

N° d'ordre: 20/2007-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (USTHB) ALGER
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par

Mr BERBAR YASSINE

SUJET :

*Étude de l'échange d'ions sur résines modifiées et application à la
séparation des anions nitrates et chlorures*

Soutenu publiquement le 18 /07/ 07, devant le jury composé de :

Mr H. KERDJOUJ	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
Mr M. AMARA	Maître de conférences à l'U.S.T.H.B	Directeur de thèse
Mr B. SAIDANI	Professeur à l'université de Béjaia	Examineur
Mr A. BAALIAOMEUR	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur

Avant propos

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire sous la direction scientifique de Monsieur Mourad Amara Maître de conférences à l'USTHB.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir confié le sujet et pour m'avoir dirigé tout au long de la préparation du mémoire. Ses compétences scientifiques et sa disponibilité m'ont beaucoup aidé à mener à terme les travaux, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je suis honoré que Monsieur Hacène kerdjoudj, Professeur à l'USTHB et directeur de notre laboratoire ait accepté de présider le jury, je lui présente toutes mes reconnaissances ainsi que mon respect.

Monsieur Boualem Saïdani Professeur à l'université de Bejaïa me fait l'honneur d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je le remercie vivement.

Je tiens à remercier également Monsieur Aomer Baaliaomer, Professeur à l'USTHB pour avoir bien voulu examiner mon travail.

Je remercie particulièrement Monsieur Arous Omar Maître de recherches au CRAPC pour son soutien précieux et sa sympathie.

Je remercie également tous les membres du laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire.

Sans oublier de remercier les membres de laboratoire électrochimie-corrosion pour leur aide.

Que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu trouvent ici un témoignage de ma sympathie et de ma reconnaissance

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, à mon cher frère, à mes chères soeurs, ainsi que toute ma famille.

Sommaire :

Introduction générale	1
Chapitre I :Généralités sur les résines échangeuses d'ions.....	2
I.1- Matériaux échangeurs d'ions	2
I.2-Définition des résines échangeuses d'ions.....	2
I.3-Description d'une résine	2
I.4-Domains d'applications des résines échangeuses d'ions.....	3
I.5-Historique	4
I.5.1-La première génération (les précurseurs)	4
I.5.2-La deuxième génération (Les résines polystyréniques)	4
I.5.3-La troisième génération (Les résines macroporeuses)	4
I.5.4-La quatrième génération (Les échangeurs d'anions polyacryliques)	5
I.5.5- Nouveaux développements	5
II- Classification des matériaux échangeurs d'ions.....	5
II.1-Classification selon l'origine du matériau	5
II.2-Classification selon la structure	6
II.3-Classification selon le squelette	7
II.4-Classification selon la nature du groupement fonctionnel.....	8
III- Propriétés des résines échangeuses d'ions	12
III.1- Réticulation ou pontage	12
III.2- Capacité d'échange.....	13
III.3- Rétention d'humidité	14
III.4- Affinité de la résine	15
III.5- Granulométrie.....	16
III.6- Masse volumique	16
III.7- gonflement	17
IV. Stabilité des résines échangeuses d'ions	18
IV.1-Stabilité chimique.....	18
IV.2-Stabilité des groupements actifs.....	18
IV.3-Stabilité mécanique	19
IV.4-Stabilité osmotique	20
IV.5- Résistance au séchage	20
IV.6- Empoisonnement des résines	20
IV.7- Développement bactérien.....	20
Chapitre II :Phénomène d'échange d'ions.....	22
I- Introduction.....	22
II- Cinétique d'échange	23
II.1- Principe	23
II.2-Diffusion des ions dans la résine	24
II.3-Diffusion des ions dans le film de Nernst.....	24
III- Réaction d'échange	24
III.1- Constante d'échange.....	25
III.2-Coefficient et courbe de partage.....	25
III.3-Coefficient de sélectivité ou facteur de partage.....	26
III.4-Equilibre de Donnan.....	27
IV- Mise en oeuvre de l'échange d'ions	27
IV.1-Méthodes de traitements.....	28
IV.2- Fixation.....	28
IV.3- Elution	28
IV.4-Détassage ou lavage à contre courant	28

IV.5-Ré régénération pour les échangeurs de cations.....	29
IV.6-Ré régénération pour les échangeurs d'anions.....	29
IV.7- Rinçage.....	30
V- Caractéristiques des anions étudiés (nitrates et chlorures) lors de l'échange ionique :	30
V.1- Nitrates.....	30
V.1.1- Effet sur la santé.....	30
V.1.2- Réactivité des nitrates.....	31
V.2-Chlorures.....	33
V.2.1- Effet sur la santé.....	33
V.2.2- Réactivité des chlorures.....	35
Chapitre III : Partie expérimentale (produits utilisés et méthodes d'analyses).....	37
III.1-Produits utilisés.....	37
III.1.1-La résine échangeuse d'ions.....	37
III.1.2-produits de modification de la surface de résine.....	38
III.2-Autres produits.....	39
III.3-Matériels utilisés.....	39
III.4-Méthodes expérimentales.....	40
III.4.1-Prétraitement de la résine.....	40
III.4.2-Mise en œuvre de l'échange d'ions.....	40
III.4.3-Procédure de modification des résines.....	40
III.5-Méthodes d'analyses.....	41
III.5.1-Suivi de la fixation par des mesures du pH.....	41
III.5.2-Suivi de la fixation par des mesures conductimétriques.....	41
III.5.3-Suivi de la fixation par dosage des ions.....	42
Chapitre IV :Résultats et discussions.....	45
Partie A : Effet de quelques paramètres sur l'échange ionique.....	45
1-Introduction.....	45
2-Influence de la concentration initiale.....	45
3-Influence du temps de contact entre la résine et la solution.....	49
4-influence de la température sur l'échange ionique.....	51
5-Influence de l'agitation.....	54
6-Influence de la Nature des co-ions.....	57
7-Compétition de la fixation des anions.....	61
Partie B : Modification de l'état de surface de la résine.....	65
I-La modification d'un échangeur d'ions (mise au point bibliographique).....	65
I.1-Définition.....	65
I.2-Historique.....	65
I.2.1. Modification des échangeurs.....	65
I.2.2. La modification par le PEI.....	65
I.3. Méthodes de la modification d'un échangeur.....	66
II- Caractérisation des résines modifiées.....	68
II.1.Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.....	68
II.2. Effet de la nature de l'agent de modification.....	74
II.2.1.La modification avec l'adipate de Potasium.....	74
II.2.2. La modification avec le polyéthylèneimine.....	75
III- Application au traitement d'une eau de consommation.....	82
Conclusion Générale.....	86
Références bibliographiques.....	87

Introduction générale :

La pollution des eaux souterraines par les nitrates est devenue actuellement un problème préoccupant. La présence des nitrates dans l'eau de consommation est principalement attribuable aux activités humaines, de même que la décomposition de la matière végétale et animale qui peut aussi être considérée comme une source des nitrates dans l'eau.

La présence des chlorures dans les sources d'eau potable peut être attribuée à plusieurs causes : la dissolution des dépôts de sel, les embruns maritimes, les déchets des usines ou autres.

L'Organisation Mondiale de la Santé OMS, a admis une teneur maximale de 50mg/l de nitrates dans l'eau potable, au-delà de cette concentration les nitrates deviennent toxiques, tandis que les chlorures ne sont pas limités pour des raisons sanitaires, mais plutôt pour leur effet sur le goût de l'eau. Le seuil de détection gustative est de l'ordre de 250mg/l.

Les chlorures ne sont pas considérés comme éléments toxiques mais peuvent être gênants lors de l'élimination des nitrates. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude de la séparation et de l'élimination de ces deux anions par l'utilisation de la technique de l'échange d'ions sur résines.

Ce mémoire est composé de 4 chapitres, répartis comme suit :

- un premier chapitre consacré à des généralités sur l'échange d'ions sur résines.
- dans le deuxième chapitre sont décrits les principaux phénomènes liés à l'échange d'ions.
- la partie expérimentale décrivant les techniques d'analyses et les matériaux utilisés est placée dans le chapitre III.
- Le dernier chapitre est composé de deux parties : l'une s'intéresse à l'étude de quelques paramètres influençant l'échange d'ions, et la deuxième partie a été dédiée à la modification de l'état de surface de la résine par adsorption de macromolécules organiques et les conséquences sur la séparation entre les anions nitrates et chlorures.

Chapitre I

Généralités sur les résines échangeuses d'ions

I.1- Matériaux échangeurs d'ions:

Les matériaux échangeurs d'ions sont des macromolécules insolubles dans l'eau, portant des fonctions ionisables et ayant la propriété d'échanger de façon réversible les ions qu'ils contiennent, avec d'autres ions provenant d'une solution en contact avec l'échangeur.

Les matériaux échangeurs d'ions peuvent se présenter sous deux formes:

- Granulaires, appelées résines échangeuses d'ions.
- Films constituant une barrière à travers laquelle certains ions peuvent migrer. Ce sont les membranes échangeuses d'ions [1].

I.2-Définition des résines échangeuses d'ions :

Les résines échangeuses d'ions sont des solides organiques, minéraux ou solvants ayant la propriété éventuelle de pouvoir échanger les ions mobiles qu'elles contiennent, avec d'autres ions de même signe provenant de la solution. Elles se présentent sous forme de particules sphériques, insolubles dans l'eau, mais hydratées [1].

Les résines échangeuses d'ions sont des solides constituées par un réseau macromoléculaire tridimensionnel, appelé "matrice", et se présentent souvent sous forme de grains ou de particules sphériques solides de 0.3 à 1.2 mm de diamètre.

Elles se constituent d'une matière macromoléculaire, de nature généralement hydrocarbonée et de caractère hydrophobe.

Sur les parois des pores élémentaires de cette matière sont fixés des groupements actifs, qui sont hydrophiles et rendent la résine mouillable.

Ces groupements fixes actifs ou autrement dit fonctionnels retiennent par attraction électrostatique des ions de signe opposé mobiles et échangeables [2].

I.3-Description d'une résine :

La structure et les caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions commerciale sont indiqués sur le produit, la terminologie contenue dans chaque bulletin technique est listée dans le tableau 1 [3].

Tableau 1 : Description physico-chimique d'une résine

<i>Classification chimique</i>	<i>Classification physique</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Matrice (structure de polymère) - Pontage (% de DVB) - Groupes fonctionnels - Forme ionique - Contenu en eau - Capacité d'échange - Gonflement réversible - Gonflement irréversible - intervalle de pH - stabilité chimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Apparence (forme physique) - Dimension de particule - Coefficient de l'uniformité - Densité - poids transporté

I.4-Domains d'applications des résines échangeuses d'ions :

Les premières applications des échangeurs d'ions sont connues depuis plusieurs années, et furent essentiellement des opérations de déminéralisation des eaux.

Les séparations chimiques constituent le domaine d'application le plus important et le plus vaste, mais les résines ont d'autres applications que nous indiquons ci-dessous :

- Adoucissement des eaux potables et industrielles qui consiste à éliminer la dureté de l'eau due à la présence des sels alcalino-terreux : comme exemple les eaux de lavage de linge et la vaisselle pour les emplois ménagers.
- Décarbonation des eaux destinées à éliminer ou à réduire les bicarbonates dissous, elle est appliquée à l'eau d'alimentation des petits circuits industriels de réfrigération.
- Récupération et purification des protéines des produits laitiers.
- Déminéralisation des eaux par échange d'ions, qui permet d'obtenir une eau de très grande pureté nécessaire à l'alimentation des eaux de chaudière à haute et moyenne pressions [4].
- Récupération de l'or dans les installations minières [5].
- Purification et concentration en hydrométallurgie des éléments valorisables, surtout dans le cas de l'uranium, du fer et du molybdène [6].
- Préparation des produits chimiques : acide chlorhydrique, sulfate d'ammonium, etc.

-Les résines sont aussi utilisées comme catalyseurs de réaction soit en phase gazeuse (synthèse de l'ammoniac, hydrogénation,..) soit en phase liquide (estérification, hydrolyse, hydratation)

I.5-Historique :

I.5.1-La première génération (les précurseurs) :

La découverte de l'échange d'ions date du milieu du XIX^e siècle suite à une observation faite par Thompson [7] et Way [8]. Ces derniers ont remarqué que le sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transformait en sulfate de calcium.

En 1905, Gans [9] a adouci de l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium. Celui-ci pouvait être régénéré avec une solution de chlorure de sodium. En 1935, Liebknecht [10] et Smit [11] ont découvert que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations chimiquement et mécaniquement stable. Adams et Holmes [12] ont inventé les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques, produits de la polycondensation du phénol avec du formaldéhyde d'une part, et avec une polyamine d'autre part. La déminéralisation devenait alors possible.

Aujourd'hui, les silicoaluminates et les résines formophénoliques sont réservées à des cas particuliers et le charbon sulfoné a été remplacé par le polystyrène sulfoné.

I.5.2-La deuxième génération (Les résines polystyréniques) :

C'est en 1944 que d'Alelio [13] a inventé la première résine à base de polystyrène, Deux ans plus tard, Mc Burney [14] produisait les échangeurs d'anions correspondants, par chlorométhylation et amination du même type de squelette.

Les échangeurs d'anions connus jusqu'alors étaient faiblement basiques et ne fixaient que les acides minéraux.

Les nouvelles résines produites selon le procédé de Mc Burney, de plus forte basicité, ont permis l'adsorption des acides faibles tels que le dioxyde de carbone ou la silice.

I.5.3-La troisième génération (Les résines macroporeuses) :

Pour faire face à deux problèmes d'exploitation, l'empoisonnement des résines par les acides organiques naturels présents dans les eaux de surface et les contraintes mécaniques provenant des débits de plus en plus élevés des installations, trois producteurs indépendants The permutit company [15], Farben Fabriken Bayer [16], Rohm and Hass [17] ont inventé des résines plus fortement réticulées mais contenant des pores artificiels ouverts, sortes de

canaux d'un diamètre allant jusqu'à 150 nm, qui permettaient l'adsorption de molécules de grande taille. Par convention, on appelle résines macroporeuses celles où le polymère est gonflé artificiellement par addition d'une substance dite porogène, qui est soluble dans le monomère mais ne polymérise pas. Les autres résines sont dites de type gel.

I.5.4-La quatrième génération (Les échangeurs d'anions polyacryliques) :

Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette Polyacrylique est apparu sur le marché. Ces produits ont une résistance exceptionnelle à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique due à l'élasticité du polymère. Leur utilisation est en expansion remarquable.

I.5.5-Nouveaux développements :

La technologie de fabrication des résines a atteint une certaine maturité : l'effort des fabricants porte aujourd'hui davantage sur la stabilité des résines et sur l'uniformité de leur distribution granulométrique que sur la recherche de nouveaux polymères ou de groupes fonctionnels inédits.

Un nouveau type des résines dites imprégnées vient d'apparaître récemment. Il s'agit de résines modifiées par imprégnation dans des solutions contenant des ions organiques qui peuvent lui procurer de nouvelles propriétés [1]

II- Classification des matériaux échangeurs d'ions:

II.1-Classification selon l'origine du matériau:

II.1.1-Echangeurs minéraux:

Les échangeurs minéraux peuvent être soit naturels soit artificiels. La plupart des échangeurs naturels sont des silico-aluminates cristallins (zéolites, argiles, ou micas), les échangeurs minéraux artificiels sont de même nature que les échangeurs naturels, mais préparés par précipitation sous forme de gel, Ces produits ont été abandonnés progressivement après l'apparition des résines échangeuses d'ions à haute capacité et vitesse d'échange.

II.1.2-Echangeurs organiques: Ils regroupent:

-Les carbones sulfonés : Certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner des échangeurs de cations qui sont très résistants [10] et [11], ils ont cédé progressivement la place aux polystyrènes sulfonés.

-Les résines synthétiques : Se sont des résines en polystyrène, les résines sulfonées sont généralement les plus utilisées, car elles présentent une capacité et une rapidité d'échange plus importantes [18].

II.2-Classification selon la structure :

On distingue deux catégories:

Les résines de type gel et celles de type macroporeux. Leurs structures de base sont identiques : c'est une structure macromoléculaire qui est obtenue dans les deux cas par copolymérisation, généralement de styrène et de divinylbenzène. La différence réside principalement dans leur porosité. La figure I.1 représente les deux types de structures :

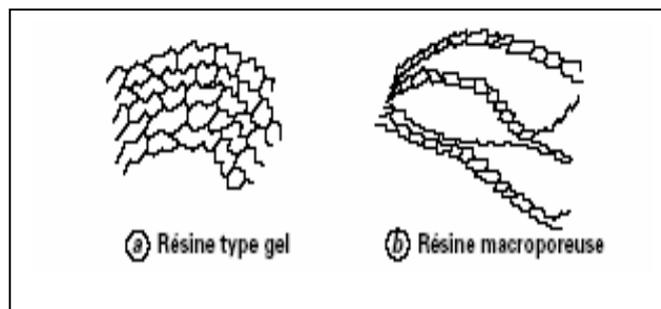


Figure I.1 : Structure schématique des mailles des résines de type gel et macroporeuse

II.2.1-Support gel :

Les résines de type gel ont une porosité naturelle issue de la copolymérisation en suspension dans l'eau. En absence d'agent porogène, elle conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel qui présente une certaine porosité à l'état gonflé [19]. Les pores d'une résine de type gel sont de l'ordre du nanomètre.

II.2.2-Support macroporeux :

Les résines de type macroporeux comportent une porosité artificielle issue de la copolymérisation obtenue par addition d'une substance porogène, comme l'heptane, les acides gras saturés, les alcools ou polyalcools en C4 à C10, les oligomères linéaires du styrène, créant ainsi dans la matrice un réseau de canaux de grandes tailles appelées macropores. Ces pores peuvent être très différents par leurs tailles ou leur uniformité, qui dépendent de la nature et de la quantité des diluants utilisés [20]. Les pores d'une résine macroporeuse ont un diamètre de l'ordre de 100 nm.

Les grandes molécules pénètrent donc facilement à l'intérieur des résines macroporeuses jusqu'au cœur de la bille. Les ions, en général, ont un chemin beaucoup plus

court à parcourir pour atteindre un groupe actif, une fois qu'ils ont pénétré la structure. Ce chemin est de l'ordre de 0,1 μm pour les résines macroporeuses, tandis qu'il peut atteindre 250 μm pour les résines de type gel [21].

II.3-Classification selon le squelette :

II.3.1-Squelette polystyrénique :

La polymérisation du styrène (ou vinylbenzène), sous l'influence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde organique, produit un polystyrène linéaire. Une matière plastique malléable, transparente, soluble dans certains solvants, avec une température de ramollissement définie. Si une certaine proportion de divinylbenzène (DVB) est mélangée au styrène, le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble.

Dans la fabrication des résines échangeuses d'ions, la polymérisation se fait généralement en suspension. Des gouttelettes d'oligomère se forment dans ce milieu et croissent jusqu'à devenir des billes dures et sphériques de polymère. La figure II.2 représente la polymérisation du styrène et la réticulation avec du divinylbenzène.

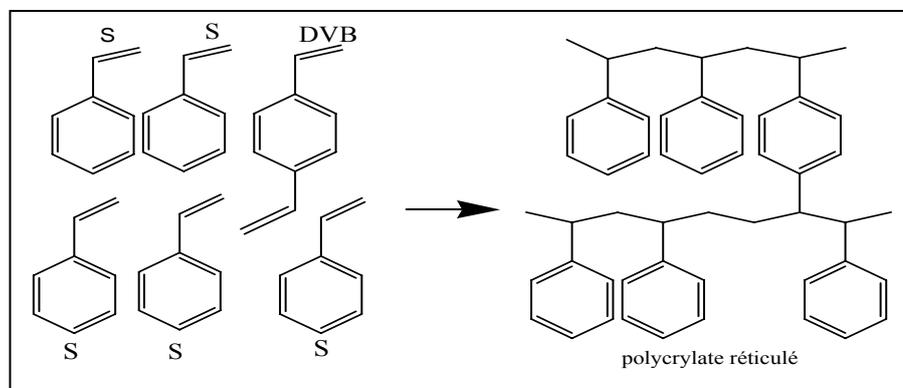


Figure II. 2 : polymérisation du styrène et réticulation par le divinylbenzène.

II.3.2-Squelette polyacrylique :

En polymérisant un acrylate, un méthacrylate ou de l'acrylonitrile que l'on peut réticuler avec du divinylbenzène (comme le styrène), on obtient par exemple le squelette de la figure I.3.

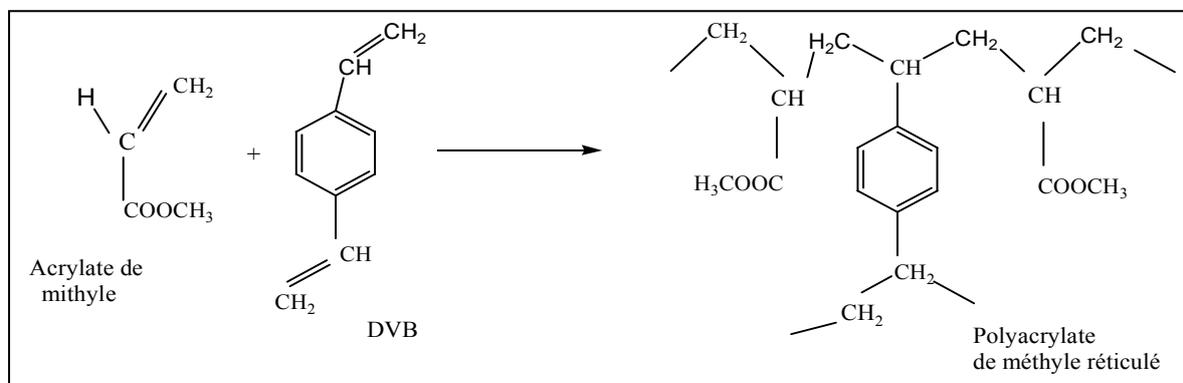


Figure I.3 : exemple de squelette polyacrylique.

II.4-Classification selon la nature du groupement fonctionnel:

On peut classer les résines échangeuses d'ions en deux catégories:

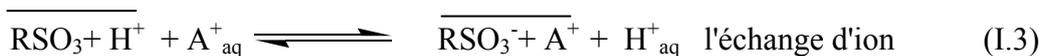
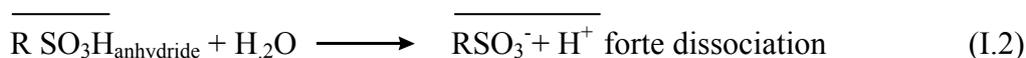
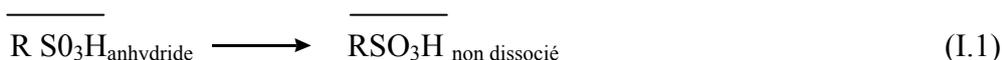
II.4.1-Résines échangeuses de cations :

Les échangeuses de cations assurent la permutation de l'ion ou de tout autre cation minéral ou organique dans la solution par celles de la résine. On distingue deux types de résines échangeuses de cations:

II.4.1.1- Résines échangeuses de cations fortes ou (fortement acides):

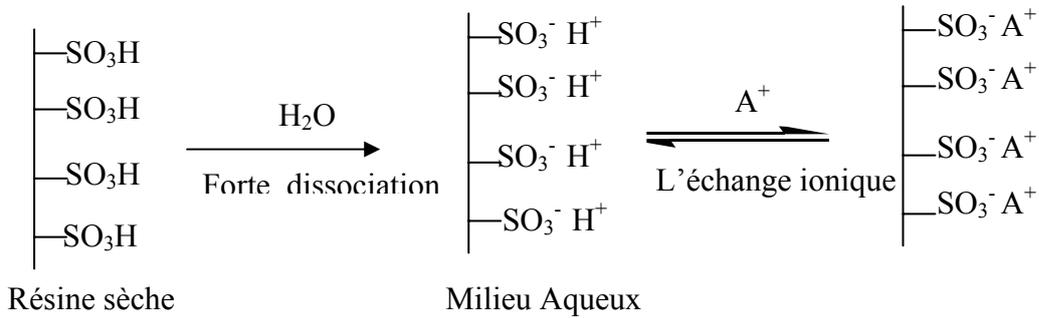
Le groupement fonctionnel est en général un sulfonate $-SO_3^- H^+$ greffé sur un radical de polystyrène, ayant des activités voisines à celles de l'acide sulfonique, et la propriété de perdre facilement leur ions H^+ .

La capacité d'échange de ces résines reste constante dans tout le domaine du pH car leur ionisation est toujours totale [1]. La réaction de ce type de résine est représentée comme suit :



La notation barre représente la phase solide (la résine) et R représente la matrice du polymère.

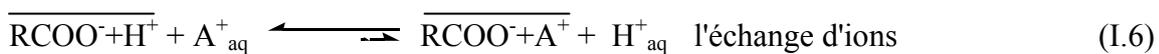
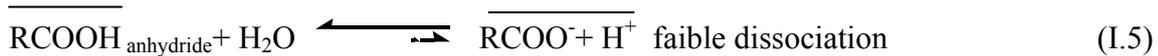
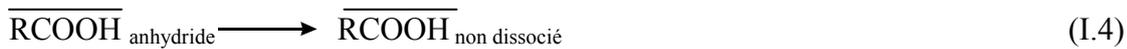
Ou encore :



II.4.1.2-Résines échangeuses de cations faibles ou (faiblement acides):

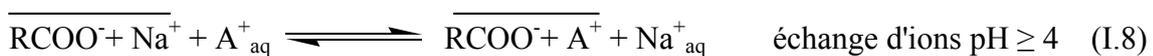
A l'inverse des résines échangeuses de cations fortes, les résines échangeuses de cations faibles fixent très bien les protons, en général beaucoup mieux que tous les autres ions. Le groupement fonctionnel est un carboxylate $-\text{COO}^-\text{H}^+$ greffé sur un radical de polyacrylate ou polymétacrylate.

