

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE

Thèse de
MAGISTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Présentée par :

Berdous Dalila

Sujet de thèse :

Séparation – Concentration d'ions métalliques de différentes valences par Dialyse de Donnan à travers différents types de membranes

Soutenue le : /11/2002

Devant le jury composé de :

M M. MOUZALI	Professeur à l'USTHB	Président
M^{me} F. SADI	Maître de Conférences à l'USTHB	Examinatrice
M^{me} Z.KERKOUCHE	Maître de Conférences à l'USTHB	Examinatrice
M A.KOUIDER	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur
M A. LOUNIS	Chargé de Cours à l'USTHB	Invité
M D.E. AKRETCHE	Maître de Conférences à l'USTHB	Directeur de thèse

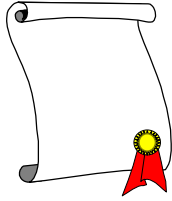
A la mémoire de ma Grand-mère

A mes Très chers Parents

A toute ma Famille

A la sympathique équipe du Grand Laboratoire

A tous mes amis



*Ce travail a été effectué au laboratoire de valorisation des minerais de l'USTHB, sous la direction de Monsieur **D.E.Akretche** auquel j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et sa grande disponibilité scientifique.*

*J'adresse mes remerciements à M **M. Mouzali**, Professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu présider ce jury de thèse et apporter sa compétence pour juger ce travail.*

*Je remercie vivement M^{me} **F. Sadi**, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner cette thèse et de rehausser de sa présence le jury.*

*Je suis très honorée que Madame **Z.Kerkouche**, Maître de Conférences à l'USTHB, ait bien voulu jugé ce travail, qu'elle trouve ici l'expression sincère de mes remerciements.*

*J'associe mes remerciements à M **A. Kouider**, Maître de Conférences à l'USTHB, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer à l'exposé de cette thèse .*

*Je remercie également M **A.Lounis**, chargé de cours à l'USTHB pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier M **H.Kerdjoudj**, Professeur à l'USTHB, pour avoir suivi ce travail et avoir mis à ma disposition ses compétences scientifiques.*

*Je voudrais remercier tous mes amis, ainsi que tous les membres du laboratoire de valorisation des minerais en particulier **O.Arous** , pour leur soutien moral et avec lesquels ces années ont été agréables et inoubliables.*



Sommaire

INTRODUCTION 1

Chapitre I. Généralité sur les membranes et les procédés membranaires

I. Les membranes	3
I.1. Définition et classification	3
I.1.1. Classification par nature	4
I.1.1.1. Les membranes polymères organiques	4
I.1.1.2. Les membranes polymères inorganiques	4
I.1.2. Classification par origine	5
I.1.2.1. Les membranes naturelles	5
I.1.2.2. Les membranes artificielles	5
I.1.3. Classification par structure	5
I.1.3.1. Les membranes non ionophores	5
I.1.3.1.1. Les membranes microporeuses	6
I.1.3.1.2. Les membranes macroporeuses	6
I.1.3.2. Les membranes ionophores	6
I.1.3.2.1. Les membranes monofonctionnelles	7
I.1.3.2.1.1. Membranes échangeuses d'anions (MEA)	7
I.1.3.2.1.2. Membranes échangeuses de cations (MEC)	7
I.1.3.2.1.3. Membranes fortes (acide fort)	7
I.1.3.2.1.4. Membranes faibles (acides faibles)	8
I.1.3.2.1.5. Membranes homogènes	8
I.1.3.2.1.5.1. La méthode chimique	8
I.1.3.2.1.5.2. La méthode radiochimique	8
I.1.3.2.1.5.3. La méthode photochimique	8
I.1.3.2.1.6. Membranes hétérogènes	9
I.1.3.2.2. Les membranes bifonctionnelles	9
I.1.3.2.2.1. Les membranes bipolaires	9
I.1.3.2.2.2. Les membranes amphotères	9
I.1.3.2.2.3. Les membranes mosaïques	9
I.1.3.3. Caractérisation des membranes échangeuses d'ions	10
I.1.3.4. Membranes liquides	10
I.2. Théorie du transfert membranaire	13
I.2.1. Théorie basée sur l'équation de Nernst-Planck	13
I.2.2. Théorie basée sur la thermodynamique des processus irréversibles	15
I.2.3. Théorie des vitesses absolues	17
I.3. Les procédés membranaires	17
I.3.1. Les techniques utilisant un gradient de pression	17
I.3.1.1. L'ultrafiltration	17
I.3.1.2. La microfiltration tangentielle	17
I.3.1.3. La nanofiltration	18
I.3.1.4. Osmose	18
I.3.1.5. L'osmose inverse	18
I.3.1.6. La perméation gazeuse	18
I.3.1.7. La pervaporation	19

I.3.2. Les techniques électromembranaires	19
I.3.2.1. Electrodialyse conventionnelle (ED)	19
I.3.2.2. Electrodialyse à membrane bipolaire (EDMB)	19
I.3.2.3. Electrolyse à membranes (EM)	20
I.3.3. Les procédés utilisant un gradient de concentration	20
I.3.4. Les procédés utilisant une différence de température	20
I.3.4. Les procédés utilisant un gradient de concentration	20
I.4. Paramètres influençant le transfert membranaire	21
I.4.1. Influence des membranes sur le transfert ionique	21
I.4.2. Influence de la température	21
I.4.3. Influence de l'osmose	22

