

N° d'ordre: 26/ 2009– M/ CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de chimie



MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
EN CHIMIE

spécialité: CHIMIE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX INORGANQUES

Par
M^{elle} SMAIL Fatima
THEME

**ELABORATION DE MEMBRANE ET APPLICATION
EN ELECTRODIALYSE POUR LA SEPARATION DES
IONS METALLIQUES**

Soutenu le 01/07 / 2009, devant le jury Composé de:

Mr; KHOUIDER ALI, professeur USTHB
M^r M.AMARA Maitre de conférence USTHB
Mr METREF Farid, Maitre de conférences USTHB
Mme DJEBBAR Safia , professeur USTHB

président
Directeur de thèse
Examineur
Examinatrice

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été accompli au laboratoire d'Hydrometallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène d'Alger sous la direction de Monsieur M. AMARA.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur, M. AMARA, Maître de conférences à l'USTHB, qui a dirigé mon travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour sa disponibilité, les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Monsieur A. KHOUIDER, Professeur à l'USTHB, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Ma reconnaissance va également à Madame S. DJEBBAR professeur à l'USTHB et monsieur F. METREF, Maître de Conférences à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse. Qu'ils en soient remerciés.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur H. KERDJOUJ et O. AROUS.

Je remercie également les membres du laboratoire d'Hydrometallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire pour leur aide et leurs conseils durant toute la durée de mon stage au laboratoire.

J'adresse mes chaleureux remerciements mes collègues du laboratoire, H. MABROUKI, A. BENKANOUN pour l'assistance, l'ambiance de travail dynamique, enrichissante et l'amitié dont ils m'ont fait profiter tout au long de mon apprentissage.

Liste des tableaux

I.1	les différentes techniques de séparation membranaire	19
I.2	Applications de l'électrodialyse par secteur d'activité	22
III .1	composition des membranes	35
III.2	Caractéristiques de la membrane échangeuse cation CRA.	36
III.3	les différentes propriétés des trois métaux (Cu, Zn et Ni)	37
III.4	les valeurs de conductivité de quelques ions	39
IV.1:	Caractéristiques physico chimiques des membranes synthétisées	44
IV.2:	Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes à base du CTA+PEG+PEI+TEHP obtenus par FTIR.	54
IV.3	Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes à base du CTA+P4VP +TEHP obtenus par FTIR.	57
IV.4	Quantités d'ions retenus par la membrane M ₄ .	58
IV.5	les quantités d'ions métalliques retenus par la membrane (M1)	61
IV.6	Constantes de stabilités des différents complexes en solutions	66

LISTE DES FIGURES

Figures		page
I.1	Membrane sélective	5
I.2	Structure d'une membrane échangeuse d'ions. Exemple d'une MEC.	10
I.3	Schéma général d'une membrane bipolaire.	11
I.4	Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement.	15
I.5	Détermination expérimentale de la valeur de I lim.	16
I.6	Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique	17
I.7	Principe de l'électrodialyse	19
III.1	Structure développée du polyéthylène imine ramifiée.	32
III.2	Structure développée du Tris (2-Ethylhexyl) phosphate	33
III.3	Formule générale du tri acétate de cellulose	33
III.4	Formule générale du PEG	34
III.5	Formule générale du P4VP	34
III.6	Structure développée du chloroforme	35
III.7	Schéma des compartiments	41
III.8	Dispositif expérimental global de l'électrodialyse à l'échelle laboratoire	42
III.9	Aperçu du module d'électrodialyse à l'échelle laboratoire	42
IV. 1	Thermogramme ATD de la membrane TAC-PEI-PEG.	45
IV.2	Thermogramme ATG de la membrane TAC-PEI-PEG.	46
IV.3	la membrane synthétisée observées en surface.	47
IV.4a	la membrane synthétisée en coupe verticale.	47
IV.4b	la membrane synthétisée en coupe verticale.	48
IV.4c	la membrane synthétisée en coupe verticale.	48
IV.5	Spectre FT IR du TAC	49
IV.6	Spectre FT IR du TEHP	50
IV.6	Spectre FT IR du PEG	52
IV. 7	Spectre FT IR du PEI.	51
IV. 8	Spectre FT IR de la membrane de TAC+PEG+PEI+TEHP	53
IV.9	Spectre FT IR du P4VP	55

IV.10	Spectre FT IR de la membrane TAC+P4VP+TEHP	56
IV.11	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférées en fonction de la concentration initiale (membrane M1, durée de dialyse 4h).	59
IV.12	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférées sur la membrane en fonction du temps.	60
IV.13	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixées en fonction du temps	62
IV.14	Variation du pH dans les compartiments d'alimentation et de réception en fonction du temps	63
IV.15	Variation de la conductivité dans les compartiments d'alimentation et de réception en fonction du temps	64
IV.16	Quantités de cuivre fixées et transférées en fonction du contre ion	64
IV.17	Quantités de zinc fixées et transférées en fonction du contre ion	65
IV.18	Quantités de nickel fixées et transférées en fonction du contre ion	65
IV.19	Variation du courant en fonction du potentiel pour la solution traitée.	67
IV.20	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférés en fonction de la concentration initiale; (I=4mA; t= 240 min)	67
IV.21	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixés en fonction de la concentration initiale, (I= 4 mA; t= 240 min)	68
IV.22	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixées en fonction du temps	69
IV.23	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférée en fonction du temps	70
IV.24	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixée en fonction de la densité du courant	72
IV.25	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférée en fonction de la densité du courant	73
IV.26	Variation du pH dans le compartiment de réception et d'alimentation en fonction du temps et de la densité du courant	74
IV.27	Variation de la conductivité dans le compartiment de réception et d'alimentation en fonction du temps et de la densité du courant	75
IV. 28	Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixées et transférées en fonction de la nature de la membrane	76

SOMMAIRE

Titre	Page
PAGE DE TITRE	5
REMERCIEMENT.....	9
SOMMAIRE	10
LISTE DES FIGURES	12
LISTE DES TABLEAUX.....	12
INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE I	14
Généralités sur les membranes échangeuses d'ions et Les procédés membranaires.	140
I.1 Les membranes échangeuses d'ions	16
I.1.1 Généralités	17
I.1.2 Historique	18
I.1.3 Définition	19
I.1.4 Classification des membranes	19
I.1.4.1 Classification d'après le mécanisme de séparation	20
I.1.4.2 Classification d'après la morphologie	22
I.1.4.3 Classification d'après la géométrie de préparation des membranes	23
I.1.4.4 Classification d'après la nature chimique	24
I.1.5 Synthèse des membranes	24
I.1.5.1 Voie chimique	25
I.1.5.2 Voie radiochimique	25
I.1.5.3 Voie photochimique	26
I.1.5.4 Voie électrochimique	27
	29
I.1.6 Caractéristiques des membranes	29
I.1.6.1 Sélectivité d'une membrane	29
I.1.6.2 Perméabilité d'une membrane	30
I.1.6.3 Résistance d'une membrane	31
I.1.7 Classification des membranes échangeuses d'ions	33
I.1.7.1 Membranes homopolaires	33
I.1.7.2 Membranes bipolaires	34
I.1.7.3 Les membranes mosaïques	35
I.1.7.4 Les membranes amphotères	36
I.1.8 Préparation des membranes	37
I.1.8 .1 Membranes homogènes	37

I.1.8.2 Membranes hétérogènes	38
I.1.8.3 Membranes bipolaires	39
I.1.9 Propriétés physico-chimique des membranes	39
I.1.9.1 Propriétés à l'équilibre	40
I.1.9.1.1 Capacité d'échange	40
I.1.9.1.2 Gonflement des membranes	41
I.1.9.1.3 Exclusion ionique et potentiel Donnan	41
I.1.9.2 Propriétés sous forces de transfert	42
I.1.9.2.1 Permsélectivité	42
I.1.9.2.2 Résistance électrique	43
I.1.9.2.3. Diffusion et auto-diffusion	45
I.1.9.2.4. Equations de transport membranaire	44
I.1.9.2.5. Densité de courant limite	46
I.1.9.2.6. Polarisation de concentration	47
I.1.10 Colmatage des membranes	78
I.1.10.1 Contrôle du colmatage et de la polarisation de concentration	78
I.2 Procédés membranaires	49
I.2.1 Les procédés baromembranaires	49
I.2.1.1 Microfiltration (MF)	49
I.2.1.2 Ultrafiltration (UF)	49
I.2.1.3 Nanofiltration (NF)	50
I.2.1.4 Osmose inverse (OI)	50
I.2.1.4.a Osmose directe	50
I.2.1.4.b Osmose inverse	51
I.2.2 LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES	51
I.2.2.1 Définition de la dialyse	51
I.2.2.2 L'électrodialyse	
II.2.2.2.1 Définition :	52

I.253.2.2.2 Limites de la technique	50
I56.2.2.2.3 Applications de l'électrodialyse	51
Chap57itre II	51
548Synthèse et caractérisations de nouvelles membranes à base des polymères.	51
II.1 Matière pr59emière pour la fabrication des membranes	51
II.1.1 Choix du solvant	52
II.1.2 Choix du support membranaire	52
II.1.3 Choix des plastifiants	52
II.2 Synthèse des membranes	52
II.3 Résultats et discussion	52
II.3.1 Caractéristiques physiques des membranes	52
II.3.2 Caractérisations structurales des membranes :	52
II.3.2.1 Caractérisation par ATG et ATD	52
II.3.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	52
II.3.2.3 Caractérisation par FTIR	53
Chapitre III	53
Partie expérimentale : produits utilisés et méthodes d'analyses	53
III. produits utilisés	53
III.1 Le polyéthylène imine	54
III.2Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate	54
III.3Triacétate de cellulose	54
III.4 polyéthylène glycol	54
III.5 Chloroforme	55
III.6 . Les membranes échangeuses d'ions	55
III.7 Métaux lourds	55
III.7.1 Caractéristiques des cations étudiés (Cuivre (II), Zinc (II) et Nickel (II) lors de l'échange ionique	56
III.7.2 Effets sur la santé et impacts sur l'environnement	56
<ul style="list-style-type: none"> • Effets sur la santé 	57
<ul style="list-style-type: none"> • Impact sur l'environnement 	57
III.8 Autres produits	58
III.9 Equilibre d'échange d'ions en présence d'agents complexant	58
III.10. Matériels utilisés	59
III.3. Méthodes expérimentales	59
III.3.1 Analyse Des Solutions	60
III.3.1.1METHODES D'ANALYSES	60
III.3.1.1.a Suivi de la fixation par des mesures du pH	60
III.3.1.1.b Suivi de l'échange ionique par des mesures conductimétriques	60
III.3.1.1.c Suivi de l'échange ionique par spectrophotométrie d'absorption atomique	61
III.3.2 Principe des procédés utilisés	61
III.3.2.1Dispositif expérimental	62
	62
	63
CHAPITRE IV	63

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de nouveaux matériaux destinés à la séparation des constituants d'un mélange de nature minérale ou organique a toujours constitué une source d'inspiration pour les chimistes et les chercheurs d'une manière générale. Ces dernières années ont été marquées par l'engouement vers les technologies non conventionnelles –dites propres- de séparation et de purification et ont vu se développer des nouvelles technologies et de nouveaux matériaux membranaires. Il s'agit des membranes polymères à sites complexant fixes ou à des propriétés acido-basiques. Ce nouveau type de membranes réduit de façon significative les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre et l'élaboration des autres membranes.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'élaboration de nouvelles membranes à base des polymères tels que le triacétate de cellulose (TAC), le polyéthylneimine (PEI), le polyéthylneglycol (PEG) et le poly4vinylpyridine pour la séparation des ions métalliques cuivre, nickel et zinc par des procédés membranaires.

Cette étude permettra également d'examiner la sélectivité des membranes fabriquées vis-à-vis des ions métalliques et des anions tels que les nitrates et les chlorures.

L'étude a également mis en évidence les effets des paramètres externes à la membrane, mais en rapport avec les procédés de dialyse et d'électrodialyse, comme le temps de contact, la densité de courant et la concentration initiale.

Dans le premier chapitre, seront présentées des généralités sur les membranes échangeuses d'ions et les procédés membranaires.

Une description des techniques de préparation des matériaux membranaires est donnée dans le deuxième chapitre.

Les techniques expérimentales de préparation des membranes, et de réalisation des procédés de dialyse et d'électrodialyse ainsi que la description des produits utilisés et des moyens d'analyses sont conçus dans le troisième chapitre.

Le chapitre quatre contiendra tous les résultats obtenus ainsi que des tentatives d'interprétations des phénomènes observés. Les résultats relatifs à la caractérisation des membranes synthétisées, morphologie et propriétés physico-chimiques, et les résultats des applications en dialyse et électrodialyse seront détaillés.

Le travail sera clôturé par une conclusion générale et des perspectives pour la continuité de l'étude.

CHAPITRE I

Généralités sur les membranes échangeuses d'ions

Et

Les procédés membranaires.

I.1 Les membranes échangeuses d'ions

I.1.1 Généralités

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymère fonctionnalisée par des entités ioniques. Elles peuvent être obtenues à partir de résines échangeuses d'ions de très fine granulométrie mélangées à un liant pour former un gel qui est enduit sur une trame, ces membranes sont dites hétérogènes. [1]

Une conception de type homogène est plus commune. La membrane se présente sous la forme d'un film de macromolécules fonctionnalisées. Le plus souvent la matrice consiste en un polymère hydrophobe, tel que le polystyrène, le polyéthylène ou le polysulfone, ponté pour former une trame plus résistante. Le degré d'enchevêtrement détermine souvent la stabilité thermique. La fonctionnalisation par les entités ioniques fixe la permselectivité et a un effet sur les propriétés mécaniques (la matrice peut même être rendue soluble dans certaines conditions en étant insoluble au départ).

I.1.2 Historique

Les membranes échangeuses d'ions artificielles sont une acquisition récente de la science et de la technique. Le phénomène de sélectivité ionique a été d'abord observé sur des membranes naturelles, végétales et animales.

Les premières études systématiques des processus de transport ont été menées sur des membranes naturelles, ou préparées à partir de collodion (solution de nitrocellulose dans un mélange d'ether et d'alcool). Les membranes de collodion étaient suffisamment sélectives pour permettre une telle étude. Leur fragilité et leur très grande résistance électrique les excluent cependant du domaine des applications pratiques.

En 1748, la première description d'un phénomène membranaire a été faite par l'abbé NOLLET. En 1854, GRAHAM a publié pour la première fois des recherches sur la dialyse puis en 1917 KOBER a pu réaliser des expériences avec des films en polymères naturelles. [2]

Ces dernières années, les polyméristes ont ouvert la voie à la fabrication des membranes de hautes sélectivités et de résistance électrique. [3]

I.1.3 Définition

Il serait illusoire de voir donner une définition précise et complète du mot membrane, car il est impossible de couvrir tous les aspects du comportement de la membrane et toute formulation serait incomplète. [4]

Elle est décrite en termes simples comme étant une phase généralement hétérogène agissant comme une barrière au flux des molécules ou espèce ioniques présentes dans des solutions. Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (fig I.1) Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [5] :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

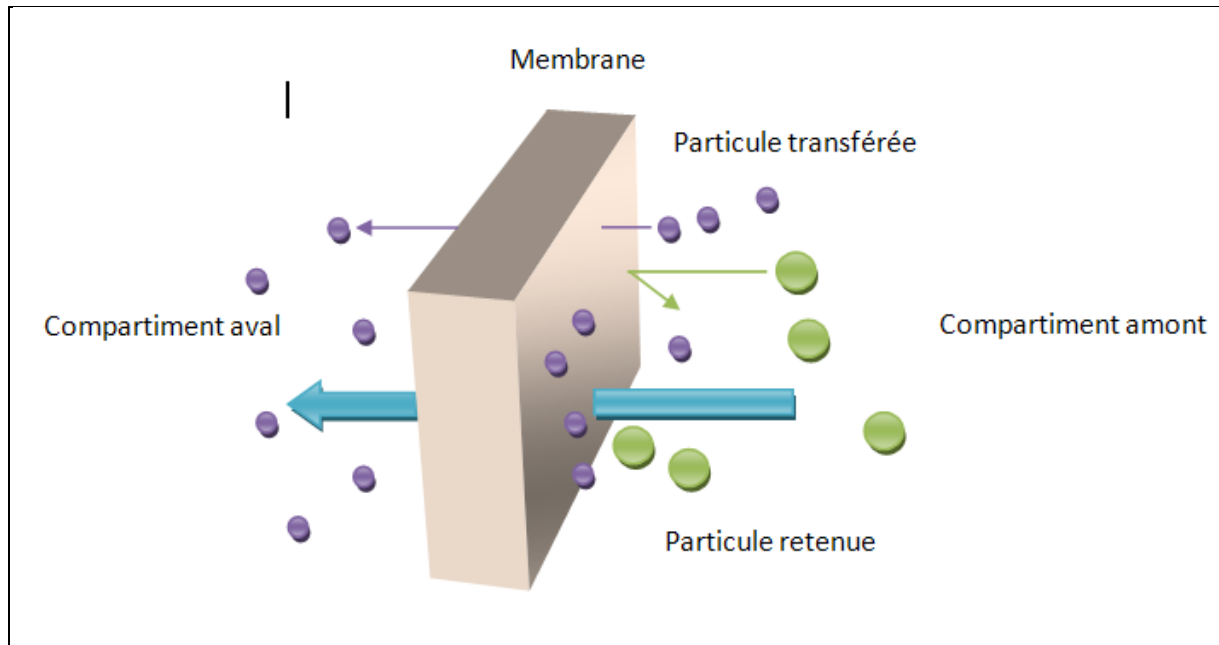


Fig I .1 : Membrane sélective

Elles sont classées suivant leur nature et leur fonctionnalisation.

I.1.4 Classification des membranes

I.1.4.1 Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (microfiltrations, UF Ultrafiltrations, NF Nano Filtration), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles important mais où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en Nano Filtration; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

- Plus grands que 50 nm (MF microfiltrations, UF Ultrafiltrations);

- 2 à 50 nm (Ultrafiltrations);
- Plus petits que 2 nm (Nano Filtration).
- Membranes non poreuses (permutation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires de la membrane;
- Membranes échangeuses d'ions, Ce type de membranes considéré comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

Il faut remarquer que toute la communauté scientifique ne s'entend pas sur cette classification. Par exemple, certains auteurs considèrent que les membranes d'OI sont des membranes poreuses. Il faut aussi noter que la plupart des membranes polymériques sont chargées, même si leur charge est plus faible que celles des membranes échangeuses d'ions [6].

I.1.4.2 Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope).
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
 - ✓ Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
 - ✓ Membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
 - ✓ Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;

- ✓ Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

I.1.4.3 Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques :
 - Tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);
 - Creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

I.1.4.4 Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple),[7], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;

- Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques[7]

I.1.5 Synthèse des membranes

Selon leur classement, on distingue deux grandes catégories de membranes synthétiques :

Les membranes minérales sont généralement synthétisées à partir de composés à base d'aluminium ou de silice appelées membranes composites et formées à partir de réactions de type traitement sol-gel.[8].

Les membranes organiques, qui constituent l'objet de notre étude sont issues en général d'un processus de polymérisation dont un réticulant (en général le di vinylbenzène) est resté pour assurer la cohésion. Ce processus de polymérisation quoique globalement classique, un certain nombre des constituants et les conditions de polymérisation peuvent être différents.

Plusieurs voies sont utilisées pour synthétiser les membranes. Elles sont citées suivant leurs importances.

I.1.5.1 Voie chimique

C'est généralement la plus adoptée. Elle consiste à greffer sur des supports polymériques des groupements ionisants par utilisation des réactions classiques de la chimie organique, par formation des liaisons. Les groupements désirés sont fixés selon leur réactivité par des réactions radicalaires, ou par oxydation thermique ou encore par des réactions de coupure de liaisons homolytiques (oxydes) ou hétérolytiques.

I.1.5.2 Voie radiochimique

Elle est effectuée en deux étapes:

Des composés aromatiques sont greffés sur des supports inertes comme le polyéthylène, le polypropylène ou le polytétrafluoroéthylène sous l'influence d'un rayonnement x, électronique ou gamma.

La deuxième étape consiste à fonctionnaliser les noyaux aromatiques par voie chimique.

I.1.5.3 Voie photochimique

Elle emploie les rayonnements UV sur des fonctions photosensibles, comme les cétones dans une matrice polymère pour fixation de groupement tel l'acrylonitrile sur le polyvinylcétone.

I.1.5.4 Voie électrochimique

C'est la plus récente, elle consiste en une polymérisation in situ sur un support inerte d'un monomère en présence d'un couple redox et sous un contrôle de la différence de potentiel. C'est le cas, par exemple, de la polymérisation du pyrrole en présence du Fe^{3+} sur du polypropylène.

I.1.6 Classification des membranes échangeuses d'ions

Selon la nature des groupements fonctionnels greffés sur les membranes on distingue plusieurs types.

I.1.6.1 Membranes homopolaires

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions. Les membranes échangeuses de cations (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_2^- et AsO_3^{2-} , tandis que les membranes échangeuses d'anions ou anioniques, (MEA) ne portent que des sites chargés positivement tels que NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ , R_2S^+ .

Les différents groupes ioniques ont un effet sur la stabilité, vu que certains seront dissociés sur tout le domaine de pH pendant que d'autres ne le seront qu'au-delà ou en deçà d'une limite donnée. Ces membranes se comportent comme des acides et des bases, forts ou faibles.

Les ions échangeables, les contre-ions, sont de signe opposé au groupe fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent circuler de site en site.

Les groupes fonctionnels sont appelés les ions fixés : les ions de même signe, les co-ions, sont normalement rejetés de la membrane par répulsion électrostatique; mais une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer (fig. I.2).

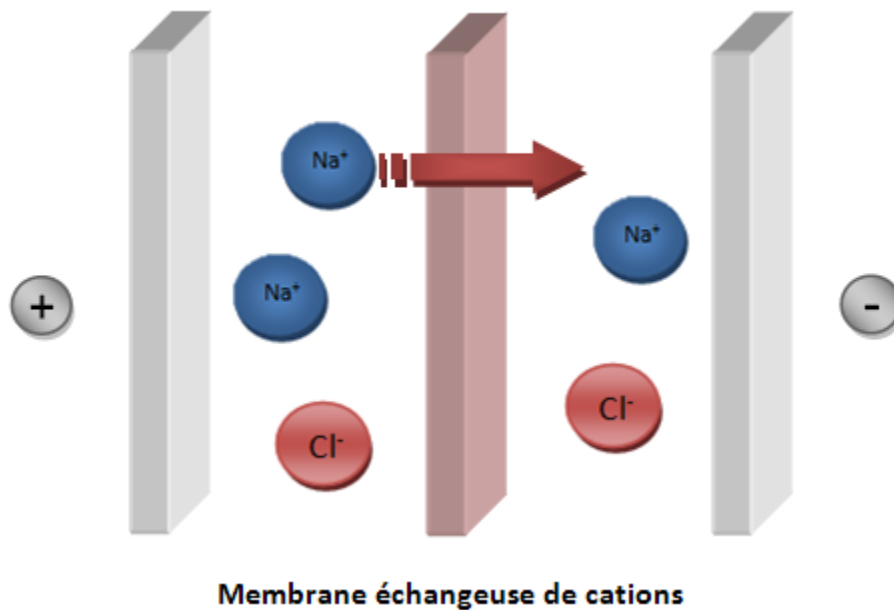


Fig I.2. Structure d'une membrane échangeuse d'ions. Exemple d'une MEC.