La capacité d'échange de ces résines est très importante, mais elles ne sont ionisées que dans des milieux de pH élevés [1]. La réaction de ce type de résine est représentée comme suit :

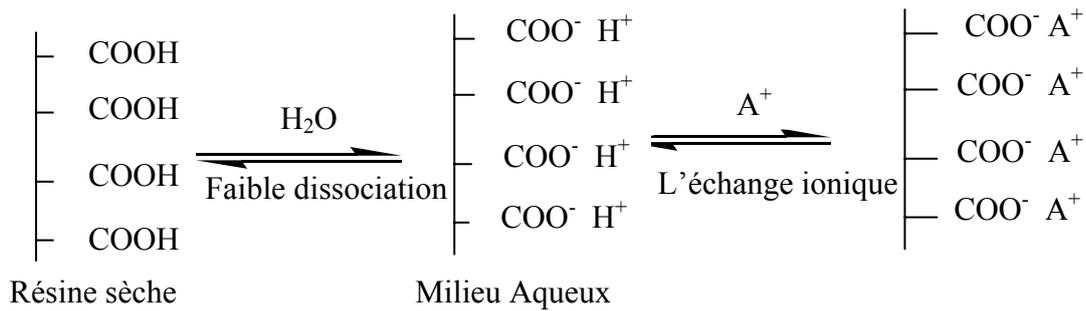


La notation barre représente la phase solide (la résine) et R représente la matrice du polymère

Nous pouvons avoir un degré de dissociation plus élevé du groupement fonctionnel de la résine en le transformant à la forme saline. Par la neutralisation (I.7) avec une solution alcaline (pH élevé).



On peut ainsi représenter l'échange comme suit :



II.4.2- Résines échangeuses d'anions:

Les échangeurs d'anions assurent la permutation des ions hydroxydes ou de tout autre anion minéral ou organique.

On distingue :

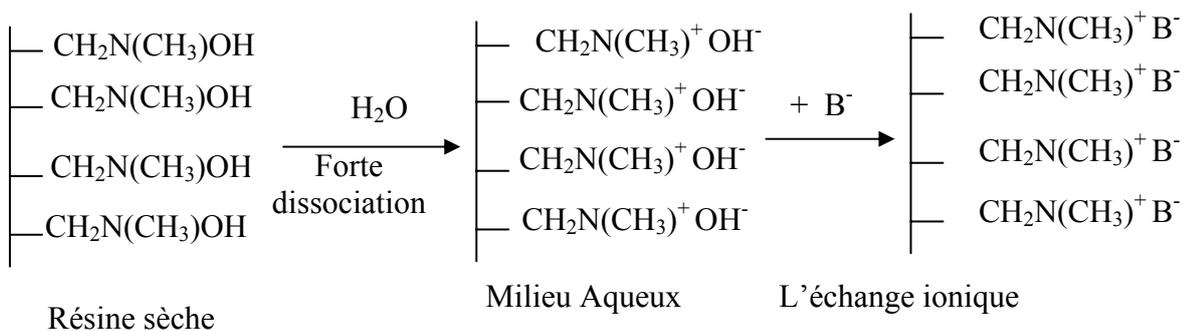
II.4.2.1-Résines échangeuses d'anions fortes ou (fortement basiques) :

Le radical macromoléculaire est toujours un polymère, mais le groupement fonctionnel est un ammonium quaternaire $-\text{NR}_3^+$ où R représente un radical aliphatique, en général CH_3 .

Ces résines ont la propriété d'échanger très facilement leurs anions mobiles contre d'autres anions, et peuvent être employées sur la gamme entière du pH [1]. La réaction de ce type de résines est représentée comme suit :



Ou encore :



Il existe deux types de résines échangeuses d'anions fortement basiques :

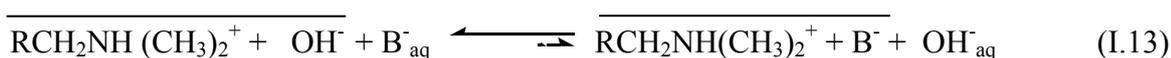
Type 1 : sous forme de $[\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ plus fortement basique.

Type 2 : sous forme de $[\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$.

II.4.2.2- Résines échangeuses d'anions faibles ou (faiblement basiques):

Ces résines ont une grande affinité pour l'ion OH^- , le groupement fonctionnel est en général une amine primaire $-\text{RNH}_2^+$ ou secondaire $-\text{R}_2\text{NH}^+$ greffé sur un macropolymère de polystyrène.

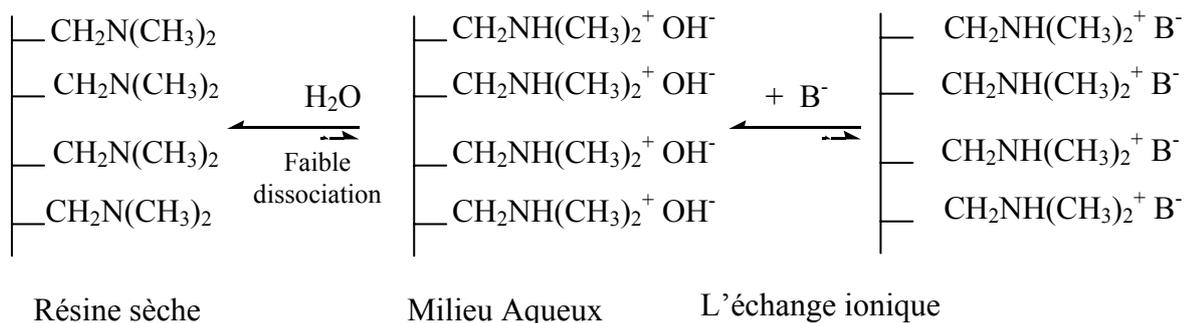
Les résines de ce type sont préparées d'une manière identique à celle des résines fortement basiques, la différence réside dans la nature de l'amine formant le groupement fonctionnel [1]. La réaction de ce type de résines est représentée comme suit:



On peut procéder à une neutralisation par un acide fort (I.14), en transformant la résine sous la forme saline fortement dissociée.



On peut aussi représenter l'échange ionique comme suit :



II.4.3-Résines amphotères:

Les résines amphotères échangent simultanément des cations et des anions, elles ont la propriété de porter des groupements actifs cationiques et anioniques qui permettent ainsi d'effectuer des séparations entre les composés ioniques et les composés non- ioniques [22].

Le tableau 2 récapitule les différents groupements fonctionnels ainsi que leur caractère.

Tableau I.2: Principaux groupements fonctionnels et caractères des matériaux organiques échangeurs d'ions

Nature de l'échangeur	Nature du groupement fixe	Caractère de l'échange
Echangeur de cations	Sulfonique $-\text{SO}_3^-$	acide fort
	Orthophosphorique $-\text{PO}_3^{-2}$	acide faible
	Carboxylique $-\text{COO}^-$	acide faible
	Arsenic $-\text{AsO}_3^{-2}$	acide faible
	Phénolique $-\text{O}^-$	acide très faible
Echangeur d'anions	Alkylamonium quaternaire $-\text{NR}_3^+$	Base forte
	Alkylamonium tertiaire $-\text{NHR}_2^+$	Base faible
	Alkylamonium secondaire $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base faible
	Alkylphosphonium $-\text{PR}_3^+$	Base faible
	Alkylsulfonium $-\text{SR}_2^+$	Base faible

III- Propriétés des résines échangeuses d'ions :

III.1- Réticulation ou pontage :

Le taux de réticulation s'exprime par le pourcentage en masse de divinylbenzène (DVB), dans le monomère, qui caractérise l'élasticité de la résine.

En augmentant le pourcentage de DVB, on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique. Les résines plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydants qui dérétyculent le polymère. Toutefois, au-delà de 10 à 12 % de DVB, la structure devient trop rigide et compacte. L'activation de l'échange ionique devient difficile car l'accès au coeur de la bille est entravé par la densité du squelette.

Par ailleurs, la vitesse de l'échange est d'autant plus grande que les ions peuvent circuler à l'intérieur de la bille de l'échangeur : une structure trop dense ralentit le mouvement des ions et diminue donc la capacité utile de la résine, Pour les résines sulfoniques, on obtient ainsi une capacité totale maximale vers 8 % de DVB.

La réticulation des résines par du DVB est irrégulière, parce que la réaction d'homopolymérisation DVB + DVB est plus rapide que la réaction de copolymérisation DVB + styrène. Le début de la polymérisation a lieu autour des molécules du catalyseur. La croissance du polymère se fait à partir des sites qui s'enrichissent en DVB plus vite qu'en styrène. Il s'ensuit qu'un matériau à 8 % de DVB en moyenne contient des régions microscopiques contenant plus de 20 % de DVB alors que d'autres régions ont moins de 4 % [21].

III.2- Capacité d'échange :

La capacité d'échange est la caractéristique la plus importante pour une résine échangeuse d'ions. Il en existe deux types:

III.2.1 Capacité totale :

La capacité totale d'échange d'une résine, exprimée en équivalents par unité de masse (ou de volume), représente le nombre de sites actifs disponibles, Dans le cas d'un échangeur polystyrénique : le maximum de sites actifs correspond à la greffe d'un groupe actif par noyau benzénique.

La capacité de résine sèche (dry weight capacity ou DWC) ou encore (capacité-masse C_p) est exprimée en eq/kg .

La capacité de résine humide (wet volume capacity ou WVC) ou encore (capacité-volume C_v) est exprimée en eq/L

Il est nécessaire de signaler que la capacité totale d'une résine sèche exprimée en eq/kg est inversement proportionnelle au taux de réticulation car l'élévation du taux de réticulation alourdit la masse alors que le nombre de sites actifs reste constant.

Or la capacité totale d'une résine humide exprimée en eq/l est proportionnelle au taux de réticulation car en augmentant ce dernier et donc en serrant plus le réseau et le rendant moins volumineux tandis que le nombre de sites actifs reste constant. La figure I.5 montre ce rapport.

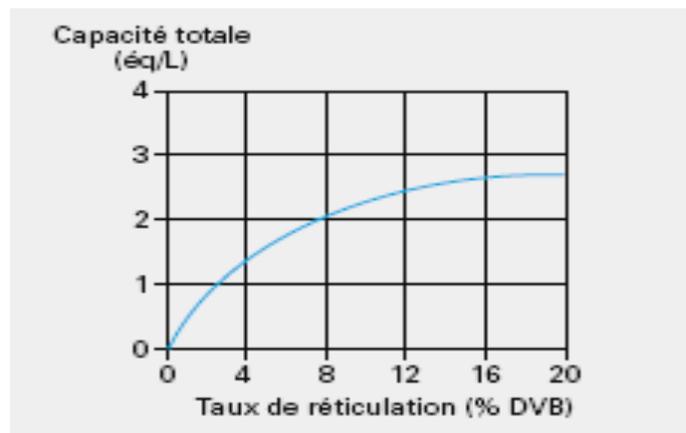


Figure I.4 : Variation de la capacité totale, en fonction du taux de réticulation d'une résine humide de polystyrène sulfonée sous forme Na, de type gel

III.2.2-Capacité utile :

Par définition, c'est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale : elle est déterminée par un grand nombre de paramètres :

- Concentration et type d'ions à fixer
- Agitation
- Temps de contact
- Température
- Taux de régénération (plus le taux de régénération est important plus le pouvoir d'échange est grand)
- Hauteur du lit de la résine (échange sur colonne)

En fait, la capacité utile de la résine se rapporte à un ion donné et représente le nombre d'ions fixés à la saturation de la résine par unité de masse sèche.

$$\text{Capacité d'échange} = \text{Nombre équivalent échangeable} / \text{Masse de résine sèche}$$

III.3- Rétention d'humidité :

Une fois activées, les résines portent des ions fixes et des ions mobiles. Ces ions sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine. Cette capacité de rétention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés d'une résine échangeuse d'ions.

On définit la rétention d'humidité h par le rapport suivant :

$$h = \frac{\text{Masse de la résine hydratée} - \text{masse de la résine sèche}}{\text{Masse de la résine hydratée}}$$

La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation et la figure I.5 représente la rétention d'humidité en fonction du taux de réticulation pour une résine polystyrénique échangeuse de cations sous forme Na^+ .

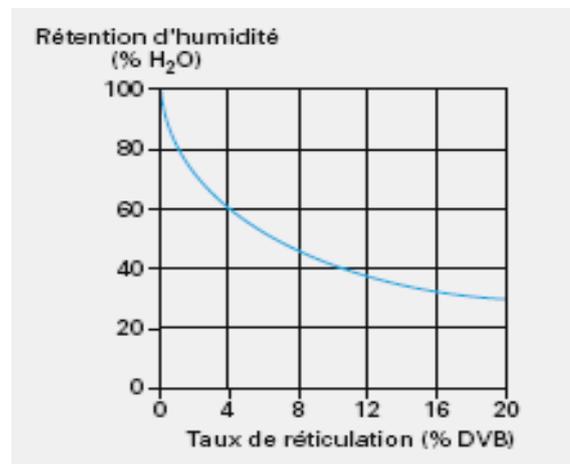


Figure I.5 : variation de rétention d'eau par rapport au taux de réticulation d'une résine de polystyrène sulfonée sous forme Na^+ , de type gel.

III.4- Affinité de la résine :

L'affinité de la résine exprime sa tendance de fixer certains ions plus que d'autres. Cette tendance est relative, elle est fonction de plusieurs paramètres, comme l'équilibre hydrophile-hydrophobe, la taille des ions, leurs valences, leurs électronégativités et leurs propriétés périodiques.

Plus la mobilité des ions dans la structure est faible, plus la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine.

Dans le traitement des eaux, les résines de type polystyrène sulfoné ont presque toujours un taux de DVB aux alentours de 8 %.

Des résines légèrement plus réticulées (10 à 12 %) sont parfois utilisées pour augmenter la rétention des ions minéraux dans la production d'eau de très haute pureté. Par contre, des résines légèrement moins réticulées (5 à 7 %) peuvent être choisies lorsque l'on veut avoir une désorption plus facile, donc une meilleure régénérabilité, particulièrement en adoucissement d'eau.

Généralement, pour toutes les résines échangeuses d'anions et cations, l'affinité envers l'ion est plus grande lorsque sa charge est plus grande en valeur absolue.

Affinité de $\text{ION}^{|\text{N}+1|} > \text{Affinité de } \text{ION}^{|\text{N}|}$ [3].

III.5- Granulométrie :

A l'échelle industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de la réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés qui nécessitent de grosses particules pour limiter la perte de charge. Les résines courantes ont des particules de 0,3 à 1,2 mm de diamètre, mais des coupes granulométriques plus resserrées peuvent être obtenues, par exemple pour améliorer la séparation dans les lits superposés ou mélangés.

Lors de la polymérisation dans un réacteur agité, la nature du milieu de suspension, la concentration des monomères et la vitesse d'agitation conditionnent la taille des gouttelettes de polymère et donc celle des billes de résine.

III.6- Masse volumique :

La densité des résines (ou masse volumique des grains) est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes (entre parenthèses, la valeur la plus courante des résines standards).

- échangeurs de cations fortement acides : 1,18 à 1,38 (1,27) g/cm³
- échangeurs de cations faiblement acides : 1,13 à 1,20 (1,17) g/cm³
- échangeurs d'anions fortement basiques : 1,07 à 1,12 (1,09) g/cm³
- échangeurs d'anions faiblement basiques : 1,02 à 1,10 (1,05) g/cm³

Théoriquement, on peut augmenter la densité des résines en alourdissant le squelette, par exemple en y fixant des atomes de chlore ou de brome. De cette façon, on peut obtenir des échangeurs d'anions de haute densité, utiles lorsque l'on veut travailler en lit fluidisé. De telles résines ont été produites à échelle industrielle, mais n'ont pas rencontré de succès commercial [3].

III.7- Gonflement :

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie. L'ion fixé n'a, en général, ni la même taille ni la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de la résine peut donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de la réaction (certains échangeurs carboxyliques doublent de volume entre la forme —COOH et la forme —COONa).

Les tensions que subit la résine au moment de ces changements de volume sont appelées forces osmotiques. Elles sont extrêmement fortes et peuvent conduire localement à une pression de plusieurs dizaines de bars, voire plusieurs centaines, soit beaucoup plus que les forces purement mécaniques auxquelles les billes peuvent être soumises.

Afin d'être utilisables dans l'industrie, les résines doivent résister à des centaines de cycles de saturation et de régénération. La nature et la force des chocs osmotiques varient selon les espèces ioniques en solution et leurs concentrations. Actuellement, la connaissance précise du gonflement des résines est importante lorsqu'il s'agit de construire des installations dites à lit compact, c'est-à-dire à colonnes pleines, sans espace libre pour détasser la résine par soulèvement.

Les valeurs courantes de gonflement de résines sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : valeurs de gonflement des résines lors d'un échange ionique

Type de l'échangeur	Gonflement (%)	Ions échangés
Résine fortement acide	6 à 10	Na ⁺ à H ⁺
Résine faiblement acide	15 à 20 50 à 100	H ⁺ à Ca ⁺² H ⁺ à Na ⁺
Résine fortement basique	15 à 30	Cl ⁻ à OH ⁻

IV. Stabilité des résines échangeuses d'ions :

IV.1-Stabilité chimique :

C'est l'aptitude d'une résine à supporter les conditions du pH et de la présence des colloïdes et d'oxydants.

Les résines disponibles à l'industrie ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité. Lorsqu'une résine est neuve, elle peut relarguer dans la solution traitée d'infimes quantités de bas-polymères ou d'autres substances solubles, mais ce phénomène disparaît rapidement. Il s'agit d'ailleurs plus d'un dégrassement que d'une dissolution de la résine.

Des conditions très oxydantes comme la présence du chlore et de l'acide chromique, qui peuvent éventuellement attaquer le squelette et le déréliculer : comme exemple l'échangeur de cations de type polystyrène sulfoné, réticulé à 8 % en DVB, est insensible à 0,2 mg/L de chlore à température ambiante : par ailleurs, il résiste parfaitement à une température de 120° C. Cependant, 1 mg/L de Cl₂ à 80°C provoque une oxydation du polymère, dont l'effet est d'endommager la réticulation et de faire gonfler la résine jusqu'à ramollissement, et crée des pertes de charge excessives. En présence d'oxydants, on a donc intérêt à utiliser des résines très réticulées, telles que les résines macroporeuses qui résistent mieux à l'oxydation [21].

IV.2-Stabilité des groupements actifs :

Le groupement sulfonique dans les résines échangeuses de cations est extrêmement stable. Par contre, les groupements ammonium (résines échangeuses d'anions) sont sensibles à la température. Sous l'effet de la chaleur, la réaction dite de dégradation d'Hoffmann peut transformer les ammoniums quaternaires (bases fortes) en amines tertiaires (bases faibles), ou même dégrader le groupe actif tout entier, cette réaction se produit en milieu alcalin, c'est pourquoi les échangeurs d'anions sont plus stables sous forme de sel que sous forme basique. Les résines fortement basiques de type 1 sont les plus stables. À température ambiante, elles peuvent durer de 5 à 7 ans ou plus. La réaction de dégradation d'Hoffmann type 1 (figure I.6.a) ne se produit de façon notable qu'au-dessus de 50° C. Les résines de type 2, plus sensibles en raison du groupe éthanol qui affaiblit la liaison, se dégradent suivant la réaction d'Hoffmann type 2 représentée sur la figure 6.b). À température ambiante, ces résines perdent environ 50 % de leurs fonctions fortement basiques en 5 ans. À 50°C, la dégradation se produit en 1 ou 2 ans [21].

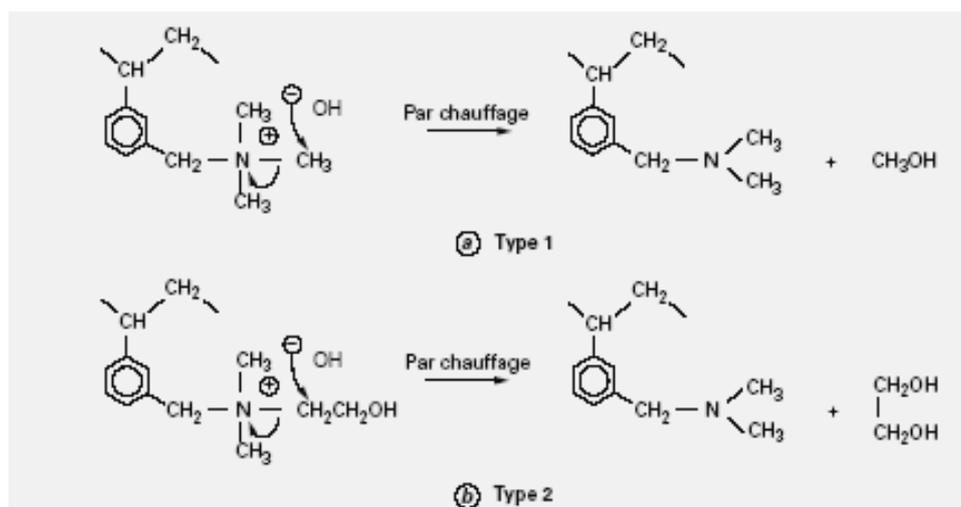


Figure I.6 : réaction de dégradation d'HOFFMANN

IV.3-Stabilité mécanique :

Les résines de polycondensation fabriquées en masse puis broyées en grains irréguliers sont relativement fragiles et sont utilisées seulement dans les installations à lits fixes. Les résines polystyréniques et polyacryliques, fabriquées par polymérisation en suspension, sont des sphères parfaites et peuvent être utilisées dans des installations d'échange d'ions en continu avec circulation de résine, sans trop de dommage. Cependant, la résistance mécanique peut varier considérablement d'un produit à l'autre et les billes de résines qui, au microscope, révèlent de nombreuses fissures intérieures sont plus sujettes à se casser en cas de contraintes mécaniques que celles qui ne sont pas fêlées. Les résines échangeuses d'anions de type gel sont généralement moins résistantes que les résines échangeuses de cations et, en particulier, résistent mal aux forces de compression. En conséquence, il est important de conserver le lit propre car la pression exercée par l'eau sur une couche de fins débris peut être de plusieurs dixièmes de bar.

Les résines acryliques sont plus élastiques que les résines polystyréniques et résistent généralement à toutes les contraintes mécaniques que l'on trouve en pratique. Les résines macroporeuses sont souvent les plus solides et sont utilisées de manière générale dans les conditions les plus dures. Les résines les moins élastiques, c'est à dire les plus réticulées (type gel à plus de 8 % de DVB, résines macroporeuses à plus de 15 % en DVB) ont l'inconvénient, lorsqu'elles finissent par se casser, d'exploser littéralement en miettes, alors

que les autres résines se cassent en deux ou trois morceaux qui peuvent continuer à fonctionner.

IV.4-Stabilité osmotique :

Les tensions osmotiques, dues à des forces de gonflement très élevées, ne peuvent plus parfois être absorbées par l'élasticité du squelette et font éclater la bille.

Par exemple, l'échangeur carboxylique de type gel décrit précédemment ne sera jamais utilisé en échange H—Na : les billes se casseraient en morceaux après deux ou trois cycles. Par contre, en échange H—Ca, le gonflement est plus faible et la résine peut effectuer des centaines de cycles sans dommage.

Les meilleures résistances mécanique et osmotique sont obtenues avec des résines dont le squelette est suffisamment solide pour résister aux chocs physiques (attrition) et suffisamment souple et poreux pour se déformer sans se briser sous l'effet de chocs osmotiques, certaines résines macroporeuses réunissent ces deux qualités.

IV.5- Résistance au séchage :

Le séchage et la réhydratation répétée conduisent à des tensions (analogues à celles dues aux chocs osmotiques) et à la rupture de la plupart des résines de type gel. Il est recommandé de conserver toujours les résines à l'état humide.

IV.6- Empoisonnement des résines :

Dans certains cas, les résines peuvent subir un empoisonnement qui peut être d'origine physique ou chimique, on peut citer :

- Les sels de fer et de manganèse qui s'oxyde et précipitent sur la résine sous forme d'hydroxydes très peu éliminés lors de la régénération.
- Les acides organiques (acides humiques des eaux de surfaces par exemple), pénètrent et restent pris au piège dans les résines anioniques fortes.
- La présence d'ions possédant une affinité très élevée pour la résine et qui sont difficilement élués.

IV.7- Développement bactérien :

La granulométrie d'une résine peut jouer le rôle de filtre qui bloque les matières organiques et minérales en suspension, et si les conditions de température, pH, sont réunies elles peuvent être le siège d'un développement bactérien. Toute entrée d'une chaîne d'échange d'ions doit être protégée par la mise en place d'un filtre micro ionique.

Cette précaution est nécessaire mais non suffisante : une désinfection régulière des résines doit être effectuée lorsque le circuit est sensible, cette désinfection doit être menée à l'aide d'une solution adaptée au type de résine.

Chapitre II

Phénomène d'échange d'ions

I- Introduction :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des anions) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

Lorsqu'on met un échangeur d'ions au contact d'un électrolyte (par exemple solution de NaCl) il se produit principalement le phénomène suivant : Si l'ion "libre" ou libérable à l'intérieur de l'échangeur d'ion (par ex. H^+) est différent de l'ion en solution (Na^+) qui possède la charge de même signe, des échanges ont lieu entre ces deux ions (voir Figure II.1) jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre.

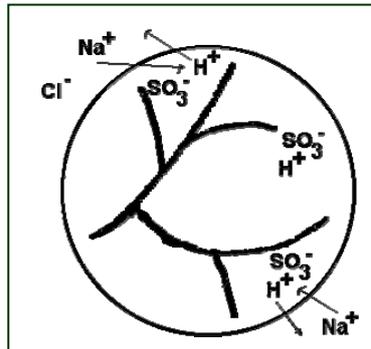


Figure II.1 : échange $(H^+ + Na^+)_R$ avec $(H^+ + Na^+)_S$:
(R et S symbolisent l'échangeur d'ion et la solution).

