimiques au sein de la membrane et dans la solution permet d'exprimer $(E_1 - \overline{E}_1)$ et $(\overline{E}_2 - E_2)$. Les indices « a » et « c » se réfèrent respectivement à l'anion et au cation.

$$\tilde{\mu}_c = \overline{\mu}_c$$

$$\mu_{1c} + 2FE_1 = \overline{\mu}_{1c} + 2F\overline{E}_1$$

$$E_1 - \overline{E}_1 = \frac{\overline{\mu}_{1c} - \mu_{1c}}{2F}$$

$$\mu_{2c} + 2FE_2 = \overline{\mu}_{2c} + 2F\overline{E}_2$$

$$\overline{E}_2 - E_2 = \frac{\mu_{2c} - \overline{\mu}_{2c}}{2F}$$

Par ailleurs,

$$\overline{E}_1 - \overline{E}_2 = \int_1^2 \frac{t_c}{z_c F} d\mu_c + \int_1^2 \frac{t_a}{z_a F} d\mu_a$$

$$z_c = +2 \quad z_a = -1$$

$$\overline{E}_1 - \overline{E}_2 = \frac{t_c}{2F} (\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c}) + \frac{t_a}{-1F} (\overline{\mu}_{2a} - \overline{\mu}_{1a})$$

$$\text{Or : } t_a + t_c = 1$$

$$\overline{E}_1 - \overline{E}_2 = \frac{1-t_a}{2F} (\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c}) + \frac{t_a}{-1F} (\overline{\mu}_{2a} - \overline{\mu}_{1a})$$

$$E_1 - E_2 = \frac{\mu_{2c} - \overline{\mu}_{2c}}{2F} + \frac{1-t_a}{2F} (\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c}) + \frac{t_a}{-1F} (\overline{\mu}_{2a} - \overline{\mu}_{1a}) + \frac{\overline{\mu}_{1c} - \mu_{1c}}{2F}$$

$$E_1 - E_2 = \frac{\mu_{2c} - \mu_{1c}}{2F} + \frac{\overline{\mu}_{1c} - \overline{\mu}_{2c}}{2F} + \frac{\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c}}{2F} - \frac{t_a}{2F} (\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c}) + \frac{t_a}{-1F} (\overline{\mu}_{2a} - \overline{\mu}_{1a})$$

En simplifiant, on obtient:

$$E_1 - E_2 = \frac{\mu_{2c} - \mu_{1c}}{2F} + \frac{t_a}{-1F} (\overline{\mu}_{2a} - \overline{\mu}_{1a}) - \frac{t_a}{2F} (\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c})$$

$$E_1 - E_2 = \frac{\mu_{2c} - \mu_{1c}}{2F} - \frac{t_a}{F} \left[(\overline{\mu}_{2a} - \overline{\mu}_{1a}) + \frac{\overline{\mu}_{2c} - \overline{\mu}_{1c}}{2} \right]$$

Comme:

$$\frac{\mu_{1c}}{2} - \frac{\mu_{1c}}{-1} = \frac{\mu_{1c}}{2} - \frac{\mu_{1a}}{-1}$$

$$\frac{\mu_{2c}}{2} - \frac{\mu_{2a}}{-1} = \frac{\mu_{2c}}{2} - \frac{\mu_{2a}}{-1}$$

$$E_1 - E_2 = \frac{\mu_{2c} - \mu_{1c}}{2F} - \frac{t_a}{F} \left[(\mu_{2a} - \mu_{1a}) + \frac{\mu_{2c} - \mu_{1c}}{2} \right]$$

Avec:

$$\mu_{1c} = \mu_c^0 + RT \ln a_{1c}$$

$$\mu_{2c} = \mu_c^0 + RT \ln a_{2c}$$

$$\mu_{2c} - \mu_{1c} = RT \ln \frac{a_{2c}}{a_{1c}}$$

de même : $\mu_{2a} - \mu_{1a} = RT \ln \frac{a_{2a}}{a_{1a}}$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{2c}}{a_{1c}} - \frac{t_a}{F} \left[RT \ln \frac{a_{2a}}{a_{1a}} + \frac{RT}{2} \ln \frac{a_{2c}}{a_{1c}} \right]$$