I.1.6.2 Membranes bipolaires

Les membranes bipolaires résultent de l'accolement de deux membranes échangeuses d'ions de perméabilité opposée. Leur description ne peut être dissociée de l'application à laquelle elles sont employées. La dissociation des molécules d'eau en protons et ions hydroxydes sous l'effet

d'un champ électrique dans le but de leur recombinaison avec les anions et les cations, pour obtenir acide et base à partir d'un sel.

La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par la (fig I.3). [9-10]

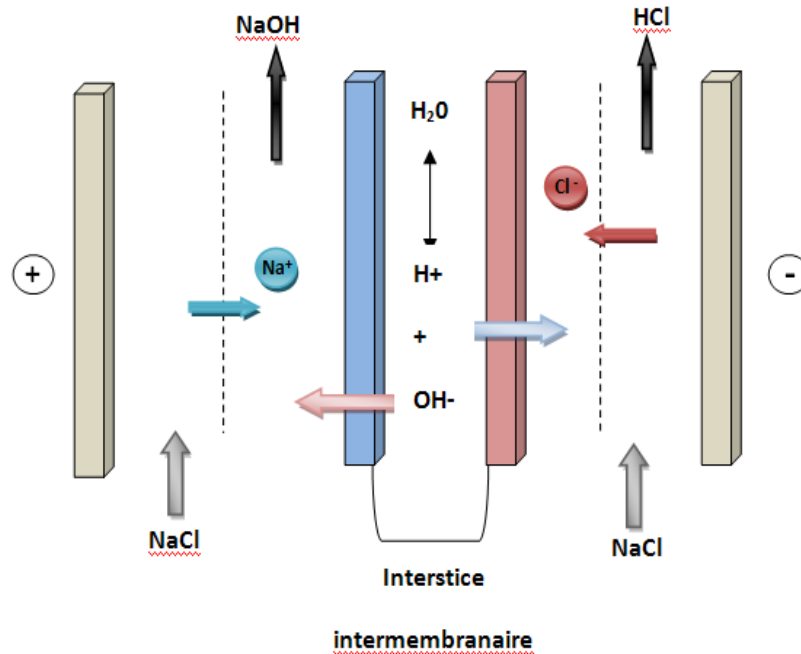


Fig I.3. Schéma général d'une membrane bipolaire

I.1.6.3 Les membranes mosaïques

Elles résultent de la coexistence de groupements anioniques et cationiques perpendiculairement à la face de la membrane.

I.1.6.4 Les membranes amphotères

Elles comportent des régions positives et négatives réparties de telle manière qu'elles deviennent physiquement indiscernables

I.1.7 Préparation des membranes

Les procédures pour préparer des membranes échangeuses d'ions (MEI) sont étroitement liées à celle des résines échangeuses d'ions. Beaucoup de combinaisons impliquant différentes

matrices polymères et leurs fonctionnalisations existent. Des essais avec des matériaux inorganiques type zéolites existent mais sont peu utilisés actuellement.

I.1.7.1 Membranes homogènes

Les méthodes de préparation peuvent être classées en trois catégories :

- Polymérisation et polycondensation de monomères
- Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans un film solide préformé.
- Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans une chaîne polymère suivi par un traitement à l'acétate de sodium

Ce sont les premières membranes à avoir été fabriquées : elles ont été largement décrites et ont fait l'objet de nombreux dépôts de brevets.

I.1.7.2 Membranes hétérogènes

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

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

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

I.1.8 Propriétés physico-chimique des membranes

Elles sont définies pour une membrane en équilibre dans une solution d'électrolyte donné et en absence d'une force de transfert.

I.1.8.1. Capacité d'échange

La capacité d'échange d'une membrane est le nombre de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche. En pratique, elle peut aussi être évaluée par le nombre de mole d'ions (et donc d'équivalents) échangés par mètre carré de membrane.

Elle peut être déterminée soit par titrage acido-basique ou par l'utilisation de marqueurs radioactifs[11].

I.1.8.2 Gonflement des membranes

Un gonflement des membranes est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane par le solvant [12]. En particulier l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane.

Il est déterminé expérimentalement grâce à la relation :

$$T_g = \frac{m_h - m_s}{m_h} \quad (I.1)$$

Ou :

m_h : est la masse de la membrane humide.

m_s : est la masse de la membrane sèche.

I.1.8.3 Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuses d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électromembranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le

courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique sachant que la conductivité de plusieurs membranes ne peut être comparée que si elle est mesurée dans des conditions exactement identiques (température, électrolyte, concentration, etc.). Elle est comprise entre 0,7 et 18 ohm.cm⁻¹ suivant les caractéristiques des membranes [13]. Elle est donnée par la relation :

Ou
$$\lambda = \frac{e}{R \times S} \quad (I.2)$$

e : est l'épaisseur de la membrane (cm)

S : est la surface de la membrane (cm²)

R : est la résistance de la membrane (Ohm).

I.1.8.4. Diffusion et auto-diffusion

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

I.1.8.5. Densité de courant limite

Si la densité de courant augmente (en augmentant la tension appliquée aux bornes du module) cela provoque un accroissement du flux d'ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle. C'est la densité maximale de courant qui peut être atteinte. Elle est appelée densité de courant limite et notée i_{lim} [14-17].

δ est l'épaisseur de la couche limite.

Une réflexion sur le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être menée en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes du module. La courbe obtenue a l'allure suivante (fig I.4).

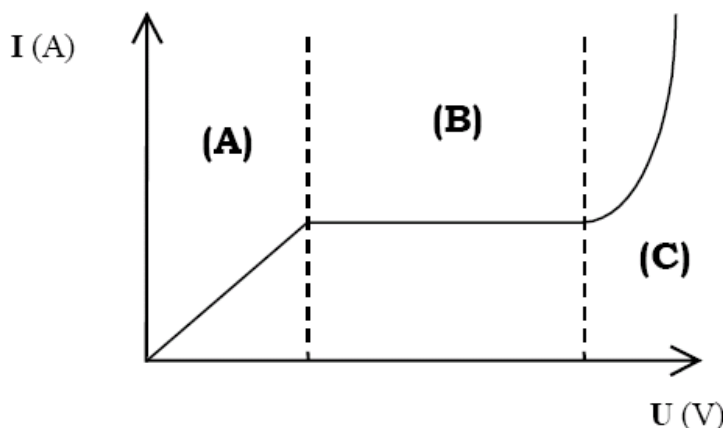


Fig.I.4. Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement

On y observe trois parties distinctes, une région pratiquement linéaire notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm $U=R.I$ est vérifiée. Un palier noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule : il donne la valeur de l'intensité de courant limite qui est conditionnée par l'apport des ions à la membrane par le flux dû au potentiel électrique, le flux diffusionnel et le flux lié à la convection. Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à l'électrolyse de l'eau. En effet quand la tension devient suffisamment grande, le courant appliqué sert à la dissociation de l'eau en H^+ et OH^- qui transportent à leur tour le courant. Ceci entraîne une surconsommation néfaste d'énergie, des variations de pH pouvant occasionner des dégradations irréversibles et une augmentation de la résistivité du milieu. L'efficacité du procédé est donc altérée. Il faudra donc toujours opérer en deçà de la valeur de la densité de courant limite.

En pratique, cette valeur est déterminée en mesurant l'intensité I (en A) pour une tension U (en V) croissante appliquée aux bornes de l'empilement.

L'intensité I et la densité de courant i sont liées par l'expression :

$$I = i \cdot a \text{ où } a \text{ est l'aire de la membrane.}$$

En portant: le rapport U/I en fonction de $1/I$, le point de changement de pente P , appelé point de polarisation donne la valeur de I_{lim} (fig I.5). C'est la méthode Cowan et Brown [18].

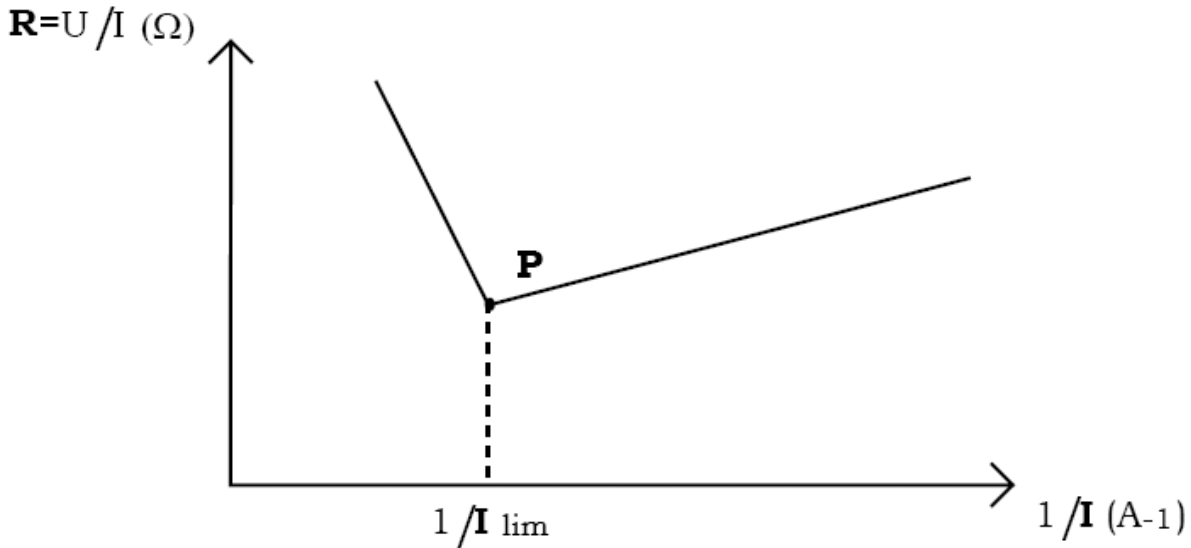


Fig.I.5. Détermination expérimentale de la valeur de I_{lim} .

La densité de courant limite i_{lim} est donc une fonction directe de la concentration ionique de la solution à déminéraliser. Lors de l'électrodialyse, au fur et à mesure que la concentration en ions diminue, le courant limite diminue.

S'il est dépassé, la concentration à l'interface membrane solution tend vers zéro et la résistance de la solution tend vers l'infini : ceci crée un échauffement local pouvant entraîner une détérioration irréversible de la membrane (brûlure, variation de pH). i_{lim} doit donc être impérativement connu et maîtriser tout au long de l'électrodialyse. Pour cela, il sera intéressant de déterminer i_{lim} à concentration constante. Les conditions opératoires pourront alors être fixées de manière à ne jamais dépasser i_{lim} .

I.1.9. Polarisation de concentration

Nous avons vu que la solution à traiter passe à travers des membranes planes disposées en parallèle. L'hydrodynamique de fluides passant entre deux plaques plates peut être discutée sur la base d'un modèle simplifié qui suppose des couches limites laminaires à la surface de la membrane (sur chacune des faces) et un flux turbulent parfaitement agité au sein de la solution.

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté dilué, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentré (figure I.6) : c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

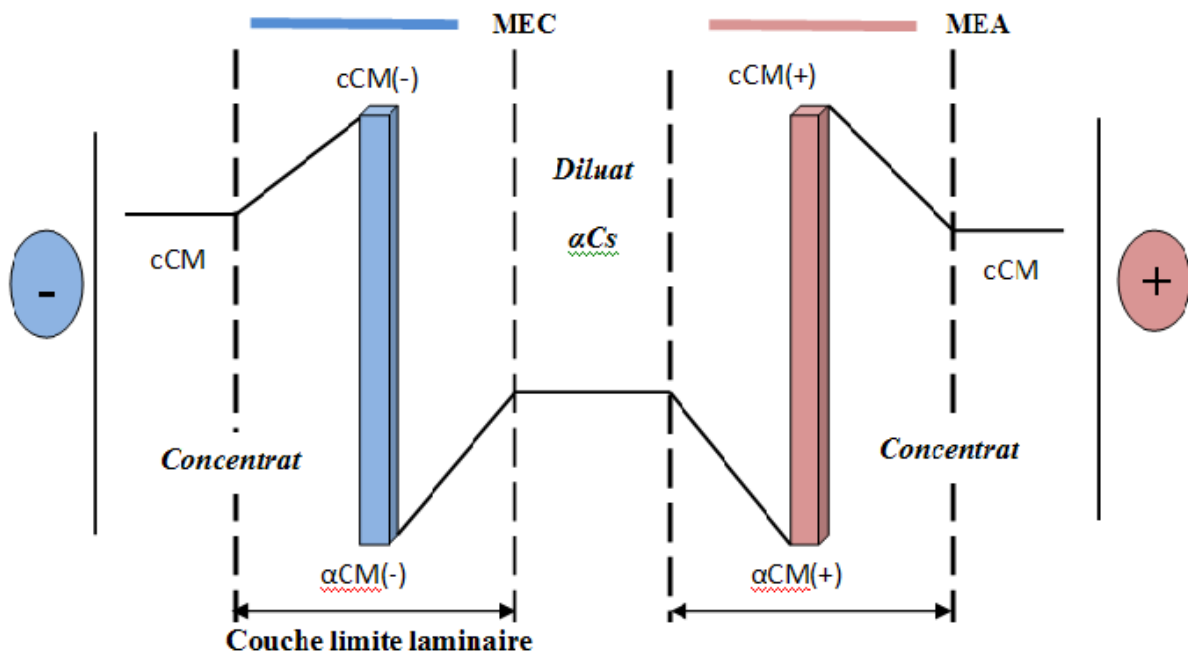


Fig I.6. Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.

I.2 Procédés membranaires

Une membrane est une barrière sélective de quelques centaines de nanomètre à quelque millimètre d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force motrice[19], va permettre ou empêcher le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare, la phase traversant la membrane est appelée perméat, tandis que celle retenue par la membrane est appelée retentât. La perm sélectivité des membranes à été mise en évidence dès le XVIII siècle (Abbe Jean-Antoine Nollet, 1735). Elle correspond à l'ensemble des taux de perméabilités aux différentes substances contenues dans une solution. La force motrice provient de gradients de pression, de concentration, de potentiel électrique ou encore de température. Le développement industriel des procédés membranaires ne date que des années 1960[20-24]. Cependant, nous allons nous intéresser uniquement aux principales techniques membranaires rencontrées dans l'industrie. Les procédés membranaires peuvent être classés suivant la nature des membranes utilisées, selon la force motrice ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer.

Nous avons choisi de présenter ces procédés en prenant comme critère de classification, la force motrice utilisée : les procédés baromembranaires, où la pression hydrostatique est la force motrice, et les procédés électromembranaires où on utilise une différence de potentiel électrique comme force motrice.

I.2.1 LES PROCÉDES BAROMEMBRANAIRES

Les plus répandues sont représentés dans le tableau suivant :
Le tableau suivant illustre les caractéristiques de chaque technique

Tableau I.1 :les différentes techniques de séparation membranaire

procédé	Origine de la sélectivité	Force motrice	Diamètre des pores	Seuil de coupure	Consommation énergétique	Procédés concurrents
Microfiltration MF	Différence de taille entre les particules ou molécules à séparer	Pression 0.1à3bar	0.1à10µm	-	1-10kWh /m ³	Filtration centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	Pression 3à10 bar	0.01à0.1µm	1-300 KDa	1-10KWh /m ³	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	Pression 10à50 bar	~1nm	200- 1000Da	5-50 KWh /m ³	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer	Pression 30à100 bar	Membrane dense	<200Da	10-200k Wh /m ³	Evaporation Distillation Echange d'ions

Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et /ou concentrer des molécules ou des espèces ionique en solution et /ou séparer des particules ou micro-organisme en suspension dans liquide

I.2.1 LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. Nous nous intéressons à l'électrodialyse, technique la plus répandue industriellement. Cette technique utilise.

L'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique.

I.2.1.1 L'électrodialyse

I.2.1.1.1 Définition :

On sait que lorsqu'on soumet un liquide contenant des espèces ioniques à un champ électrique grâce à deux électrodes plongées dans le milieu entre lesquelles on applique une DDP, les cations et les anions migrent respectivement vers les électrodes positives et négatives où ils se déchargent : il y a électrolyse.

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

Fondée sur les propriétés des membranes échangeuses d'ions homopolaires à ne transférer qu'un seul type d'ions, l'application d'un champ électrique perpendiculairement au plan des membranes permet donc d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans un fluide et d'opérer ainsi une séparation espèces chargées/espèces neutres. Un schéma explicatif permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse (fig I.7).

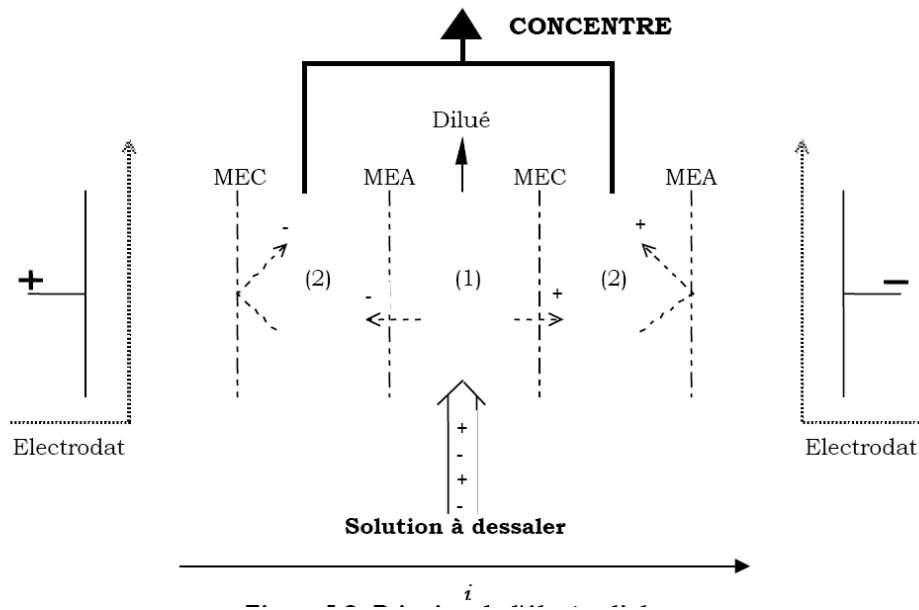


Fig.I.7.Principe de l'électrodialyse

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

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

I.2.1.1.2 Limites de la technique

Certaines contraintes techniques limitent les performances de l'électrodialyse en plus des imperfections de la sélectivité de la membrane. En effet, la séparation par membrane n'est pas déterminée uniquement par ces propriétés mais aussi par des paramètres opératoires. Une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur et provoque un échauffement important qui peut détériorer le matériel (cellule, membrane). Il existe une différence de potentiel limite associée à une intensité de courant limite ou densité de courant limite à ne pas dépasser. Essentiellement, le colmatage et la polarisation de concentration sont aussi les principaux inconvénients. Le colmatage peut se produire à la surface ou à l'intérieur de la membrane par formation de dépôts organiques ou minéraux.

La polarisation de concentration est due à la variation de flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane par variation de son nombre de transport, cette variation se produit au voisinage de l'interface membranaire. Le nombre de transport du contre-ion dans la membrane est plus grand que celui en solution, ceci provoque une augmentation de la concentration du contre ion du côté du concentrât et une diminution de sa concentration du côté dilué.

Il faut opérer à une densité de courant inférieure à celle de densité de courant limite pour éviter ces problèmes.

I.2.1.1.3 Applications de l'électrodialyse

De nombreuses applications ont été développées lors de ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) et électrodialyse bipolaire (EDBM). L'intégration de ces technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer, entre autres, les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions. Le tableau (I.2) présente les principales applications de l'électrodialyse par secteur d'activité. Les exemples présentés ci-dessous, qui illustrent certaines applications, qui ont été fournis par la société Eurodia Industrie SA.

Tableau I.2 : Applications de l'électrodialyse par secteur d'activité

Domaine d'application	Application
Traitement de l'eau et des effluents	Production d'eau potable à partir d'eau de mer (et production de sel)
	Elimination des nitrates contenus dans les ressources en eau
	Traitement d'effluents d'industrie papetières
	Effluents d'industries de traitement de surface
Agroalimentaire	Déminéralisation de lactosérum en vue de la valorisation des protéines
	Déminéralisation de jus sucrés
	Désacidification de jus de fruits
	Production d'acides organiques
Chimie fine et pharmacie	Extraction d'acide nitrique d'une solution de glyoxal
	Régénération d'amines dans la purification de fumées d'incinération
	Purification et recyclage de phénylacétate lors de la production de la pénicilline
	Préparation de solutions isotoniques
	Purification d'acides aminés
	Production de vitamines C
	Production d'acides organiques

- L'électrodialyse permet de transporter des composés ioniques d'une solution à une autre. Ceci permet une application directe pour le transfert de sels et d'acides d'une solution à une autre. Un exemple type est la désalinisation de l'eau de mer. [25-29]
- L'électrodialyse est souvent économe en énergie par rapport à l'extraction par solvant ou d'autres techniques membranaires comme l'osmose inverse. Elle permet notamment, par rapport aux résines échangeuses d'ions, une économie importante d'apport de matière et limite les rejets d'effluents.

Les procédés membranaires classiques et l'électrodialyse connaissent un essor important dans le traitement des effluents industriels. Leur conception, sur le modèle de la filtration permet d'obtenir des procédés sans ajout de produits chimiques. La charge polluante est alors déjà réduite. Toutefois, quelle que soit la technique, elle constituera un élément dans une chaîne d'opération de retraitement. Par ailleurs, comme nous l'avons précisé chaque industrie est un cas particulier. C'est la connaissance du procédé de fabrication dans sa globalité et la mise en correspondance avec les spécificités de chaque procédé membranaire qui aboutit au traitement des effluents. Et montrent que les avancées technologiques sur les membranes est de mieux protéger l'environnement offrent de nombreuses possibilités d'emploi des techniques membranaires pour le traitement des déchets industriels[30-36].