Lorsqu'on met en contact une résine avec une solution contenant des ions, ces derniers traversent les mailles du réseau tridimensionnel et diffusent jusqu'aux centres actifs. Par la suite une quantité équivalente d'ions fixés initialement passe dans la solution, il s'établit un phénomène réversible qui obéit en tous points aux règles d'un équilibre.

II- Cinétique d'échange :

II.1- Principe :

Pour les résines échangeuses de cations fortes de type sulfonate et les résines échangeuses d'anions fortes de type ammonium quaternaire, qui ne complexent pas les ions et qui ne forment pas de liaisons chimiques avec les solutés, ce sont exclusivement les phénomènes de diffusion qui conditionnent la vitesse globale d'établissement de l'équilibre. Parmi ces phénomènes qui révèlent uniquement de la cinétique purement diffusible, il y a lieu de distinguer :

- la diffusion des ions dans la résine : au cours d'un échange de l'ion A et B , le premier doit diffuser de l'intérieur des grains de la résine vers l'interface solide-liquide et une quantité stoechiométrique de l'ion B doit parcourir le chemin inverse.
- Le passage des ions à travers l'interface séparant le grain de la solution : il est suffisamment rapide pour ne pas intervenir dans la vitesse globale d'échange.
- La diffusion dans le film de Nernst : dans lequel le transport des solutés ne peut s'effectuer que par diffusion, vu qu'il n'est pas affecté par une agitation extérieure.
- L'homogénéisation de la solution extérieure : si la turbulence est suffisante, les phénomènes de diffusion ne devront pas intervenir pour assurer l'homogénéisation, et celle-ci est très rapide [23].

La figure II.2 montre la diffusion des ions de Na^+ par exemple à travers le film de Nernst et la résine.

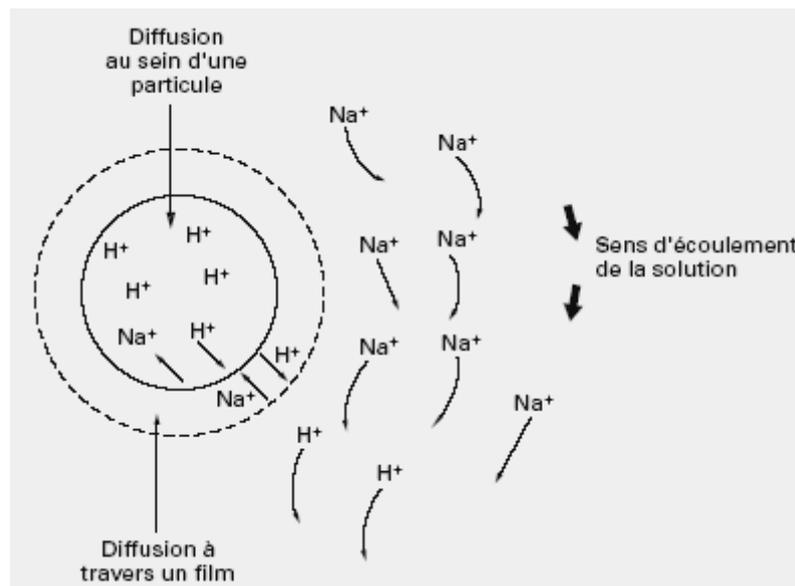


Figure II.2 : diffusion à travers un film et au sein d'une particule

II.2-Diffusion des ions dans la résine :

La présence du réseau macromoléculaire diminue notablement la mobilité des solutés, par rapport à ce que l'on observe en solution aqueuse, et par conséquent ralentit leur diffusion dans la résine, les constantes de diffusion sont donc plus petites à l'intérieur de la résine que dans la solution.

Plus le réseau est serré, et donc le taux de pontage de la résine est élevé, plus cet effet est sensible, ce resserrement a d'ailleurs aussi pour effet de diminuer les dimensions des ions solvatés par action sur leur coquille de solvation.

En fin la température a un effet non négligeable sur la constante de diffusion, qui est multipliée par 3 à 4 de 0° à 25°C [23].

II.3-Diffusion des ions dans le film de Nernst :

L'expression mathématique de diffusion à travers le film de Nernst, selon les lois de Fick, peut s'écrire de la façon suivante [23]:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{3D_s}{r_0\delta} (C_s - C'_s) \quad (\text{II.1})$$

δ : épaisseur du film autour de grain de résine en centimètre.

C'_s : concentration de la solution homogène en mole/L.

C_s : concentration de la solution à la surface du grain en mole/L.

D_s : coefficient de diffusion de soluté dans la résine en cm²/s.

r_0 : rayon de grain de résine en cm.

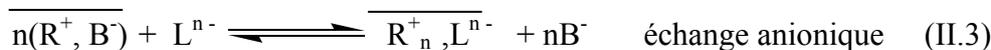
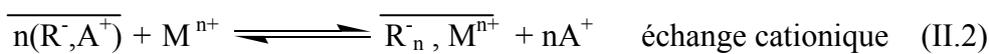
C_R : Concentration du soluté dans la phase de résine.

Cette expression est valable dans le cas du partage d'un soluté par équilibre de Donnan, elle le reste théoriquement dans le cas de l'échange de deux ions de même mobilité et de même affinité, mais dans le cas général, la vitesse d'établissement de l'équilibre dépend du rapport des constantes de diffusion des deux ions échangés.

III- Réaction d'échange :

L'échange d'ions est représenté par la réaction générale suivante :

Où la notation barre indique la phase solide (la résine).



Où R représente le radical de l'échangeur. Le cation A^+ ou l'anion B^- présents dans l'échangeur sont échangés respectivement par le cation M^{n+} ou l'anion L^{n-} présents en solution extérieure.

III.1- Constante d'échange :

Tous les équilibres d'échange sont régis par une constante obéissant à la loi de conservation de la masse, si on considère l'échange anionique suivant :



L'équilibre se traduit par l'équation suivante :

$$K_{B^-}^{L^{n-}} = \frac{[L^{n-}]_R [B^-]_S^n}{[B^-]_R [L^{n-}]_S} \quad (\text{II.4})$$

L'indice R et S représentent respectivement la phase de la résine dont la concentration est en Mol/g et la phase solution dont la concentration est en Mol/L.

K est une constante de concentration, pour avoir une constante thermodynamique K' il faut introduire les coefficients d'activité, la relation entre la constante de concentration et la constante thermodynamique est :

$$K' = \frac{a_1 a_2^n}{a_3^n a_4} K \quad (\text{II.5})$$

Tel que :

a_1, a_4 sont les coefficients d'activités de l'anion L^{n-} dans la résine et en solution respectivement.

a_2, a_3 sont les coefficients d'activités de l'anion B^- dans la résine et en solution respectivement.

III.2-Coefficient et courbe de partage :

Le coefficient de partage représente la répartition d'un élément M entre la phase solide (résine) et la phase liquide.

Il est défini comme étant le rapport de la concentration (C_R) de l'élément présent dans la résine exprimé en mmol/g à celle de la concentration de ce même élément (C_S) présent dans la solution.

On définit le coefficient de partage P d'un élément par le rapport suivant :

$$P_M = \frac{C_R}{C_S} \quad (\text{II.6})$$

On considère souvent le partage global d'un élément à l'aide de la représentation d'une courbe de partage qui donne la concentration C_R en fonction de la concentration C_S de ce même élément (Figure II.3).

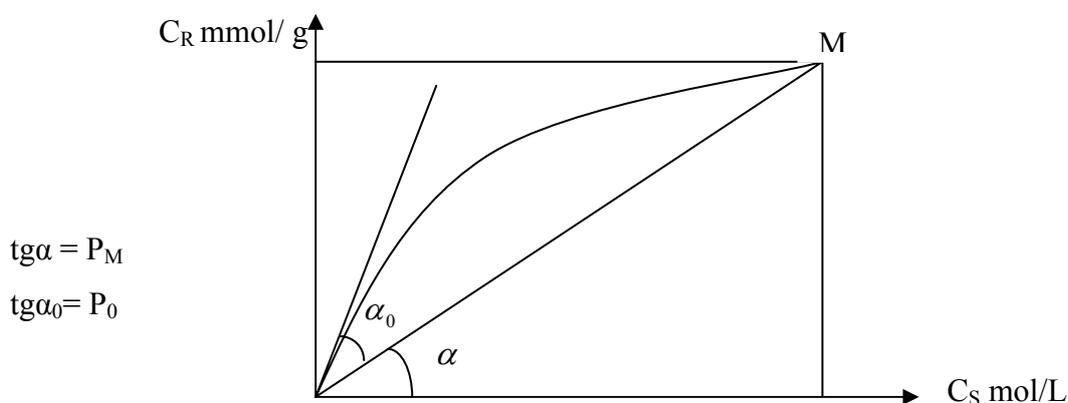


Figure II.3 : courbe de partage d'un élément M

Si la courbe de partage est rectiligne, le coefficient de partage est constant quel que soient les concentrations.

Dans le cas contraire, il varie avec C_R et C_S , et on définit alors un coefficient de partage limite P_0 qui représente la pente de la tangente à l'origine.

III.3- Facteur de sélectivité ou coefficient de partage :

Lorsque qu'on désire séparer deux éléments, le rapport de leur coefficient de partage est particulièrement intéressant à connaître. La possibilité d'effectuer une séparation de deux ions, M_1 et M_2 s'exprime par le facteur de séparation S qui est égal au rapport de coefficient de partage rapporté à un ion standard [24]. Le coefficient de sélectivité est donné par la relation suivante :

$$S = \frac{P_{M_1}}{P_{M_2}} \quad (\text{II.7})$$

Plus S est éloigné de l'unité plus la séparation est meilleure

III.4-Equilibre de Donnan :

III.4.1-Sorption des non électrolytes :

Généralement, il n'y a pas une théorie qualitative pour l'adsorption des non électrolytes par une résine échangeuse d'ions, l'activité osmotique de la phase de résine est élevée après la dissolution des contre-ions, ce qui favorise l'adsorption des solvants polaires.

III.4.2-Sorption des électrolytes et Equilibre de Donnan :

L'eau de gonflement d'une résine échangeuse d'anions forte par exemple, (avant l'échange d'ions), a une composition très particulière, cette eau ne contient que des anions (contre-ions) libres (B^-), les cations (A^+) correspondants sont fixés à la matrice, le potentiel s'établit à la interface résine-solution est positif.

Le contact avec un électrolyte (A^+B^-), entraîne l'échange anionique, mais si la concentration des co-ions (A^+) dans cette solution externe est plus élevée que les cations fixes, on aura une diffusion de ces co-ions à l'intérieur de la résine et donc une sorption de certaine quantité de l'électrolyte (A^+B^-) qui n'intervienne pas à l'échange ionique.

L'équilibre entre les deux phases (solution-résine) qui empêche un ou plusieurs composés ($A^+ B^-$) ioniques de passer d'une phase à une autre est appelé (équilibre de Donnan), ce type d'équilibre est approprié pour les absorbants contenant des ions fixes, l'isotherme décrivant chaque équilibre diffère du modèle de Langmuir, Freundlich, et autres.

IV- Mise en œuvre de l'échange d'ions :

Le bon fonctionnement d'un échange d'ions exige plusieurs étapes, il peut être accompli par deux méthodes qui sont en batch ou en continue (en panier).

IV.1-Méthodes de traitements :

IV.1.1-Méthode en batch :

La résine et la solution sont mélangées dans un réservoir et soumises à une agitation. La concentration à l'équilibre dépend des conditions initiales telles que la concentration initiale dans la solution et la sélectivité du matériau [25].

IV.1.2-Méthode en continue :

La méthode en colonne consiste à mettre une certaine quantité de résine dans une colonne et injecter la solution à traiter à l'une de ces extrémités, l'écoulement peut être réalisé à contre ou à co-courant, c'est la technique du lit fixe. Par contre la technique du lit mobile consiste à injecter la résine à contre-courant de la solution.

La méthode en continue est satisfaisante car elle permet d'obtenir un meilleur contact entre la solution et la résine.

IV.2- Fixation :

L'échangeur d'ions mis en contact avec une solution quelconque cède l'ion qu'il contient en générale (H^+ ou Na^+) dans le cas d'un échangeur de cations, (OH^- ou Cl^-) dans un échangeur d'anions, contre le cation ou l'anion de la solution, jusqu' à saturation, et cela suivant une réaction réversible. Le sens de déplacement est en fonction des activités des ions, de leur valence et de leur concentration suivant la loi d'action de masse.

IV.3- Elution :

Les échangeurs d'ions, une fois saturés, doivent être régénérés afin de leur redonner leur activité primitive.

L'élution consiste à déplacer l'ion fixé par un autre ion, de charge ou de concentration plus élevée, sous l'action d'une variation de force ionique. La régénération se fait en plusieurs phases.

IV.4-Détassage ou lavage à contre courant :

Au cours de la fixation, il y a risque d'accumulation de matières en suspension, accidentellement contenue dans le liquide à traiter à la surface de lit de résine, et augmenter ainsi la perte de charge, c'est pourquoi, il est indispensable de procéder avant l'élution un lavage.

IV.5-Régénération pour les échangeurs de cations :

La régénération qui suit le détassage consiste à introduire dans l'échangeur d'ions des solutions contenant les ions que l'on désire échanger avec ceux de la solution à traiter. Ces ions seront :

- des ions Na^+ introduits par passage à travers une résine cationique d'une solution de chlorure de sodium. Le sulfate de sodium est aussi parfois utilisé mais avec une limite de concentration due à sa faible solubilité
- des protons introduits par passage à travers une résine cationique d'une solution acide (acide chlorhydrique, acide sulfurique ou acide nitrique).

IV.6-Régénération pour les échangeurs d'anions :

Des ions OH^- sont introduits par passage à travers l'échangeur d'anions d'une solution basique. Les résines anioniques de faible basicité peuvent être régénérées à l'aide d'une base quelconque (soude caustique, carbonate de soude, ammoniac). Par contre les échangeurs d'anions de forte basicité doivent obligatoirement être régénérés à l'aide d'une base forte telle que la soude caustique.

IV.7- Rinçage :

La régénération étant terminée, on procède à un lavage, qui consiste en un rinçage lent, suivi d'un rinçage rapide [26].

V- Caractéristiques des anions étudiés (nitrates et chlorures) lors de l'échange ionique :

Le tableau suivant représente les valeurs de l'énergie d'hydratation de Gibbs, le rayon cristallin r_c et la rayon de stokes r_s , coefficient d'activité, coefficient d'activité ainsi que la mobilité de nitrates et chlorures.

Tableau II.1 : quelques caractéristiques des anions NO_3^- et Cl^- [27,28]

Anions	$-(\Delta G_h^0)$ (kJ/mol)	r_c (Å°)	r_s (Å°)	Coefficient d'activité $I_c=10^{-2}\text{mol/l}$	Coefficient de diffusion ($10^5 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à I_c est nulle	Mobilité électrique ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{v}^{-1}$) à I_c est nulle
Cl^-	317	1.67	1.21	0.899	2.03	0.79
NO_3^-	270	2.40	1.29	0.899	1.90	0.74

V.1- Nitrates :

Les nitrates (NO_3^-) sont des ions naturels présents partout dans l'environnement. Ils sont le produit de l'oxydation de l'azote (qui représente en gros 78 % de l'atmosphère) par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau [29].

En raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates. Par conséquent, toutes les sources d'azote (notamment l'azote organique, l'ammoniaque et les engrais) devraient être considérées comme des sources potentielles de nitrates. Les sources de nitrates dans l'eau (en particulier les eaux souterraines) comprennent les matières animales et végétales en décomposition, les engrais agricoles, le fumier, les eaux usées domestiques et les formations géologiques contenant des composés azotés solubles [30,31].

V.1.1- Effet sur la santé :

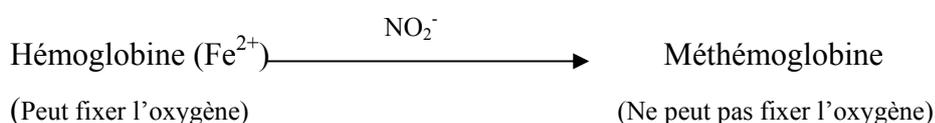
L'excès des nitrates dans les eaux potables peut causer plusieurs problèmes de santé publique, une teneur dépassant 50mg/l est déconseillé par l'OMS [32]. L'effet de l'excès des nitrates est décrit comme suit :

A- Toxicité primaire : La consommation élevée des nitrates provoque des douleurs abdominales, diarrhée, vomissement, hypertension, mortalité élevée des enfants, diabète,

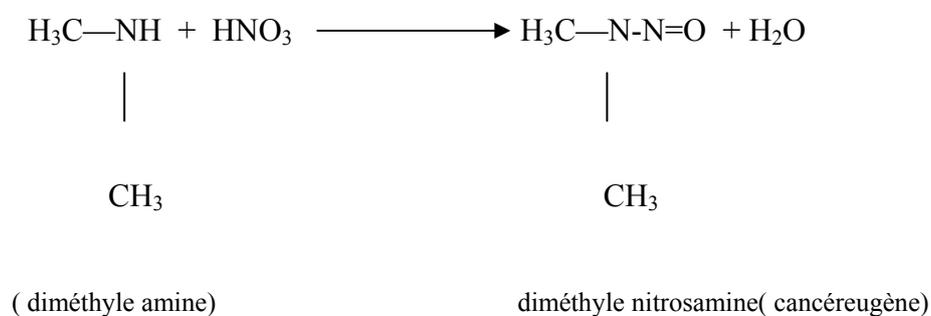
avortement spontané, infections respiratoires, Changement de système immunologique, et autres[33,34].

B -Toxicité secondaire : C'est la conversion des nitrates en anions nitrites réactifs par des bactéries intestinales, qui sont impliqués ensuite dans la formation de méthémoglobine, spécialement chez les enfants de moins de 6 mois [35,36]

La méthémoglobine MetHb est formée lorsque les nitrites (dans notre cas, formés de la conversion bactérienne des nitrates des eaux potables) oxydent les ions ferreux dans l'hémoglobine Hb en ions ferriques, La méthémoglobine MetHb dans ce cas ne peut pas fixer l'oxygène. Ce qui provoque une cyanure, stupeur, irritabilité, pleur excessif chez les enfants avec concentration modéré de MetHb, la fatigue, léthargie avec concentration élevée [37].



C -Toxicité tertiaire : La réaction entre les nitrites et les amines secondaires ou tertiaires peut entraîner la formation des produits N-nitrosoamines, connus par leur caractère cancérigène [29.38].



Un régime bien adéquat en vitamine C, protège partiellement contre l'effet de nitrate et nitrite, chez les enfants le problème ne peut être atténué que par transfusion sanguine [39].

V.1.2- Réactivité des nitrates :

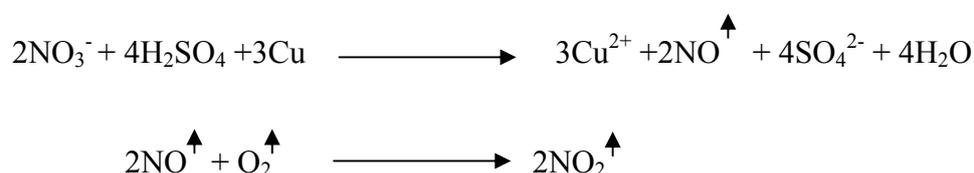
Tout les nitrates sont solubles dans l'eau, les nitrates de mercure et de bismuth nécessitent un sel basique pour se solubilisent [40].

Réactivité avec l'acide sulfurique concentré :

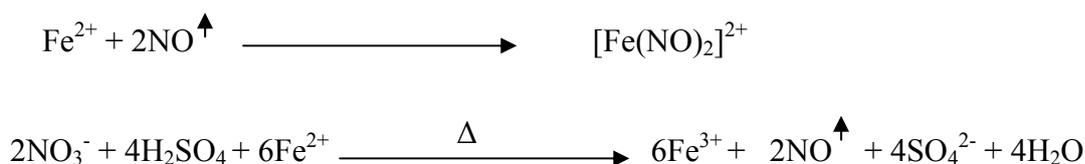
Une vapeur de dioxyde d'azote est fumée dans l'air lors de la réaction des nitrates avec l'acide sulfurique concentré en chauffant le sel de nitrate avec l'acide. L'acide sulfurique dilué n'a pas d'effet.

**Réactivité avec l'acide sulfurique concentré en présence de cuivre :**

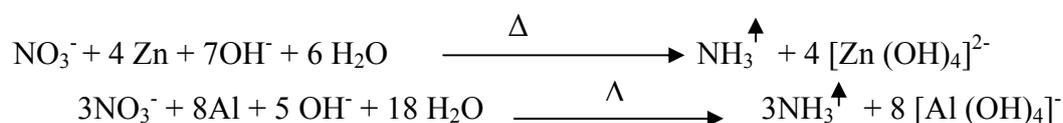
Une vapeur de NO_2 est dégagée, et la solution acquit une couleur bleue, signifie la présence de Cu (II) .

**Réactivité avec le sulfate de fer(II) et l'acide sulfurique concentré :**

Une solution marron est apparue suite à la formation de $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$, avec une agitation et un chauffage, la couleur marron disparue, l'oxyde d'azote est dégagé, et la solution jaune de Fe (III) est apparue.

**Réactivité dans un milieu basique :**

Une réduction des nitrates aura lieu lorsque la solution en nitrates est bouillée avec le zinc ou l'aluminium en milieu alcalin, excellents résultats sont obtenues avec l'utilisation du mélange de Davarda (45% de Al , 5% de Zn , 50% de Cu).



Action de chauffage :

Le résultat varie avec le métal, en chauffant les nitrates de sodium et de potassium, il se dégage de l'oxygène. Le nitrate d'ammonium donne l'oxyde de diazote et la vapeur d'eau.

Les nitrates des métaux nobles, forment un résidu du métal, et un mélange de dioxyde d'azote et l'oxygène.

Les nitrates des autres métaux, comme le plomb et le cuivre, lors du chauffage, ils dégagent de l'oxygène et le dioxyde d'azote et forment l'oxyde de métal.

**V.2-Chlorures :**

Les chlorures sont largement répandus dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl) , ils représentent environ 0,05 % de la lithosphère [41] Ce sont les océans qui contiennent de loin la plus grande quantité de chlorures dans l'environnement.

La présence des chlorures dans les sources d'eau potable peut être attribuée à la dissolution des dépôts de sel [42]. Aux effluents des usines de produits chimiques [43], à l'exploitation des puits de pétrole [44], aux eaux d'égouts [45].

L'ion chlorure est très mobile et finit par être transporté dans des bassins fermés ou vers les océans [41].

V.2.1-Effet sur la santé :

Le chlorure est un élément essentiel et le principal anion extracellulaire du corps. Il s'agit d'un ion très mobile, qui traverse facilement les membranes cellulaires et qui assure une pression osmotique, un bilan hydrique et un équilibre acide-base appropriés. Il y a peu de temps, on supposait encore que le rôle physiologique de l'ion chlorure était simplement celui d'un contre-ion passif. Au cours des dernières années, certaines études donnent toutefois à

penser que l'ion chlorure joue peut être un rôle plus actif et indépendant dans la fonction rénale[46,47], dans la neurophysiologie[48] et dans l'alimentation[49].

On a avancé que le chlorure jouait un rôle dans l'hypertension sensible au sodium [50,51] Selon certaines indications, il semblerait que le sodium et le chlorure à la fois sont nécessaires pour exercer un effet hypertenseur[52]. En soi, le chlorure ne semble pas causer d'hypertension chez des humains souffrant d'hypertension, on a pourtant noté que le chlorure était traité différemment par les globules rouges [53]. Le rôle du sodium dans l'hypertension est à l'étude, cependant, rien n'indique que des concentrations élevées de chlorure seraient plus toxiques que des concentrations élevées de sodium.

Toxicité des chlorures :

Les chlorures sont issus d'abord des précipitations où ils sont présents à la faveur de l'évaporation sur les océans et de certains rejets industriels. Ils se reconcentrent par évapotranspiration dans les sols avant de s'infiltrer. Parmi les sources anthropiques il faut signaler les engrais (KCl), certaines activités industrielles et les lixiviats de décharge.

L'ion chlorure est le principal anion extracellulaire du corps (il s'agit d'un ion très mobile, qui traverse facilement les membranes cellulaires et qui participe à l'équilibre hydroélectrolytique). Le corps d'un adulte contient entre 82 et 105 g de chlorure (OMS : 2004)

Aucun signe de toxicité n'a été observé chez l'homme, sauf en cas de troubles de la régulation de l'équilibre hydroélectrolytique, particulièrement chez les individus souffrants de certaines pathologies rénales. L'effet à long terme d'un régime riche en chlorure est mal connu. L'hypertension artérielle associée à la consommation de chlorure de sodium serait due à l'ion sodium plutôt qu'à l'ion chlorure.

L'organisation mondiale de la santé ne propose aucune valeur guide fondée sur des critères sanitaires. Elle précise cependant, que la présence des chlorures dans l'eau de boisson peut lui conférer un goût notable. Le seuil de détection gustative, fonction du cation qui lui est associé, est de l'ordre de 250g/L pour les chlorures de sodium, de potassium et de calcium (OMS : 2000).

V.2.2-Réactivité des chlorures :

La plupart des chlorures sont solubles dans l'eau, le chlorure de mercure(I), Hg_2Cl_2 chlorure d'argent, AgCl , chlorure de plomb, PbCl_2 , sont solubles progressivement dans l'eau froide, et rapidement solubilisées dans l'eau chaude.

Le chlorure de cuivre (I), CuCl , perchlorate de bismuth, BiOCl , perchlorate d'antimoine, SbOCl et perchlorate de mercure (II), Hg_2OCl_2 , sont insolubles dans l'eau [40].

Réactivité avec l'acide sulfurique concentré :

Une décomposition considérable du sel est effectuée en froid, or elle est complète en chauffant, avec dégagement du HCl .