Suposant que $a_c = 2a_a = a$

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \frac{t_a}{F} \left[RT \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{2} \ln \frac{a_2}{a_1} \right]$$

$$E_1 - E_2 = (3t_a - 1) \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$\Delta E_m = E_1 - E_2 = (2 - 3t_c) \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Dans le cas où la membrane échangeuse de cations est idéalement sélective $t_c = 1$, le potentiel de membrane correspond au potentiel théorique prévu par la lois de Nernst :

$$\Delta E_0 = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{où} \quad \Delta E_m = (3t_c - 2)\Delta E_0$$

On obtient l'expression du nombre de transport du cation :

$$t_c = \frac{\Delta E_m + 2\Delta E_0}{3\Delta E_0} \quad (51)$$

Les valeurs de nombre de transport des cations à travers les membranes étudiées sont données dans les tableaux suivants :

Tableau 25 : Nombres de transport du cation Cd^{++} avec la membrane CMX

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Nombre de transport	1,02	1,01	0,97	1,09	1,01	1,07

Tableau 26: Nombres de transport du cation Pb^{++} avec la membrane CMX

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Nombre de transport	0,90	0,79	0,86	0,89	0,84	0,84

Tableau 27 : Nombres de transport du cation Cd^{++} avec la membrane CDS

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Nombre de transport	1,004	1,01	1,00	1,03	1,04	1,06

Tableau 28 : Nombres de transport du cation Pb^{++} avec la membrane CDS

C (mol/L)	0,01	0,03	0,05	0,2	0,3	0,5
Nombre de transport	0,90	0,95	0,97	0,95	0,92	0,89

D'après les résultats des nombres de transport obtenus pour les électrolytes et les membranes considérés, on constate que les deux membranes ont une bonne permselectivité au contact des ions Cd^{++} ($t = 1$). Cette permselectivité est moins importante dans le cas où les membranes sont au contact des ions Pb^{++} . Plus le nombre de transport est proche de l'unité plus la permselectivité est grande.

L'électrodialyse, procédé membranaire couplant dépollution et valorisation, a connu ces dernières années un progrès accru pour son efficacité et applicabilité dans le traitement des effluents contaminés par des métaux lourds notamment le cadmium et le plomb qui ont un effet négatif sur l'environnement.

La membrane est un élément important dans cette technique d'où la connaissance de son comportement physico-chimique peut contribuer à une meilleure utilisation.

L'objectif de ce travail est de caractériser deux membranes échangeuses de cations (CMX, CDS) afin de les introduire dans un procédé d'électrodialyse pour purifier des effluents contenant des Pb^{++} ou Cd^{++} .

L'analyse des résultats des différents paramètres étudiés a permis de conclure que:

- Le nombre d'ions de Pb^{++} fixés par les deux membranes étudiées est plus élevé que celui obtenu avec les ions Cd^{++} .
- Le nombre d'ions sorbés augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution externe.
- La résistance diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution externe.
- La corrélation des deux derniers résultats montre que la résistance diminue avec le nombre d'ions sorbés.
- La teneur en eau augmente légèrement avec la concentration de la solution externe.
- Les valeurs des coefficients de diffusion montrent que les ions Pb^{++} diffusent mieux dans la membrane CMX que dans la membrane CDS. Le cas contraire est constaté pour les ions Cd^{++} .
- Les potentiels théoriques et mesurés sont presque égaux pour les ions Cd^{++} , par contre ils sont différents pour les ions Pb^{++} .
- Le nombre de transport des ions Cd^{++} est égal à l'unité avec les deux membranes.
- Le nombre de transport des ions Pb^{++} est égal à 0,85 avec les deux membranes.
- Les membranes CMX et CDS sont plus perméables pour les ions Cd^{++} que pour les ions Pb^{++} .