Références bibliographiques:

- [1] Noble R.D., Stern S.A., Membrane separations technology : principles and applications, *Elsevier Science B.V.*, **1995**.
- [2] A. Bonnin, *Techniques de l'ingénieur*, (2007), J2840- 1à7.
- [3] Ying Xiong, Jun Fang, Qing Hua Zeng, Qing Lin Liu ; Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinylalcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells; *Journal of Membrane Science* 311 (2008) 319–325
- [4] Amara Mourad ; thèse de doctorat ;(2003)
- [5] Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés à membrane , *Société française de filtration*, **1986**, 142 p.
- [6] Adrian Paul Tamas, *Thèse de magister*, **2004**
- [7] Aptel Ph., Buckley C.A., Categories of membrane operations , *In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill*, **1996**, 24 p.
- [8] K.A Mauritz, R.M. Warren, *Macromolecules*,22(1989) 1730
- [9] Chlanda F.P., Bipolar membrane and methods for making same, *US patent*, **1976**, 4 116 889
- [10] Bauer B., Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, *Desalination*, **1990**, 79, 125-144
- [11] A.T.CHERIF, *Thèse de Doctorat d'état*, (1990), 38, 2265-2276
- [12] Aïmar P., 211p, *Thèse de l'institut national Polytechnique de Toulouse*, **1982**, n°221
- [13] Buck P., Microscopic base and limits for Nernst-Planck equation applied to membrane systems, *J. Membrane Science*, **1984**, 17, 1-62
- [14] Strathmann H., Electrodialysis and its application in the chemical process industry, *Separation and Purification methods*, **1985**, 14(1), 41-66
- [15] Cowan D., Brown J., Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cell, *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51, 1445-1448
- [16] Zall R.R., Source and composition of whey and permeate in: Whey and lactose processing/ed. by Zadow J.G., London : *Elsevier Applied Science*, **1992**, 1-72
- [17] Fox P.F., Developments in dairy industry, New York : *Elsevier Applied Sciences*, **1989**
- [18] Batchelder B., Electrodialysis applications in whey processing, *Bull.Int.Fed.*, **1990**, 212, 84-90
- [19] Jacquemet J.C., Séparations industrielles à l'aide de membranes, *Sciences et techniques*, **1978**, 52, 13-18
- [20] Cartwright P.S., Industrial waste water treatment with membranes : a united states perspectives, *Wat. Sci. Tech.*, **1992**, 10, 373-390
- [21] TechTendances, Technologies et applications des membranes de filtration, *Paris : Innovation* 128, **1993**, 441p.
- [22] Squires R.C., Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration, *Wat. Sci. Tech.*, **1992**, 25(10), 55-67
- [23] Menjeaud C., Treatment and regeneration of wastewater produced

- [24] Jacquemet J.C., Séparations industrielles à l'aide de membranes, *Sciences et techniques*, **1978**, 52, 13-18
- [25] Smaghe F., Recovery of calcium tartrate and calcium malate in effluent from grape sugar production by electrodialysis, *Bioressource tech.*, **1992**, 39, 185-189
- [26] Audinos R., Lurton L., Moutounet M., Intérêt de l'électrodialyse pour élaborer des produits sucrants d'origine viticole, *Sciences des aliments*, **1985**, 5, 619-637
- [27] Houssiau J., Pieck R., On the use of electrodialysis in the sugar industry, *La sucrerie belge*, **1976**, 95, 143-155
- [28] Pierrard P., Récents progrès en électrodialyse, *Industrie alimentaire et agricole*, **1976**, 569-581
- [30] Pierrard P., Bonnin A., Contribution de l'électrodialyse à la diminution des pollutions : traitement des lactosérums de fromagerie, *RGE*, **1975**, 84(5), 341-345
- [31] Tishchenko G., Limiting factors in electrodialysis of whey, *Membrany i Membr. Tekhnol.*, **1991**, 210-212
- [32] Hiraoka, Yasunobu, Demineralisation of cheese whey by electrodialysis using ion-exchange membranes, *Snow Brand RD Rep.*, **1994**, 101, 41-91
- [33] Raghava Rao J., Electrodialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents, *J. Membrane Science*, **1989**, 46, 215-224
- [34] Akretche D.E., Kerdjoudj H., Gavach C., Influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électrodialyse de solutions cyanurées, *Gruttee Proceedings, Poitiers*, **1994**, 59, 1-10
- [35] Gering K.L., Scamehorn J.F., Use of electrodialysis to remove heavy metals from water, *Separation Science Technology*, **1988**, 23, 2231-2267
- [36] Tokuyama soda, *Product bulletin, Tokyo, Japan*, **1988**

Chapitre II

Élaborations et caractérisations des membranes polymériques.

II.1. Mise au point bibliographique

Les membranes organiques étaient connues depuis fort longtemps. On doit la première description d'un phénomène membranaire à l'abbé Nollet, qui a observé "l'endosmose" avec un morceau de vessie de porc en 1748 [1]. Les publications suivantes sur les phénomènes de dialyse (Graham en 1854) [2] et de pervaporation (Kober en 1917) [3] étaient aussi fondées sur des expériences réalisées avec des films en polymères naturels. Mais il a fallu attendre les années 60 pour voir apparaître les premières membranes organiques industrielles [4]. Il s'agissait des membranes hautement perméables à structure asymétrique qui permet d'obtenir à la fois une bonne sélectivité de séparation et une haute perméabilité aux matières. Le développement des applications des membranes est principalement dû à cette structure particulière dans laquelle la partie sélective n'occupe qu'une très mince couche de surface, le reste n'étant qu'un support mécanique poreux [5].

Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à de divers procédés de séparations. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents. Les procédés à membranes présentent de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques : séparations douces économiques en énergie et matière, conception modulaire facilement automatisable...

Les membranes synthétiques sont des films fins de polymère. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et leurs morphologies, elles permettent la séparation des mélanges sans changement de leur composition [6].

La diffusion au sein de la membrane est assurée par l'existence de pores. La force d'entraînement d'un composant en solution à travers la membrane dépend de plusieurs facteurs tels que : la différence de concentration, la pression, le potentiel électrique et la température. La perméabilité aux gaz dépend de la différence de concentration dans la structure supramoléculaire du polymère constituant la membrane.

Dans les membranes d'électrodialyse (potentiel électrique comme force d'entraînement) on utilise des solutions ioniques très concentrées pour séparer les entités chargées [7].

Des travaux antérieurs ont mis en évidence l'importance du choix de la nature des matériaux de base sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés de séparation et de diffusion des ions et des molécules.

II.2 Matière première pour la fabrication des membranes

Plusieurs polymères et matériaux ont été décrits dans la littérature pour la fabrication des membranes. Une membrane est dite idéale si elle répond aux critères suivants [8] :

- Perméabilité élevée (microporeuse).
- Groupes réactifs pour le greffage.
- Sélectivité au rejet.
- Stabilité au pH et à la température.
- Stabilité mécanique.
- Longue vie (la rigidité).

Les éléments constitutifs de la membrane sont : le solvant, le support, le plastifiant et des polymères.

II.2.1. Choix du solvant

Pour éviter toute réaction avec le support membranaire; le solvant doit être inerte avec ce dernier et doit être parfaitement non miscible à l'eau et très soluble dans la phase organique qui assure le transport des ions métalliques et aussi non volatile et de tension interfaciale sensiblement grande [9].

Le complexe formé doit présenter un coefficient de diffusion suffisamment élevé dans le solvant utilisé [10]. Les solvants les plus utilisés sont : les alcanes ramifiés, les alcools volumineux, les solvants polaires de grande constante diélectrique et les composés substitués chlorés [11].

II.2.2. Choix du support membranaire

Le choix du support polymérique est lié à la nature des ions à transporter. En effet, le support doit être chimiquement inerte et parfaitement hydrophobe. De plus, la dimension de ces pores doit être compatible avec les rayons de ces ions [12].

Les supports les plus utilisés sont des films de type polypropylène qui présentent des qualités requises (hydrophobie et résistance chimique).

II.2.3. Choix des plastifiants

En général, les polymères ont une température au dessus de laquelle ils sont mous et déformables et en dessous de laquelle ils sont durs et fragiles (cassables). Celle-ci est dite température de transition vitreuse ou T_g ; elle caractérise chaque polymère. Parfois on ajoute des additifs appelé plastifiants aux polymères qui constituent les membranes pour

les rendre plus molles et plus déformables. Ceci rend possible les fabrications de membranes à des températures relativement faibles (ambiantes).

II.3. Méthodes de fabrications des membranes

Il existe plusieurs techniques pour la préparation des membranes, le choix de la méthode dépend fortement du polymère et de la morphologie de la membrane désirée.

II.3.1. Processus d'inversion de la phase

Le processus d'inversion de phase est généralement employé pour préparer des membranes (polymérique) asymétriques, cette méthode consiste à transférer la phase riche en polymère vers la phase pauvre. En effet, lorsqu'on dissout un polymère dans un solvant approprié, le mélange est laissé à l'air libre pour l'évaporation, après un certain temps on ajoute un non solvant qui entraîne la séparation des phases d'où la précipitation. Cette précipitation s'explique par l'échange solvant/polymère non solvant.

Pour un polymère donné, on choisit un non solvant qui jouera le rôle du milieu coagulant ce dernier diffuse à travers la couche membranaire, provoque la coagulation progressive du polymère et donne les deux phases:

- Une phase riche en polymère qui correspond à la membrane ;
- Une phase pauvre en polymère formant le support poreux (dans cette phase les chaînes du polymère sont éloignées les unes des autres).

Parfois en ajoutant à ce milieu une petite quantité de solvant de dissolution, on favorise mieux sa pénétration [13].

Le processus de base de la précipitation par l'immersion est illustré par le diagramme de phase d'un système ternaire. Dans la région uni-phasée le polymère est stable dans le solvant mais quand on ajoute un non-solvant (l'eau- l'éthanol), la solution devient instable et la concentration relative du solvant diminue (par l'évaporation) ce qui donne la précipitation.

D'autres techniques par inversion de la phase utilisent la précipitation par évaporation de solvant volatil donnant lieu à une membrane homogène. La précipitation par un non solvant de la phase permet d'obtenir des membranes asymétriques.

Parfois l'ajout d'un co-solvant change les propriétés du solvant qui se manifestent par des interactions entre le polymère et le solvant et entre le non-solvant et le solvant [14].

La morphologie de la surface de la membrane est liée à la composition du surnageant qui est en contact avec le non –solvant, bien que leur corrélation n'est pas connue avec précision [15,16].

La morphologie des membranes dépend des phénomènes thermodynamiques et cinétiques de séparation de phase dans un système ternaire polymère/ solvant/ non solvant, mais ces données ne sont pas suffisantes pour expliquer la formation d'une membrane [14].

Les propriétés physico-chimiques d'une membrane dépendent de la composition de la solution, du temps d'évaporation, de l'humidité atmosphérique, du bain de coagulation, de la température, des additifs et du temps de contact [17].

Trois milieux de coagulation ont été décrits dans la littérature : l'eau, les alcools et un mélange d'eau et de solvant utilisé pour la dissolution du polymère. On montre que les macrospores sont formés dans l'eau, alors que ces pores diminuent en utilisant l'alcool, le mélange alcool-eau ou le mélange eau-solvant [18].

II.3.2. Méthode pour la préparation des membranes dynamiques

Elles sont préparées par dépôt in situ d'une matière dissoute sur la surface d'une membrane poreuse créant ainsi une barrière permselective. L'une de ces membranes faites d'alcool polyvinylique est transformée par un agent de réticulation en une couche ultra-mince permanente [19].

II.3.3. Méthode par immersion

Dans cette méthode, on utilise une solution très diluée obtenue à partir d'un polymère dissous dans un solvant volatil tel que l'hexane. Cette solution est ensuite déposée sur une surface micro poreuse d'un support. Parfois la membrane servant de support est immergée directement dans la solution de polymère [20].

II.3.4. Membranes à particules

Ces membranes s'obtiennent en plastifiant leur surface par une quantité uniforme de particules de polymère fondu par chauffage. Les membranes de filtration de polytétrafluoroéthylène sont obtenues par cette méthode [21].

II.3.5. Membranes par réaction chimique

Cette membrane est formée directement à partir d'une solution de monomère par une réaction de polymérisation [22].

II.3.6. Polycondensation à l'interface d'un support poreux

Cette technique permet la formation d'une couche mince sur un support poreux par une réaction chimique entre deux monomères à l'interface de deux solvants non-miscibles. En effet, le support poreux de la membrane immergée dans un soluté (ex : m-phenylénediamine), ensuite mis en contact avec un solvant organique donne après polycondensation un polyamide aromatique comme couche sur le support poreux, cette membrane est surtout utilisée pour l'osmose inverse [23-24].

II.3.7. Par modification de la surface

Cette méthode permet de changer les propriétés extérieures de la membrane, telles que l'hydrophobie et l'hydrophilie. Pour cela plusieurs techniques sont employées:

- Greffage par une réaction chimique
- Greffage par une réaction photochimique
- Hydrolyse de la membrane
- Oxydation ou réduction des groupes fonctionnels sur la surface de la membrane [24].

Références bibliographiques:

- [1] Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, *Société française de filtration*, **1986**, 142 p.
- [2] Adrian Paul Tamas, *Thèse de magister*, **2004**
- [3] C. Cun, « Les techniques membranaires : Différences et usages », *Centre de recherche et de contrôle des eaux de Paris (CRECEP)*, Paris, décembre **2003**
- [4] « Procédés de séparation membranaire », Technologies organisationnelles et d'accompagnement, Fiche Technologie-clé n° 133, version 3
- [5] C. Cun, « Les techniques membranaires : Différences et usages », *Centre de recherche et de contrôle des eaux de Paris (CRECEP)*, Paris, décembre **2003**
- [6] V. Gekas, *Desalination*, 68, **1988**, 77.
- [7] W. Push, *Desalination*, 59, **1986**, 105.
- [8] I. Cabasso, *Encyclopedia of polymer science and Engineering*, 3rd ed; Wiley interscience: New York, 9, **1987**, 511.
- [9] J. Kawazaki, Regashira, T Kawai, L. Bayadzehiev, *J. Membr. sci.*, 112, **1996**, 209.
- [10] Anigaki, M. Ueeda, W. Eguchi. *sep. sci. Technol.*, 23, **1988**, 1161.
- [11] T. Shinho, T. Yamagushi, H. Yanagishita, M. Sugiura, *J. Member. sci.*, 84, **1993**, 241.
- [12] H.C. Visser, F. Dejong, D.N. Reinhard, *J. Membr. Sci.*, 107, **1995**, 267.
- [13] C. Combe, E. Molis, P. Lucas, M. M. Clark, The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid, *J. Membr. Sci.*, 154, **1999**, 73.
- [14] J. won, Y. S. Kang, H. C. Park, Un Young Kim light scattering and membrane formation studies on polysulfone solution in NMP and in mixed solution NMP and ethyl acetate, *J. Membr. Sci.*, 145, **1998**, 45.
- [15] Y.S Kang, J. Kim, H. C. Park, J. Won, H-W. Rhee, B. Jung, U.Y. Kim, Formation of integrally skinned asymmetric membrane without defect on skin layer for gas separation, *Korea polym. J.*, 5, **1997**, 166.
- [16] B. Kunst, N. Skevin, G. j. Dezelic, J. J. Petres, A light scattering and membrane formation study on concentrated cellulose acetate solutions, *J. Appl. Polym. sci.*, 20, **1976**, 1339.
- [17] L. yang, W.W. Hsiao, P. Chem, Chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoadsorption, *J. Memb. Sci.*, 5084, **2001**, 1.
- [18] D. Wang, K. Li, W. K. Teo, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, 163, **1999**, 211.
- [19] N.N. Li, *Novel Membranes, Formation and process Applications NATO ASI series E*, Amsterdam, 204, **1991**, 223.
- [20] M. Mulder, *Principles of Membrane technology*; Kluwer. Dordrecht, The Netherlands, **1991**.
- [21] R.R. Bhave, *Inorg. Membr. Synth., Characteristics and Application*; Van Nostrand Reinhold. New York, **1991**.
- [22] H.H. Schwarz et Coll, *polym. Bull.*, 25, **1991**, 95.
- [23] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse*; VCH; Weinheim, Germany, **1992**.
- [24] R. J. J. Petersen, *Membr. Sci.*, 83, **1993**, 81.

La (fig III.2) montre la structure développée du TEHP employé dans ce travail.

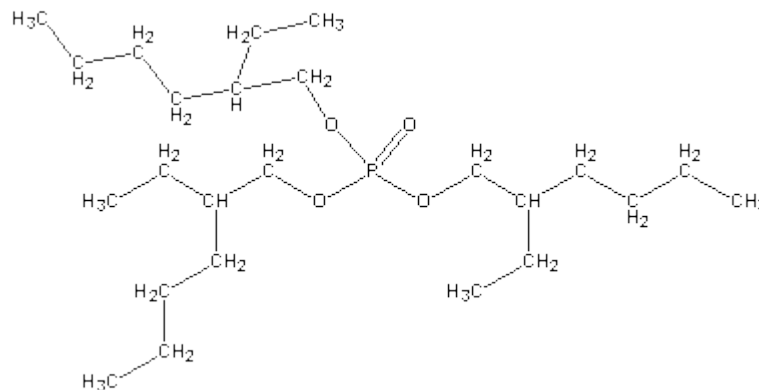
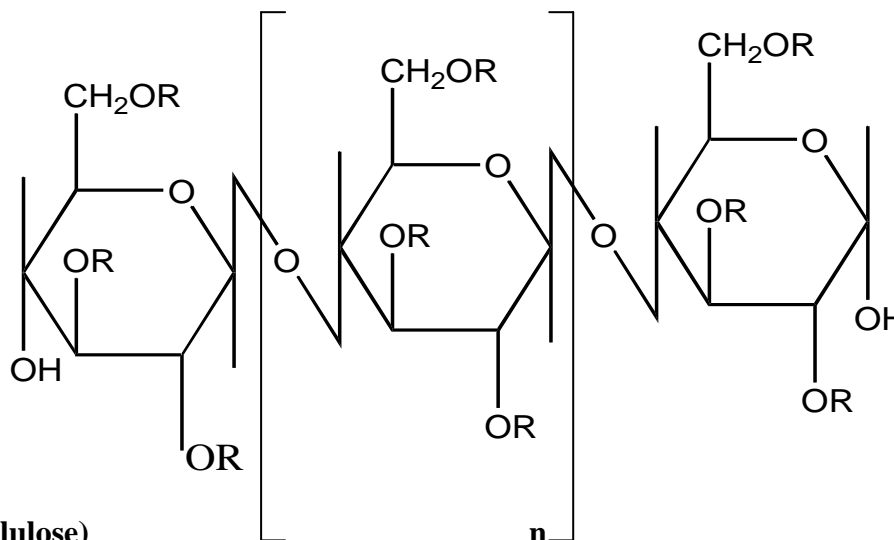


Fig.III.2. Structure développée du Tris (2-Ethylhexyl) phosphate

III.3. Triacétate de cellulose C'est un polymère qui se constitue de trois unités acétate de cellulose d'une masse de 72000-74000 g/mol et de formule



R = H (Cellulose)

R = COCH₃ (Cellulose triacétate).

Fig.III.3. Formule générale du tri acétate de cellulose.

III.4. polyéthylène glycol Le polyéthylène glycol fournit par (Fluka) sous forme de pastilles de masse 1900-2200 g/mol sa formule chimique est $H(OCH_2CH_2)_n OH$

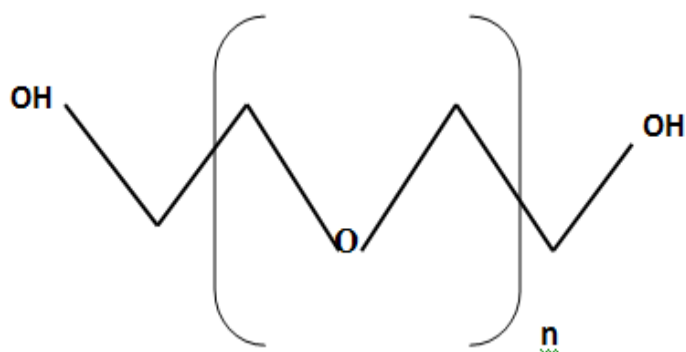


Fig.III.4. Structure développée du polyéthylène glycol.

III.5. Poly-4-vinylpyridine : le poly- 4-vinylpyridine fournit par (FLUKA) est une poudre de couleur blanche sa formule $(C_7H_{12}N)_n$.

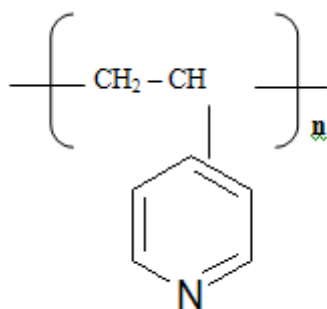


Fig.III.5. Structure développée du Poly-4-vinylpyridine

III.6. Chloroforme

Le chloroforme est un liquide hautement volatil. Toutefois les vapeurs de chloroforme ne forment pas de mélanges explosifs avec l'air.

Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques et dissout également l'iode et le soufre.

Le chloroforme forme de nombreux mélanges azéotropiques avec d'autres liquides tels que l'acétone, l'éthanol, l'eau et le méthanol.

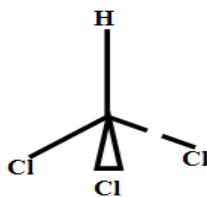


Fig.III.6. Structure développée du chloroforme

III.7 Elaboration des membranes

Les membranes ont été préparées en dissolvant sous agitation pendant quatre heures dans 40mL de chloroforme de variables quantités (0.05 –0.15g) de poly éthylène glycol (PEG) et de poly éthylène imine (PEI) dans (0.4g) de triacétate de cellulose (TAC) utilisé comme support. Ensuite un volume de 0.4mL de Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate (TEHP) est ajouté dans la solution TAC-PEI-PEG /chloroforme tout en maintenant cette dernière sous agitation pendant une heure. La solution obtenue est déposée dans une plaque de verre et laissée s'évaporer lentement pendant au moins 24 heures. La membrane formée est ensuite enlevée en rajoutant quelques gouttes d'eau bi distillée, puis séchée avec un papier absorbant.

Trois types de membranes avec variables quantités des polymères ont été fabriquées. Celles-ci sont nommées M_1 , M_2 et M_3 .

n a synthétisé une autre membrane à base de poly-4-vinylpyridine; en dissolvant 0.1 g de triacétate de cellulose (CTA) et 0.1g de poly-4-vinylpyridine dans 20 mL de chloroforme et 0.2 mL de tris-(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP)

Le tableau III.1 montre les différentes compositions des polymères dans la membrane

Tableau III.1 composition des membranes

	Triacétate de cellulose (ATC)(g)	Polyéthylèneimine (PEI)(g)	polyéthylène glycol (PEG)(g)	Tris(2-Ethylhexyl) Phosphate (TEHP) (g)	poly-4-vinylpyridine (P4VP)(g)
M_1	0.4	0.1	0.1	0.4	0
M_2	0.4	0.15	0.05	0.4	0
M_3	0.4	0.05	0.15	0.4	0
M_4	0.1	0	0	0.2	0.1

III.8. Les membranes échangeuses d'ions commerciales

La membrane utilisée en électrodialyse est une membrane échangeuse de cations commerciale. Les différentes caractéristiques de cette membrane sont regroupées dans le tableau III. 2 :

La membrane CRA fournie par Solvay (France) est généralement destinée à la reconcentration d'acides minéraux par électrodialyse est formée d'un copolymère polyéthylène-polytetrafluoroethylene réticulé par du di vinylbenzène. Elle contient des groupements acides forts de type sulfonyles.