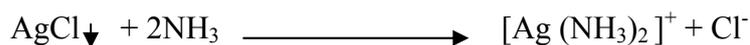
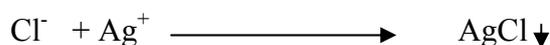
Réactivité avec le dioxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique:

Si le sel solide de chlorure est mélangé avec une quantité équivalente de précipité de dioxyde de manganèse, l'acide sulfurique est ajouté et le mélange est gentiment chauffé, le chlore Cl_2 est dégagé, connu par son odeur suffocante.



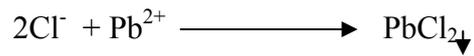
Réactivité avec le nitrate d'argent :

Un précipité de AgCl est formé, qui n'est pas soluble dans l'eau, et dans l'acide nitrique dilué, mais soluble dans une solution d'ammoniaque diluée, de cyanide de potassium et de thiosulfate de sodium.



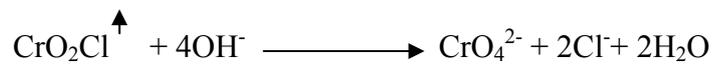
Réactivité avec l'acétate du plomb :

Un précipité blanc de chlorure est formé, à partir des solutions concentrées.



Réactivité avec le dichromate de potassium et l'acide sulfurique :

Une vapeur rouge de chromate de chlore est dégagée, si elle réagit avec la soude, une solution jaune de chromate de sodium est formée.



Quelques molécules de chlore Cl_2 peuvent être libérées lors de la réaction suivante :



Chapitre III

Partie expérimentale : produits utilisés et méthodes d'analyses

III.1-Produits utilisés :

III.1.1-La résine échangeuse d'anions :

La résine échangeuse d'anions utilisée est fortement basique de type 1 possédant un groupement fonctionnel fixe $-[NR_3]^+$, d'un support macromoléculaire polystyrénique, et de pontage en divinylbenzène (figure I.2), sa structure est macroporeuse.

Cette résine est commercialisée sous le nom d'Amberlite IRA-900 est fournie par (Alfa products) sous la forme OH^- , ces caractéristiques sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : principales caractéristiques de la résine Amberlite IRA-900 utilisée

Caractère	valeur
Capacité d'échange	4.2meq / g 1meq /mL
Humidité	60%
Intervalle de pH	0-14
Gonflement Cl^-	15%
OH^-	20%
Température Max Cl^-	60°C
OH^-	75°C

Le choix de cette résine a été adopté pour:

- sa grande porosité et pour sa forme hydroxyde OH^- (Une résine sous forme OH^- rend l'échange plus facile et permet un suivi de la fixation à l'aide du pH-mètre)

III.1.2-Produits de modification de la surface de résine :

III.1.2.1-Le polyéthylèneimine :

Le polyéthylèneimine (Fluka) est de masse 600000-1000000g/mol dilué dans l'eau à 50% en poids, en solution aqueuse c'est un polymère connu par ses propriétés basiques et chélatantes. Deux formes peuvent être obtenues selon le mode de polymérisation : une forme linéaire ne contenant que les amines secondaires et une forme ramifiée contenant des amines primaires, secondaires et tertiaires, la polymérisation privilège essentiellement la formation du PEI linéaire dans 75% des cas [54], La figure III.1 montre la structure développée du PEI ramifié employé dans ce travail.

Le PEI est soluble dans l'eau et le méthanol, il se protonne à un pH inférieure à 10. En solution aqueuse, il se comporte comme un polyélectrolyte et prend des conformations différentes selon la nature de milieu. Sa mobilité est fonction de sa viscosité en solution

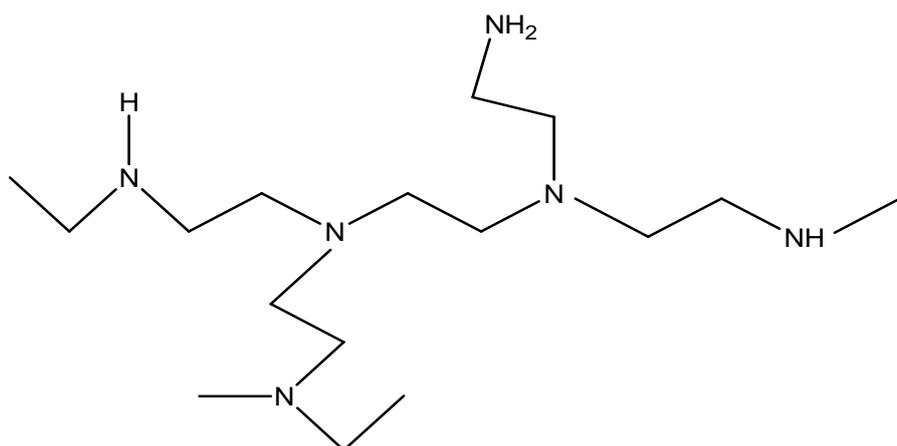


Figure III.1 : structure développée du polyéthylèneimine ramifiée.

III.1.2.2-L'acide adipique :

Avant son utilisation, l'acide adipique est neutralisé complètement par KOH (Figure III. 2)

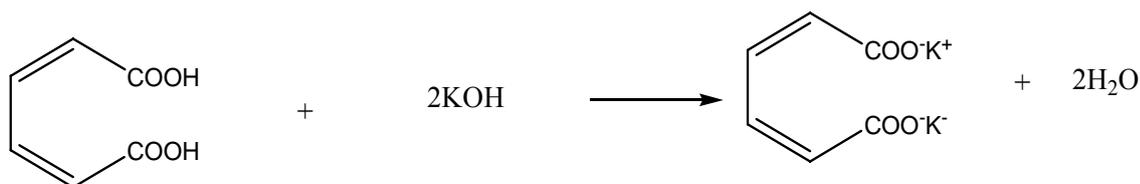


Figure III.2 : réaction de préparation de ${}^+K OOC (CH)_4 COO^- K^+$

III.1.2.3-Sulfate d'alcoolate de sodium :

Nous avons aussi utilisé un produit tensioactif appelé duodecanoate de sodium de formule $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, c'est un surfactant anionique soluble dans l'eau, il peut être obtenu en traitant l'alcool correspondant par H_2SO_4 puis par $NaOH$ (figure III.3).

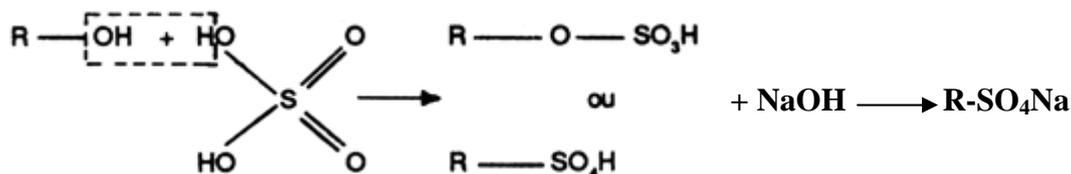


Figure III.3 : réaction de préparation de sulfate d'alcoolate de sodium.

III.2-Autres produits :

Les solutions des anions NO_3^- et Cl^- utilisées sont préparées par dissolution des quantités appropriées des sels suivants :

KCl (Merck), KNO_3 (Merck) , $AgNO_3$ (R.P.Mormapur), $NaOH$ (Fluka), K_2CrO_4 (Merck), $ZnCl_2$ (Merck), $NaCl$ (Chimirova), $[FeCl_2, H_2O]$ (Merck), $[Ca(NO_3)_2, 4 H_2O]$ (Merck) $Ba(NO_3)_2$ (Merck).

III.3-Matériels utilisés :

Spectrophotomètre UV-Visible modèle Jasco V500 : Cet appareil est utilisé pour le dosage des nitrates et du PEI.

Spectrophotomètre FTIR de marque Perkin Elmer (spectrum One) : Utilisée pour examiner les modifications sur la résine.

pH mètre à électrodes de type cyberscan500 : Ce pH mètre est reconnu par sa simplicité d'utilisation. Un étalonnage est effectué avant utilisation à l'aide des solutions étalons de pH égal à 4, 7 et 10.

Conductimètre de type Sartorius PP-20 : Il est utilisé pour mesurer les conductivités des solutions.

Agitateur magnétique : Il est utilisé pour homogénéiser les solutions au cours du dosage des chlorures.

Agitateur mécanique de marque Agitelec.: utilisé lors de l'échange ionique par la méthode en batch.

Balance : la balance utilisée est de marque Metteler AE163 de précision +/- 0.0001.

Etuve de marque Jouan : utilisée pour le séchage des produits chimiques utilisés..

Bain-marie : utilisé pour examiner l'effet de la température sur l'échange d'ions.

III.4-Méthodes expérimentales :

III.4.1-Prétraitement de la résine :

Le prétraitement de la résine Amberlite IRA-900 de forme OH⁻ a pour but de nettoyer la résine de toutes les impuretés et se débarrasser surtout des groupements OH⁻ présents en excès au sein de la matrice de la résine, autres que ceux combinés avec les fonctions fixes (ammonium quaternaire) dans la résine.

Ceci se fait par un lavage répété de la résine avec de l'eau bidistillée, en contrôlant le pH de l'eau issue du lavage, la résine sera prête à l'emploi lorsque l'eau de lavage aura le même pH avant et après passage par la résine.

III.4.2-Mise en œuvre de l'échange d'ions :

La mise en œuvre de l'échange d'ions dans notre travail se fait selon la méthode en batch, elle a été adoptée grâce à sa simplicité, sa facilité de mise en marche et sa commodité.

Nous avons utilisé des flacons de 25ml, servant comme réservoir dans lequel en introduisant 1g de résine (après un prétraitement effectué), et 24 ml de solution de concentration déterminée, on procède à une légère agitation pour assurer un bon contact.

III.4.3-Procédure de modification des résines :

La modification de surface de la résine consiste à immerger 1g de la résine prétraitée, dans 10ml de solution contenant un agent de modification, de concentration et pendant une durée déterminées selon les paramètres fixés.

Pour que la résine modifiée soit prête à l'usage, nous avons effectué des rinçages afin d'éliminer l'excès de l'agent de modification.

III.5-Méthodes d'analyses :

III.5.1-Suivi de la fixation par des mesures du pH :

Bien que la résine Amberlite IRA-900 étant sous la forme OH⁻, l'échange d'ions s'effectue par diffusion de ces derniers et la fixation des anions nitrates ou chlorures.

Les mesures de pH nous ont permis de suivre la fixation des anions nitrates ou chlorures correspondant à la libération des anions hydroxydes par les fonctions fixes de la résine.

Le Δ pH de la solution après et avant l'échange d'ions, peut être utile pour calculer la concentration des OH⁻ libérés, selon l'équation suivante :

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{après}} - \text{pH}_{\text{avant}} \text{ et } [\text{OH}^-] = 10^{-\Delta \text{pOH}} \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas de la solution KCl :

$$[\text{OH}^-]_{\text{libérés}} = 10^{-\Delta \text{pOH}} = [\text{Cl}^-]_{\text{fixés}} \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas de la solution KNO₃ :

$$[\text{OH}^-]_{\text{libérés}} = 10^{-\Delta \text{pOH}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{fixés}} \quad (\text{III.3})$$

Cette méthode reste cependant qualitative, et ne permet pas d'estimer avec précision les concentrations échangées, car la présence d'une éventuelle quantité d'hydroxydes en excès dans la résine après son prétraitement va perturber considérablement les résultats, et ceci diminue la fiabilité de cette méthode.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n Z_i C_i \lambda_i$$

III.5.2-Suivi de la fixation par des mesures conductimétriques :

Nous avons suivi qualitativement les échanges ioniques effectués, et ce en mesurant les conductivités des solutions traitées avant et après contact avec la résine.

La conductivité σ d'une solution diluée d'un électrolyte fort est une fonction de l'ensemble des conductivités équivalentes λ_i des espèces ioniques qui constituent cette solution, multipliées par le nombre de charge de chaque ion Z_i et la concentration de chaque espèce C_i suivant la relation :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n Z_i C_i \lambda_i \quad (\text{III.4})$$

La différence de conductivité d'une même solution avant et après contact avec la résine, et la connaissance des conductivités équivalentes des espèces ioniques mises en jeu, nous ont permis de déduire l'existence de l'échange ionique.

Les conductivités mesurées peuvent être effectuées à différentes températures, nous pouvons ramener les valeurs mesurées à $T^0=20^0\text{C}$ selon la relation [55]

$$\sigma_{20}^0 = \sigma_T \cdot f \quad (\text{III.5})$$

tel que : f : facteur de correction,

σ_T ; conductivité à température T

Le tableau III. 2 indique les valeurs théoriques des conductivités équivalentes des ions utilisés lors des échanges ioniques.

Tableau III.2 : les valeurs de conductivité de quelques ions

Ions	H^+	OH^-	K^+	Cl^-	NO_3^-
Conductivité équivalentes $\text{ms/m}^2 \cdot \text{mol}^-$	34.985	19.918	7.356	7.634	7.144

Cette méthode montre une grande incertitude, vu sa sensibilité élevée à la présence de n'importe quelle trace d'une espèce ionique. Elle permet la mesure de la totalité des ions présents dans la solution.

III.5.3- Suivi de la fixation par dosage des ions :

Les ions chlorures et nitrates sont dosés respectivement par volumétrie et spectrophotométrie visible.

III.5.3.1-Dosage volumétrique des ions chlorures :

Les chlorures peuvent être dosés par la méthode volumétrique de Mohr qui fait l'objet de la norme internationale ISO 9297 : 1989.

Cette méthode consiste à doser les chlorures en milieu neutre par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration connue, en présence du chromate de potassium K_2CrO_4 comme indicateur coloré.

Dès qu'il y a des cations Ag^+ en solution, un précipité blanc de AgCl commence à se former.

La fin du dosage est marquée par l'apparition d'une coloration rouge brique correspondant à la formation du Ag_2CrO_4 avec :

$$K_S(\text{AgCl}) = 10^{-10} \quad \text{et} \quad K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12}.$$

III.5.3.2-Dosage des nitrates :

Les nitrates peuvent être doser par la méthode spectrophotométrie utilisant le salicylate de sodium, selon la norme internationale ISO 7890-3 :1988.

En présence de salicylates de sodium $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COONa}$, les nitrates donnent du paranitrosalicylate, de coloration jaunâtre absorbant à la longueur d'onde de 415nm [56].

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de capsules de 60 ml, on introduit successivement les solutions selon l'ordre donné dans le tableau III.3:

Tableau III. 3 : réactifs pour le dosage des nitrates par UV-VISIBLE

N° de l'échantillon	T	I	II	III	IV
Solution étalon d'azote Nitrique 0.005g/l	0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)	10	9	8	5	0
Correspondance en mg/l d'azote nitrique	0	0.5	1	2.5	5
Solution de salicylate de sodium (mL)	1	1	1	1	1

- Evaporer à sec les solutions au bain marie ou (étuve) portée à 75-80⁰C.
- Après refroidissement reprendre le résidu par 2ml d'acide sulfurique concentré.
- Attendre 10 minutes puis ajouter 15ml d'eau bidistillée et 15ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.

- Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415nm.

La figure III.4 représente la courbe d'étalonnage des nitrates à 415nm.

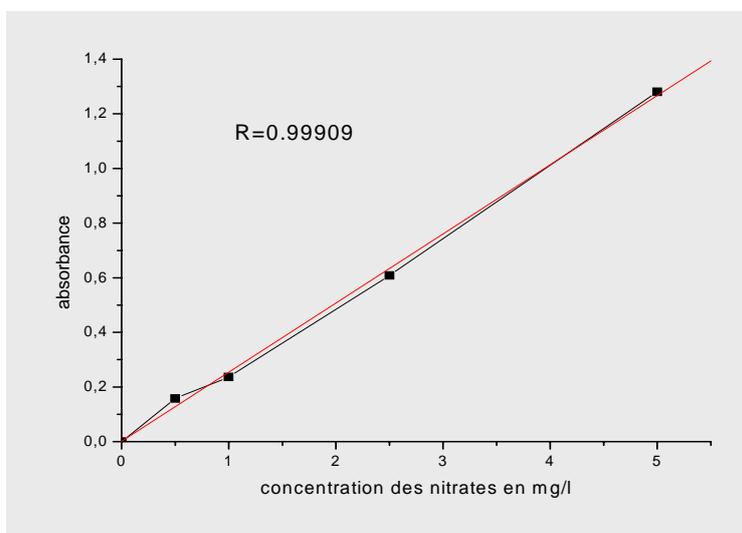


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates par le salicylate de sodium

Analyse des échantillons :

- Introduire 10ml de solution à analyser dans une capsule de 60ml. Cette solution est rendue faiblement basique à l'aide de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter 1ml de solution de salicylate de sodium, le dosage est poursuivi comme pour la courbe d'étalonnage.

Les concentrations inconnues sont déduites à partir de la courbe d'étalonnage.

III.5.3.2-Dosage de polyéthylèneimine :

La détermination de la quantité adsorbée du PEI a été réalisée par dosage du complexe PEI-Cu²⁺ de coloration bleue qui absorbe dans l'UV à 280nm et 630nm dans le visible.

Le complexe PEI-Cu²⁺ a été formé par ajout d'une solution de Cu²⁺ à la solution contenant le PEI (solution de modification) après contact avec la résine, le dosage du PEI restant, nous permet de déduire la quantité du PEI adsorbée sur la résine.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Partie A : Effet de quelques paramètres sur l'échange ionique

1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet de quelques paramètres influençant l'échange ionique, des anions nitrates et chlorures, afin de mettre au point les conditions favorisant la fixation et la séparation des anions nitrates et chlorures.

Ces paramètres ont été examinés dans l'ordre :

- Concentration des anions.
- Temps de contact résine-solution
- Température
- Agitation
- Nature des co-ions.
- Compétition de la fixation des anions.

L'effet de ces paramètres a été étudié par la mesure du pH, de la conductivité et par la détermination des concentrations des anions chlorures et nitrates respectivement par la méthode de dosage volumétrique et spectrophotométrique.

2-Influence de la concentration initiale :

Nous avons mis en épreuve l'effet de la concentration initiale de la solution à traiter, pour cela nous avons choisi les concentrations 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} mol/l en KCl ou KNO_3 .

Une solution de volume déterminée est mise en contact avec 1g de la résine Amberlite IRA-900 pendant 15 minutes. Les tableaux IV.1 et LV. 2 représentent les valeurs du pH et de la conductivité avant et après contact avec la résine pour les solutions KCl ou KNO_3 .

Tableau IV.1: influence de la concentration sur la fixation de l'anion Cl^-

Concentration de KCl en Mol/l	En absence de la résine		Après contact avec la résine (15 minutes)	
	pH	Conductivité En ms /cm	pH	Conductivité en ms/cm
10^{-4}	6.67	0,02385	7.79	0,0283
10^{-3}	6.5	0,1351	8.7	0,1321
10^{-2}	6.53	1,179	10.13	1,104

Tableau IV.2 : influence de la concentration sur la fixation de l'anion NO_3^-

Concentration de KNO_3 en mol/l	En absence de la résine		après contact avec la résine (15 minutes)	
	pH	Conductivité en ms/cm	pH	Conductivité en ms/cm
10^{-4}	6.53	0,0219	7.58	0,0264
10^{-3}	6.68	0,132	8.57	0,123
10^{-2}	6.52	1,083	10.14	1,094

Les valeurs du pH et de la conductivité sont en accord avec les prévisions théoriques en absence de la résine. Après le contact de la solution pendant 15 mn avec la résine, une augmentation du pH est observée. Ceci est dû à la libération des anions OH^- lors de l'échange [57].

Concernant la conductivité, les valeurs observées augmentent avec l'augmentation de la concentration ce qui est attendu, mais les valeurs observées pour la même solution avant et après contact avec la résine sont insignifiantes, ceci peut être dû à l'incertitude que présente la méthode de mesure par la conductivité.

En comparant les valeurs du pH des solutions (avant et après contact avec la résine) à différentes concentrations, nous remarquons que le ΔpH est plus grand à la concentration de 10^{-2} mol/l ce qui signifie une quantité des OH^- libérées plus importante ou encore une quantité de chlorures ou de nitrates fixés plus grande [57].

La quantité des ions échangés peut être également représentée par la détermination des concentrations des anions chlorures par dosage volumétrique, ou nitrates par dosage spectrophotométrique après contact avec la résine.

Les figures IV.1.a et IV.1.b représentent les histogrammes donnant les concentrations initiales et restantes en fonction des concentrations initiales respectivement pour les chlorures et les nitrates.

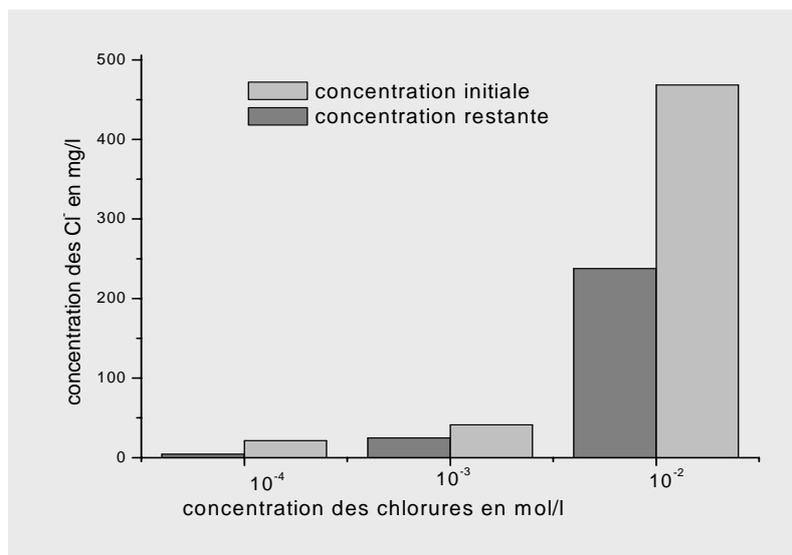


Figure IV.1.a : histogramme représentant les concentrations initiales ainsi les concentrations restantes pour les solutions de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} de KCl.

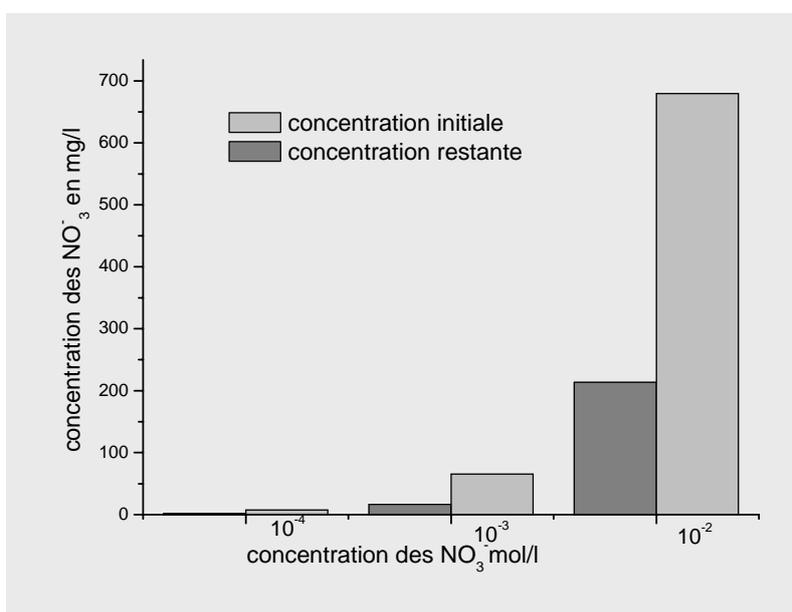


Figure IV.1.b : histogramme représentant les concentrations des nitrates initiales ainsi que les concentrations restantes pour les solutions de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} mol/l

Les concentrations des chlorures et des nitrates fixés augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale, ce qui est prévisible [58], car l'évolution de la quantité fixée obéit à un équilibre thermodynamique qui dépend de la concentration initiale et du temps de contact solution-résine.

La figure IV.2 montre les quantités fixées en chlorures et en nitrates étudiés séparément en fonction de la concentration initiale.

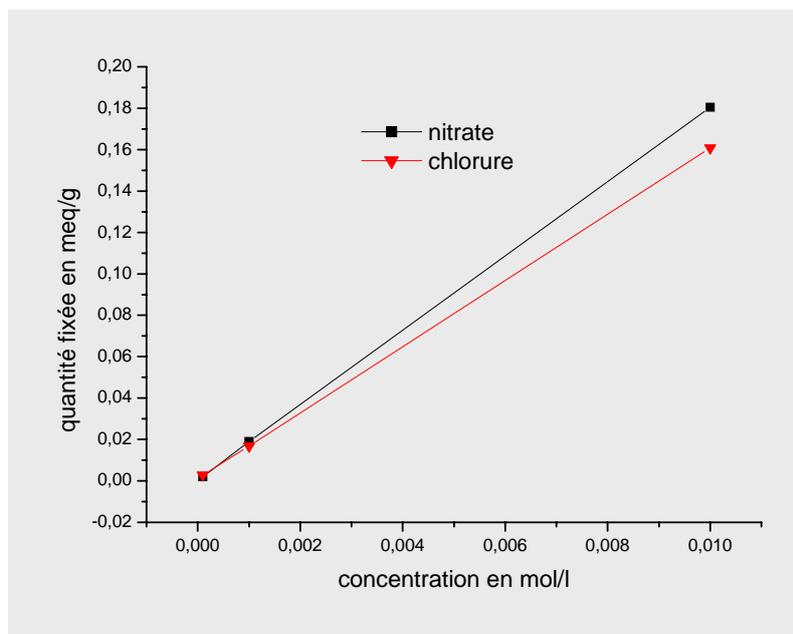


Figure IV. 2 : quantités fixées des nitrates et chlorures en fonction de la concentration initiale

Il est observé une fixation des chlorures atteignant la valeur 0.16 meq par gramme de résine sèche. Ce qui correspond à une élimination de 66,66% des chlorures, dans les conditions expérimentales de concentration de 10^{-2} mol/l pendant 15 minutes de contact.

La quantité fixée des NO_3^- qui correspond à la solution initiale de 10^{-2} mol/l en KNO_3 , pendant 15 mn est de 0.18 meq/g de résine sèche, traduisant un taux d'élimination de 75%.