ANNEXE 1

DOSAGE DU CADMIUM ET DU PLOMB

1. Dosage du cadmium par spectrophotométrie UV-Visible

Dans une série d'ampoules à décanter, introduire les quantités de réactifs suivants en agitant après chaque addition :

Numéros des ampoules à décanter	T	I	III	IV	V
Solution étalon de cadmium à 0,001g/L (ml)	0	4	8	10	16
Eau distillée	25	21	17	15	9
Correspondance en Cd ⁺⁺ (mg/L)	0	0,16	0,32	0,4	0,64
Solution de tartrate double de sodium et potassium (ml)	1	1	1	1	1
Solution d'hydroxyde de sodium-cyanure de potassium (ml)	5	5	5	5	5
Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (ml)	1	1	1	1	1
Solution de dithizone à 0,01g/L (ml)	15	15	15	15	15

Boucher les ampoules et agiter 1 minute en prenant la précaution d'ouvrir le robinet de temps en temps pour permettre à pression de s'équilibrer. Décanter rapidement la phase chloroformique dans une ampoule à décanter contenant 25 ml de solution froide d'acide nitrique.

Faire une nouvelle extraction en ajoutant 10 ml de chloroforme dans chaque ampoule de la première série. Agiter 1 minute et décanter rapidement ce chloroforme dans la deuxième série d'ampoules.

Agiter les ampoules de la deuxième série 2 minutes et rejeter la phase chloroformique, laver la phase aqueuse par 5 ml de chloroforme. Ajouter successivement dans chaque ampoule 0,25 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, 15 ml de solution de dithizone à 0,01 g/L et 5 ml de solution (2) d'hydroxyde de sodium-cyanure de potassium. Agiter immédiatement 1 minute. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 518 nm. Construire la courbe d'étalonnage.

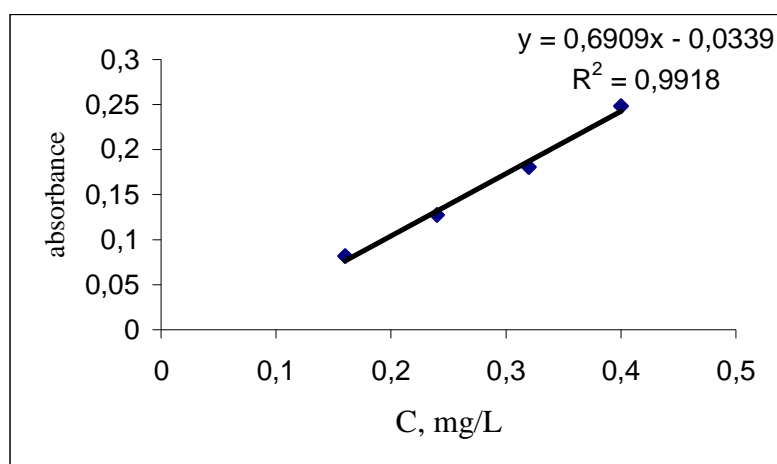


Figure 40: Courbe d'étalonnage du cadmium

2. Dosage du plomb par absorption atomique.

Dans une série de fioles jaugées de 100ml, on prépare les dilutions suivantes :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV
Solution étalon de plomb à 40mg/L (ml)	0	12,5	25	50	100
Acide nitrique (ml)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Eau distillée (ml) q.s.p	100	100	100	100	100
Correspondance en mg/L de Pb ⁺⁺	0	5	10	20	40

Ensuite, on effectue la lecture à la longueur d'onde 283,3 nm.