Tableau III.2: Caractéristiques de la membrane échangeuse cation CRA.

Description	CRA
support	PE-PTFE copolymère polyéthylène polytetrafluoroethylene
Groupement fonctionnels	Sulfonyles
Réticulant	DVB (diviylbenzène)
Epaisseur (mm)	0.135
Capacité d'échange (meq/g membrane gonflée)	2.02
Teneur en eau%	35
Résistance électrique (ohm.cm ²)	3.5

III.8. 1 Conditionnement des membranes échangeuses d'ions

Avant l'utilisation des membranes échangeuses d'ions, il faut les mettre en état de fonctionnement optimum, en les stabilisant.

Le conditionnement consiste d'abord à laisser les membranes (MEC, MEA) dans de l'eau distillée avant traitement à l'acide chlorhydrique (1N) et à la soude (NaOH) 1N.

Afin d'obtenir des propriétés d'échange constantes, on fait subir à la membrane 2 à 3 cycles d'échanges rapides. Un cycle d'échange comprend les étapes suivantes :

- lavage à l'eau bi distillée
- Mettre la membrane pendant 1H dans HCl (0.1N) à raison de 100 ml pour 10 cm² de membrane
- lavage à l'eau bi distillée (150 ml d'eau bi distillée pour chaque 10 cm² de membrane)

- Mettre la membrane pendant 1H dans NaOH (0.1N) à raison de 100 ml d'acide chlorhydrique pour 10 cm² de membrane).
- lavage à l'eau bi distillée (150 ml d'eau bi distillée pour chaque 10 cm² de membrane).
- Séchage avec du papier filtre.

A la fin de ce traitement, on laisse pendant 48 H, la membrane MEC dans du HCl (1N) pour qu'elle devienne sous forme de H⁺, Il en est de même pour la MEA, qui est mise dans du NaOH (1N) pour qu'elle soit sous forme de OH⁻ [3].

III.9 Métaux lourds

L'appellation « métaux lourds » est classiquement utilisée dans le cas des ions métalliques présents dans l'eau et qu'il convient d'éliminer avant usage ou rejet dans le milieu.

Ils correspondent aux éléments ayant une densité supérieure à 5 000 kg. m⁻³ parmi les quels on peut citer : le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), ou encore le cadmium (Cd) [4]. Ces trois métaux ont été choisis pour principalement leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé [5-7]. Ses mêmes métaux forment avec les polymères employés pour la fabrication des membranes des complexes relativement stables.

III.9.1 Caractéristiques des cations étudiés (Cuivre (II), Zinc (II) et Nickel (II)) lors des transferts ioniques

Les différentes propriétés des trois métaux (Cu, Zn et Ni) sont regroupées dans le tableau (III.4)

Tableau III.3: les différentes propriétés des trois métaux (Cu, Zn et Ni)

Propriétés	Zinc	Cuivre	Nickel
Symbole, Numéro atomique	Zn, 30	Cu, 29	Ni, 28
Groupe, Période, Bloc	12, 4, d	11, 4, d	10, 4, d
Masse volumique	7140 kg/m ³	8920 kg/m ³	8908 kg/m ³
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹	63,546 g.mol ⁻¹	58,71 g.mol ⁻¹
Rayon ionique (A°)	0,74 (+2)	0,72 (+2)	0,69 (+2)
Rayon de van der Waals	0,138 nm	0,128 nm	0,124 nm
Électronégativité (Pauling)	1,6	1,9	1,8
Conductivité électrique	16,6×10 ⁶ S/m ²	59,6×10 ⁶ S/m ²	14,3×10 ⁶ S/m ²
température de fusion	420 °C	1083 °C	1453 °C
température de vaporisation	907 °C	2595 °C	2732 °C

III.10 Autres produits

Les solutions contenant des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} ont été préparées par dissolution des sels de sulfate, nitrate et chlorure $\text{ZnNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NORMAPUR). $\text{CuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CARLOERBA) · $\text{NiNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haïn). $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NORMAPUR). $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CARLOERBA) · $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haïn). $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NORMAPUR). $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CARLOERBA) · $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Riedel-de Haïn).

Les acides HCl et HNO_3 (FluKa) et le sel KNO_3 (PANREAC) ont également été utilisés.

III.11. Matériels utilisés

La concentration des métaux a été déterminée en utilisant un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380 à flamme air/acétylène. Les longueurs d'onde utilisées pour Cu, Zn et Ni sont respectivement 324,8. 213,9 et 232 nm.

- *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 étalon de pH égal à 4, 7 et 10.
- *Conductimètre* de type Crison : Il est utilisé pour mesurer les conductivités des solutions.
- *Ionomètre Cyberscan 510* pour l'analyse des anions nitrates et chlorures à l'aide d'électrodes spécifiques.
- *Agitateur magnétique* de marque stant : Il est utilisé pour homogénéiser les membranes synthétisées.
- *Balance* : la balance utilisée est de marque Mettler AE163 de précision ± 0.0001 .
- *Etuve* de marque Jouan : utilisée pour le séchage des produits chimiques utilisés.

Méthodes expérimentales

III.1.METHODES D'ANALYSES

III.1.1. Suivi de l'échange ionique 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 membrane.

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 :

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

La différence de conductivité d'une même solution avant et après contact avec la membrane, 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 suivante [8] :

$$\sigma_{20}^0 = \sigma_T \cdot f \quad (\text{III.2})$$

Tel que : f : facteur de correction,

σ_T ; conductivité à température T

Tableau III.4 : les valeurs de conductivité de quelques ions

Ions	H ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
Conductivité équivalentes ms/m ² .mol ⁻¹	34.985	10.7	10.56	10

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.1.2 Principe de fonctionnement des procédés utilisés

Deux procédés membranaires ont été utilisés pour l'examen des performances des membranes fabriquées. Les deux procédés ont mis en jeu le même dispositif détaillé dans les paragraphes suivants.

III.1.2.1 Dispositif expérimental

Le schéma général du procédé d'électrodialyse utilisé est représenté sur la figure III.6. Le schéma montre une vue éclatée du module qui est constitué de quatre cadres en plexiglas constituant les deux compartiments aval et amont de même dimension et deux autres compartiments électrodes, des joints en caoutchouc et une membrane placée au milieu.

L'ensemble est serré aux extrémités à l'aide de vis qui ont été percés dans le plexiglas.

Notre cellule fait apparaître deux circuits hydrauliques, de dilutions, et de concentration.

◆ Les électrodes

Les électrodes utilisées sont en titane platiné, elles sont placées dans un port électrode situé aux extrémités de l'empilement.

◆ Compartiment d'alimentation

Dans le compartiment d'alimentation, 250 mL circule une solution de mélange des ions métalliques Cu, Zn et Ni.

◆ Compartiment de réception

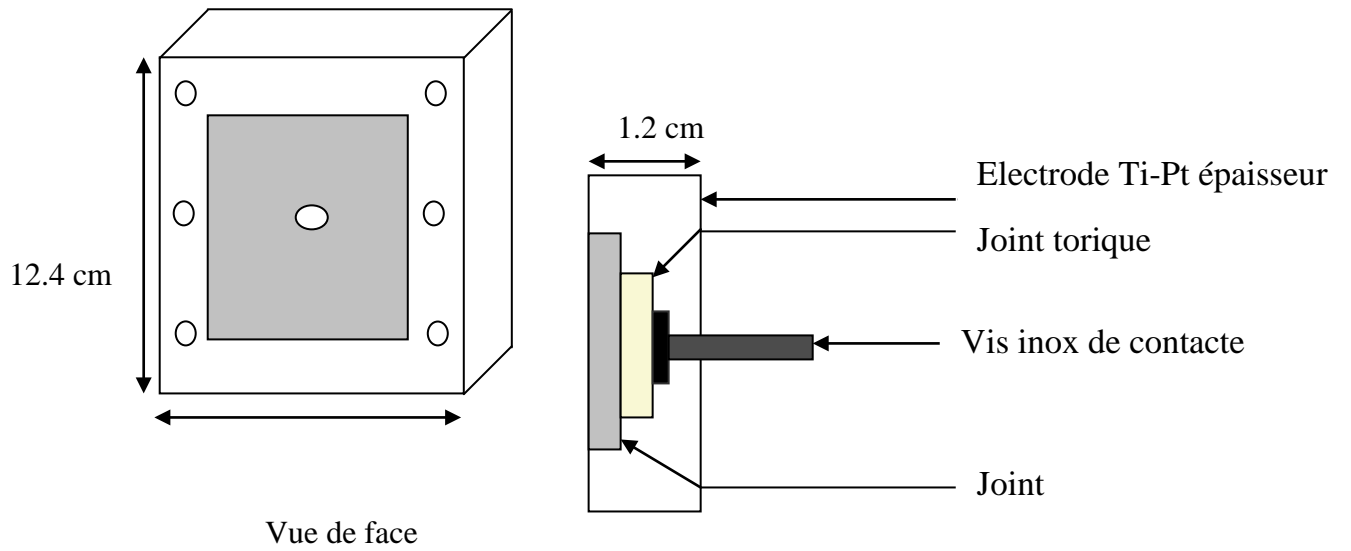
Le compartiment aval (réception) de volume 250 mL contient l'eau distillée.

◆ Les membranes

Les membranes utilisées dans l'électrodialyse sont conditionnées et sont lavées avant chaque utilisation à l'eau distillée.

La membrane synthétisée a une longueur de 12.7 cm et une largeur de 10 cm, d'où une surface totale de 127 cm².

Lorsque la solution circule dans chaque compartiment, sous l'effet d'un champ électrique les ions traversent uniquement la surface de la membrane utile qui se trouve sous forme de sandwich entre deux cadres, cette surface est de 32 cm².



Vue de profil

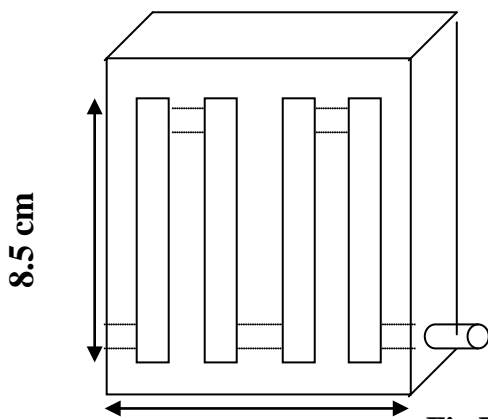


Fig III.7 : Schéma des compartiments



Fig III.8 : photo globale du dispositif expérimental de l'électrodialyse utilisé au laboratoire

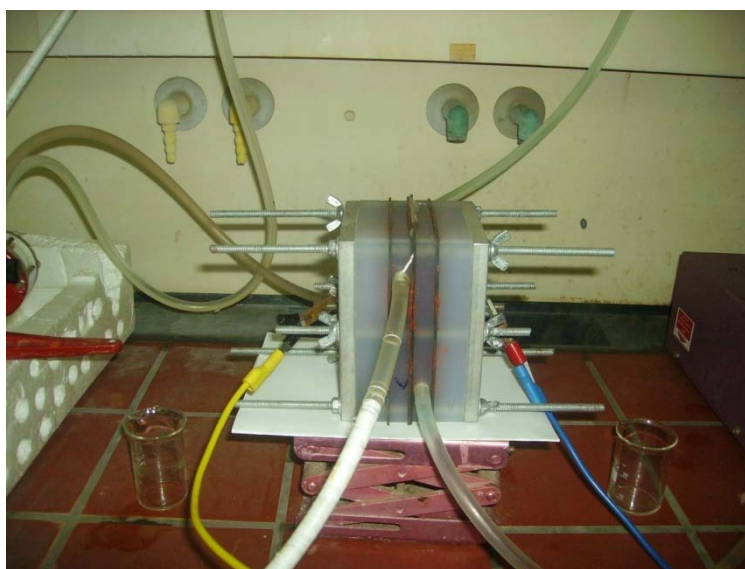


Fig III.9 : Aperçu du module d'électrodialyse

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mourad Amara, Hacène Kerdjoudj , Talanta, 60, **2003**, 991.
- [2] C. R. DICK and G. E. HAM : j. Macromol Sci, -Cem: A4(6), (**1970**), 1301-1314.
- [3] Normes francaises, AFNOR Décembre (**1995**),NFX 45-200,ICS :71 .120.00
- [4] Yves ANDRÈS,Catherine FAUR-BRASQUET,Claire GÉRENTE *et* Pierre LE CLOIREC,w8000 , technologie de l'eau, Techniques de l'ingénieur 02 (**2007**).
- [5] Fadel Derradji, Nacer Kherici, Saadane Djorfi1, Michèle Rome, Raoul Caruba, Nappes souterraines,La Houille Blanche/N° 1 (**2005**).
- [6] [E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid Interf. Sci. 280 (**2004**) 309–314.
- [7] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, J. Colloid Interf. Sci. 261 (**2003**)
- [8] programme bilaterale de cooperation algero-francaise (**2005**).

CHAPITRE IV

Résultats et interprétations

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'effet de quelques paramètres en rapport avec les performances des membranes fabriquées. Ces performances ont été contrôlées à l'aide du suivi du transport ou de la fixation des ions (cations métalliques + anions), en dialyse et électrodialyse.

Ces paramètres ont été examinés selon l'ordre suivant :

- Concentration initiale des solutions.
- pH des solutions.
- Quantité des ions métalliques fixés et transférés
- La conductivité des deux compartiments
- La nature des ions.
- L'effet de l'intensité de courant sur les quantités fixés et transférés.

L'effet de ces paramètres a été suivi par la mesure du pH, de la conductivité et par la détermination des concentrations des cations par spectroscopie d'absorption atomique et les anions grâce à des électrodes spécifiques.

IV.1. Caractéristiques physiques des membranes

Le (tableau IV .1) suivant regroupe les compositions en poids des polymères, la densité, l'épaisseur et la teneur en eau des membranes synthétisées en fonction de la nature et la quantité des polymères dans la membrane.

Tableau IV.1: Caractéristiques physico -chimiques des membranes synthétisées.

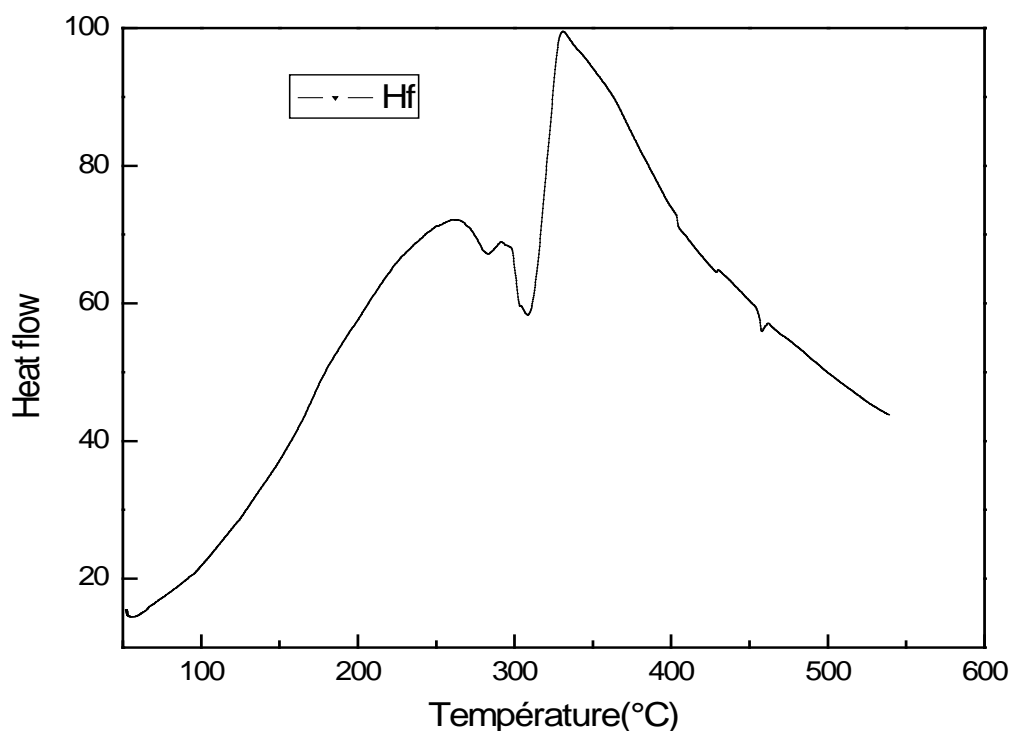
	Poids(g)	Densité (g/cm ²)	Epaisseur (µm)	teneur en eau%
TAC-PEG-PEI	1,04	0,125	33	9,6
TAC-P4VP-TEHP	0,4	0,0275	-	9,33

IV.2. Caractérisations structurales des membranes

Cette partie s'intéresse à la caractérisation structurale et morphologique de la membrane dénommée M1 (0.4, 0.1, 0.1, 0.4g : TAC, PEG, PEI, TEHP)

IV.2.1. Caractérisation par ATG et ATD

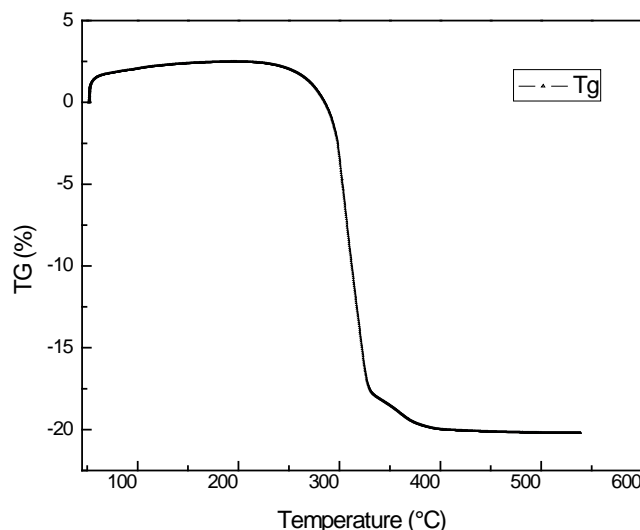
Les expériences des ATG et ATD ont été réalisées en utilisant un appareil de marque SETARAM type TG 96. Instruments avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les Figures (IV.1 et IV.2) montrent respectivement les thermogrammes ATD et ATG de la membrane TAC-PEG-PEI-TEHP.



FigIV. 1. Thermogramme ATD de la membrane TAC-PEI-PEG.

Le thermogramme de l'ATD de la membrane contenant du TAC-PEG-PEI-TEHP (fig .IV.1) montre l'existence de trois réactions endothermiques correspondant respectivement aux températures de transition vitreuses du TAC (180°C), PEI (260°C) et PEG (280°C). Cette dernière est suivie par une réaction exothermique qui est attribuée au début de la dégradation de la membrane.

Nous avons tenté de confirmer ces résultats par l'analyse thermique gravimétrique. La Figure IV.2 montre le thermogramme ATG de la membrane TAC-PEI-PEG-TEHP. La courbe décrit le taux de diminution de la masse de la membrane en fonction de l'augmentation de la température.



FigIV.2. Thermogramme ATG de la membrane TAC-PEI-PEG-TEHP.

Nous remarquons que la membrane constituée de TAC-PEG-PEI-TEHP se dégrade en une seule étape, à une température comprise entre 300°C et 350°C caractérisé par la chute brutale d'environ 20% de la masse dans cet intervalle de température. Ceci confirme les résultats trouvés en ATD.

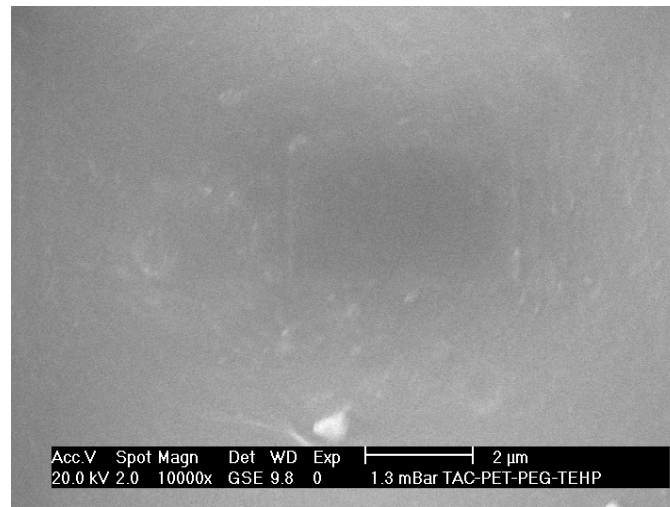
Ce résultat confirme également que la membrane synthétisée manifeste une bonne stabilité thermique.

IV.2 .2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

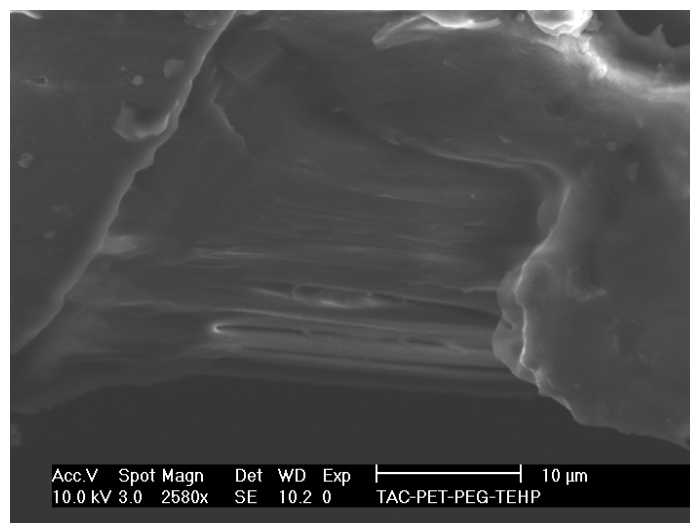
L'analyse des différentes membranes par microscopie électronique à balayage a été réalisée en utilisant un appareil de type ESEM XL 30 (Phillips).

Les figures (IV.3, IV.4a, IV.4b, IV.4c) représentent les morphologies des différentes membranes observées en surface et en coupe verticale.