La quantité fixée dans le cas des nitrates est plus élevée que celle des chlorures, ceci est peut être attribuée à la sélectivité de la résine.

3-Influence du temps de contact entre la résine et la solution :

L'effet du temps de contact résine-solution sur l'échange ionique a été examiné, par l'utilisation de 1g de résine et une solution de concentration de 10^{-2} mol/l en KCl ou KNO_3 ,

Le tableau IV.3 représente les valeurs du pH et de la conductivité en fonction du temps.

Tableau IV. 3 : influence du temps de contact sur la fixation des chlorures et des nitrates

Temps de contact en min	[KCl] ₀ = 10^{-2} M		[KNO ₃] ₀ = 10^{-2} M	
	pH	Conductivité en ms/cm	pH	Conductivité en ms/cm
0	6.53	1.17	6.52	1.08
2	10.4	1.065	10.66	1.96
5	10.52	1.083	10.87	2.04
10	10.38	1.019	10.69	1.94
15	10.38	1.096	10.67	1.88
20	10.13	1.10	10.14	1.094

Le pH de la solution augmente rapidement après contact avec la résine. Ceci comme a été signalé plus haut, est dû à la libération des ions hydroxyles suite aux échanges avec des nitrates ou chlorures.

Par contre, les conductivités de la solution sont pratiquement constantes, ce qui est peut être dû à la concentration relativement élevée de la solution initiale.

La figure IV.3 représente les quantités fixées des NO_3^- et Cl^- en fonction du temps de contact. Une évolution de la concentration fixée est remarquée jusqu'à une concentration limite à 15minutes.

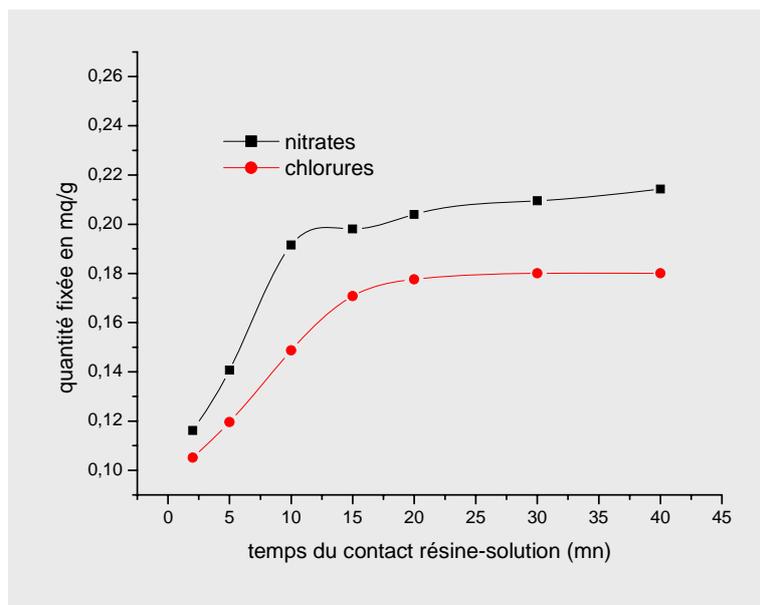


Figure IV.3 : quantités fixées des nitrates et chlorures en fonction du temps

Le maximum de fixation peut atteindre dans ces conditions expérimentales un taux de 75% pour les chlorures et 87,5% pour les nitrates. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par d'autres auteurs [58].

La réaction de l'échange ionique entre la résine et la solution contenant les nitrates peut être schématisée comme suit :



Tenant compte de la capacité d'échange totale de la résine Amberlite IRA-900 utilisée et des quantités de nitrates initiales et fixées, il est possible de déterminer l'enthalpie libre ΔG^0 de la réaction. Tel que :

$$\Delta G^0 = -RTL \ln K \quad (VI.2)$$

et K est la constante d'équilibre.
$$K = \frac{[R-NO_3][KOH]}{[R-OH][KNO_3]} \quad (IV.3)$$

Donc $\Delta G^0 = -0.59 K \text{ cal}$, pour $T = 23^\circ C$

$\Delta G^0 < 0$ ce qui signifie que la réaction de l'échange est favorable dans le sens de la fixation des nitrates [59].

4-Influence de la température sur l'échange ionique :

Le tableau IV.4 donne les valeurs du pH et de la conductivité des solutions en fonction de la température du milieu (la concentration initiale est 10^{-2} mol/l)

Tableau IV.4 : la fixation des deux anions en fonction de la température

Température en °C	[KCl]= 10^{-2} M		[KNO ₃]= 10^{-2} M	
	pH	Conductivité en ms/cm	pH	Conductivité en ms/cm
23	12.15	1.64	12.68	3.37
30	12.12	1.57	12.51	3.02
35	12.24	1.78	12.47	2.9
40	12.27	1.68	12.61	3.09
50	12.04	1.65	12.62	3.21

- Dans le cas des chlorures : des valeurs plus élevées du pH et de la conductivité à $T=35^{\circ}\text{C}$ et $T=40^{\circ}\text{C}$ sont observées, ce qui signifie que l'échange ionique est plus important à ces températures.

- Dans le cas des nitrates : des valeurs du pH et de conductivité sont plus élevées à $T=23^{\circ}\text{C}$, signifiant une meilleure fixation des nitrates.

Ces résultats seront confirmés par les dosages des nitrates et des chlorures.

4.1-Cas des chlorures :

Les figures IV.4.a et IV.4.b représentent respectivement les concentrations initiales, restantes, et les quantités fixées en fonction de la température.

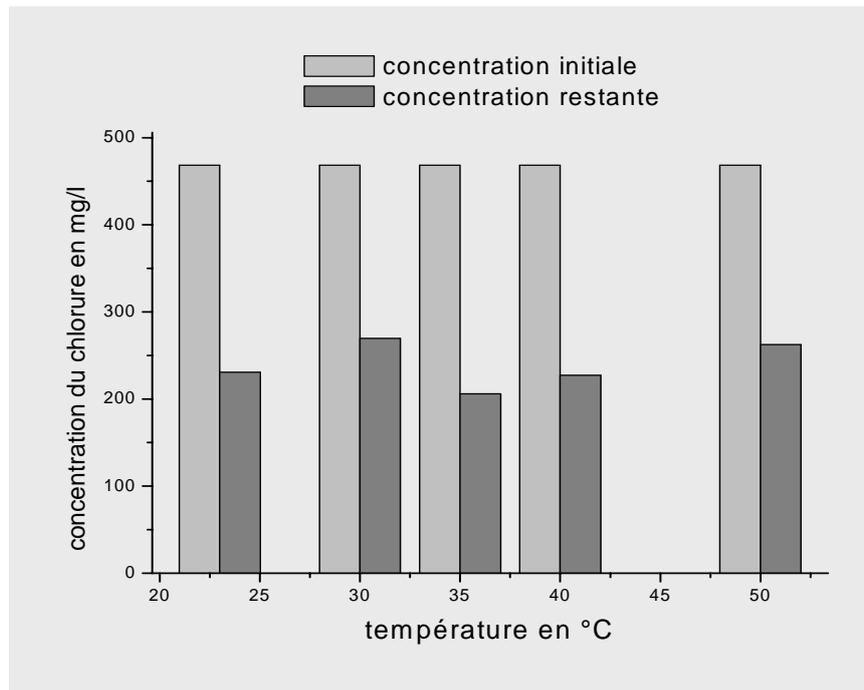


Figure IV.4.a : histogramme représentant les concentrations initiales des chlorures ainsi que les concentrations restantes en fonction de la température

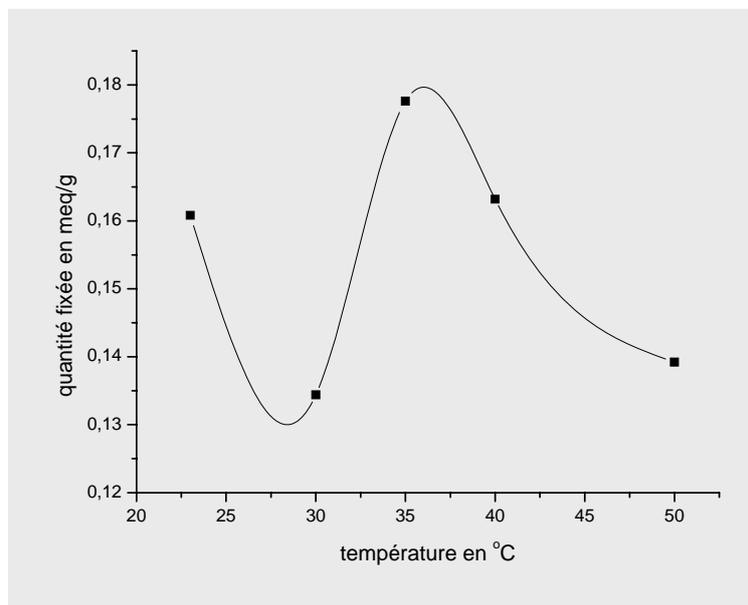


Figure IV. 4 b : quantité fixée des chlorures en fonction de la température

La quantité fixée des chlorures semble irrégulière, un maximum est cependant obtenu à la température 35°C.

4.2-les nitrates :

Les figures IV.5.a et IV.5.b représentent respectivement les concentrations initiales, restantes, et les quantités fixées en fonction de la température.

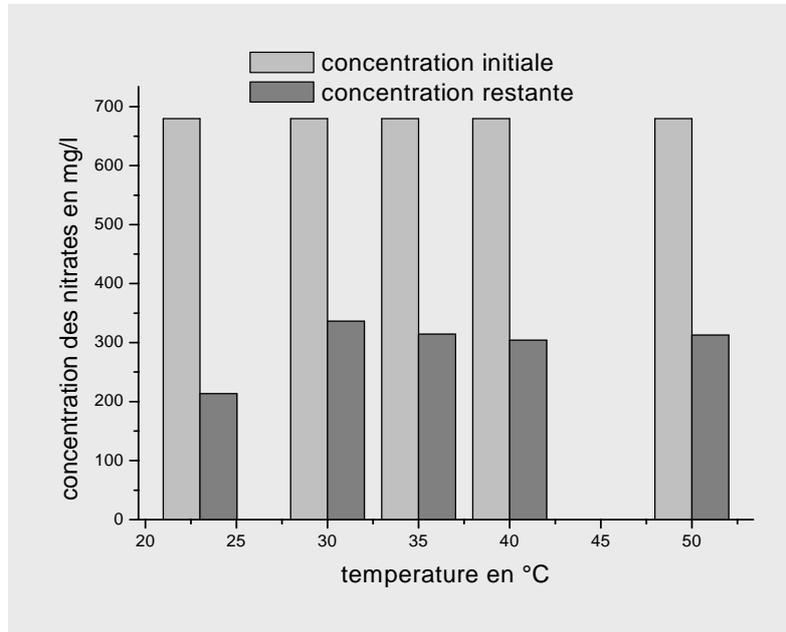


Figure IV.5.a : histogramme représentant les concentrations des nitrates initiales et les concentrations restantes en fonction de la température

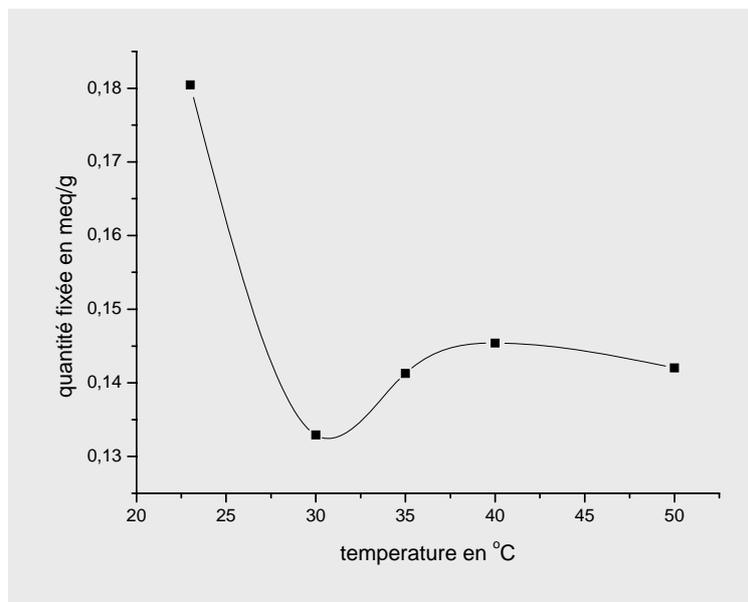


Figure IV.5.b : quantité fixée des nitrates en fonction de la température

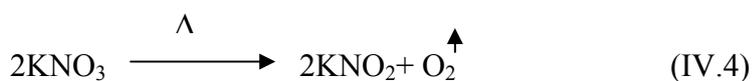
Les figures IV.5.a et IV.5.b révèlent une bonne fixation des nitrates à la température 23°C, au-delà de cette température, une diminution du taux de fixation est observée dans le domaine étudié.

Dans le cas général l'effet de la température sur l'échange ionique est affecté par plusieurs sous effets :

-Premièrement : la cinétique de la réaction d'échange ionique est influencée par la température, particulièrement le phénomène de diffusion des ions.

-Deuxièmement : la matrice de la résine est aussi affectée par le changement de la température, le squelette se dilate à T° élevée et se rétrécit à basses températures, ce qui influe sur l'adsorption des ions dans la résine [60].

-Troisièmement : les anions eux mêmes sont influencés par la température, et leurs réactivités dépendent parfois de la température. A titre d'exemple les nitrates de potassium ou de sodium se réduisent en nitrites de potassium ou de sodium à température élevée [40].



-Quatrièmement, les groupements fonctionnels de la résine sont aussi influencés par la température (dégradation d'Hoffmann à T° élevée).

5-Influence de l'agitation :

Pour tester l'effet de l'agitation, Nous avons mis l'ensemble résine-solution dans des tubes à essai. Ces derniers sont agités à l'aide d'un agitateur mécanique à secousse, réglé à environs 40secousses /minute, la durée de l'agitation est de 15minutes. Les deux ions sont étudiés séparément.

Les tableaux IV.5 et IV.6 présentent les résultats du pH et de la conductivité de la solution KCl et KNO₃ respectivement après contact avec la résine, avec et sans agitation.

Tableau IV.5 : influence de l'agitation sur la fixation de l'anion Cl^-

Concentration de KCl en mol/l	Après contact avec la résine sans agitation		Après contact avec la résine avec agitation	
	pH	Conductivité ms/cm	pH	Conductivité ms/cm
10^{-4}	7.79	0.0283	9.63	0.0485
10^{-3}	8.7	0.1321	11.1	0.23
10^{-2}	10.13	1.104	12.04	1.83

Tableau IV. 6 : influence de l'agitation sur la fixation de l'anion NO_3^-

Concentration de KNO_3 en mol/l	Après contact avec la résine Sans agitation		Après contact avec la résine Avec agitation	
	pH	Conductivité ms/cm	pH	Conductivité ms/cm
10^{-4}	7.56	0.0219	10.13	0.0383
10^{-3}	8.57	0.1328	11.04	0.22
10^{-2}	10.14	1.083	12.31	3.73

Les valeurs du pH et de la conductivité de la solution de KCl et de KNO_3 avec agitation (pour la même concentration) sont plus grandes que celles de la solution sans agitation. Ceci signifie une meilleure fixation avec agitation pour les chlorures et les nitrates.

Les figures IV.6 et IV.7 représentent les quantités fixées des chlorures et nitrates avec et sans agitation.

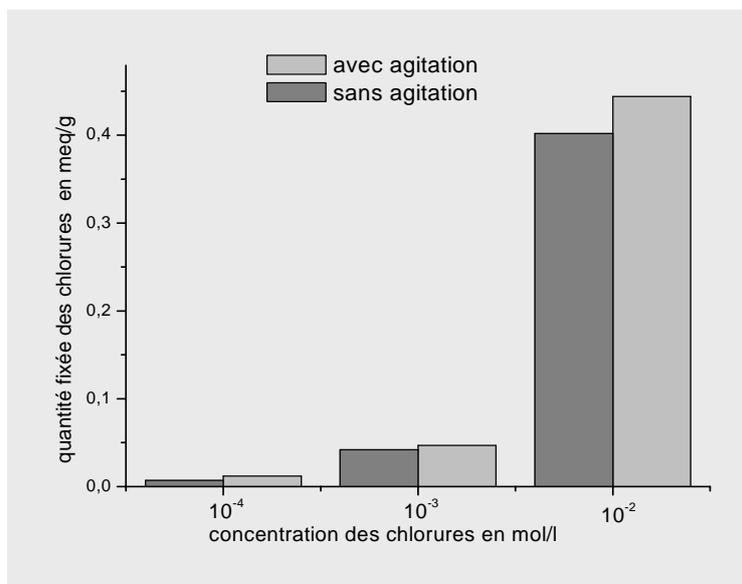


Figure IV.6 : histogramme représentant les quantités fixées des chlorures sans et avec agitation

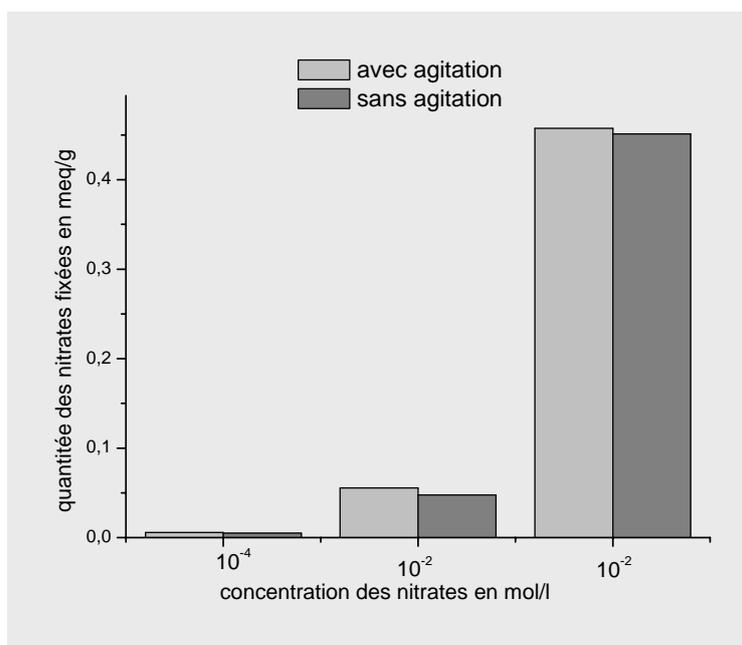


Figure IV.7 : histogramme représentant les quantités fixées des nitrates avec et sans agitation

Le dosage des chlorures et des nitrates présenté dans les figures IV.6 et IV.7 a révélé presque le même constat pris avec les valeurs du pH et de la conductivité, sauf que la quantité fixée des chlorures ou des nitrates avec agitation est légèrement importante à celle obtenue sans agitation .

En effet, d'après certains auteurs [61], l'agitation influe sur la vitesse d'adsorption plutôt que sur l'échange ionique. Une agitation considérable peut affaiblir la couche statique de la solution dite film de Nernst entourant l'adsorbant, ce qui facilite l'adsorption des ions, l'effet de l'agitation sur la fixation des deux anions semble insignifiant.

6-Influence de la Nature des co-ions :

Dans cette expérience nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la nature du sel contenant les chlorures et les nitrates sur l'échange ionique entre la résine et la solution, pour cela nous avons utilisé différents sels.

6.1- Les anions chlorures :

Des différents sels de chlorures à 10^{-2} mol/l ont été préparés, et mises en contact avec la résine pendant 15mn afin d'examiner l'effet des co-ions sur l'échange ionique, le tableau IV.7 représente les valeurs du pH et de conductivité avant et après contact avec la résine.

Tableau IV.7 : pH et conductivités des solutions en fonction de la nature du sel.

Solution (10^{-2} M)	Avant contact avec la résine		Après contact avec la résine	
	pH	Conductivité ms/cm	pH	Conductivité ms/cm
NaCl	6.24	0.99	11.963	1.88
KCl	6.53	1.17	10.13	1.104
CoCl ₂	6.15	0.94	8.27	0.109
FeCl ₂	2.27	1.79	4.36	0.059

Pour le même sel, nous constatons une augmentation du pH, ceci est explicable par l'échange ionique entre les hydroxydes et les anions chlorures.

Pour le sel NaCl, L'augmentation du pH et de conductivité après contact avec la résine est plus importante, traduisant un bon échange ionique.

La figure IV.8 représente les quantités de chlorures initiales, restantes et fixées avec les différents sels.

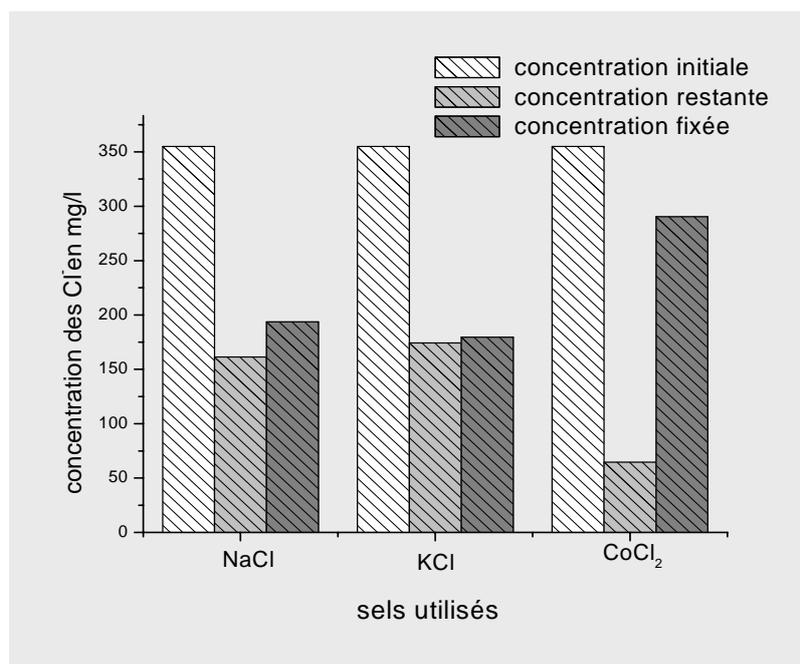


Figure IV.8 : histogramme représentant les concentrations des chlorures initiales, restantes et fixées en fonction de la nature du sel utilisé

Les résultats de dosage des chlorures ne sont pas en accord avec les mesures du pH et de conductivité, la meilleure fixation correspond au sel CoCl_2 .

6.2-les anions nitrates :

Les valeurs du pH et de la conductivité des différents sels contenant les nitrates à concentration de 10^{-2} mol/l avant et après contact avec la résine (pendant 15mn) sont présentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : pH et conductivités des solutions en fonction de la nature du sel.

Concentration (10^{-2} M)	En absence de la résine		En présence de la résine	
	pH	Conductivité ms/cm	pH	Conductivité ms/cm
Na (NO ₃)	7.13	0.91	11.88	1.44
K (NO ₃)	6.52	1.083	10.14	1.094
Ba (NO ₃) ₂	7.38	0.95	11.75	1.41
Ni (NO ₃) ₂	6.72	1.15	8.2	0.486

L'échange ionique est confirmé par l'élévation du pH après contact avec la résine, ceci est valable quelque soit la nature du sel employé. Même constatation pour les conductivités, excepté le cas de Ni (NO₃)₂.

D'après les valeurs du pH et de conductivité, la meilleure fixation correspond au sel Na (NO₃).

Par contre, le dosage des nitrates présenté dans la figure IV. 9, montre clairement que la meilleure fixation est observée avec le sel KNO₃.

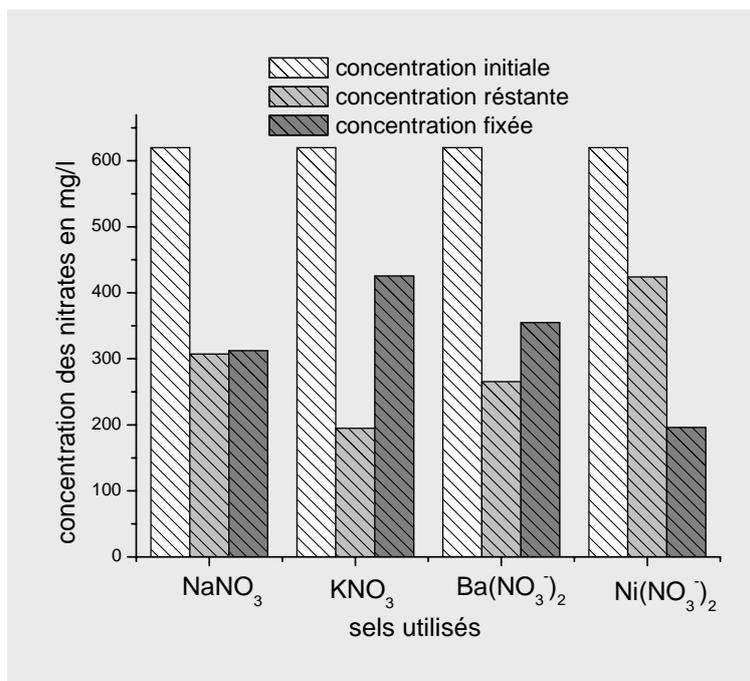


Figure IV.9 : histogramme représentant les concentrations des nitrates initiales, restantes et fixées en fonction de la nature de co-ions

La différence entre les résultats de mesure du pH et de la conductivité par rapport aux résultats de dosage est due à l'incertitude des méthodes de mesure du pH et de la conductivité.

Des travaux antérieurs ont mis en évidence cet effet des co-ions sur la fixation des deux anions et a été attribué à la taille de ces derniers et à l'activité de l'eau qui exprime la nature diluée ou concentrée de la solution [62].

A titre indicatif le tableau IV.9 présente quelques valeurs des coefficients d'activité et les tailles des cations utilisés.