Les résultats obtenus nous ont permis de construire la courbe d'étalonnage donnée par la figure suivante :

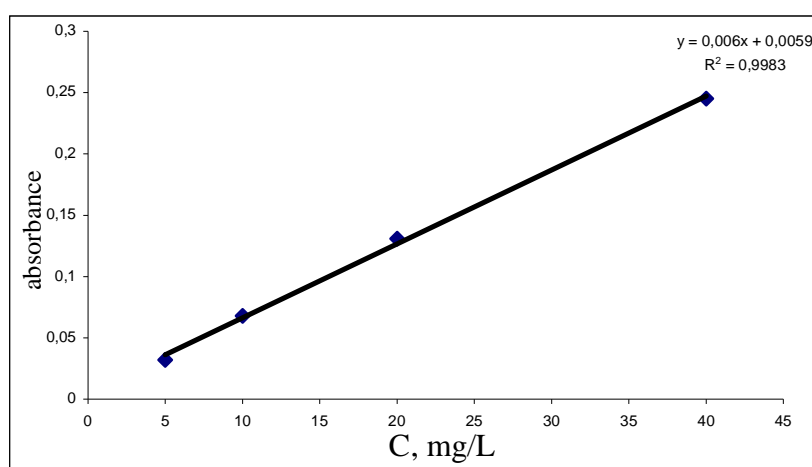


Figure 41 : Courbe d'étalonnage du plomb

ANNAXE 2

DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Le calcul du potentiel de Nernst nécessite la connaissance des valeurs des coefficients d'activités des ions.

Nous avons utilisé l'expression (52) pour calculer les coefficients d'activité des ions étudiés. Cette équation, appelée équation de Debye-Hückel, s'écrit comme suit :

$$-\log\gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} \quad (52)$$

γ_i : Coefficient d'activité de l'espèce i

A, B : Constantes caractéristiques du solvant

a_i : Diamètre effectif de l'ion solvaté en solution exprimé en nanomètres (10^{-9} m)

z_i : Charge de l'ion

I : la force ionique

Les valeurs des constantes A et B pour les solutions aqueuses sont 0,51 et 3,3 nm respectivement. La valeur de a_i dans l'équation est 0,5 et 0,45 nm pour Cd^{++} et Pb^{++} respectivement [70].

Tableau 29 : Valeurs des forces ioniques et coefficients d'activités pour la solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

C, mol/L	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Force ionique	0,03	0,09	0,15	0,3	0,6	0,9	1,5
Coefficient d'activité γ	0,524	0,377	0,3115	0,242	0,184	0,157	0,129

Tableau 30 : Valeurs des forces ioniques et coefficients d'activités pour la solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

C, mol/L	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Force ionique	0,03	0,09	0,15	0,3	0,6	0,9	1,5
Coefficient d'activité γ	0,531	0,390	0,330	0,260	0,202	0,176	0,149

ANNEXE 3
DONNEES UTILISEES POUR CALCULER LES COEFFICIENTS DE
DIFFUSION

Les données utilisées pour le calcul des coefficients de diffusion (éq.50, p.70) des ions Cd^{++} et Pb^{++} dans les membranes CMX et CDS sont regroupées dans le tableau :

Tableau 31 : Valeurs des constantes utilisées pour le calcul des coefficients.

grandeur	Valeur
F (Cb/éq)	96500
R (J/mol.K)	8,31
T (K)	298
s (cm^2)	1

Tableau 32 : Valeurs des capacités d'échange en még/cm^3 utilisées pour le calcul des coefficients de diffusion des ions dans la membrane CDS et CMX.

Membrane	CMX	CDS
C_E (még/cm^3) Cd^{++}	0,035	0,468
C_E (még/cm^3) Pb^{++}	1,713	4,87
l (cm)	0,017	0,016

ANNEXE 4

VALEURS UTILISE POUR LE CALCULE DU POTENTIEL DE JONCTION

La relation entre la conductivité équivalente et la mobilité est donnée par la formule (53) d'où on déduit la valeur de la mobilité des ions (K^+ , Cl^- , NO_3^- , Cd^{++} et Pb^{++}):

$$u_i = \frac{\lambda_i}{F} \quad (53)$$

Le tableau suivant donne les valeurs de conductivités équivalentes et les mobilités des ions étudiés.