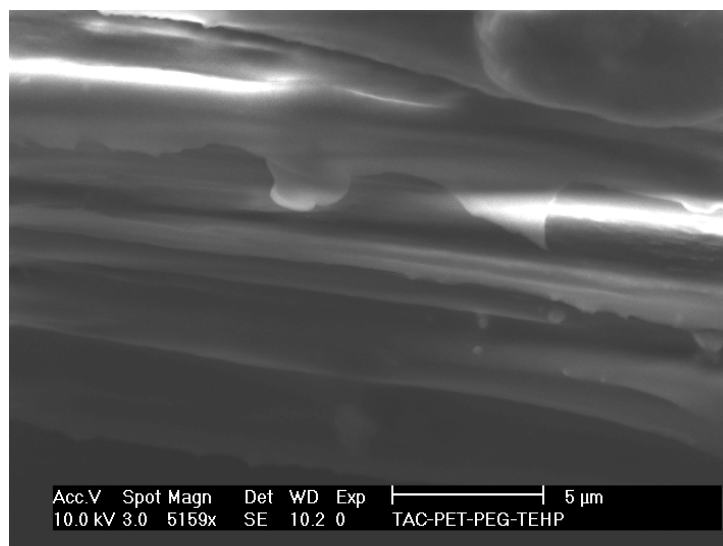
D'après les premiers clichés obtenus, il est possible de remarquer à priori que la structure de la membrane est partiellement dense et homogène. Ses pores peuvent contenir le plastifiant TEHP et elle est constituée de multicouches d'épaisseur de 33 μ m.



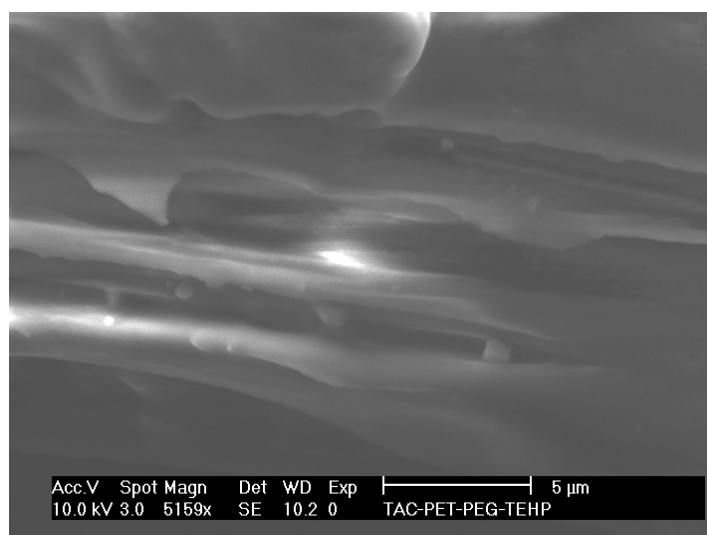
FigIV.3. *la membrane synthétisée observées en surface.*



FigIV.4a. *la membrane synthétisée en coupe verticale.*



FigIV.4b la membrane synthétisée en coupe verticale.



FigIV.4c la membrane synthétisée en coupe verticale.

IV.2.3. Caractérisation par FTIR

La caractérisation et l'étude qualitative des différentes membranes ont été effectuées par spectroscopie Infra - Rouge à transformée de fourrier, à l'aide d'un appareil de marque PERKIN -ELMER, avec un nombre de balayage égal à 32 et une résolution de 2cm^{-1} .

Les figures (IV.5 , IV.6,IV.7et IV.8) représentent les spectres FTIR des différents polymères utilisés pour la synthèse de la membrane ainsi que les membranes synthétisées.

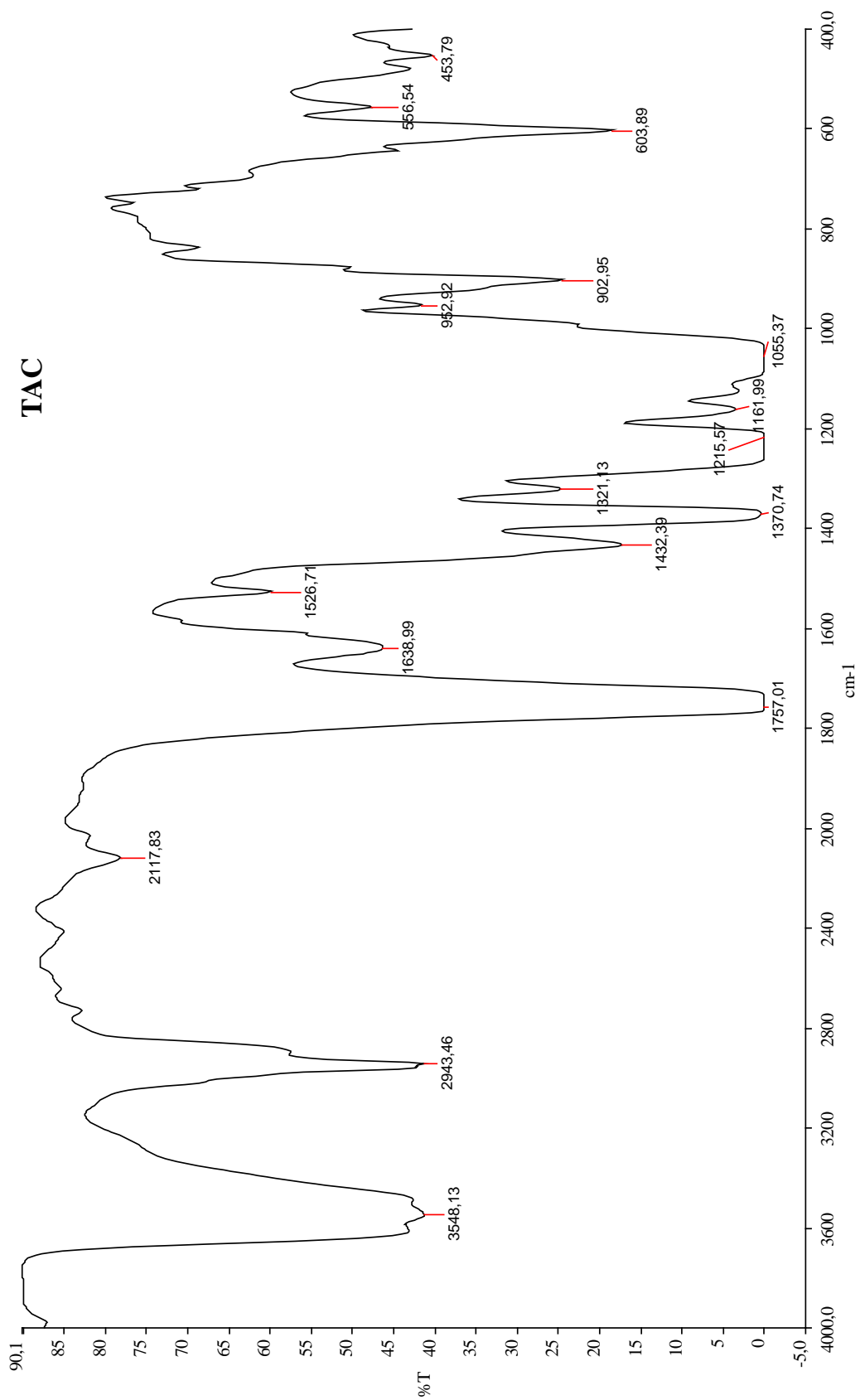


Fig.IV.5. Spectre FT IR du TAC

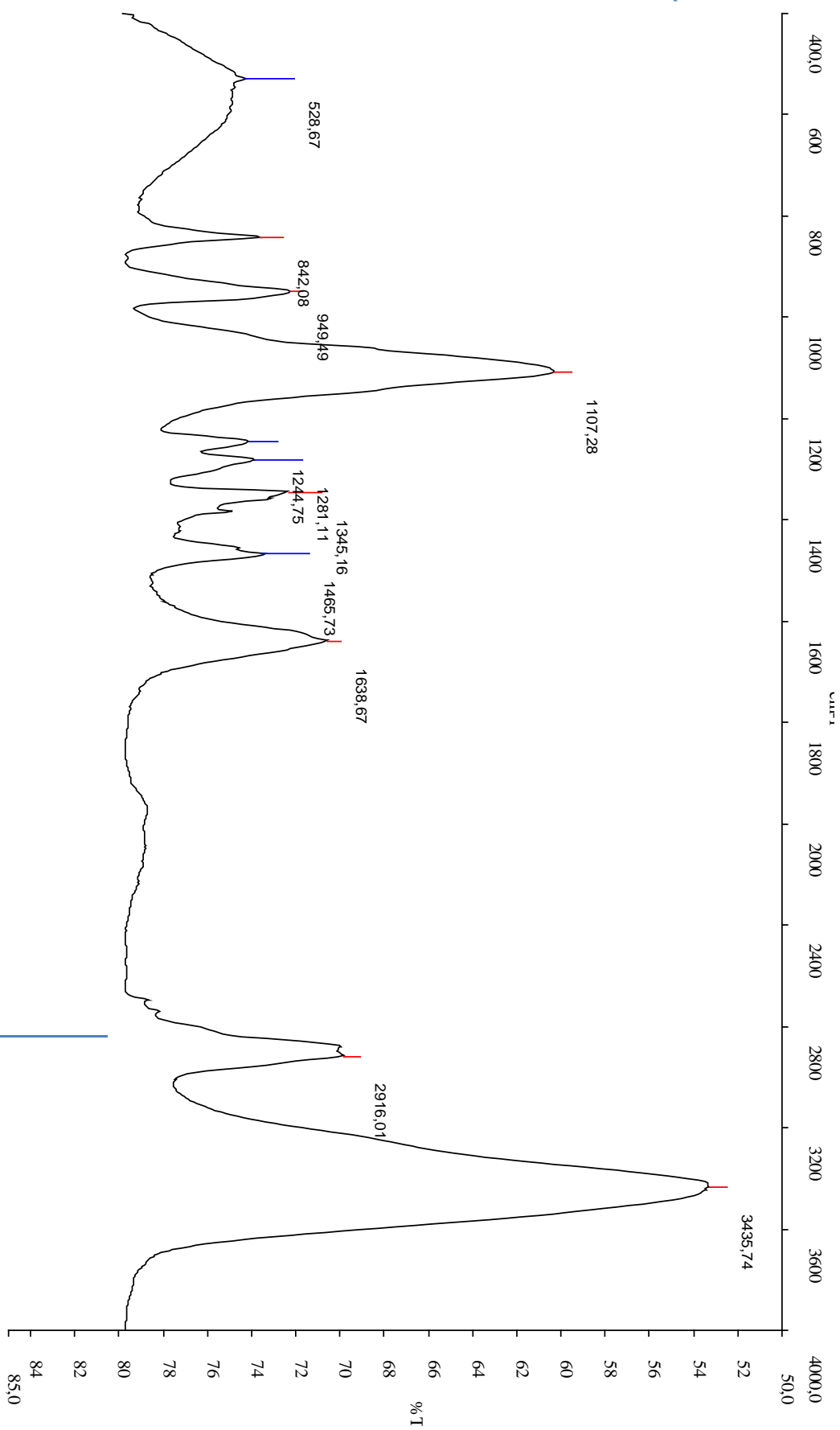


Fig.IV.6. Spectre FT IR du TEHP

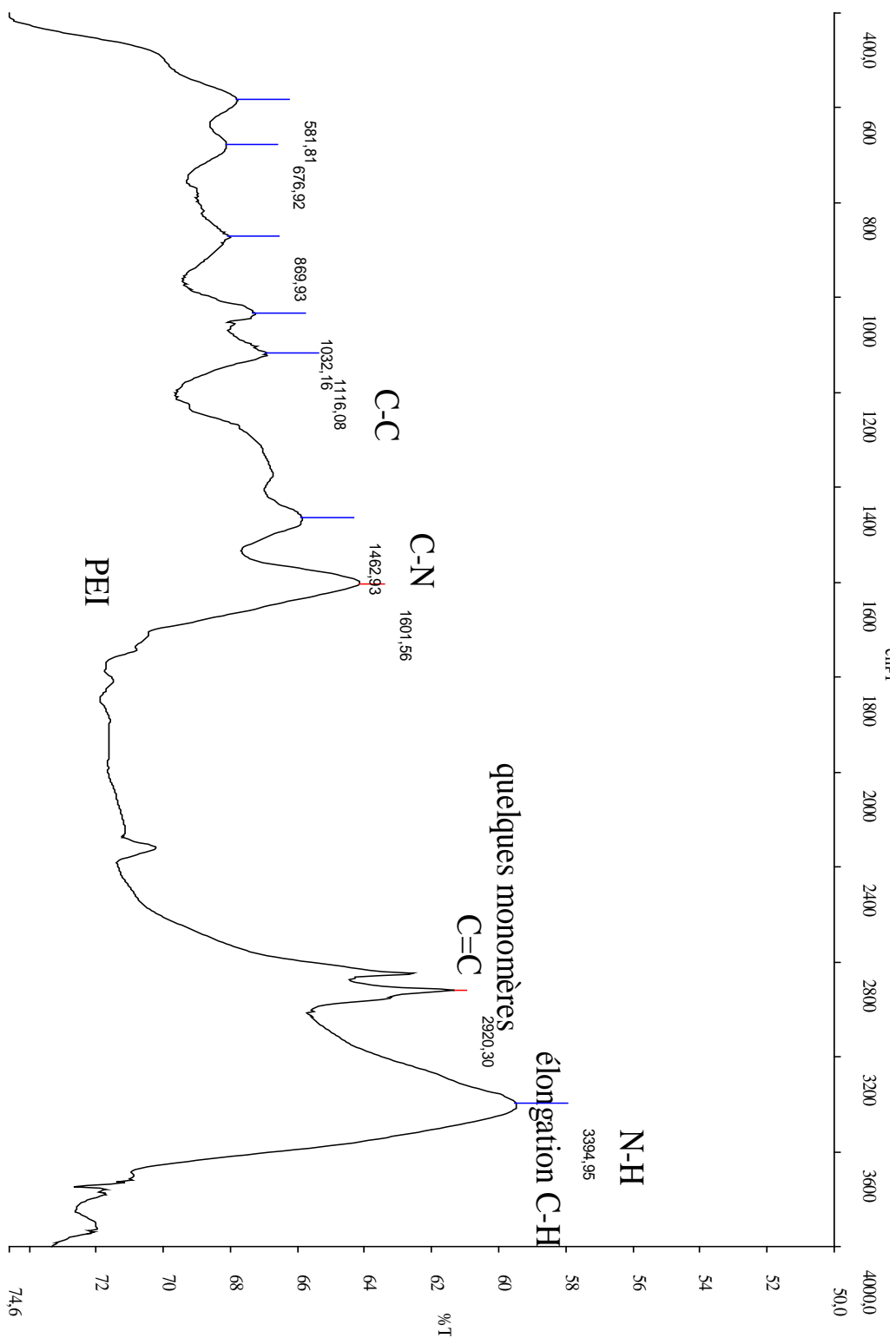


Fig.IV. 7. Spectre FT IR du PEI.

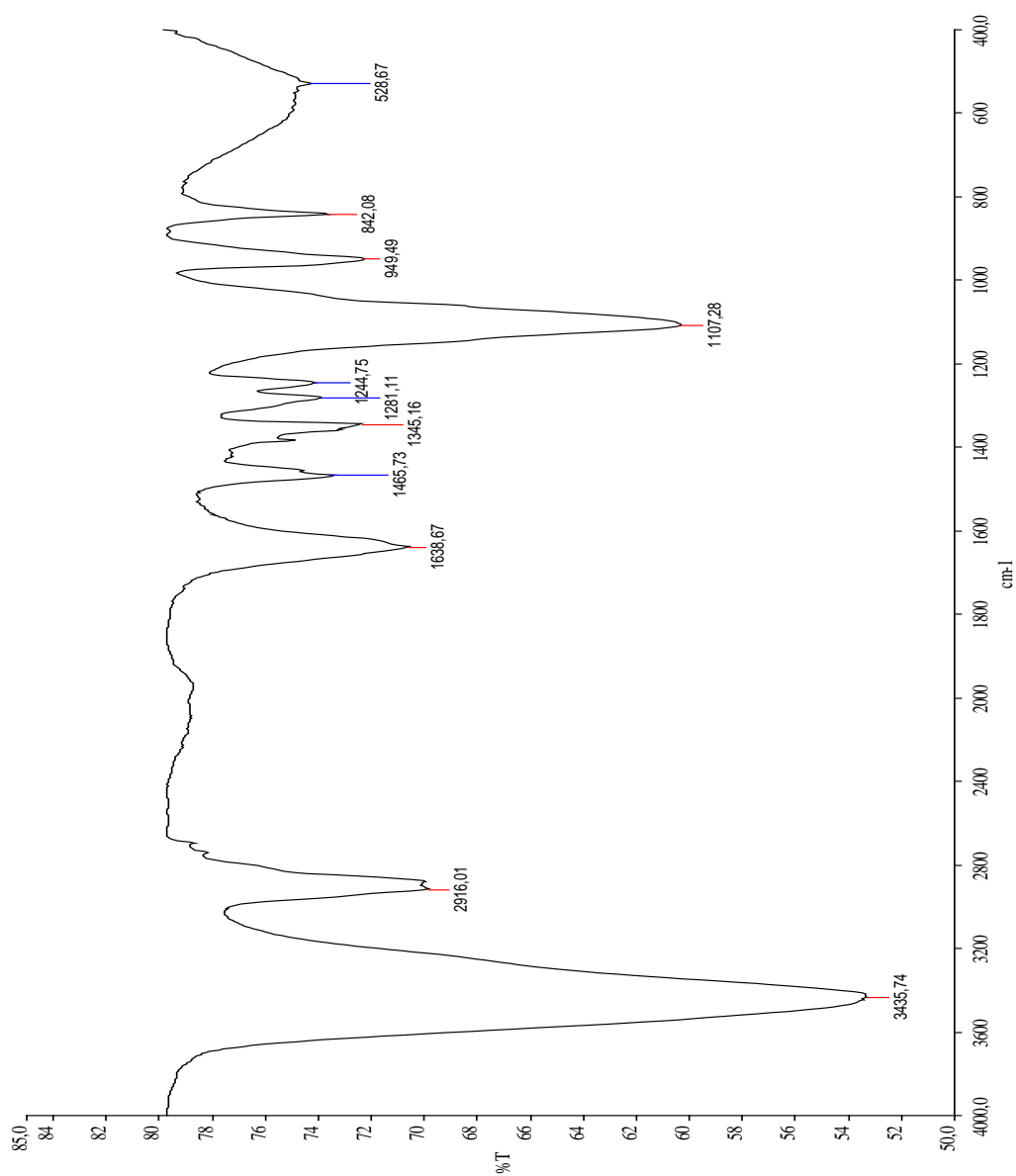


Fig. IV. 8. Spectre FT IR duPEG .

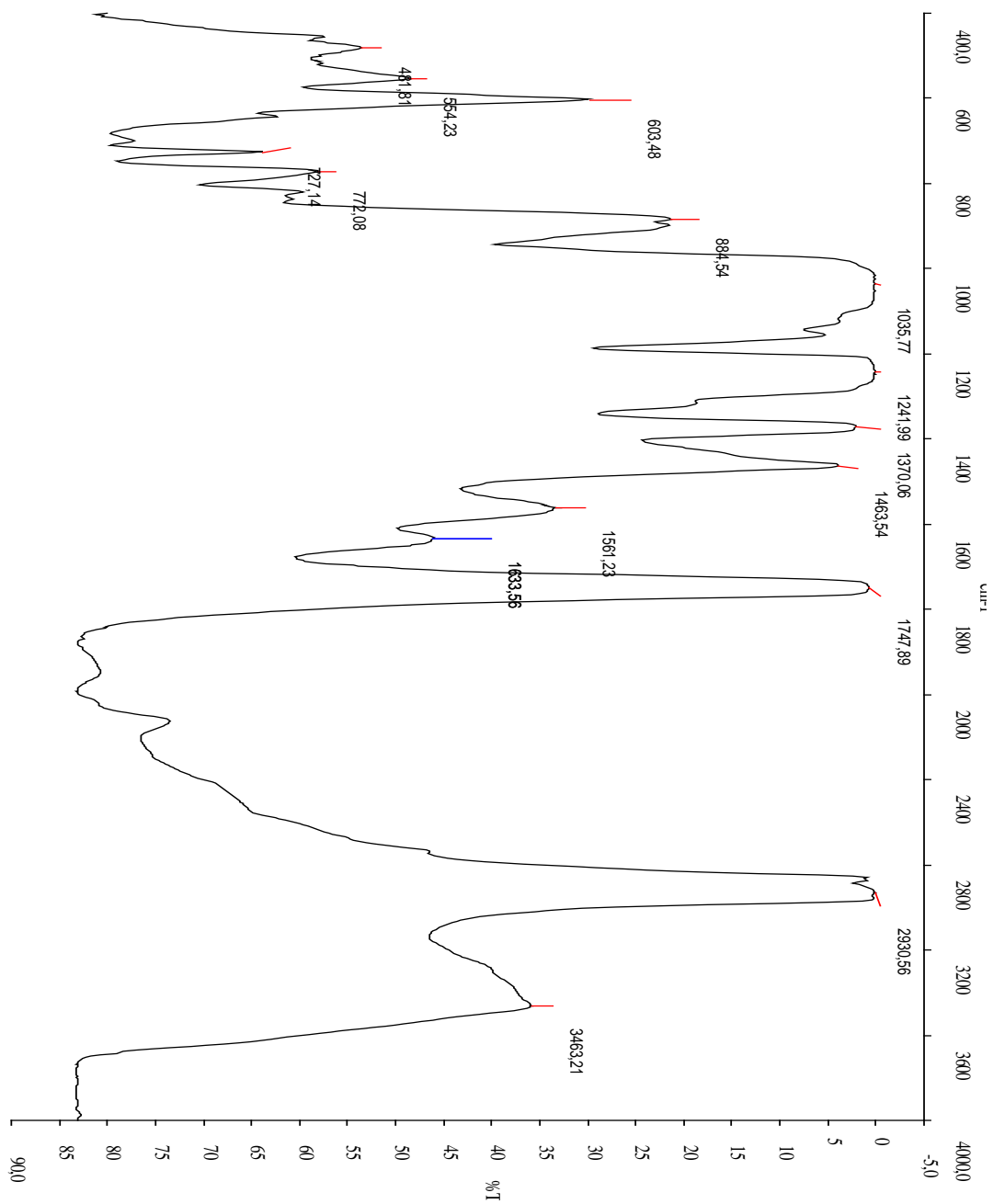


Fig. IV. 9. Spectre FT IR de la membrane CTA+PEG+PEI+TEHP .

Le tableau (IV .2) regroupe les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenus à partir des figures qui représentent les spectres FTIR de la membrane

Tableau IV.2: Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes à base du CTA+PEG+PEI+TEHP obtenus par FTIR.