Tableau IV.9 : valeurs de rayon ionique et de coefficient d'activité pour quelques cations

cations	Taille du cation en Å^0 [63]	Coefficient d'activité à I_c $=10^{-2}$ mol/l [28]
K^+	1.51	0.900
Na^+	1.02	0.900
Co^{+2}	0.65	0.675
Ni^{+2}	0.44	0.675
Fe^{+2}	0.61	0.675
Ba^{+2}	1.42	0.67

Les résultats obtenus montrent que l'influence du cation formant le sel est significative, notamment dans le cas de CoCl_2 pour les chlorures et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{K}(\text{NO}_3)$ pour les nitrates.

Dans le premier cas (chlorures), Co^{+2} ayant une petite taille et un coefficient d'activité faible, favorisant la fixation des chlorures, tandis que dans le cas des nitrates c'est K^+ qui a une taille plus grande et un coefficient d'activité plus important favorisant la fixation des nitrates. Alors que Ni^{+2} de moindre taille favorise le déplacement de l'équilibre vers la solution.

7-Compétition de la fixation des anions:

La présence des deux anions (chlorure et nitrate) en solution peut avoir un effet sur la fixation de chacun de ces derniers sur la résine, cet effet est examiné en maintenant la concentration constante de l'anion étudié, et en variant la concentration de l'autre anion.

7.1-L'effet des chlorures sur la fixation des nitrates :

Le tableau IV.10 représente les valeurs du pH et de conductivité des différentes solutions binaires, de concentration constante en nitrate égal à 10^{-2} mol/l, et de différentes concentrations de chlorures.

Tableau IV.10 : pH et conductivités en fonction de la concentration en chlorures

Concentration des [Cl ⁻] en Mol/l	Avant contact avec la résine		Après contact avec la résine	
	pH	Conductivité ms/cm	pH	Conductivité ms/cm
0	6.52	1.083	10.14	1.094
10^{-4}	6.55	1.107	12.01	1.7
10^{-3}	6.83	1.15	12.01	1.7
10^{-2}	6.15	2.08	12.26	3.35

Les valeurs du pH et de la conductivité augmentent après contact avec la résine, exprimant ainsi un échange anionique.

Le Δ pH (avant et après contact) est plus grand lorsque la concentration des chlorures est plus importante, ce qui signifie que l'échange anionique entre les hydroxydes de la résine et les anions présents dans la solution devient plus important avec l'augmentation de la concentration des chlorures.

La figure IV.10 représente les quantité des nitrates fixés en fonction des rapports [Cl⁻]/[NO₃⁻]

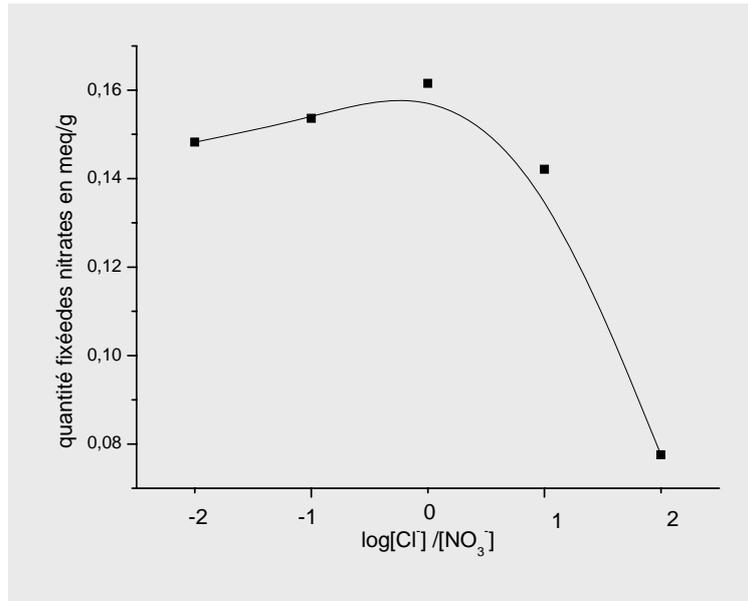


Figure IV.10 : Evolution de la quantité fixée des nitrates en fonction des rapports $[Cl^-]/[NO_3^-]$

Lorsque la concentration des chlorures est inférieure à celle des nitrates (10^{-2} mol/l), l'effet des chlorures sur la fixation des nitrates est négligeable, mais lorsque la concentration des chlorures est supérieure à celle des nitrates, la fixation des anions nitrates diminue avec l'augmentation de concentration en chlorures, ceci est peut être expliqué par une compétition entre les deux anions vis-à-vis la résine [57].

Cette compétition est mise en évidence lorsque la concentration en chlorures est supérieure à celle des nitrates.

Le coefficient de partage des nitrates P_{NO_3} peut illustrer la variation de la fixation des nitrates en présence des chlorures à différentes concentrations tel que :

$$P_{NO_3} = \frac{[NO_3]_R}{[NO_3]_S}$$

La figure IV.11 représente le coefficient de partage des nitrates en fonction des rapports $[Cl^-]/[NO_3^-]$.

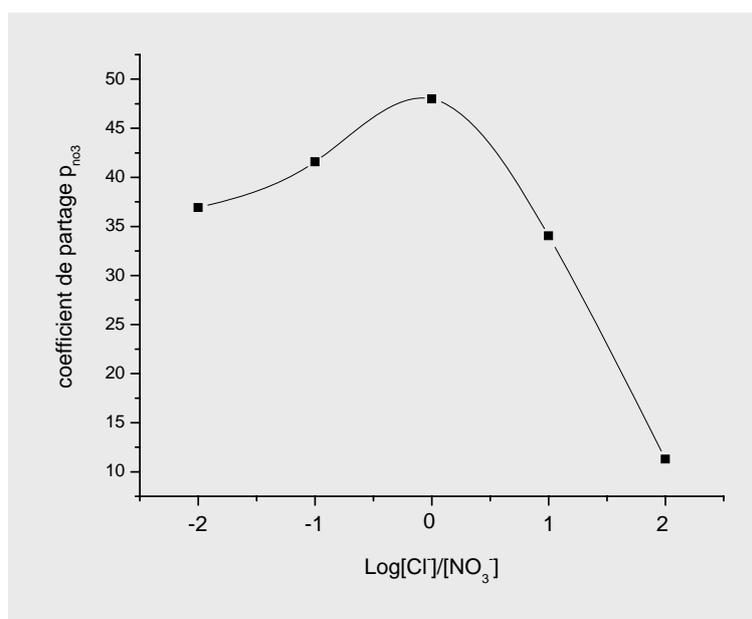


Figure IV.11 : variation de coefficient de partage des nitrates en fonction de rapport $[Cl^-]/[NO_3^-]$

Le coefficient de partage des nitrates augmente avec l'augmentation des chlorures jusqu'à la concentration en chlorures égal à celle des nitrates traduisant un effet favorable pour la fixation des nitrates. Au-delà de cette concentration en chlorure le coefficient de partage décroît signifiant l'effet compétitif des chlorures vis-à-vis des nitrates.

7.2-1'effet des nitrates sur la fixation des chlorures :

La concentration des chlorures est maintenue à 10^{-2} mol/l, tandis que celle des nitrates varie. Le tableau IV.11 représente les valeurs du pH et de la conductivité avant et après contact avec la résine.

Tableau IV.11 : pH et conductivités en fonction de la concentration en nitrates

concentration des $[NO_3^-]$ en Mol/l	avant contact avec la résine		après contact avec la résine	
	pH	Conductivité ms/cm	pH	Conductivité ms/cm
0	6.53	1.27	10.13	1.33
10^{-4}	6.56	1.17	11.94	1.7
10^{-3}	6.47	1.32	12.11	2.04
10^{-2}	6.15	2.08	12.26	3.35

Une augmentation des valeurs du pH et de la conductivité (après contact avec la résine) est observée avec l'augmentation de la concentration en nitrates, Ceci montre que l'échange est devenu plus important en présence des nitrates.

La figure IV.12 représente la quantité fixée des chlorures en fonction des rapports $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ et montre que cette quantité est inversement proportionnelle à la concentration des nitrates ajoutés [57].

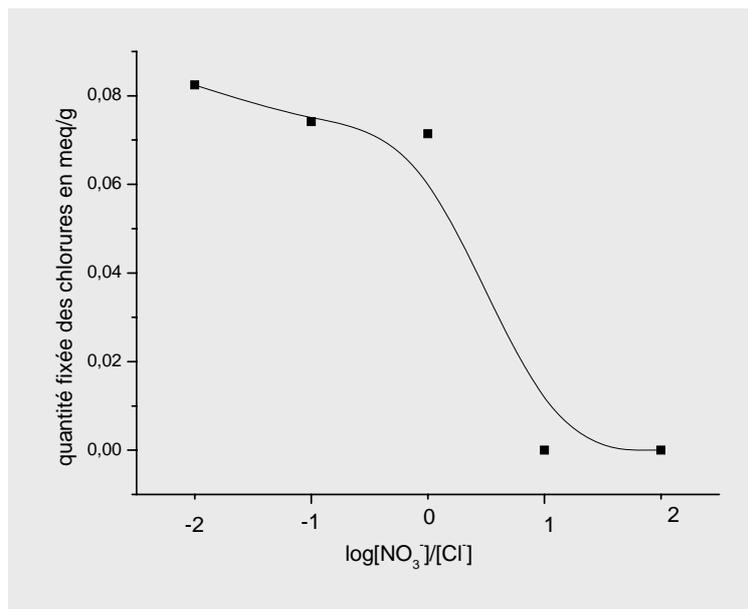


Figure IV.12: Evolution de la quantité fixée des chlorures en fonction du rapport $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$

Pour des rapports $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ supérieurs à 10, la fixation concerne uniquement les nitrates, ceci est expliqué par une meilleure affinité de la résine vis-à-vis des nitrates.

Partie B : Modification de l'état de surface de la résine

I-La modification d'un échangeur d'ions (mise au point bibliographique) :

I.1-Définition :

La modification de l'état de surface d'un échangeur d'ions est une opération a pour but d'améliorer les propriétés sélectives de ce dernier par l'intervention de deux effets principaux :

1-L'effet de tamisage, qui met en évidence la taille de l'ion et la porosité de l'échangeur d'ions.

2-L'interaction entre les contre-ions et les groupements fonctionnels de l'échangeur modifié [64].

I.2-Historique :

I.2.1-Modification des échangeurs :

L'idée de modifier l'échangeur d'ions remonte à 1971 par les chercheurs Sata et ses collaborateurs [65] qui ont mis en évidence l'influence de la présence d'ions ou de molécules organiques sur le rendement de production de chlorure de sodium à partir des eaux saumâtre par électrodialyse.

Ce phénomène est expliqué par un transfert préférentiel des alcalins par rapport aux autres cations comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

Par la suite, tous les travaux de cette équipe ont été consacrés à l'étude de la compétition entre les alcalins et les alcalino-terreux et au cours desquels tout les aspects et les mécanismes de transfert ont été examinés. C'est ainsi qu'ils ont mis en évidence les principaux phénomènes susceptibles de modifier la sélectivité et l'affinité d'une membrane échangeuse d'ions :

- l'équilibre hydrophile / lipophile
- la nature du surfactant et du polyélectrolyte
- le poids moléculaire
- la nature de la membrane ou résine à modifier [66].

I.2.2-La Modification par le PEI :

Geckeler et ses collaborateurs [67] ont étudié les possibilités de récupération des métaux par filtration sur membrane assistée par la complexation par le PEI. Ils ont montré

qu'il était possible de récupérer en phase homogène et en un temps relativement court des ions métalliques à partir des solutions.

Yamashoji et son équipe [68] ont constaté que l'ajout du PEI permet une bonne séparation par ultrafiltration entre l'uranium (VI) et les autres métaux.

Bayer et al [69] ont aussi mis à profit les propriétés chélatentes du PEI pour améliorer la sélectivité lors de la séparation des ions divalents par ultrafiltration en utilisant des macromolécules solubles dans l'eau.

Kobayshi et al [70] ont croisé le PEI avec un bis époxyde et ont ainsi synthétisé une résine qui peut atteindre des taux de fixation de 0.51g d'uranium/g de résine.

I.3-Méthodes de la modification d'un échangeur :

Différents types de modification de l'état de surface des matériaux échangeurs d'ions ont été développés durant ces dernières décennies, nous citons :

I.3.1- La modification par réaction chimique :

Cette méthode utilise des réactions chimiques classiques entre des réactifs en solution et les matériaux polymériques (l'échangeur ionique) à l'interface polymère solide-solution.

T.Sata et al [71-75], ont procédé à la nitration des unités styrène de la surface d'un film copolymère styrène - divinyl benzène (DVB), suivie de la sulfonation des noyaux aromatiques. Les noyaux aromatiques nitrés qui n'ont pas réagi à la sulfonation sont ensuite réduits en groupement amines qui sont à leur tour alkylés pour donner des groupement ammonium quaternaires échangeurs d'anions servant de barrière à certains cations.

Ohya et al [76], ont modifié les deux faces de membrane échangeuse de cations par chlorométhylation à l'aide d'une solution de chlorométhyléther suivie d'une amination par le N,N,N',N' tetraméthyl-1-5-hexane diamine. Cette procédure a permis l'introduction de groupements ammonium quaternaires qui forment un film échangeur d'anions à la surface de la membrane échangeuse de cations.

I.3.2- La modification par adsorption :

Cette méthode est utilisée dans notre travail, C'est l'une des méthodes les plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à adsorber (et/ou) échanger un polyélectrolyte chargé à la surface de l'échangeur d'ions, soit par immersion de ce dernier dans une solution du polyélectrolyte, soit par électrodéposition (adsorption sur une seule surface sous l'effet d'un champ électrique produit par deux électrodes), la méthode de modification par adsorption est initiée par quelques auteurs citant par exemple :

Tanka et Seno[77] ont constaté, au cours de l'électrodialyse pour le dessalement de l'eau de mer, que l'addition d'un polycation (le nonisol) dans l'eau de mer a conduit à la réduction de la perméabilité vis-à-vis des ions bivalents comparativement aux monovalents.

Ces auteurs ont expliqués ces résultats par l'existence de barrière de potentiel (due à la migration de polycation vers la surface de la membrane) que doit franchir l'ion bivalent en fournissant une énergie supérieure à celle fournie par l'ion monovalent.

Sata et ces collaborateurs ont remarqué que l'immersion des membranes échangeuses d'anions dans des solutions de polyéthylène glycol de faible poids moléculaire présente une remarquable augmentation de la masse de la membrane [78].

Cette augmentation de la masse de membrane dépend de la durée de l'immersion et de la teneur en eau. Elle s'explique par des fortes interactions entre les groupements échangeurs d'anions et les oxygènes des groupements glycols partiellement chargés négativement.

Les travaux réalisés par M. Amara ont montré que la modification de la surface de la membrane échangeuse de cations par le PEI a conduit à une réduction de la sélectivité vis-à-vis des cations bivalents au profit des monovalents. La modification est plus prononcée dans le cas des solutions concentrées en ions métalliques [79,80].

M.Amara [81] a effectué une modification de surface de la résine échangeuse de cations Amberlite-200 par le PEI et par le tetrabutylammonium iodure (TBAI). Il a constaté que la résine non modifiée est mieux adaptée pour le traitement des effluents contenant des alcalins ou alcalins terreux, tandis que la résine modifiée par le PEI fixe mieux les cations bivalents, alors que celle modifiée par le TBAI donne une meilleure fixation des cations trivalents.

I.3.3-La modification par greffage (polymérisation) :

Cette technique permet de générer des sites réactifs à la surface d'un échangeur d'ions, par greffage de nouveaux polymères sur la matrice du l'échangeur.

H.Ohya et al [76] ont modifié la surface d'une membrane échangeuse de cations composé des copolymères PVC-Styrène-DVB portant des groupes sulfoniques par étalement à la surface d'une couche échangeuse d'anions constituée d'un mélange vinil-4-pyridine et DVB photocopolimirisé sous atmosphère d'azote.

I.3.4-La modification par plasma :

Il s'agit d'un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (P.E.V.C.D : plasma enhanced chemical vapor deposition).

L'application de la PECVD à la modification de surface d'une MEI a été initié par Z.Ogumi [82,83] sur une membrane Nafion117, elle a permis d'obtenir une fine couche uniforme d'environ 0.2 μ m de vinyl-4-pyridine réticulé et chargé positivement.

II- Caractérisation des résines modifiées :

Nous avons tenté dans ce travail d'examiner l'effet de la modification de l'état de la surface de la résine échangeuse d'anions AmberliteIRA-900 par adsorption, en immergeant 1g de cette dernière dans 10ml d'une solution contenant des macromolécules organiques. La résine est ensuite rincée pour éliminer les molécules non adsorbées.

La nature de la macromolécule organique (l'agent de modification), la durée de l'immersion ainsi que d'autres paramètres sont étudiés, afin d'examiner leur effet sur la fixation des anions nitrates et chlorures.

II.1-Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier :

Les spectres FTIR des résines non modifiées et des résines modifiées sont donnés dans les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16.

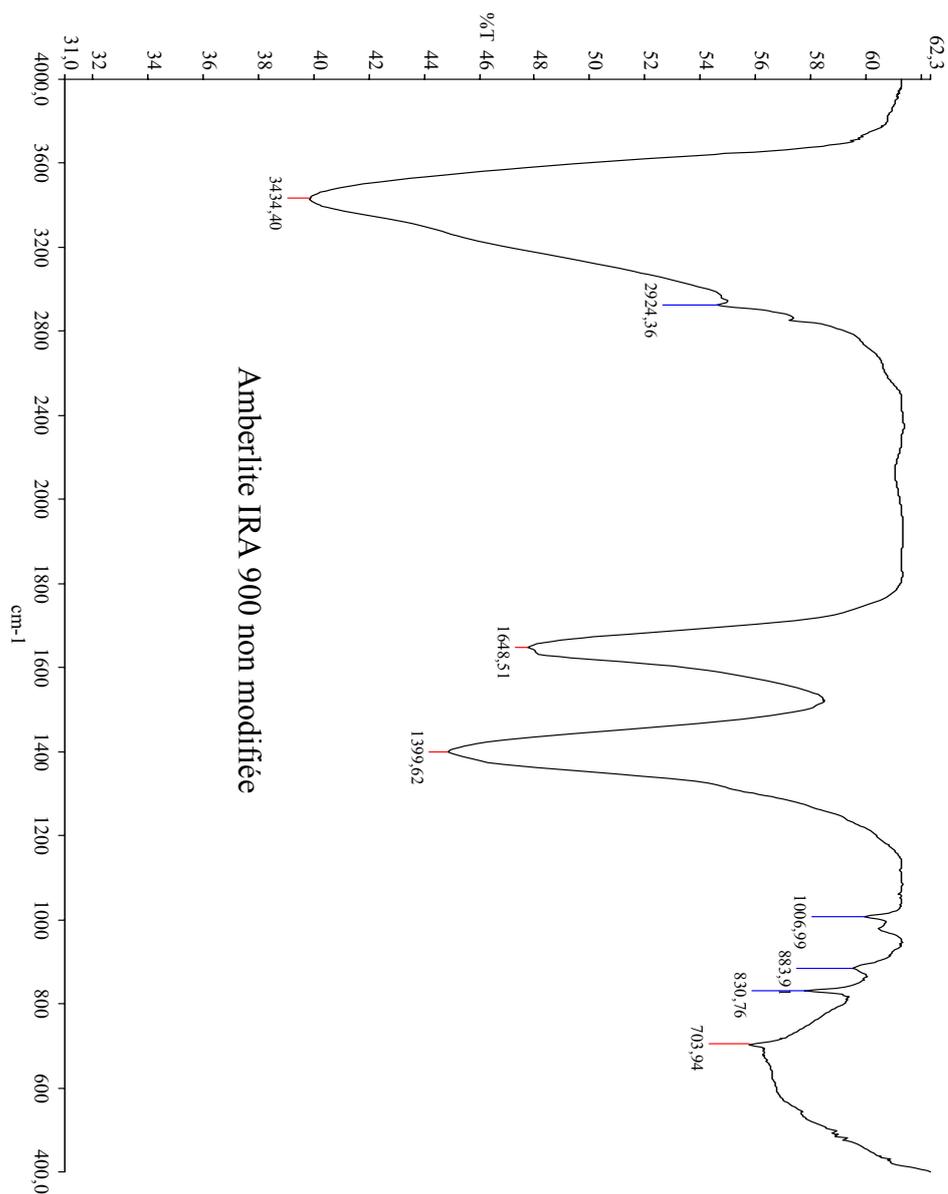


Figure IV.13 : spectre IR de la résine Amberlite IRA- 900 non modifiée

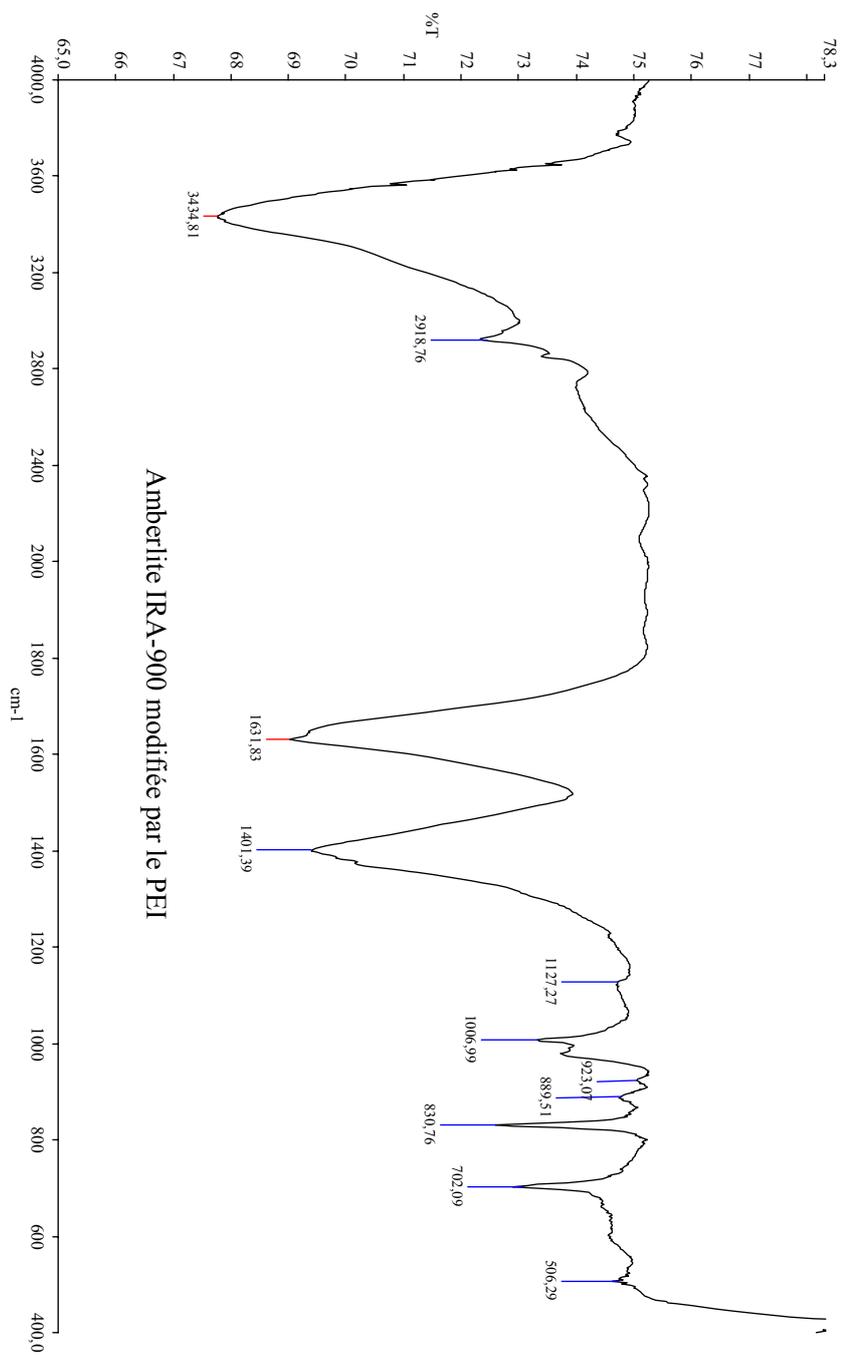


Figure IV.14 : spectre IR de la résine Amberlite IRA-900 modifiée par le PEI

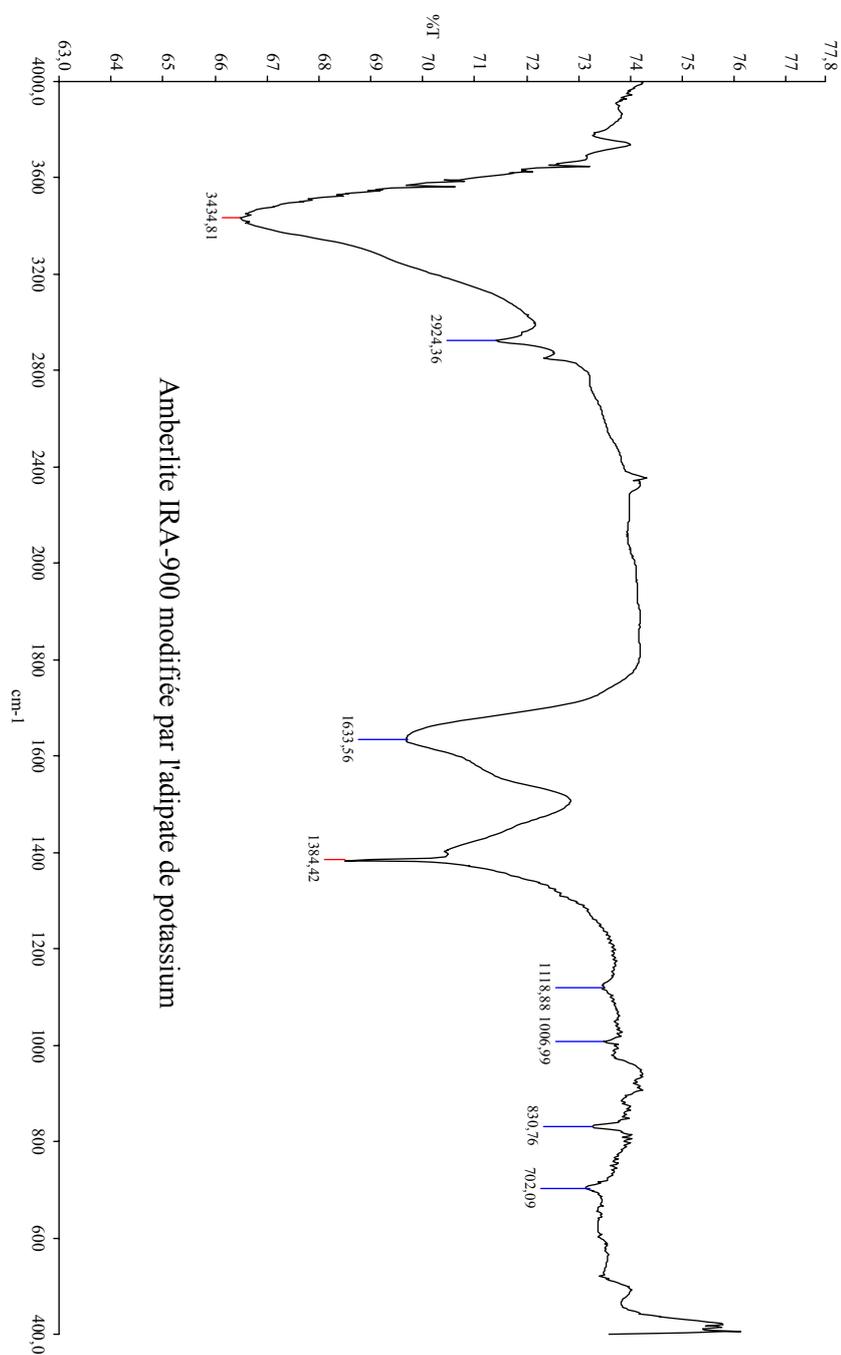


Figure IV.15 : spectre IR de la résine Amberlite IRA-900 modifiée par l'adipate de potassium