Tableau 33: Valeurs de conductivités équivalentes limites et mobilités ioniques [70 , 71]

Ion	Conductivité équivalente limite $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{éq}$	Mobilité ionique $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 10^4
K^+	73,5	7,62
Cl^-	76,34	7,91
NO_3^-	71,5	7,4
Cd^{++}	54	5,6
Pb^{++}	73	7,56

Références bibliographiques

- [1] R. WEINER, Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux, Editions EYROLLES, 1974.
- [2] M. G. MIQUEL, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement, N° 2979, Assemblée nationale (France) 2001.
- [3] A. PICHARD, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Version N° 2-1 (2003).
- [4] M. FLACY, A. HESBERT, D. JARGOT, J. C. PROTOIS, M. REYNIER, O. SCHNEIDER, P. SERRE, Plombs et ses composés, Fiche technique N° 59, Edition 1996.
- [5] A. PICHARD, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Version N° 2-1 (2004).
- [6] TOKUYAMA SODA, Product bulletin, Tokyo, Japan, 1988.
- [7] SYLVIE DOULBEAU, Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol : application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau, Cah. Orstom, Pédol, 16-3 (1991) 213-225.
- [8] T. SATA, Study of membrane for selective permeation of specific ions, Soda to Enzo, 35- 415 (1984)313-336.
- [9] G.TISHCHENKO, Limiting factors in electrodialysis of whey, Membrany I Membr. Tekhnol., (1991)210-212.
- [10] HIRAOKA, YASUNOBU, Demineralisation of cheese whey by electrodialysis using ion-exchange membranes, Snow Brand RD Rep., 101(1994)41-91.
- [11] J. RAGHAVA RAO, Electrodialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents, J. Membrane Science, 46(1989)215-224.
- [12] D. E. AKRETICHE, H. KERDJOU DJ, C. GAVACH, influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électrodialyse de solutions cyanurées, Gruttee proceedings, Poitiers, 59(1994)1-10.
- [13] K. L. GERING, J. F. SCAMEHORN, Use of electrodialysis to remove heavy metals from water, Separation Science Technology, 23 (1988) 2231-2267.
- [14] V.J. VIOLLEAU, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant : application au lactosérum, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999.
- [15] F. G. DONNAN, The theory of membrane equilibrium in presence of an undialyzable electrolyte, Z. Electrochem., 17 (1911) 572.

- [16] JOHN JACCO KROL, Monopolar and bipolar ion exchange membranes: Mass transport limitations, J.J. Krol, Enschede, The Netherlands, 1997.
- [17] P. AIMAR, Couplage électrodialyse-électrolyse : application à la récupération de l'argent dans le fixateur photographique usagé, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, 1982.
- [18] F. HELLFERICH, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [19] C. CHAKRAVARTI, Electrolytic separation of ions of different valency by ion-exchange membranes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 85 (1981)127-129.
- [20] FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI, Chimie physique des phénomènes de surfaces, Cie Editeurs Paris, 1971.
- [21] G. SCATCHARD, F. HELLFERICH, Disc. Farad. Soc. 21(1956)70.
- [22] K. SCOTT, R. HUGHES, Industrial membrane separation technology, Glasgow: Chapman and al., (Blackie Academic and Professional), 1996.
- [23] F. SMAGGHE, Recovery of calcium tartrate malate in effluent from grape sugar production by electrodialysis, Bioressource tech., (1992) 39 185-189.
- [24] R. AUDINOS, L. LURTON, M. MOUTENET, Intérêt de l'électrodialyse pour élaborer des produits sucrants d'origine viticole, Sciences des aliments, 5(1985) 619-637.
- [25] J. HOUSSIAU, R. PIECK, On the use of electrodialysis in the sugar industry, la sucrerie belge, 95 (1976) 143-155.
- [26] P. PIERRARD, Récents progrès en électrodialyse, Industrie alimentaire et agricole, (1976) 569-581.
- [27] P. PIERRARD, A. BONNIN, Contribution de l'électrodialyse à la diminution des pollutions : traitement de lactosérum de fromagerie, RGE, 84(1975) 341-345.
- [28] R. YAMANE, Permeability of amphoteric ion-exchange membranes, Denki Kagaku, 33-8 (1965) 589-593.
- [29] F. B. LEITZ, Apparatus for electrodialysis of electrolytes employing bilaminar ion-exchange membranes, US patent, 1972.
- [30] F. P. CHLANDA, Bipolar membrane and methods for making same, US patent, 1976.
- [31] R. DELIMI, Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etude des propriétés à l'équilibre et sous courant électrique, Thèse de doctorat de l'université de MontpellierII, 1995.