Membrane	Valeur de pics (cm ⁻¹)	Radicaux correspondants
CTA	3480 - 3550 2935 1755 1526 1246 1054	O - H C - H C = O COO ⁻ C - O - C asym C - O - C sym
TEHP	2960 1464 1381 1285 1020	C - H -CH ₂ -CH ₃ P=O P-O-C
PEI	3394 2920 1601 1462 1116	N - H Élongation C-H Quelque monomère C-N C-C
PEG	3435 2916 1638 2000 3000 1244 1107	O-H C-H C=C -CH ₂ -CH ₃ C - O - C asym C - O - C sym
CTA-PEG-PEI-TEHP	3463 2930 1747 1633 1561 1463 1370 1241 1035	O - H (TAC) C - H (TAC) C = O(TAC) C=C (PEG) COO ⁻ -CH ₂ (TEHP) -CH ₃ (PEG, TEHP) C - O - C asym C - O - C sym

Nous remarquons l'existence de la majorité des bandes représentant les groupements fonctionnels des différents constituants de la membrane utilisés dans la synthèse.

IV.3. Caractérisations de la membrane en P4VP

IV.3.1. Caractérisation par FTIR

Dans ce qui suit, nous allons examiner la membrane à base du P4VP dénommée M4 de contenance 0,1, 0,1, 0,2g de TAC, P4VP, TEHP. Cette membrane a été fabriquée dans le but de réaliser une photo-électrodéposition des ions métalliques cuivre et nickel [1]

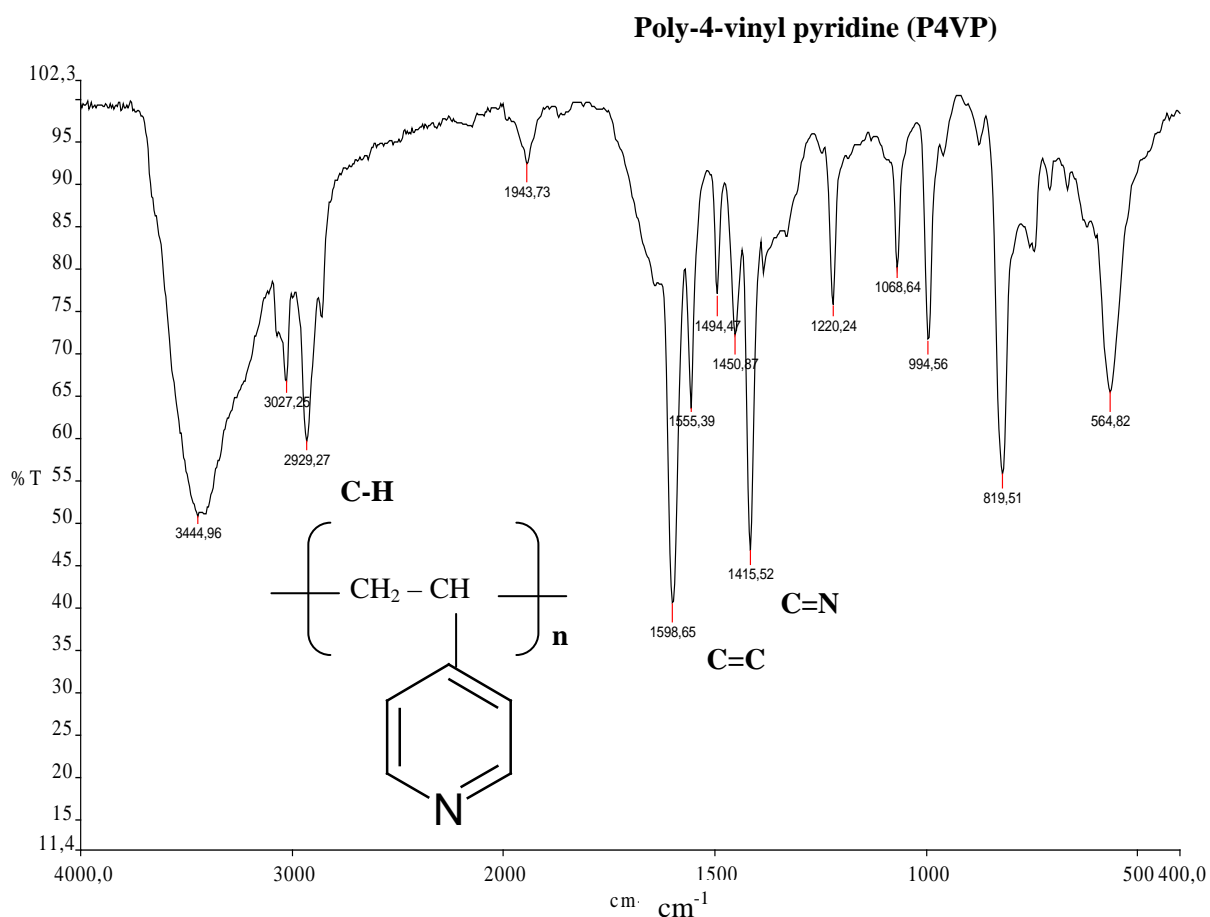


Fig.IV. 9. Spectre FT IR deP4VP

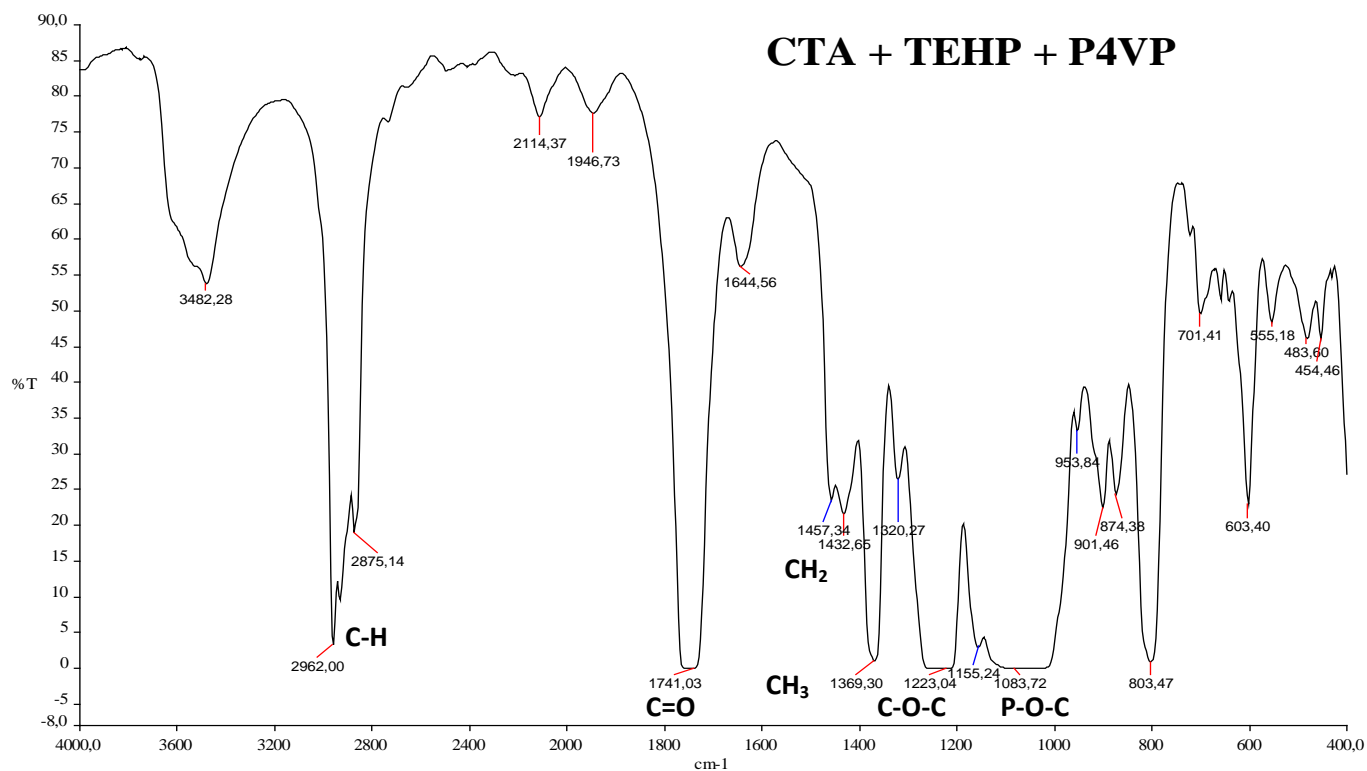


Fig.IV. 10. Spectre FT IR de la membrane TAC+P4VP+TEHP

Tableau IV.3 Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes à base du CTA+P4VP +TEHP obtenus par FTIR.

Membranes	Valeurs de pics (cm ⁻¹)	Radical correspondant
CTA	3480 - 3550 2935 1755 1526 1246 1054	O - H C - H C = O COO ⁻ C - O - C asym C - O - C sym
TEHP	2960 1464 1381 1285 1020	C - H CH ₂ CH ₃ P=O P-O-C
P4VP	2929 1598 1415	C - H C = C C = N
CTA+TEHP+P4VP	Les mêmes bandes et disparition de 4 bandes 1600 1526 1415 1285 Nouvelles bandes 803 and 701	C = C (P4VP) COO ⁻ (CTA) C = N (P4VP) P=O(TEHP) Les interactions entre CTA etP4VP

Nous remarquons l'existence de la majorité des bandes représentant les groupements fonctionnels des différents constituants de la membrane mais il y'a eu la disparition de quatre bandes C=C du P4VP (1600 cm⁻¹), COO⁻ du TAC (1526 cm⁻¹), C=N du P4VP (1415 cm⁻¹) et du P=O(1285cm⁻¹)

Nous constatons également l'apparition de deux nouvelles bandes à 803 cm⁻¹ et à 701 cm⁻¹ qui correspondent à d'éventuelles interactions entre les deux polymères TAC et P4VP [1].

IV.3.2. Sorption des ions

Cette membrane a fait l'objet d'un adsorbant pour la sorption des ions (anions et cations) et ce pour valider ces performances en hydrométallurgie. Le tableau IV.4 montre les principaux résultats obtenus.

Tableau IV.4 : Quantités d'ions retenus par la membrane M₄.

M ⁿ⁺ ou A ⁻	Cl ⁻ (KCl)	NO ₃ ⁻ (KNO ₃)	NO ₃ ⁻ (HNO ₃)	Cu ²⁺	Ni ²⁺
Quantités retenues (mmol/g)	0,60	0,76	9,92	7,62	9,82

Il ressort de ce tableau que la membrane possède une grande capacité pour l'adsorption des ions chargés positivement. Les cations sont retenus par complexation avec les groupements pyridine [p4vp complexes cuivre]. Alors que les anions sont faiblement adsorbés. Ceci est dû à l'état de surface de la membrane qui ne présente pas de groupements fonctionnels chargés. Les ions nitrates sont préférentiellement adsorbés en milieu acide, car il y a protonation des groupements pyridines, conférant ainsi des charges positives à la membrane, la rendant sélective aux anions.

IV.4. Application de la membrane élaborée en dialyse des ions

La membrane en TAC-PEG-PEI (M₁) est placée dans une cellule séparant deux compartiments contenant les ions métalliques coté alimentation (amont) et de l'eau dans le compartiment aval.

Les compartiments sont alimentés par des solutions à l'aide de pompes péristaltiques selon un flux vertical.

IV.4.1. Influence de la concentration initiale des ions métalliques

Les quantités des ions transférés et fixés seront reportés sur les figures et tableau ci-dessous afin d'examiner l'effet de la concentration initiale.

➤ Quantités transférés

La figure (IV.11) donne l'évolution de la quantité d'ions métalliques transférés dans le deuxième compartiment en fonction des concentrations des ions métalliques pour une durée de dialyse de 4 heures.

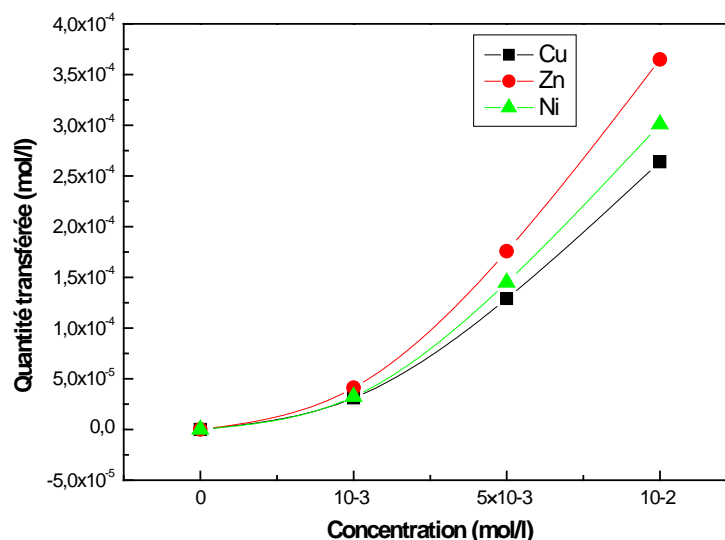


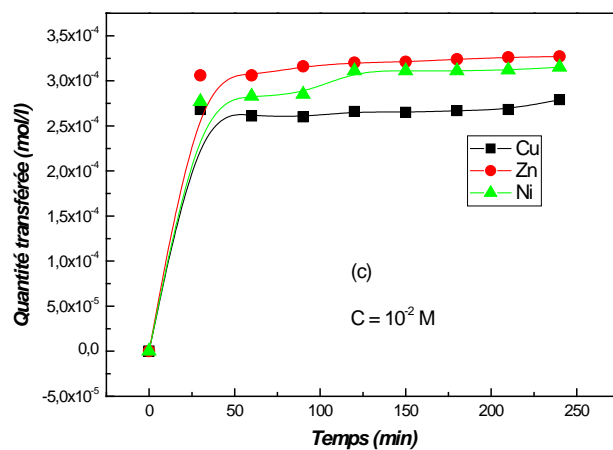
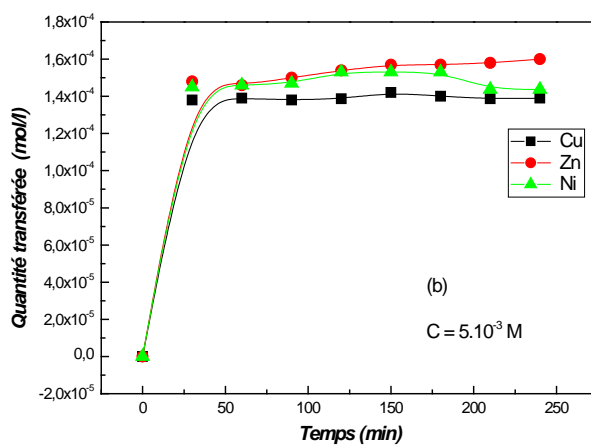
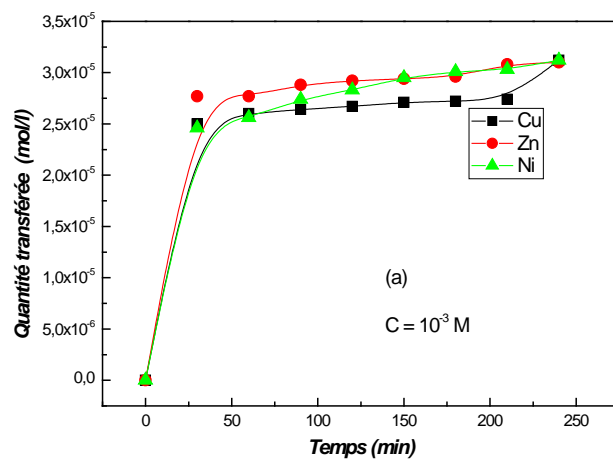
Fig IV.11: *Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférées en fonction de la concentration initiale (membrane M1, durée de dialyse 4h).*

On remarque que la quantité transférée augmente avec la concentration de la solution initiale. Nous constatons également que l'évolution de la quantité transférée obéit à un équilibre thermodynamique qui dépend de la concentration initiale [2].

On remarque que la quantité du zinc transférée est légèrement plus importante que celles du nickel et du cuivre.

Le choix d'une durée de dialyse de 4 heures est confirmé par l'état de saturation enregistré lors de la dialyse pour les différentes concentrations.

Les figures IV.12 (a, b et c) représentent les quantités transférées des trois ions métalliques en fonction du temps pour les concentrations (10^{-3}M ; $5 \times 10^{-3}\text{M}$ et 10^{-2}M).



FigIV.12: Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférées sur la membrane en fonction du temps

On remarque que la quantité de zinc transférée vers le deuxième compartiment est plus importante que celles du cuivre et du nickel quelque soit la concentration initiale. Nous constatons qu'un temps de contact de 90 mn environs suffit pour atteindre l'équilibre d'échange, au-delà de ce temps, un palier est observé.

➤ Quantités fixées

Le tableau (IV.5) résume les valeurs des quantités d'ions métalliques retenus par la membrane(M1) après 4 heures de dialyse.

Tableau (IV.5) : les quantités d'ions métalliques retenus par la membrane (M1)

	$10^{-3}M$	$5 \times 10^{-3}M$	$10^{-2}M$
$Cu^{+2} \times 10^5$ (mol/cm ²)	3,87	25,6	48,9
$Ni^{+2} \times 10^5$ (mol/cm ²)	3,55	19,5	44,3
$Zn^{+2} \times 10^5$ (mol/cm ²)	3,12	15,6	31,2

On remarque que la quantité de cuivre fixés sur la membrane est plus importante que celle du zinc et du nickel. Cette quantité de cuivre fixée sur la membrane peut être attribuée à la présence du PEI qui retient par formation de complexes relativement stables les ions retenus [3].

Ces résultats font ressortir un mécanisme de transfert à travers la membrane comportant le double aspect compétitif de la diffusion et de la complexation en son sein [4].

L'évolution des quantités fixées en fonction de la durée de dialyse pour les différentes concentrations initiales est représentée sur les figures IV.13. (a,b et c)

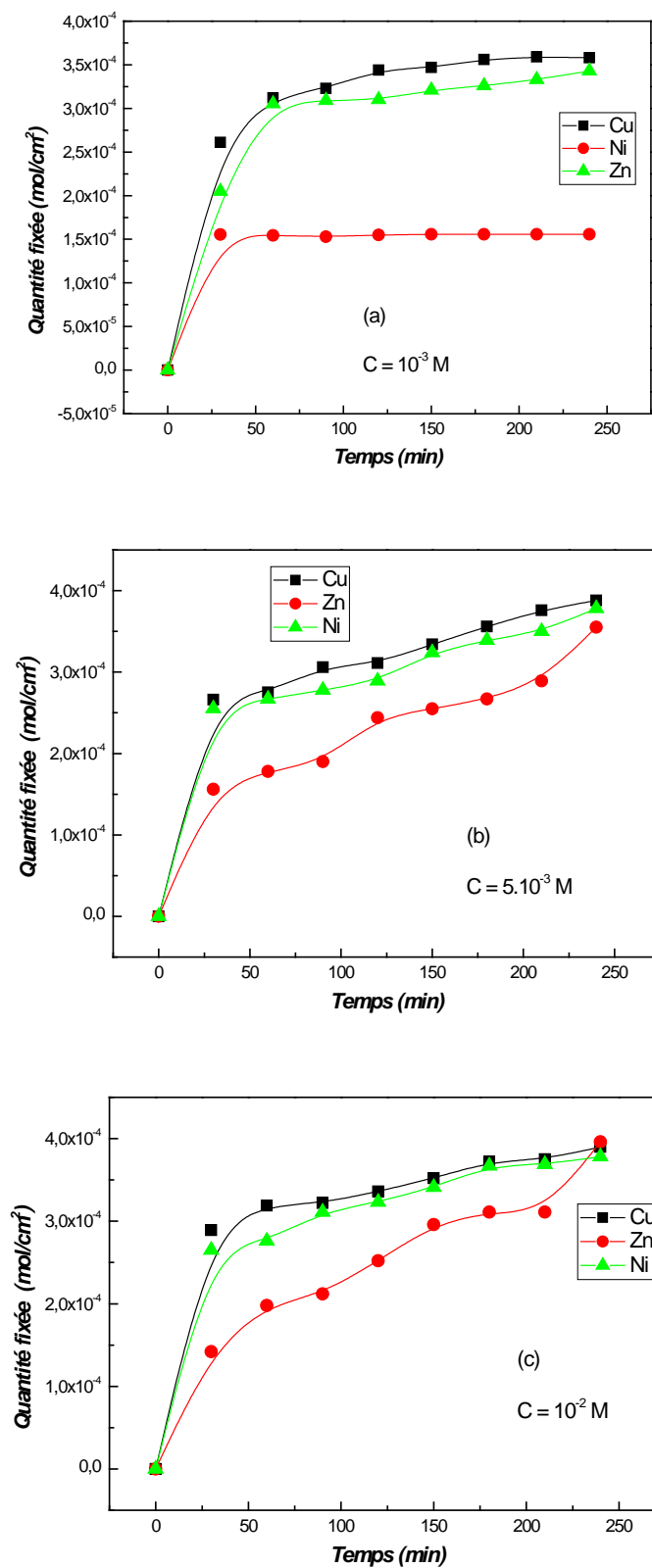


Fig IV .13: Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixées en fonction du temps

Les trois figures reflètent clairement l'affinité vis-à-vis du cuivre par rapport aux deux autres ions métalliques fixés. Un même temps de 90 minutes environs suffit pour atteindre l'équilibre. Cet équilibre traduit la saturation des différents groupements imines et glycols de la membrane.

En conclusion, Il est possible d'avancer que la membrane permet un meilleure transfert de l'ion zinc en dialyse et retient préférentiellement le cuivre.

IV.4.2. Influence de la durée de dialyse

L'influence de la durée de la dialyse sur le comportement de la membrane M1 a été suivie grâce aux mesures du pH et des conductivités des solutions.

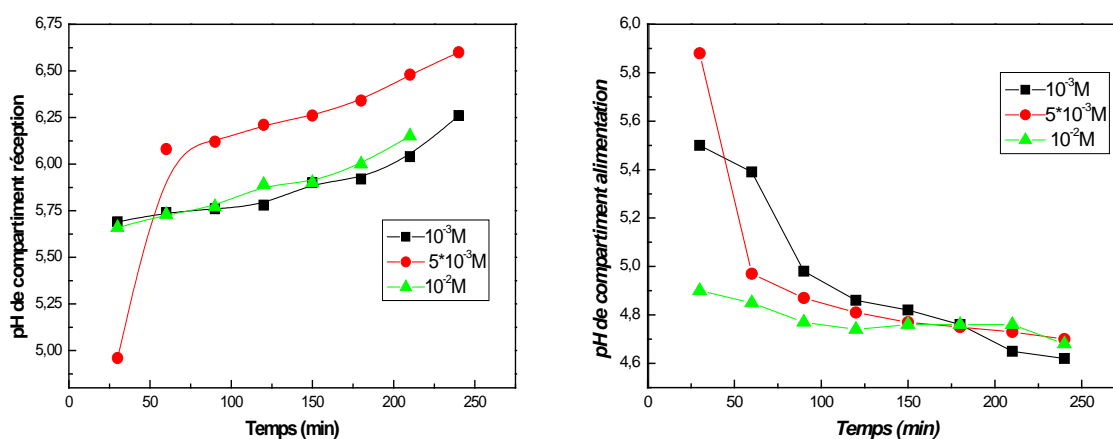


Fig.IV.14. Variation du pH dans les compartiments d'alimentation et de réception en fonction du temps

Nous remarquons que le pH diminue dans le compartiment d'alimentation, et augmente dans le compartiment de réception en fonction du temps d'après la figure (IV.14).