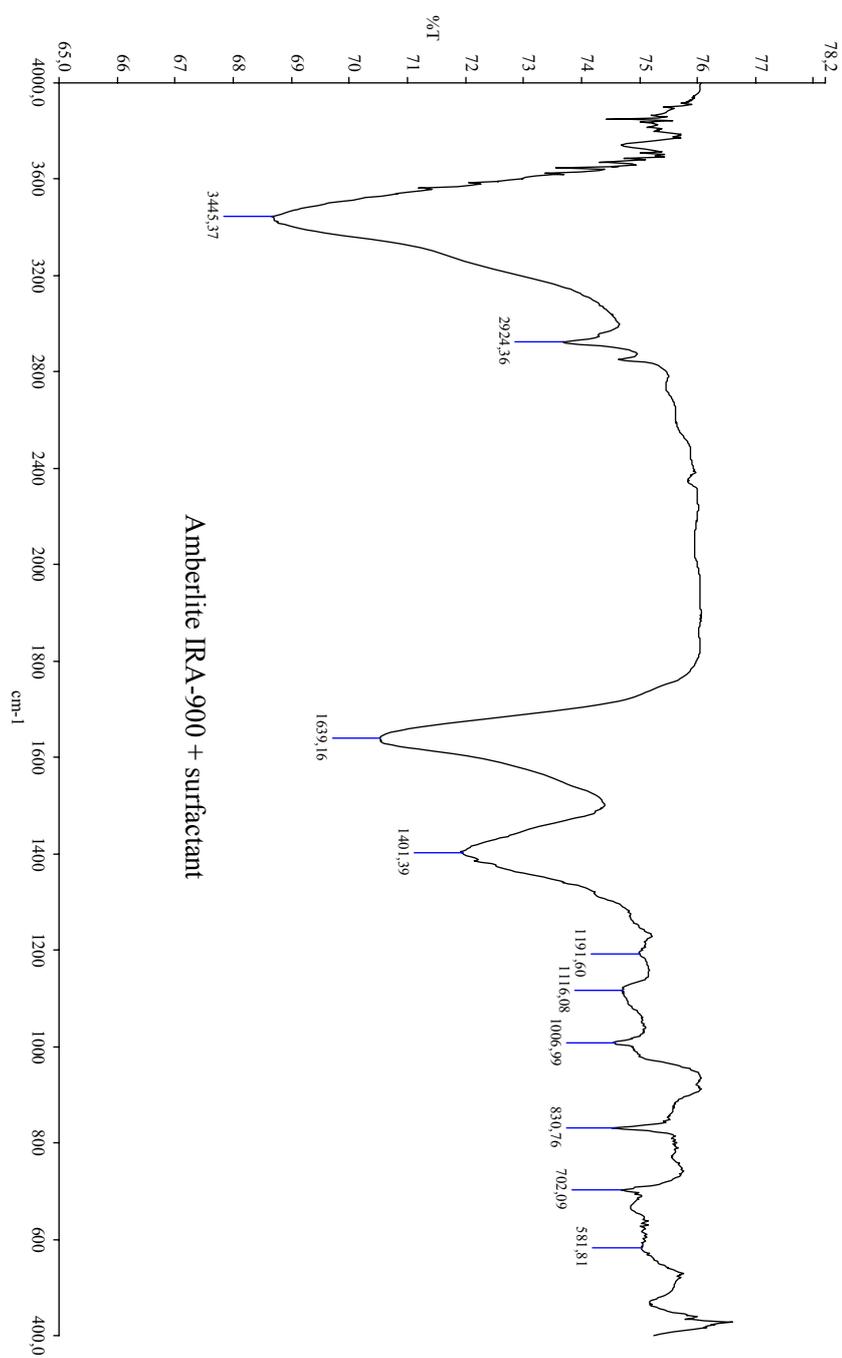


Figure IV.16 : spectre IR de la résine Amberlite IRA-900 modifiée par $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

L'examen des spectres FTIR de la résine non modifiée et modifiée par le PEI représentés respectivement dans les figures IV.13 et IV.14 a conduit aux constatations suivantes :

- Apparition d'une bande d'absorption au 506.29 cm^{-1} attribuée aux torsions du N-H dans ($-\text{NH}_3^+$).
- Apparition d'une bande d'absorption au 923 et 889 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation, hors du plan de N-H des amines primaires ou secondaires.
- Apparition d'une bande d'absorption au 1127.27 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de C - N.
- les bandes observées dans le cas de la résine non modifiée à 1648.51 et à 1399.62 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration d'élongation de C=C et C-N se sont déplacées à $1631,83\text{cm}^{-1}$ et à 1401.39 cm^{-1} (shift).

Toutes les indications trouvées plus haut ont confirmé l'adsorption du PEI sur la structure de la résine.

Le spectre de la résine Amberlite IRA-900 modifiée par l'adipate de potassium représenté dans la figure IV.15 permet la constatation de différentes modifications de la structure selon l'apparition ou le déplacement de nouveaux pics.

- Apparition de bande d'absorption à $1118,88\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation de C-O.
- les bandes observées pour la résine non modifiée à 1648.51 cm^{-1} et à 1399.62 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongations de C=C et C-N sont déplacées dans l'ordre à 1633.56 cm^{-1} et à 1384.42 cm^{-1} .

La figure IV.16 représente le spectre de la résine modifiée par le surfactant (duodecanolate de sodium) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, on observe ce qui suit:

- Apparition de deux bandes à $1191,60\text{ cm}^{-1}$ et $1116,08\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du sulfone $\text{O}=\text{S}=\text{O}$.
- Les bandes observées pour la résine non modifiée à 1648.51 et à 1399.62 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration d'élongation de C=C et C-N cm^{-1} sont déplacées dans l'ordre à 1639.16cm^{-1} et à 1401.39cm^{-1} .

Ceci montre que le duodecanolate de sodium s'est bien adsorbé sur la résine.

II.2- Effet de la nature de l'agent de modification :

L'effet de l'adsorption des macromolécules sur la fixation des anions nitrates et chlorures est étudié par la mise en contact de cette résine modifiée avec une solution de KCl ou de KNO_3 à 10^{-2} M. Dans la figure IV.17 sont représentés sous forme d'histogramme les résultats de la fixation des nitrates et des chlorures en fonction de l'agent de modification.

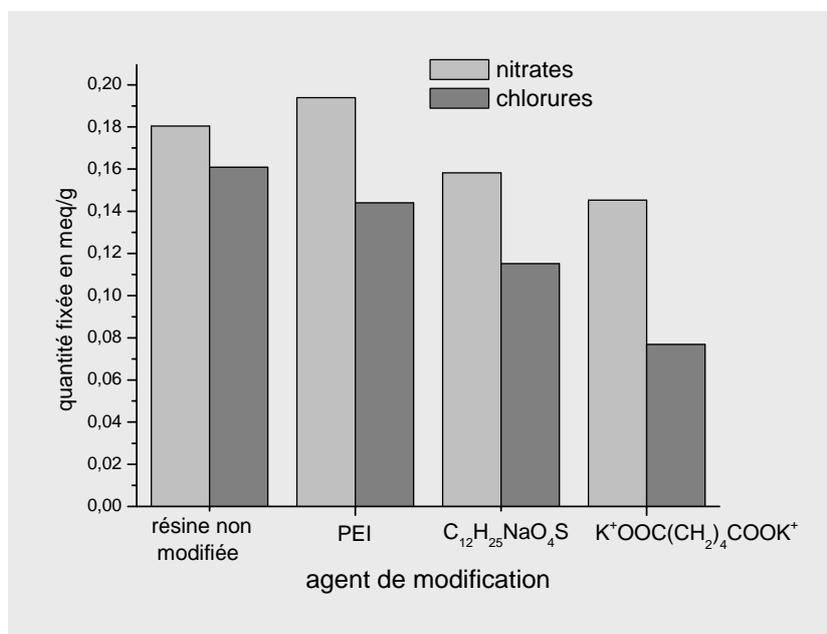


Figure IV.17 : histogramme représentant les quantités des NO_3^- et Cl^- en fonction de l'agent de modification

Les résultats obtenus montrent que le PEI à $\text{pH}=9.8$ et de concentration de 1g/l a permis une meilleure fixation des nitrates, et un meilleur écart entre la fixation des chlorures et des nitrates est observé dans le cas de la résine modifiée par l'adipate de potassium [84].

II.2.1- La modification avec l'adipate de potassium :

La figure IV.18 représente la quantité fixée des NO_3^- et Cl^- sur une résine modifiée par l'adipate de potassium en fonction du temps.

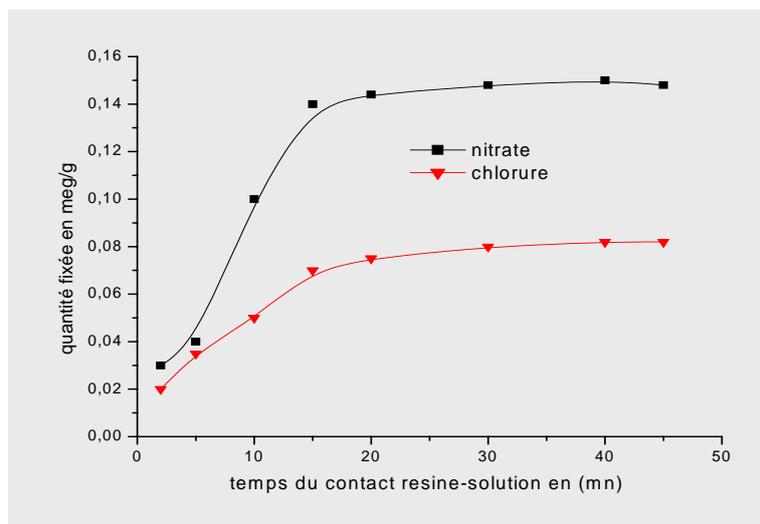


Figure IV.18 : quantité fixée des NO_3^- et Cl^- en fonction du temps avec une résine modifiée par l'adipate de K.

L'utilisation de l'adipate de potassium $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{K}_2$ comme agent de modification de surface de la résine Amberlite IRA-900 a permis une bonne séparation entre les deux anions NO_3^- et Cl^- mais avec un faible taux de fixation. Ceci est peut être attribué aux forces de répulsion entre les anions et les doublets de l'oxygène de l'adipate de potassium. La quantité fixée est de l'ordre de 0.14 meq/g pour les NO_3^- et de 0.07 meq/g pour les chlorures.

II.2.2- La modification avec le polyéthylèneimine :

Nous avons choisi d'examiner d'autres effets de modification par l'utilisation du PEI, pour ses meilleures propriétés pour la fixation des nitrates.

II.2.2.1- Concentration du PEI :

L'effet de la concentration du PEI a été mis en oeuvre. Des solutions de différentes concentrations en PEI ont été utilisées pour la modification de la résine pendant deux jours. La figure IV.19 représente la quantité fixée des NO_3^- et Cl^- en fonction de la concentration du polyéthylèneimine PEI.

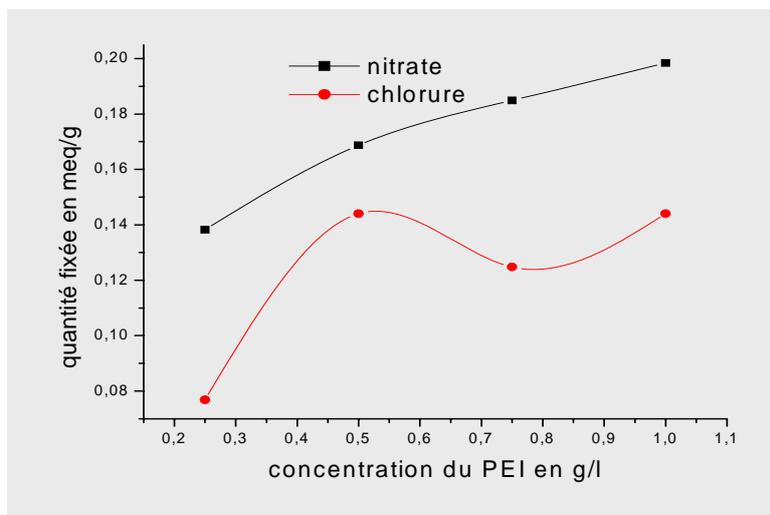


Figure IV.19 : quantité fixée de NO_3^- et Cl^- en fonction de la concentration de PEI

La quantité des nitrates fixés augmente avec la concentration initiale du PEI, même constatation dans le cas des chlorures mais à moindre mesure. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la quantité du PEI adsorbée par la résine [85].

La détermination de la quantité adsorbée du PEI a été réalisée par dosage du complexe PEI- Cu^{2+} de coloration bleue et qui absorbe dans l'UV à 280 et dans le visible à 630nm. La figure 20 présente la quantité adsorbée du PEI par la résine en fonction de sa concentration.

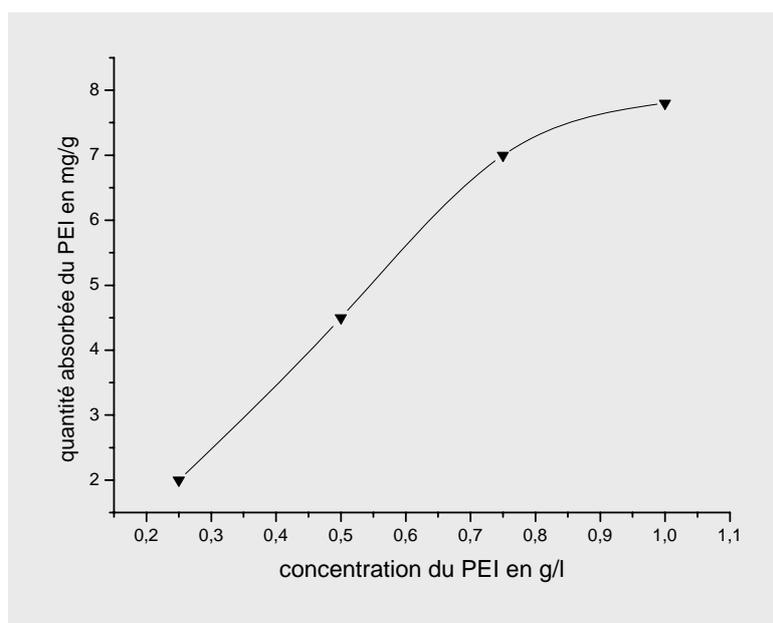


Figure IV.20 : quantité adsorbée du PEI en fonction de la concentration du PEI en solution

La quantité adsorbée du PEI sur la résine augmente avec l'augmentation de sa concentration en solution jusqu'à saturation à environs 1g/l. Ce résultat permet de faire la corrélation avec la quantité des nitrates adsorbés.

II.2.2.2 - pH de la solution du PEI :

L'examen de l'effet du pH de la solution du PEI initialement à 1g/l et à un pH=9.8, a été réalisé par protonation de ce dernier par H₂SO₄.

La figure IV.21 donne le résultat de l'influence de l'état de protonation du PEI sur la fixation des anions NO₃⁻ et Cl⁻.

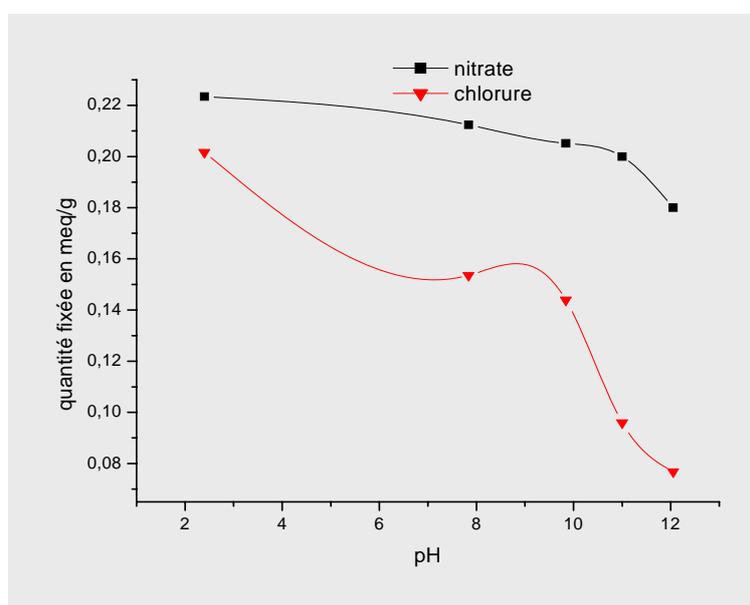


Figure IV.21 : quantité fixée des NO₃⁻ et Cl⁻ en fonction du pH de la solution du PEI

Une diminution du taux de fixation des chlorures est observée avec l'augmentation du pH et donc la déprotonation du PEI.

L'influence sur les nitrates est de moindre importance, ce résultat peut constituer un avantage pour les séparations des 2 ions. Un pH franchement basique serait souhaitable pour réaliser une séparation de Cl⁻ et NO₃⁻.

L'adsorption du PEI peut varier en fonction du pH de la solution, la figure IV.22 donne la quantité adsorbée du PEI en fonction du pH de la solution.

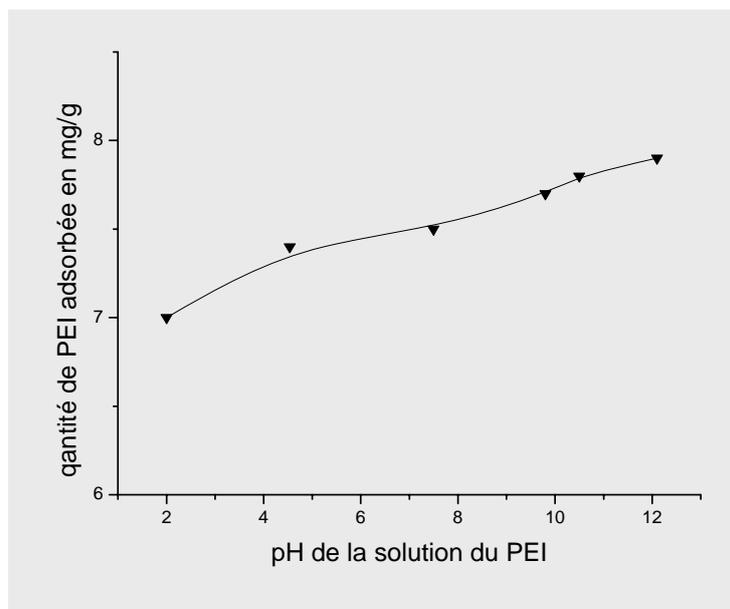


Figure IV.22 : quantité absorbée du PEI en fonction du PH

La quantité fixée du PEI augmente avec l'augmentation du pH. Autrement dit, le PEI se fixe moins sur la résine lorsque il est sous forme protonée.

Contrairement aux prévisions théoriques, la quantité des nitrates et des chlorures fixés est liée au pH et est indépendante de la quantité du PEI adsorbée.

Le PEI protoné exerce un effet attractif vis-à-vis des anions nitrates et chlorures, ce qui justifie leurs taux de fixation élevés à des pH plus acides.

II.2.2.3-Durée d'immersion :

Dans les figures IV.23.a, IV.23.b et IV.23.c sont représentées les quantités fixées des nitrates ou chlorures sur la résine modifiée par le PEI à 1g/l et à pH=9.8 pendant respectivement 48h, 72h et 168h (une semaine).

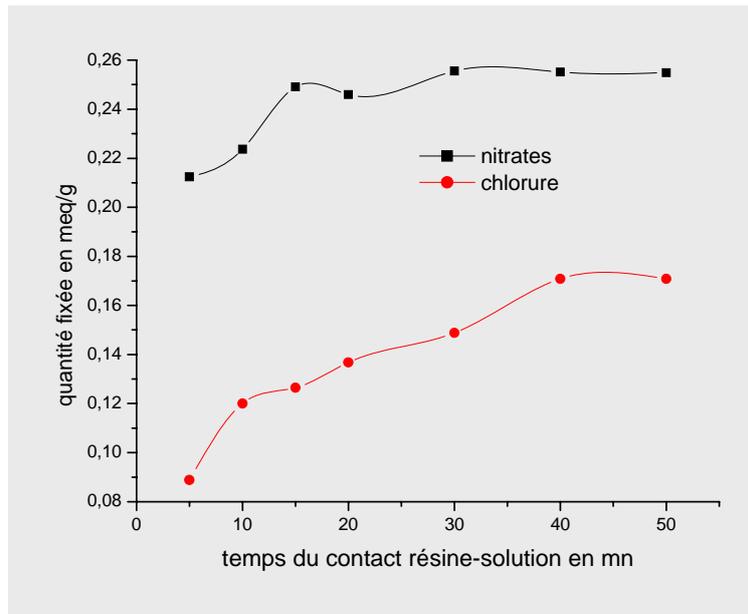


Figure IV.23.a : quantité fixée de NO_3^- ou Cl^- en fonction du temps de contact résine-solution dans le cas d'une résine modifiée par le PEI pendant 48 heures

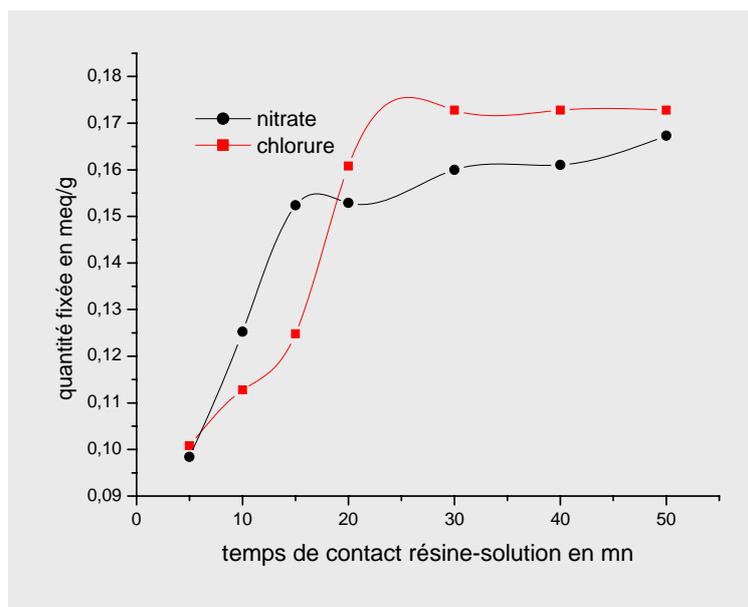
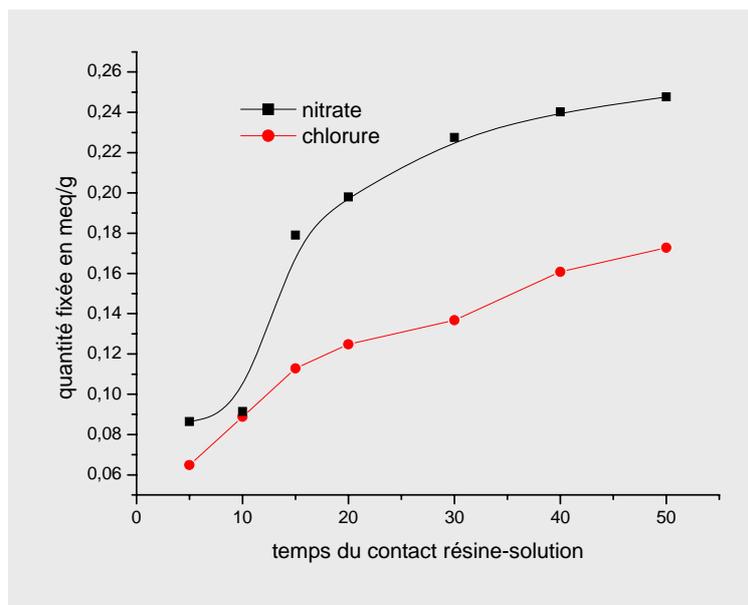


Figure IV.23.b : quantité fixée de NO_3^- ou Cl^- en fonction du temps de contact résine-solution dans le cas d'une résine modifiée par le PEI pendant 72 heures



FigureIV.23.c : quantité fixée de NO_3^- ou Cl^- en fonction du temps de contact résine-solution dans le cas d'une résine modifiée par le PEI pendant une semaine

L'examen des 3 figures nous a conduit aux constatations suivantes :

- les nitrates sont mieux fixés sur la résine modifiée par immersion dans le PEI pendant 48 heures.
- la quantité des nitrates fixés sur la résine modifiée pendant 72 heures a sensiblement diminué.
- la cinétique de la fixation des nitrates et chlorures dépend de la durée de l'immersion de la résine dans le PEI.