- [32] X. TONGWEN, Y. WEIHUA, Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization, *Journal of Membrane Science*, 190 (2001) 159–166.
- [33] S. MAFE, J. A. MANZANARES, P. RAMIREZ, Modeling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 376-383.
- [34] T. OKADA, T. ARIMURA, G. XIE, O. GORSETH, S. KJELSTRUP, N. NAKAMURA AND T. ARIMURA, Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes, *Electrochimica Acta*, 43-24 (1998) 3741-3747.
- [35] N. KADAY, Effect of feed characteristics on the separation performances of monovalent and divalent salts by electrodialysis, *desalination* 158(2003) 95-100.
- [36] C. LARCHET L. DAMMAK , B. AUCLAIR , S. PARCHIKOV, V. NIKONENKO, A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation, *New J. Chem.*,10 (2004)1260 – 1267.
- [37] V. NIKONENKO, V. ZAPOLTSKI, C. LARCHET, B. AUCLAIR, G. POURCELLY, Mathematical description of ion transport in membrane systems, *Desalination*, 147 (2002) 369-374.
- [38] E. VALLEJO, G.POUCELLY, C.GAVACH, R.MERCIER, M. PINERI, sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H^+ / M^{z+} by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane, *Journal of Membrane Science*, 160 (1999) 127-137.
- [39] E. L. KARLSSON, P. JANASCH, Polysulfone ionomers for proton conducting fuel cell membranes: 2. sulfonphylated polysulfone setpolyphénylsulfones. *Electrochimica Acta*, 50-9 (2005)1939-1946.
- [40] M. AMARA ET H. KERDJOUDJ, Modified membranes applied to metallic ion separation and mineral acid concentration by electrodialysis, *Separation and purification Technology*, 29 (2002) 79-87.
- [41] D. N. AMANG, S. ALEXANDROVA, P. SCHAETZEL, The determination of diffusion coefficients of counter ion in an ion exchange membrane using electrical conductivity measurement *Electrochimica Acta*, 48-18(2003) 2563-2569.
- [42] M. ERSÖZ, I. H. GÜĞÜL, A. ÇIMEN, B. LEYLEK, S. YILDIZ, The sorption of metals on the polysulfone cation exchange membrane, *Turk J Chem.* 25 (2001)39-48.
- [43] N. ÜNLÜ, H. KARA, M. ERSÖZ, Glycine transport through a charged polysulfone cation exchange membrane, *Turk J Chem.*, 26 (2002) 211-219.