Ceci peut s'expliquer par une libération des ions H^+ de la membrane coté alimentation (pH initial = 5,33) suite au déplacement des ions métalliques vers le compartiment aval ou leur fixation sur la membrane. A noter que le pH initial confère à la membrane un caractère protoné sachant que le pKa de l'un de ses composants en l'occurrence le PEI est de 8,8.

Des mesures de conductivités ont été effectuées dans les mêmes compartiments parallèlement aux mesures des pH. Les figures IV.15 illustrent les résultats obtenus.

Les résultats obtenus concordent avec ceux relatifs à la fixation des ions métalliques, où une saturation au bout de 90 minutes environs a été obtenue.

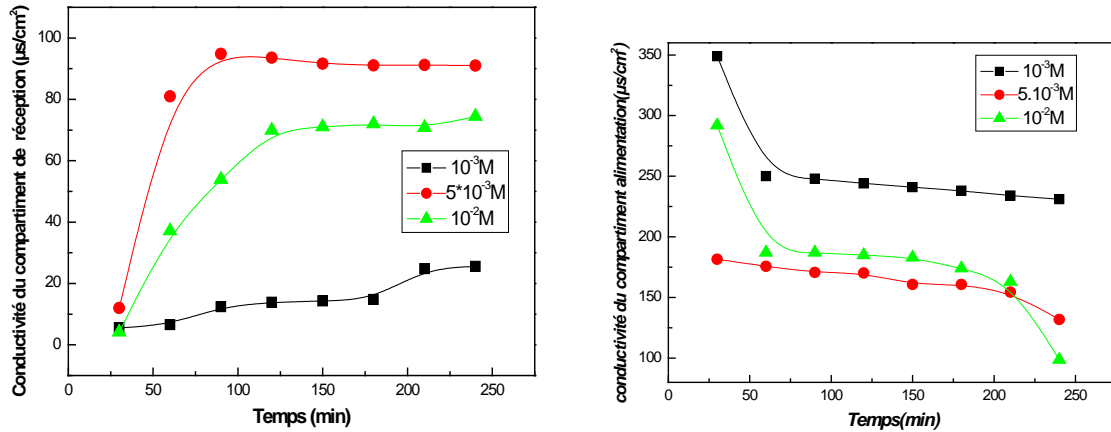


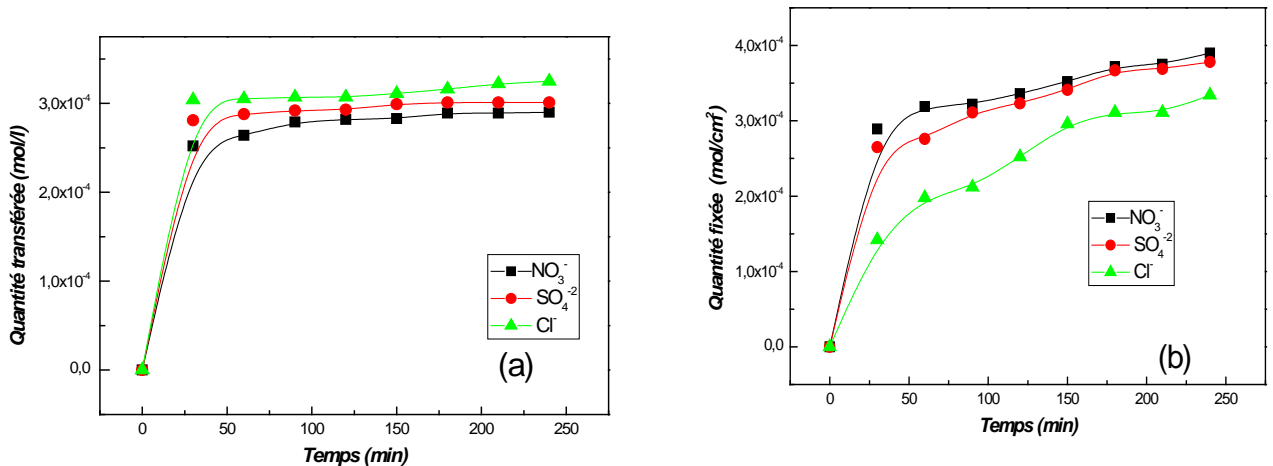
Fig IV.15 : Variation de la conductivité dans les compartiments d'alimentation et de réception en fonction du temps

IV.4.3 L'effet des contre-ions sur les quantités fixées et transférées

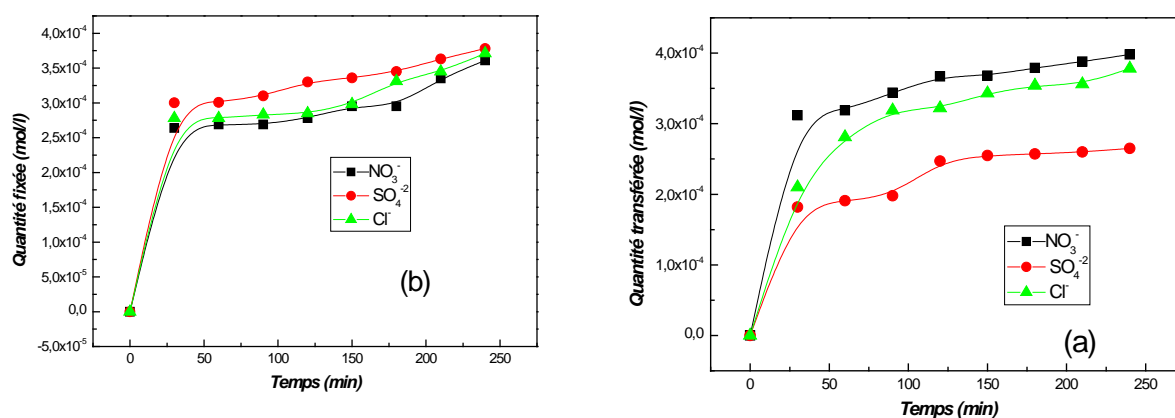
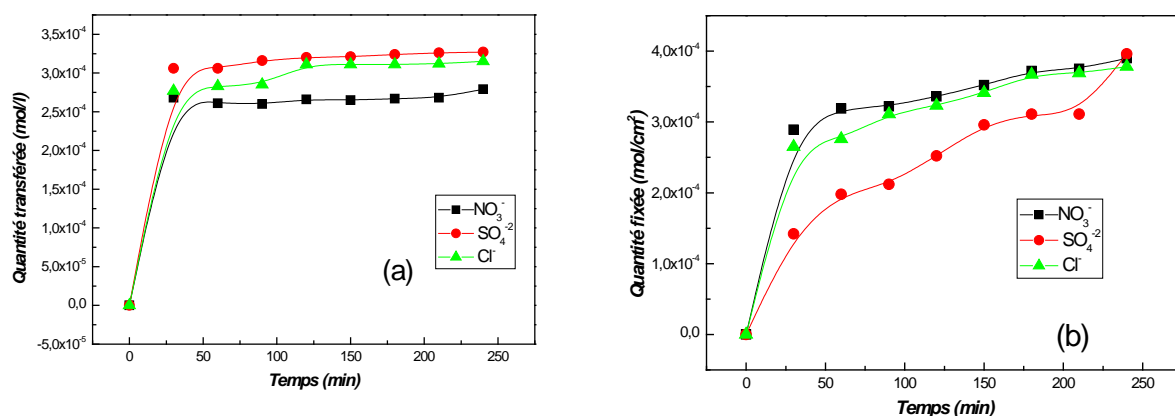
La nature du sel contenant l'ion métallique étudié peut s'avérer très importante pour le comportement de ce dernier en solution et vis-à-vis de la membrane (M1). Les figures IV.16a, b ; IV.17a,b et IV.18 a,b représentent les quantités transférées et les quantités fixées pour respectivement le cuivre, zinc et nickel dans le cas des sels sous formes nitrates, sulfates ou chlorures.

La concentration initiale est fixée à 10⁻²M.

Cas du cuivre



FigIV.16: Quantités de cuivre fixées et transférés en fonction du contre ion

Cas du zinc:**FigIV.17:** Quantités du zinc fixées et transférés en fonction du contre ion**Cas du nickel****FigIV.18:** Quantités de nickel fixées et transférés en fonction du contre ion

Nous remarquons que la nature du contre-ion a un faible effet sur les quantités transférées, excepté pour le zinc, où, il peut être observé que les quantités transférées du zinc en présence de l'ion bivalent (sulfate) diminuent alors qu'elles augmentent en présence des nitrates et chlorures. Ceci peut probablement se justifier par la taille des paires d'ions et par leurs charges.

La stabilité des complexes n'est pas à exclure comme le montrent les valeurs du tableau IV.6.

Tableau IV.6. Constantes de stabilités des différents complexes en solutions

	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Cl^-	$\text{CuL}-0,98$; $\text{CuL}_2-0,69$; $\text{CuL}_3-0,55$; $\text{CuL}_4-0,0$	-	$\text{ZnL}-0,72$; $\text{ZnL}_2-0,85$; $\text{ZnL}_3-1,5$; $\text{ZnL}_4-1,75$
SO_4^{2-}	$\text{CuL}-1,0$; $\text{CuL}_2-1,1$; $\text{CuL}_3-2,3$	$\text{NiL}-2,3$	$\text{ZnL}-2,31$
NO_3^-	-	-	-

L'utilisation des sels sous formes de nitrates est recommandée pour le transfert des trois ions métalliques. Le nickel, peut être étudié également sous forme de chlorures.

IV.5. Application de la membrane élaborée en électrodialyse des ions

Le même principe de dialyse a été utilisé avec le même dispositif pour l'étude de l'effet de l'application d'un courant électrique sur les propriétés de la membrane élaborée.

L'étude sera menée comme en dialyse en variant les mêmes paramètres. Le paramètre supplémentaire (densité de courant) sera examiné par l'imposition d'intensités de courant. L'intervalle des valeurs de ces dernières est tributaire de la connaissance du courant limite. Celui-ci est déterminé avant chaque électrodialyse afin d'éviter la formation des couches de polarisations.

La densité de courant limite est déterminée expérimentalement en enregistrant la variation du courant en fonction des tensions $I = f(V)$.

L'établissement des courbes courant-tension s'effectue en procédant à une électrodialyse en continu. Où à chaque variation de d.d.p appliquée, l'intensité de courant est mesurée à l'aide d'un milli-ampèremètre.

La courbe de polarisation obtenue est représentée sur la figure IV.19. Le palier de polarisation correspond à une intensité de courant limite d'environ 4 mA correspondant à une densité de courant de 0.125 mA/cm^2 pour une surface utile de la membrane de 32 cm^2 .

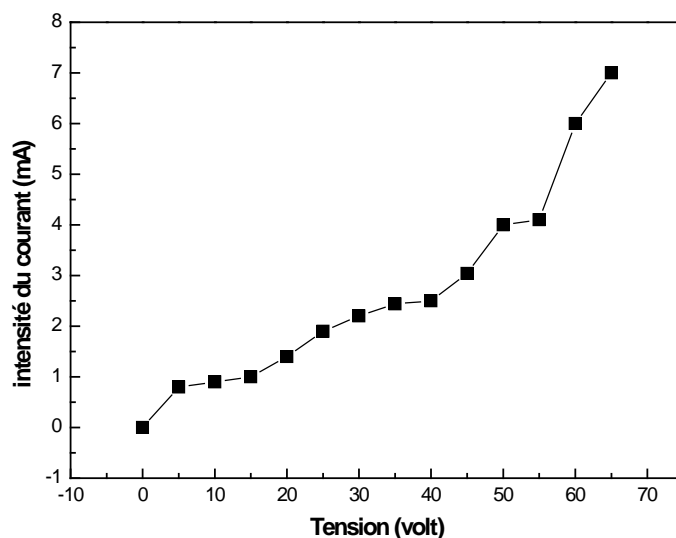


Fig IV.19 : Variation du courant en fonction du potentiel pour la solution traitée.

IV.5.1. Influence de la concentration initiale des ions métalliques

Pour la réalisation de cette étude, nous avons fixé une valeur d'intensité de courant de 4 mA (valeur maximale) et une durée maximale de 4 heures.

➤ Quantités transférées

La figure (IV.20) représente l'évolution de la quantité des ions métalliques transférés en fonction de la concentration initiale.

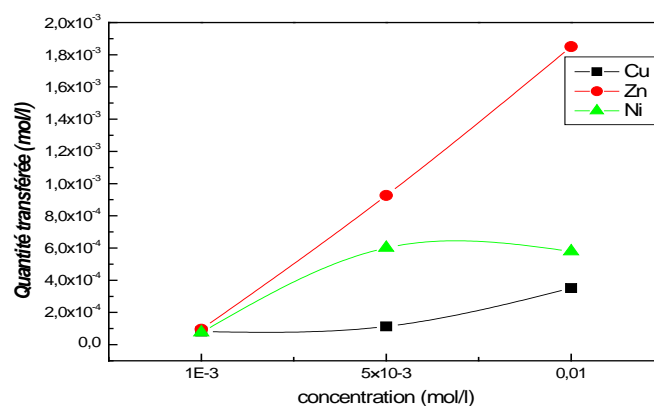


Fig. IV.20 : Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférés en fonction de la concentration initiale; ($I=4mA$; $t= 240 \text{ min}$)

On remarque que la quantité transférée augmente avec la concentration de la solution initiale. Nous constatons également que l'évolution vers l'augmentation est plus prononcée dans le cas de l'ion zinc.

➤ Quantités fixées

La figure (IV.21) représente l'évolution de la quantité des ions métalliques fixés sur la membrane en fonction de la concentration initiale.

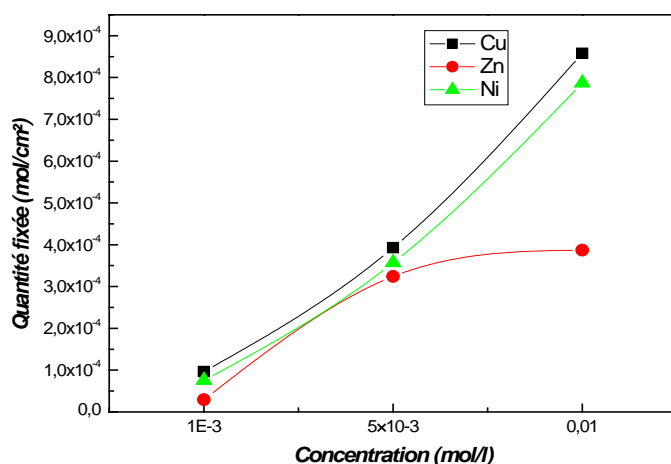


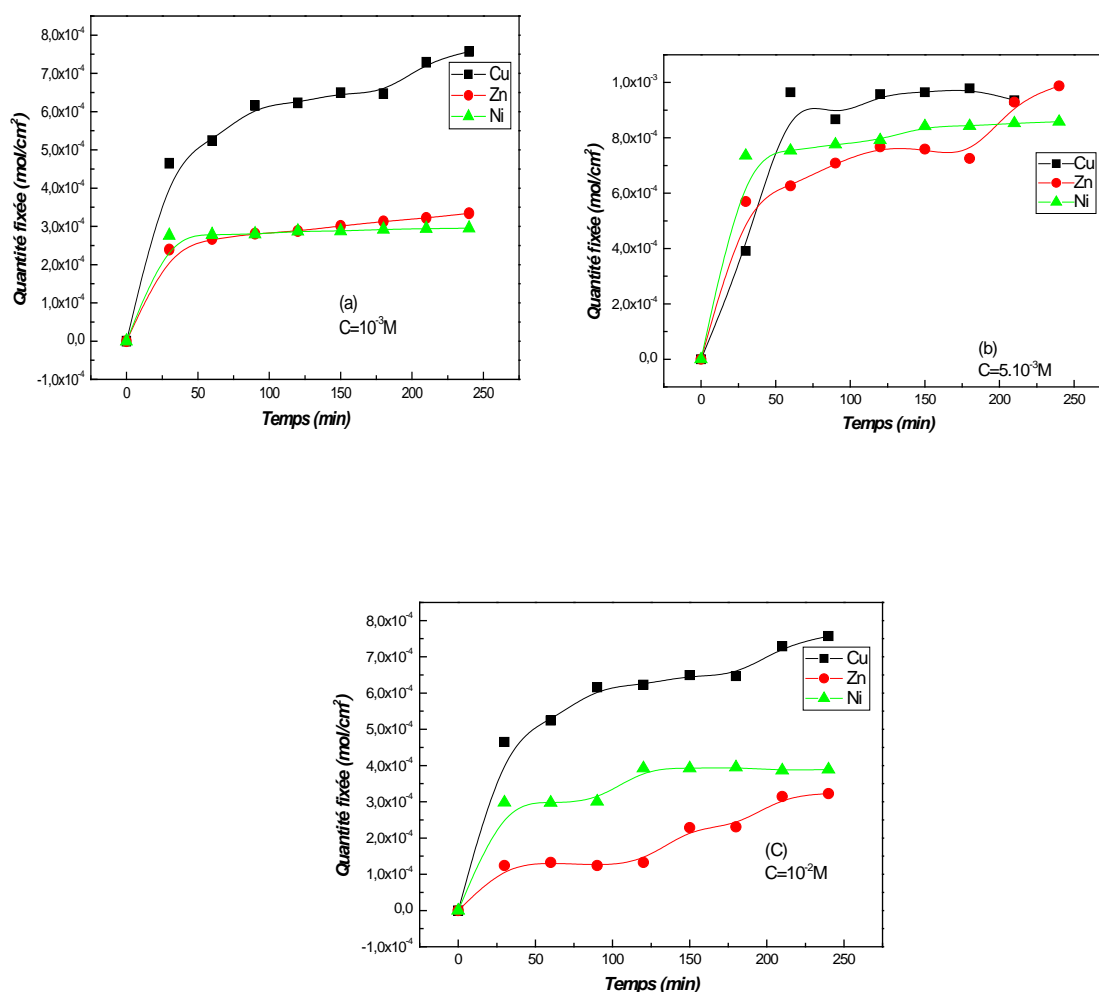
Fig. IV.21: Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixés en fonction de la concentration initiale, ($I = 4 \text{ mA}$; $t = 240 \text{ min}$)

Comme observé plus haut, les quantités du cuivre fixées augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale [5]. Même constatation pour le zinc et le nickel.

IV.5.2. Influence de la durée de l'électrodialyse

➤ Quantités fixées

La figure (IV.22) représente l'évolution de la quantité d'ions métalliques retenus par la membrane en fonction de la durée des opérations de l'électrodialyse pour les concentrations initiale de (10^{-3} M, 5×10^{-3} M et 10^{-2} M).

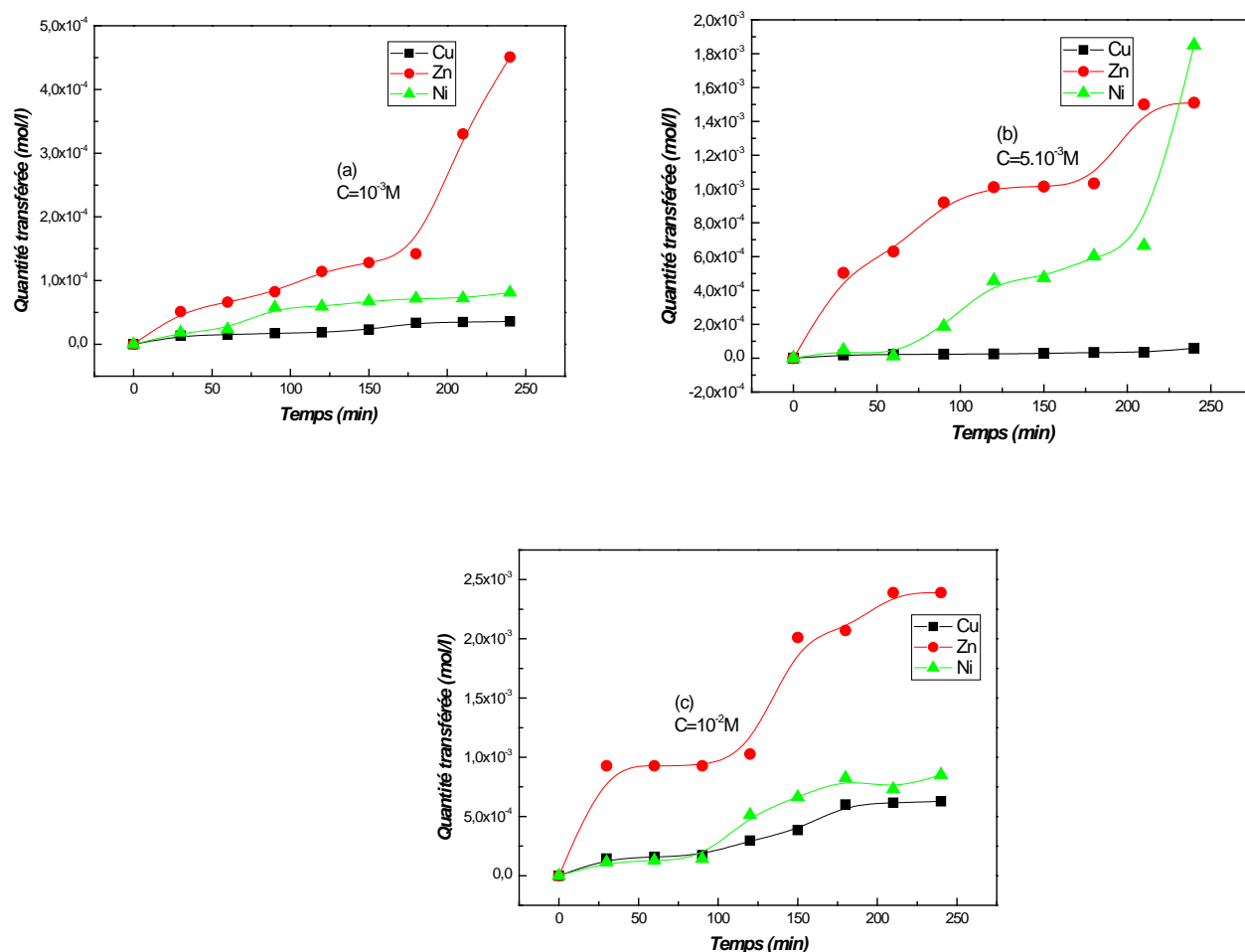


FigIV.22: Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixées en fonction du temps

L'examen des courbes enregistrées montre qu'il y a une augmentation pour les ions cuivre en fonction du temps puis une stabilisation est observée au-delà de 90 min. La même croissance peut être remarquée pour les deux ions nickel et zinc avec des valeurs plus faibles [6].