La durée de l'immersion de la résine dans la solution du PEI a été examinée par le suivi de la quantité adsorbée de ce dernier par dosage du complexe PEI-Cu^{2+} en fonction du temps. La figure IV.24 représente la quantité du PEI adsorbée en fonction du temps d'immersion.

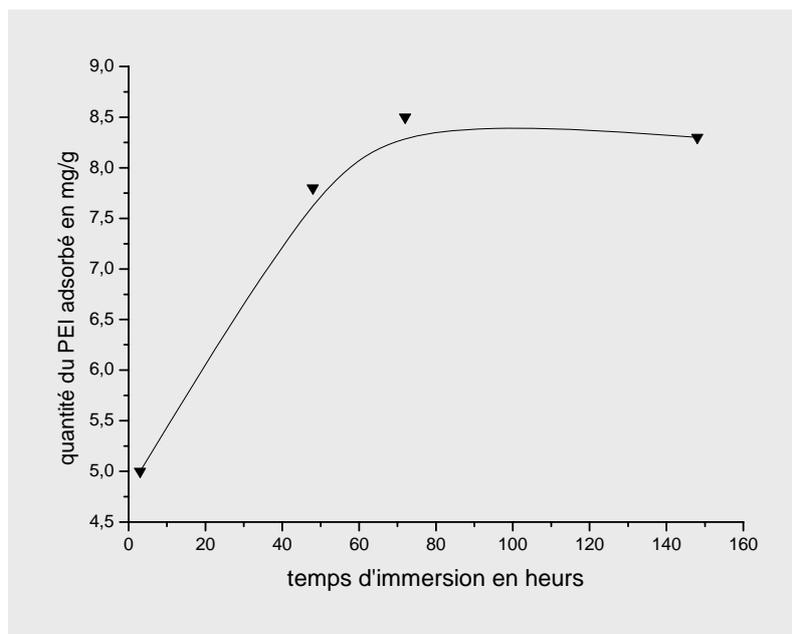


Figure IV.24 : quantité adsorbée du PEI en fonction du temps de l'immersion

Il est observé une nette augmentation de la quantité adsorbée en fonction du temps d'immersion puis une saturation de la résine est obtenue au bout de 70 heures de la durée d'immersion

L'examen des résultats obtenus dans la figure IV. 24 permet l'explication de l'évolution des quantités des nitrates et des chlorures fixés sur la résine modifiée en fonction de la durée de l'immersion.

En effet, d'après la figure IV.23.a, un taux de nitrates fixés plus élevé est obtenu à de faibles quantités de PEI adsorbé.

Cette quantité des nitrates fixés diminue avec l'augmentation de la quantité du PEI adsorbée due à la durée d'immersion plus longue (72h). Ceci est peut être expliqué par la réduction de la porosité de la résine suite à la grande adsorption du PEI.

A des durées d'adsorption du PEI plus longues (1 semaine), un réarrangement probable de la chaîne polymérique du PEI pourrait expliquer la nouvelle augmentation des quantités des nitrates fixés observée dans la figure IV.23.c.

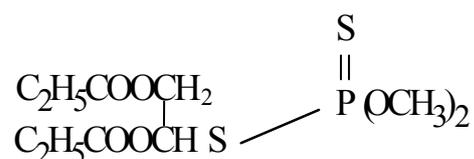
Dans le cas des ions chlorures, l'influence de la quantité du PEI adsorbé enregistrée avec la durée de l'immersion a eu conséquence particulièrement sur la cinétique de fixation.

III- Application au traitement d'une eau de consommation :

Nous avons effectué une application des résines modifiées par le PEI (de 1g/l, pH= 9.8, temps d'immersion 48h et 72h) au traitement des eaux souterraines de consommation de la wilaya de GHARDAIA.

La présence d'un ou de plusieurs pesticides dans les eaux souterraines est éventuelle à cause de leur large utilisation en agriculture. Le Malathion ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) est un pesticide antiacridien et insecticide souvent utilisé dans la région, soluble dans l'eau (145mg/l), son point de fusion est de $T=2^{\circ}C$, et de point d'ébullition de $T=156-157^{\circ}C$ [86].

Sa formule semi-développée est la suivante :



Le malathion est une neurotoxine agissant sur le système nerveux central (inhibition de l'enzyme de l'acétylcholinestérase). L'intoxication aiguë se manifeste par les symptômes suivants: transpirations abondantes, hypersalivation, diarrhées, bronchite, infarctus du myocarde et coma. La mort survient par apnée ou arrêt respiratoire. Le potentiel cancérigène et mutagène du malathion n'est pas encore établi avec certitude (OMS, 1983).

Il a été ajouté aux solutions en proportion de 3% en volume afin d'examiner son seuil toléré sur la fixation des ions chlorures et nitrates. Les eaux utilisées sont l'eau de puit de la région Bouchene, et l'eau de robinet de la région de Kerkoura. Les teneurs en chlorures et nitrates de ces deux types d'eaux sont données dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Teneurs en nitrates et en chlorures

	Eau de puit (Bouchene)	Eau de robinet (Kerkoura)
Nitrate (mg/L)	25.9	37.8
Chlorures (mg/L)	227.2	568

Les figure IV.25.a et IV.25.b représentent respectivement les concentrations fixées des nitrates et chlorures sur la résine en fonction de sa modification et de la présence du pesticide, dans le cas de l'eau de robinet de la région de KERKOURA.

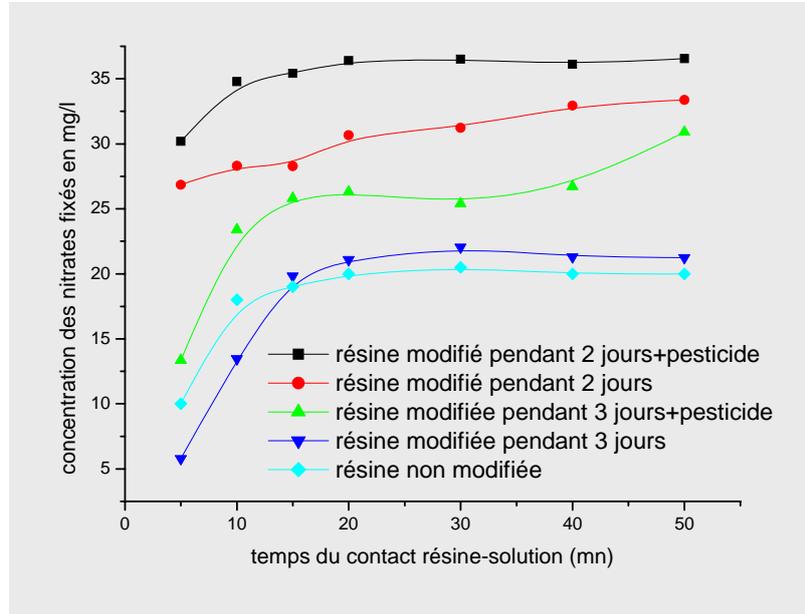


Figure IV.25.a : nitrates fixés sur résine en fonction de la sa modification et de la présence du pesticide dans le cas de l'eau de robinet de KERKOURA

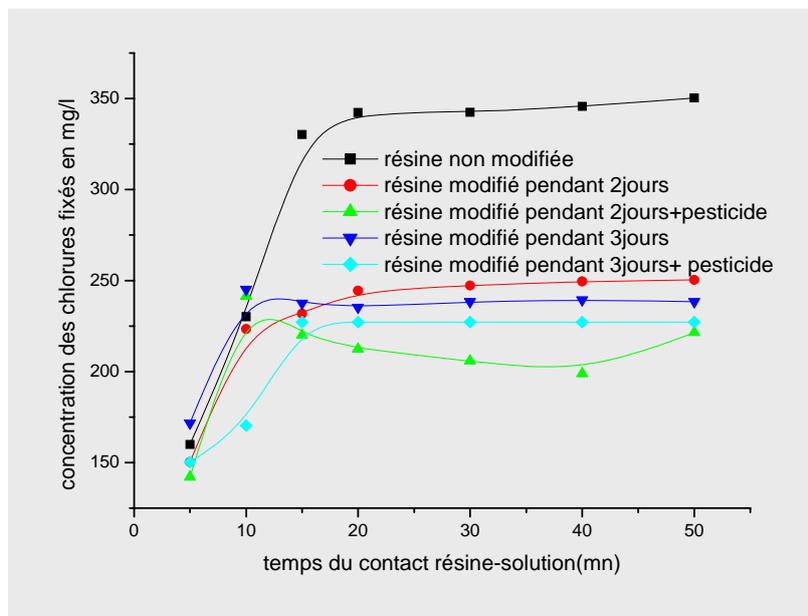


Figure IV.25.b : chlorures fixés sur résine en fonction de sa modification et de la présence du pesticide dans le cas de l'eau de robinet de KERKOURA

L'utilisation de la résine modifiée est favorable à la fixation des nitrates et défavorise celle des chlorures, ce résultat conforte celui obtenu précédemment et peut être aussi justifié par la forte concentration en chlorures.

De plus, la présence du pesticide influe sur la quantité des chlorures ou des nitrates fixés, cette influence est peut être attribuée à son adsorption sur la résine, ou à des interactions entre celui-ci et des anions en solution.

Il est à signaler que le taux d'élimination des nitrates avec la résine modifiée par le PEI pendant 2 jours atteint 86.66% alors qu'il était de l'ordre de 53.33% avec la résine non modifiée. Un taux d'élimination des chlorures de 60.7% est observé avec la résine non modifiée qui a diminué à 40.5% avec résine modifiée pendant 72h (3 jours).

Les figures IV.26.a et IV.26.b présentent respectivement les concentrations fixées des nitrates et chlorures sur la résine en fonction de sa modification et de la présence du pesticide pour l'eau de puit de la région de BOUCHENE.

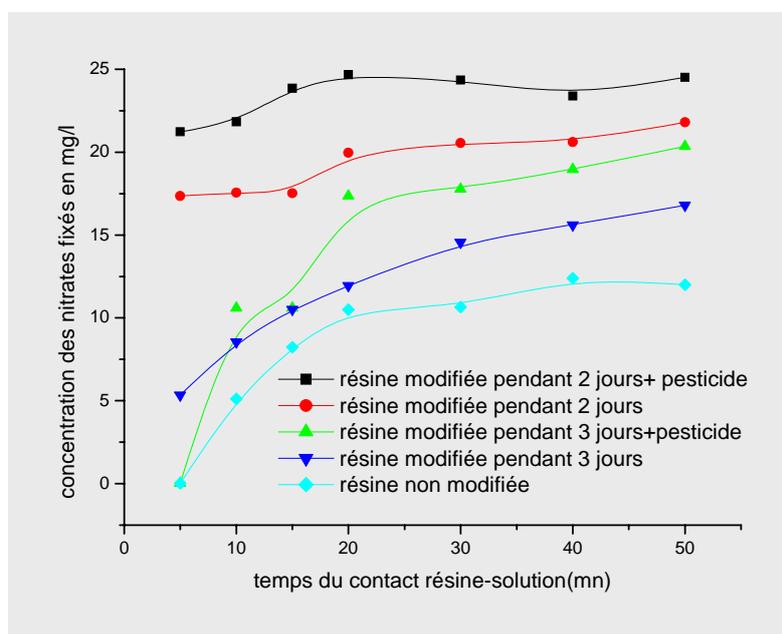


Figure IV. 26.a : nitrates fixés sur résine en fonction de sa modification et de la présence du pesticide dans le cas de l'eau de puit de BOUCHENE

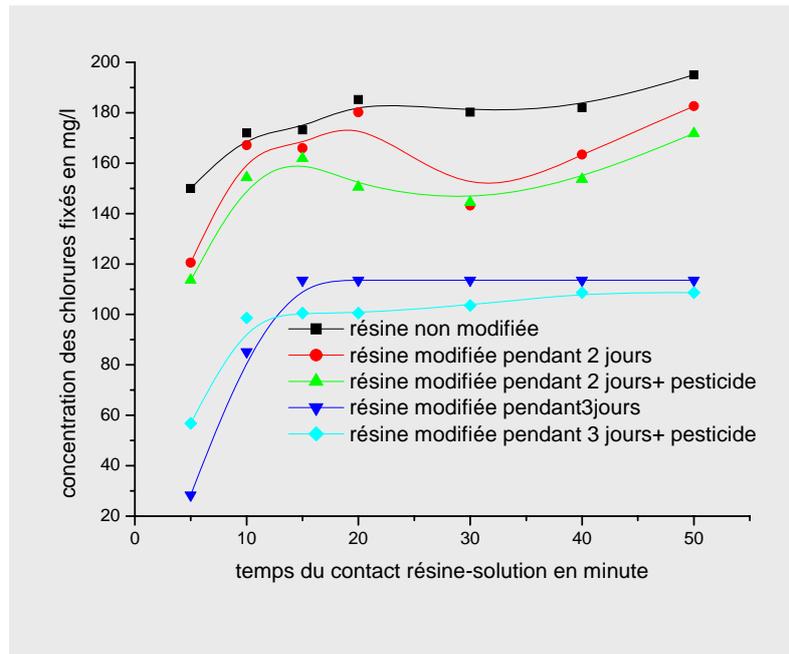


Figure IV.26.b : chlorures fixés sur résine en fonction de sa modification et de la présence du pesticide dans le cas de l'eau de puit de BOUCHENE

Le même effet de la modification est observé sur la fixation des nitrates et chlorures dans le cas de l'eau de puit, le taux d'élimination des nitrates est de 46% avec la résine non modifiée et 94.2% en utilisant la résine modifiée par le PEI pendant 48h (2 jours).

Le taux d'élimination des chlorures passe de 83.7 % à 48.4% après l'utilisation de la résine modifiée par le PEI pendant 72 heures.

Conclusion Générale:

Ce travail rentre dans le cadre de l'application des matériaux échangeuses d'ions à la séparation des anions nitrates et chlorures. Les résultats suivants ont été obtenus :

- la quantité fixée des nitrates et chlorures augmente avec l'augmentation de leurs concentrations en solution et le temps du contact solution-résine.
- la fixation des nitrates et chlorures dans un domaine de température donnée a révélé l'enregistrement d'une meilleure fixation des nitrates à la température $T=23^{\circ}\text{C}$ alors que les chlorures sont bien fixés à $T=35^{\circ}\text{C}$.
- L'effet des co-ions a été étudié et a montré une bonne fixation des nitrates avec le co-ion K^{+} tandis que les chlorures sont mieux fixés avec le Co^{+2} .
- La présence des chlorures en solution à une concentration élevée a défavorisé la fixation des nitrates. La présence des nitrates en solution même à une faible concentration défavorise la fixation des chlorures.

Une modification de la surface de la résine a été réalisée avec les adsorbants suivants :

Le PEI, l'adipate de potassium et le duodécanoate de sodium. Les résultats obtenus sont :

- une bonne séparation entre les deux anions a été enregistrée avec la modification par l'adipate de potassium.
- Une bonne fixation des anions nitrates a été observée suite à une modification par le PEI.

D'autres paramètres de la modification par le PEI ont été examinés et ont conduit aux remarques suivantes :

- une augmentation de la quantité fixée en nitrates a été constatée avec l'augmentation de la concentration du PEI en solution jusqu'à saturation de la résine à environ 1g/l.
- un pH acide de la solution du PEI a conduit à une bonne fixation en nitrates et chlorures.
- Une durée d'immersion de 48heures a donné une bonne fixation des nitrates qui s'est réduit à une durée d'immersion de 72 heures, ceci est peut être dû à une diminution de la porosité de la résine.

Une application des résines modifiées par le PEI a été réalisée sur des eaux de consommation. L'utilisation de la résine modifiée est favorable à la fixation des nitrates et défavorable à celle des chlorures.

Références :

- [1] Mourad Amara. Thèse de doctorat, USTHB, Alger 2003.
- [2] D. Herve, les échangeurs d'ions en métallurgie. Service statistique et documentation (Paris 1977)
- [3] C. E. Harland. Ion exchange: Theory and practice. Ed 1995.
- [4] Degrément, mémento technique de l'eau, 9^{ème} Ed.1989
- [5] F.w. Petersen. J. S. J. Van deventer, Minerals Engenning, 5 (1992) 1-16
- [6] F.T. Bunus, J. inorg. Nuc. Chem.36 (1974) 917-920
- [7] Thompson (H.S.). On the adsorbent power of soils. J. Royal agric. Soc. (GB) 11 1850 p. 68.
- [8] Way (J.T.). J. Royal Agric. Soc. (GB) 11 1850. p. 313.
- [9] Gans (R). Jb. Preuss. Geol. Landesamt 26. 1905 p. 126
- [10] Liebknecht (O). US Pat. 2 191 060.
- [11] Smit (P). US Pat. 2 191 063.
- [12] Adams (B.A.) et HOLMES (E.L). J. Soc.Chem. Ind. 54 1925 p. 1.
- [13] D'alelio (G.F). US Pat 2 366 007.
- [14] Mc Burney (C.H). US Pat. 2 591 573.
- [15] The Permutit Co. Ltd. Pat 849 112, 860 695 et 889 304.
- [16] Farben Fabriken Bayer. Brit. Pat. 885 719, 885 720 et 894 391.
- [17] Rohm and Haas Co. Brit. Pat. 932 125 et 932 126.
- [18] M. Rumeau, les échangeurs d'ions dans le traitement des eaux et la récupération des résidus, TS. M. L'eau Mai 1977.
- [19] A. Guyot, synthesis and structure of polymer support, (New York), 1981.
- [20] O. Okay, Die Angew Makromol , chemie157(1988)2595.
- [21] F de Dardel. Echange d'ion : principe de base. Technique de l'ingénieur J2783
- [22] D. Herve, information chimie.pp109, 1972.
- [23] B.Tremillon. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gautier –Villars- Paris. 1965.
- [24] A. Rindgbom, les complexes en chimie analytique. Ed (Paris) 1967.
- [25] M. Marthol, comprehensive analytical chemistry, XIV, Elsevier, Sci, Pub, comp, (New York), 1976

- [26] L. Germain , L. colas et J.Rouquet, le traitement des eaux, (cinquième édition). Dunod, 1976.
- [27] H. Ohotaki. Hydratation of ions. Kioritsu Tokio, 1990, p. 30. 53. 55.
- [28] B. Tremillon. Electrochimie analytique et réaction en solution. Masson. Paris 1993
- [29] Beatson, C. G. Methaemoglobinaemia-Nitrates in drinking water. Environ. Health, 8631(1978).
- [30] Adam, J. W. H. Health aspects of nitrate in drinking-water and possible means of denitrification (literature review). Water SA, 6: 79 (1980).
- [31] Egboka, B. C. E. Nitrate contamination of shallow groundwaters in Ontario, Canada. Sci. Total Environ., 35: 53 (1984).
- [32] M. Boumadiene, D. Achour. Desalination 168(2004)187-194
- [33] N. Lohomi, S.Goasan, A. Iain. V. K. Gupta, K. K. Verma, Anal Chim. Acta 505(2004)383.
- [34] L. Fewtrell, Environ. Health perspect. 112(2004)1371.
- [35] H. H. Comly, 1945. JAMA. 129 :112-116. Reprinted in 1987. JAMA 257(20)2792.
- [36] B. C. Kross, A. D. Ayebo, L. J. Fuortes, Am. Fam. Physician 4(1)(1992) 183.
- [37] S. C. Brunning-Funn. J. B. Canece. Vet. Hum. Toxicol 35 (6) (1993) 521.
- [38] P. Mikuska. Z. Yecera. Anal. Chim. Acta. 495(2003)225.
- [39] J.J. Schorman. A. Steyen. Desalination 155(2003)15.
- [40] Vogel's : Textbook, of macro semi-micro qualitative inorganique analysis, fifth édition 1979
- [41] Conseil national de recherche du Canada.. CNRC no 15019, Ottawa (1977).
- [42] Tony. J. Cunha. Nutrient and toxic substances in water for livestock and poultry. National Academy of sciences, Washington, 1980.
- [43] Little, A.D. Inorganic chemical pollution of freshwater. University of East Angila.U.S. 1985.
- [44] Pettyjohn, W.A. Water pollution by oil-field brines and related industrial wastes in Ohio. Ohio J. Sci., 71 : 257 (1971).
- [45]. Pettyjohn, W.A. Water quality in a stressed environment. Burgess Publishing Co., MN (1972).
- [46] Jaina, A., Kapuler, S., Govendo, S., Serban, I. et Eliahou, H.E. Blood pressure and renin activity in Na⁺, Cl⁻, or NaCl loading in rats. Miner. Electrolyte Metab, 3 : 276 (1980).

- [47] Toto, R.D., Hulter, H.N., Mackie, S. et Sebastian, A. Renal tubular acidosis induced by dietary chloride. *Kidney Int.*, 25 : 26 (1984).
- [48] Sackmann, B. et Neher, E. Patch clamp techniques for studying ionic channels in excitable membranes. *Annu. Rev. Physiol.*, 46 : 455 (1984).
- [49] Honeyfield, D.C. et Froseth, J.A. Effects of dietary sodium and chloride on growth, efficiency of feed utilization, plasma electrolytes and plasma basic amino acids in young pigs. *J. Nutr.*, 115 : 1366 (1985).
- [50] Kurtz, T.W. et Morris, R.C., Jr. Dietary chloride as a determinant of “sodium dependent” hypertension. *Science*, 222 : 1139 (1983).
- [51] Whitescarves, S.A., Ott, C.E. et Jackson, B.A. Salt-sensitive hypertension: contribution of chloride. *Science*, 223 : 1430 (1984).
- [52] Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social. Apport recommandé d’éléments nutritifs pour les Canadiens, Ottawa (1983).
- [53] Zidek, W., Losse, H., Lange-Asschenfeldt, H. et Vetter, H. Intracellular chloride in essential hypertension. *Clin. Sci.*, 68 : 45 (1985).
- [54] C. R. DICK and G. E. HAM : *J. Macromol Sci, -Cem*: (1970), A4(6),1301-1314.
- [55] programme bilaterale de cooperation algero-francaise2005
- [56] Jean Rodier, analyse de l’eau ,7^{ème} édition 1987
- [57] Yassine berbar, Mourad amara, hacène kerdjoudj. *Desalination* (2007) in press.
- [58] M. chabani. A. Amrane. A. Bensmaili. *Chemistry Engineering Journal* 125(2006)111-117
- [59] Robert, A, Alberty. Robert, J, Silbey. *physical chemistry*. Willy 1992.
- [60] C. Namasivayam.and R.T. Yamuna. *Chemosphere*30(3)(1995)516-578.
- [61] M. Chabani. A . Amrane. A. Bensmaili. *Desalination* .206(2007)560-567.
- [62] M.L. marina. F.J. Estiban. C. Poitrenaud. *React and funct polym* 31(1996)31-37.
- [63]David. R. Lide. *Handbook of chymestry and physics*. 73 Eddition 1993-1993
- [64] Mourad Amara. *Thèse de magistère USTHB*. 1998
- [65] T. Sata, R. Izuo, Y. Mizutani, R.Yamane, *J. colloid Interf Sciences*.40 (1972)317-328.
- [66] T. Sata. *J. poly.sci. polym. Chem. Ed* 16(1978)1063-1080.
- [67] K. Geckeler, G. Lange, H. Eberhardt, E. Bayer, *Pur and Appli Chem*52(1980)1883-1905.
- [68] Y.Yamashoji, T. Matsushita. T. Shono. *Tech. Rep. of the Os.Univ.*35(1985)331-337.
- [69] E. Bayer, B. Ya. Spicapov, K. Geckeler, *Polym bulletin* 13(1998)307-311
- [70] S. Kobayshi, T. Tanabe, T. Saegusa, Mashio. *Polym Bultin* 15 (1986) 7-12.
- [71]T. Sata. Y. Yamane, *J. Polym. Sci. Part B : Polym .Phys.*27 (1989) 2229-2241.
- [72] T. Sata, R. Izuo, *J. Membr. Sci.* 45(1989)197-208.

- [73] T. Sata, R. Izuo, *Angew. Makromol. Chem*, 171(1989)101-117.
- [74] T. Sata, R. Izuo, *J. Membr. Sci.* 41(1990)2349-2362.
- [75] T.Sata, R.Izuo.*J. Membr. Sci.*45(1989)209-224.
- [76] H.Ohoya, M. Kuromoto, H. Matsumoto, Y. Negishi, *J. Membr.Sci.*51(1990)201-214.
- [77] Y.Tanka, M.Seno, *J. Membr.Sci.* 8 (1981) 115-127.
- [78] T.Sata, K.Mine, Matsusaki, *Colloid. Interf. Sci.*202 (1998) 348-358.
- [79] Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj, *Separa. Purif. Thech.* 29(2002)79-87.
- [80] Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj. *Desalination.*155 (2003) 79-87.
- [81] Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj. *Hydrometallurgie.* 65 (2002) 59-68.
- [82] Z. OGUMI, Y. Chimoto, M. Tsujikawa, Z. Takehara. *J. Electrochem .soc* 136 (1989) 1247-1248.
- [83] Z. OGUMI, Y. Chimoto, M. Tsujikawa, Z. Takehara. *F. R. Foukes* 137(1990)1430-1495.
- [84] Yassine Berbar , Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj, *Amer Baaliomer.*
Communication au congrès international sur l'environnement, 10 et 11 Mars Ghardaia, Algérie.
- [85] Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj. *Talanta.*60 (2003) 991-1001.
- [86] G.W.A. Miline, *pesticides.* Second édition 2004.