- [44] S. KOTER, M. ZATOR, Determination of the electrolyte and osmotic permeability coefficients by conductometric and emf methods, *Desalination* 162 (2004) 373-381.
- [45] I. STENINA, P. SISTA, A. REBROV, G. POURCELLEY, A. YAROSLAVTSEV, Ion mobility in nafion-117 membranes, *Desalination* 170 (2004) 49-57.
- [46] V. TOUREUIL, L. DAMMAK, G. BULVESTRE, B. AUCLAIR, Electrolyte Diffusive flux determination through a highly selective cation exchange membrane, *New J. Chem.*, (1999) 173-178 .
- [47] V. TOUREUIL, L. DAMMAK, G. BULVESTRE, B. AUCLAIR, Dialysis applied to the selectivity study of cation exchange membranes with strong electrolytes, *New J. Chem.* (1998) 1463-1468.
- [48] C. LARCHET, B. AUCLAIR AND V. NIKONENKO, Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes, *Electrochimica Acta*, 49-11(2004) 1711-1717.
- [49] T. OKADA, G. XIE, O. GORSETH, S. KJELSTRUP, N. NAKAMURA AND T. ARIMURA, ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes, *Electrochimica Acta*, 43-24 (1998) 3741-3747
- [50] V. NIKONENKO, K. LEBEDEV, J. A. MANZANARES, G. POURCELLEY, Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes, *Electrochimica Acta*, 48-24 (2003) 3639-3650.
- [51] L. LEBRUN, N. FOLLAIN, M. METAYER, Elaboration of a new anion-exchange membrane with semi-interpenetrating polymer networks and characterisation, *Electrochimica Acta*, 50-4 (2004) 985-993.
- [52] D. H. KIM, S.H. MOON, J. CHO, Transport characterizations of natural organic matters in ion-exchange membrane for water treatment, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (2002) 445-450
- [53] J. ZHANG, D. P. WILKINSON, H. WANG ET Z. S. LIU, FTIR and electrochemical observation of water content reduction in a thin Nafion film induced by an impregnation of metal complex cations, *Electrochimica Acta* (2005) in press.
- [54] S. ROUALDES, N. KOURDA, J. DURAND ET G. POURCELLEY, Plasma-grafted PVDF polymers as anion exchange membranes for electrotransport of Cr(VI), *Desalination*, 146(2002) 273-278.
- [55] A. ŞAHİN, Y. ÇEGELOĞLU, M. ERSÖZ, the Membrane potentials of periderm and cuticular membranes, *Turk J Chem.*, 26 (2002), 777-782.

- [56] Y. N. CHOI, M. S. KANG, S. N. MOON, A new preparation method for cation-exchange membrane using monomer sorption into reinforcing materials, *Desalination* 146(2000) 287-291.
- [57] O. BOBRESHOVA, L. NOVIKOVA, P. KULINSTOV, E. BALAVADZE, Amino acids and water electrotransport through cation-exchange membranes, *Desalination* 149 (2002) 363-368.
- [58] I. TUGAS, Nouvelles membranes échangeuses d'anions pour la reconcentration des acides. Electrotransport de matière à partir de solutions d'acides minéraux. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II. 1993.
- [59] R. DELIMI, Equilibrium properties of an anion exchange membrane in mixture of sodium chloride and benzenecarboxylate or benzenesulfonate solution, *Journal of Membrane Science*, 103 (1995) 83-94.
- [60] M. AMARA, Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses de cations par modification de leur surface, Thèse de Magister, USTHB Alger, 1998.
- [61] M. GASSER, H. NOWEIR, Separation of strontium and cadmium ions from nitrate medium by ions exchange membrane in an electrodialysis system. *J. of Chemical Technology & Biotechnology*, 79 (2004) 97-102.
- [62] T. MOHAMMADI, A. RAZMI, M. SADRZADEH, Effect of operating parameters on Pb⁺⁺ separation from wastewater using electrodialysis, *Desalination*, 167 (2004) 379-385.
- [63] T. MOHAMMADI, Q. KAVIANI, water shortage and seawater desalination by electrodialysis, *Desalination*, 158 (2003) 267-270.
- [64] A. Maurel, Dessalement des eaux par électrodialyse, *Technique de l'Ingénieur*, J 2850,1-2.
- [65] T. TEORELL, *Z. ELEKTROCHEM.*, 55 (1951) 460.
- [66] K.H. MEYER, J.F.SIEVERS, *Helv. Chim. Acta*, 19 (1936) 649.
- [67] A. J. BARD, *Electrochimie, principes, Méthodes et Applications*, Edition Masson, 1982
- [68] J. RODIER, *L'analyse de l'eau*, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, 1978.
- [69] C. MAR, Caractérisation d'une membrane échangeuse d'ions par l'étude de son pouvoir d'exclusion d'un électrolyte fort. Thèse de l'université de Paris XII, 1988.
- [70] SKOOG, WEST, HOLLER, *Chimie Analytique*, Edition De Boeck Université, 1996.
- [71] C. ROCHAIX, *Electrochimie, thermodynamique-Cinétique*, Ed.Nathan, 1996.