➤ Quantités transférées

Les figures (IV.23 a,b,c) donne l'évolution de la quantité d'ions métalliques transférés en fonction du temps pour les trois concentrations..



FigIV.23 : Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) transférée en fonction du temps

Une légère augmentation des quantités transférées a été enregistrée pour les trois ions métalliques jusqu'à 3 heures d'électrodialyse, puis une nette augmentation est observé pour le zinc.

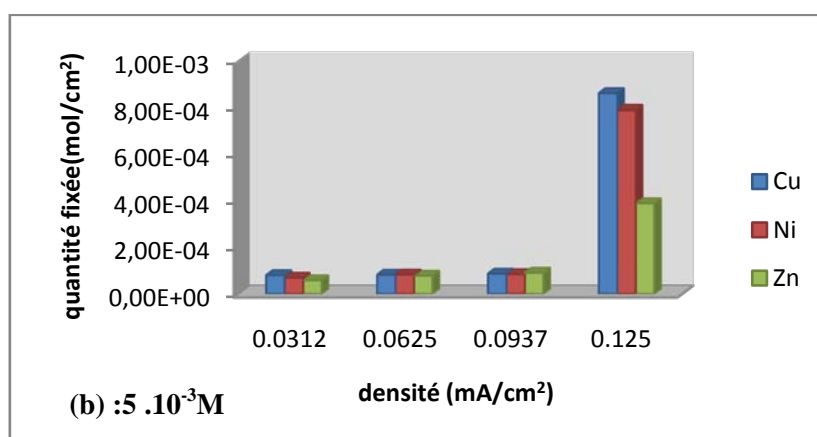
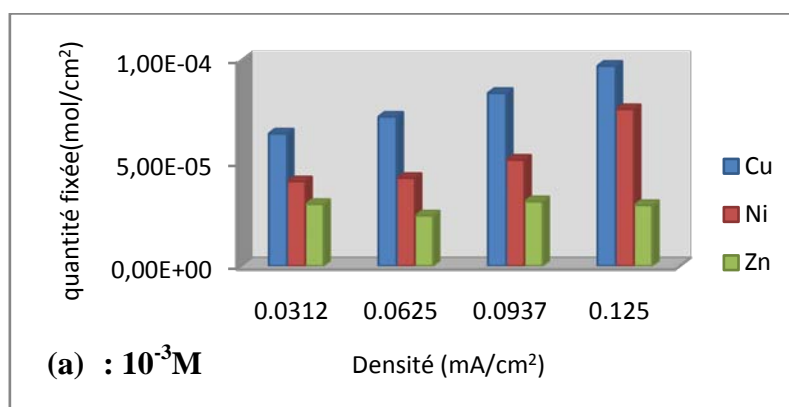
Ce résultat peut être justifié par la grande rétention que présente la membrane vis-à-vis des trois ions jusqu'à saturation. Après 3 heures d'électrodialyse, la membrane devient saturée, et

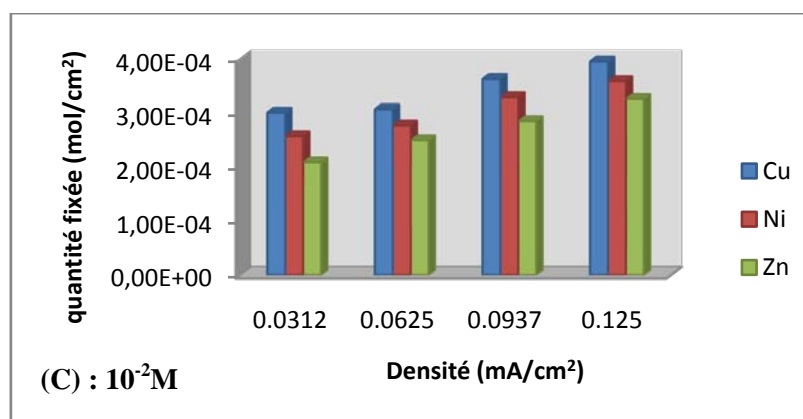
le transfert des ions peut être alors réalisé. Le rayon ionique du zinc étant plus petit que celui du cuivre et du nickel, ce qui justifie son transfert [7].

IV .5.3. Influence de la densité de courant

L'évolution de la quantité des ions métalliques fixés sur la membrane en fonction de la densité du courant a été examinée. L'étude est menée avec une solution qui contient un mélange ternaire des trois ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+}) à des concentrations totales de (10^{-3} M, 5×10^{-3} M et 10^{-2} M). Les résultats à 240 minutes sont représentés sous forme d'histogramme (figure IV.24).

➤ Quantités fixées





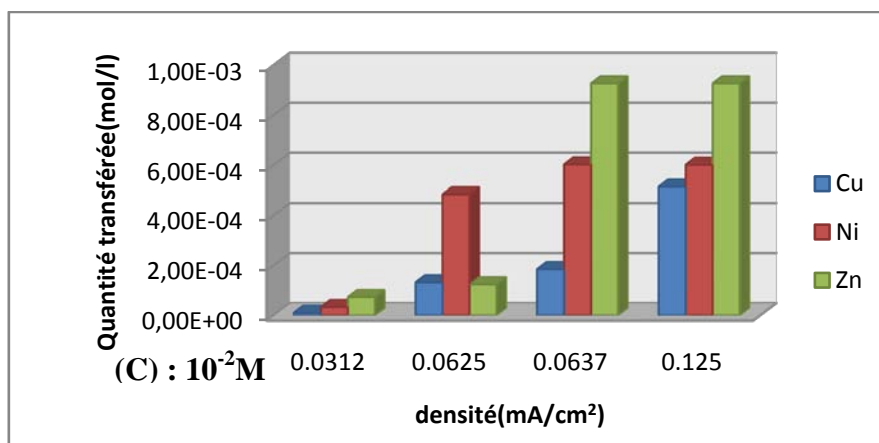
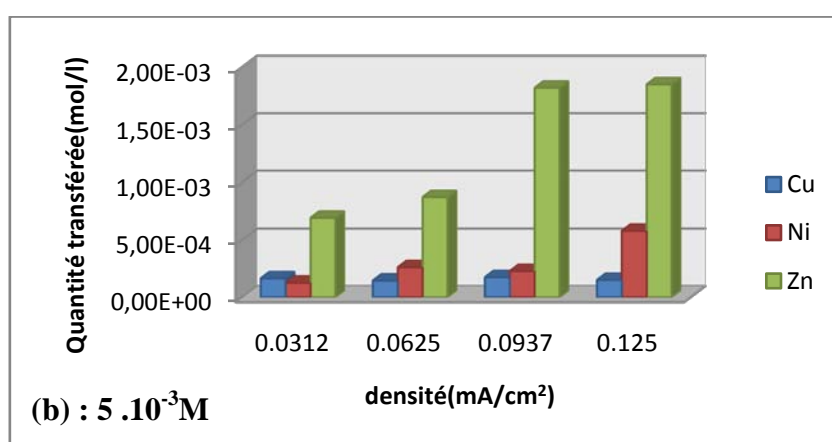
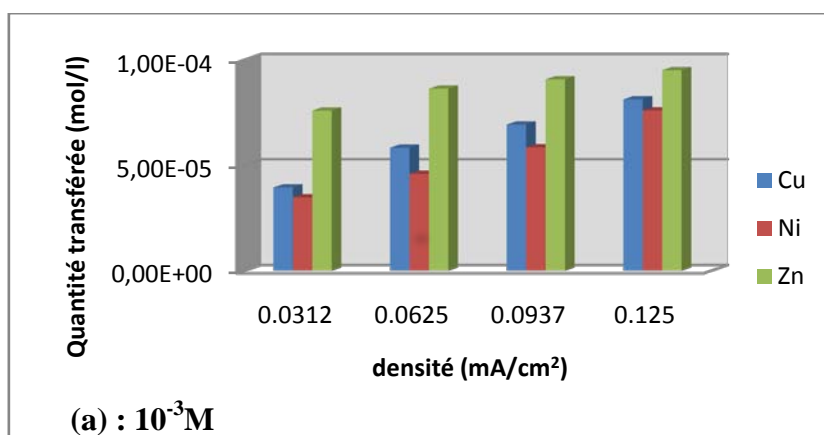
FigIV.24: *Quantités de Ni (II),Zn(II) et Cu(II) fixée en fonction de la densité du courant*

La tendance observée sur les quantités fixées d'ions métalliques suit le même ordre que celui enregistré dans le cas des autres paramètres (durée, concentrations initiales). Cependant, il faut signaler l'effet catalyseur de la densité de courant sur la croissance des valeurs fixées.

Cet effet est accentué, notamment dans le cas de la concentration initiale de $5 \cdot 10^{-3}$ M des ions métalliques. En effet, à cette concentration, et pour une densité de courant de 0.125 mA/cm^2 , les quantités fixées atteignent le seuil de 10^{-3} mol/cm^2 .

➤ Quantités transférées

Les mêmes expériences réalisées pour l'obtention des résultats ci-dessus ont été exploitées pour l'examen des valeurs des quantités transférées des ions métalliques lors de l'électrodialyse à travers la membrane M1. Dans les figures IV.25 a,b,c sont tracés les histogrammes correspondants.



FigIV.25: Quantités de Ni (II),Zn(II) et Cu(II) transférée en fonction de la densité du courant

Il est possible de remarquer le cas particulier de la concentration initiale $5.10^{-3}M$ qui mène à des quantités transférées de l'ordre de $2.10^{-3}M$, plus importante que celles des deux autres états initiaux.

Il faut aussi, attirer l'attention de l'effet de l'imposition des intensités de courants sur les résultats obtenus. Car, en effet, elles conduisent, dans la plus part du temps à une augmentation des taux de transferts des ions.

Ces résultats démontrent que la membrane polymérique synthétisée possède les mêmes aptitudes que peut avoir des membranes échangeuses d'ions, particulièrement dans un milieu électriquement chargé.

Des mesures de pH et de conductivités en fonction du temps et de l'intensité du courant sont représentées sur les figures IV.26 a, b et IV. 27 a, b pour une concentration initiale de $10^{-2}M$.

A noter que des résultats similaires ont été obtenus dans le cas des autres concentrations initiales, mais nous n'avons pas jugé nécessaire de les insérer dans ce manuscrit.

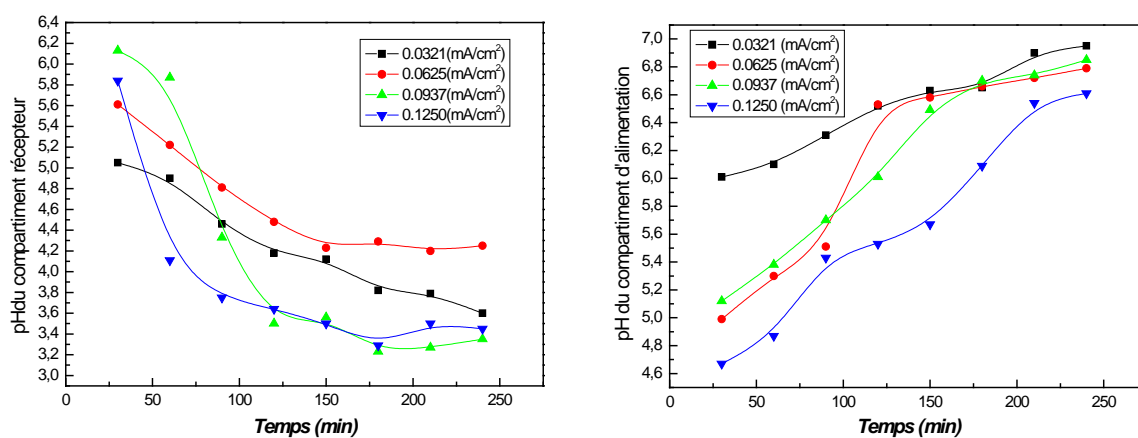


Fig IV.26: Variation du pH dans le compartiment de réception et d'alimentation en fonction du temps et de la densité du courant

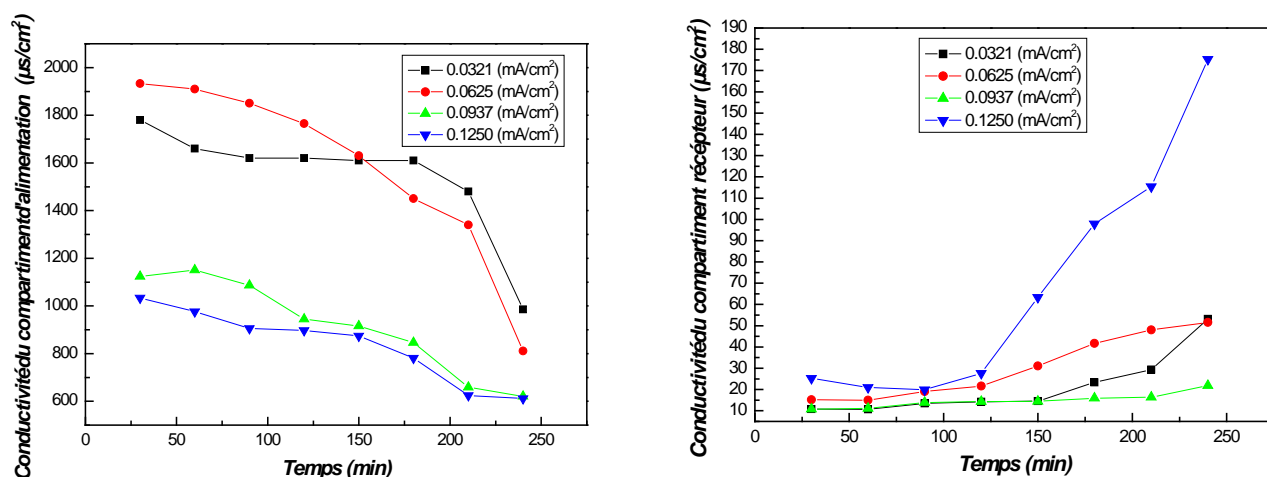
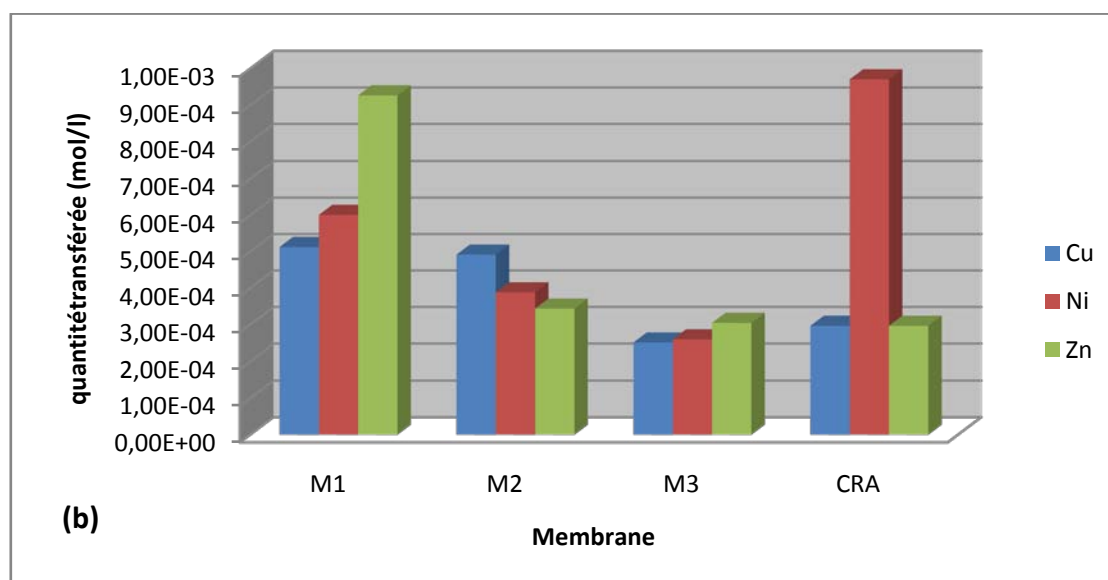
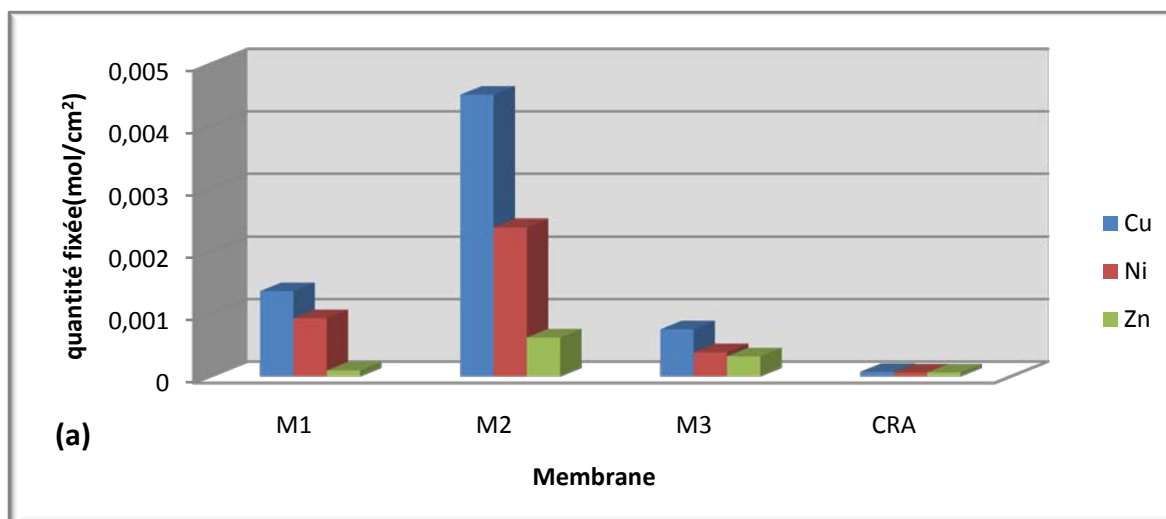


Fig IV.27: Variation de la conductivité dans le compartiment de réception et d'alimentation en fonction du temps et de la densité du courant

IV.5.4 . Influence de la composition de la membrane et comparaison avec la membrane commerciale

Dans le souci de mettre en relief l'effet de la nature des constituants de la membrane sur les propriétés de transfert et de rétention, nous avons, examiné l'effet du rapport des différents polymères (PEI, PEG) et réalisé une étude comparative avec la membrane échangeuse de cations du commerce CRA.

L'étude a été suivie pour les différentes concentrations initiales et dans tout l'intervalle de temps à une intensité de courant de 4mA. Seuls les résultats relatifs à une concentration initiale de 10^{-2} M et un temps de 4 heures sont représentés. Les figures IV. 28a, b montrent les résultats obtenus.



FigIV. 28 : *Quantités de Ni (II), Zn(II) et Cu(II) fixées et transférées en fonction de la nature de la membrane*

Les quantités retenues par la membrane M2 (75%PEI, 25%PEG) sont plus importantes que celle des autres membranes. Ceci s'explique principalement par les propriétés chélatante du PEI vis-à-vis des ions métalliques et particulièrement pour le cuivre [8].

Les quantités retenues par la membrane commerciale sont négligeables. Cette dernière montre par ailleurs une grande sélectivité pour le transfert du nickel dans les conditions expérimentales de l'étude

- [1] M. Amara, O. Arous, F. Smail, H. Kerdjoudj, M. Trari, A. Bouguelia . An assembled poly-4-vinyl pyridine and cellulose triacetate membrane and Bi₂S₃ electrode for photoelectrochemical diffusion of metallic ions
J.of.HazardousMaterials,InPress,CorrectedProof,(2009)
- [2] L. H. Essis-Tomé, T. Q. Nguyen, D. Violleau, V. Lasquellec, J. Marcq, A. Elana, M. Pontié Modification by sorption and physicochemical characterizations of a dialysis membrane to produce valuable saline solutions. *Phys. Chem. News 31 (2006) 88-98*
- [3] [M. Amara, *Thèse de Magister, USTHB., (1998).*
- [4] M. Amara , H. Kerdjoudj . Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions Application to the separation of metallic ions
Talanta 60 (2003) 991_ 1001
- [5] B. Auclair, V. Nikonenko , C. Larchet , M. Métayer , L. Dammaka. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science 195 (2002) 89–102*
- [6] M. Amara*, H. Kerdjoudj Modification of cation-exchange membrane properties by electro-adsorption of polyethyleneimine *Desalination 155 (2003) 79-87*
- [7] Yoshinobu Tanaka , Reo Ehara, Sigeru Itoi , Totaro Goto . Ion-exchange membrane electro-dialytic salt production using brine discharged from a reverse osmosis seawater desalination plant.
Journal of Membrane Science 222 (2003) 71–86
- [8] S.Kobayashi, K.Hiroishi, M.Jokunoh, T.Saegusa ; Chelating properties of linear and branched by ethyleneimine Macromolecules, *20(1978),1496-1500*

CONCLUSION GENERALE

Nous avons tenté dans ce travail de réaliser de nouvelles membranes polymériques pour des applications dans des procédés utilisant des matériaux échangeurs d'ions pour le traitement des solutions des industries hydro-métallurgiques. Cas du traitement par électrodialyse des solutions contenant des ions métalliques ; la membrane échangeuse d'ions est élément incontournable du procédé. En effet, l'efficacité du traitement dépend de la nature de la membrane employée.

Cette étude a permis de mettre en évidence le comportement de la membrane par rapport à la fixation des ions métallique cuivre, zinc et nickel en fonction de sa composition (rapports entre les polymères utilisés) et des conditions expérimentales.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- les membranes élaborées sont à base d'assemblages de polymères ;
- les membranes sont d'apparence homogène et constituées de multicouches ;
- les membranes élaborées ont de meilleures affinités de fixation pour le cuivre et de transfert pour le zinc ;
- le temps de contact membrane-solution de 90 min environs suffit pour atteindre l'équilibre de fixation, au delà de ce temps, un palier est observé.
- La meilleure fixation pour les trois ions métallique est obtenue à une densité de courant de $0,125\text{mA}/\text{cm}^2$ et pour une concentration initiale de l'ordre de 10^{-2}M .
- Il ressort principalement que l'effet chélatent des membranes élaborées constitue l'originalité de l'étude en association avec l'application du courant électrique.

Cette étude peut être poursuivie par l'examen de la nature du milieu (pH, force ionique, ...etc) et par l'introduction de nouveaux polymères ou plastifiants.

Ces membranes polymériques peuvent être également comparées à d'autres types de membranes obtenues par les différents procédés de synthèse.

D'autres applications peuvent également être prévues pour d'autres objectifs (biologiques, médicales, environnementales, ...etc).