Bibliographie

Chapitre II. Dialyse et dialyse de Donnan , théorie et mise au point bibliographique

II. La dialyse	28
II.1. Principe de la dialyse de Donnan	28
II.2. Principe de la dialyse acide et basique	30
II.3. Application	31

Bibliographie

Chapitre III. Séparation de Ag^+ / Cu^{+2} / Fe^{+3} par dialyse de donnan conventionnelle

III.1. Protocole expérimentale	37
III.1.1. Présentation des membranes	37
III.1.1.a. Prétraitement des membranes	37
III.1.1.b. Propriétés des membranes à l'équilibre	38
III.1.1.b.1. Capacité d'échange	38
III.1.1.b.2. Teneur en eau de la membrane	38
III.2. Résultats expérimentaux et discussion	41
III.2.1. Influence de la concentration de l'acide sur les flux de transfert	41
III.3. Modélisation des transferts	45
III.3.1. Modèle cinétique basé sur la thermodynamique des processus irréversibles	45
III.3.2. Modèle de Miyoshi	51
III.3.2.1. Equation pour $z_A=1$ et $z_B=1$	53
III.3.2.2. Equation pour $z_A=2$ et $z_B=1$	54

Bibliographie

Chapitre IV. Dialyse assistée par un polymère hydrosoluble

IV.1.1. Caractérisation du polymère hydrosoluble	59
IV.1.2. Caractérisation de la membrane DDS	60

IV.II. Etude des propriétés acido-basiques et complexantes	
Du macroligand	62
IV.II.1. Méthode pH métrique	62
IV.II.1.a. Détermination de la constante d'acidité	62
IV.II.1.b. Etude des complexes métal-macroligand	63
IV.II.2. Méthode spectrophotométriques	64
IV.II.2.1. Méthode du rapport molaire	65
IV.II.2.1.1. Cas du cuivre (II)	65
IV.II.2.1.2. Cas de l'argent (I)	67
IV.II.2.1.3. Cas du fer (III)	69
IV.III. Etude du transfert d'ions métalliques à travers	
Une membrane microporeuse	70
IV.III.1. Influence de la concentration en ion métallique	70
IV.III.2. Influence du pH de la phase réceptrice contenant	
Le polymère hydrosoluble	71
IV.III.2.1. Cas du PEI = 10^{-2} M	71
IV.III.2.1. Cas du PEI = $2 \cdot 10^{-2}$ M	72
IV.III.2.1. Cas du PEI = $4 \cdot 10^{-2}$ M	73
IV.IV. Effet de la variation de la concentration en PEI pour des pH fixés	74
IV.V. Modélisation du transfert membranaire	75
IV.VI. Application à la séparation des cations métalliques	77
Bibliographie	80
Chapitre V. Dialyse par procédé hybride (MEI-TEC)	
V.1. Les procédés hybrides : une nouvelle alternative	82
V.2. Mise en œuvre expérimentale	84
V.3. Résultat et discussion	85
V.3.1. Dialyse de donnán en présence du textile	85
V.3.2. Application à la concentration des solutions contenant	
Cu(II), Ag(I) et Fe (III)	88
V.4. Application à la séparation	91
V.5. Proposition du mécanisme de transfert	92
Bibliographie	94
CONCLUSION	96

INTRODUCTION

La dialyse est un transfert de matière à travers une membrane échangeuse d'ions sous l'effet d'un gradient de concentration. Le mécanisme de transport est la diffusion à travers la membrane qui peut être perméable aux anions (ou aux cations). Elle sépare en général deux compartiments de concentrations différentes et les ions vont diffuser du compartiment le plus concentré vers le moins concentré jusqu'à l'égalité des potentiels chimiques. Le nom de dialyse va dépendre du type de membrane :

- Dialyse classique : membrane neutre
- Dialyse ionique : membrane échangeuse d'ions (MEI)

La dialyse de Donnan est, par contre, un procédé qui fait partie des techniques dites "de transport facilité" par le fait que l'on utilise un ion moteur à concentration élevée dans le compartiment receveur, qui augmente la cinétique de passage d'un état de déséquilibre vers un état d'équilibre. On assiste ainsi à un flux croisé dont la vitesse dépendra de la mobilité des ions et de la différence de potentiel chimique entre les deux compartiments.

La dialyse de Donnan est peu utilisée actuellement à cause de sa cinétique lente, mais aussi en raison de la faible sélectivité des membranes échangeuses d'ions commercialisées. Cependant, les économies d'énergie et la technologie peu sophistiquée induites par cette technique ont amené plusieurs équipes de recherches à approfondir les investigations surtout dans le sens de l'amélioration de la sélectivité de l'opération.

Ainsi, d'autres types de membranes ont été utilisées en même temps que d'autres composés tels que les ligands inorganiques ou organiques, les polymères hydrosolubles et les extractants spécifiques en plus du proton considéré comme le principal ion moteur.

Certains systèmes ont permis entre autre de réduire la couche de diffusion en remplaçant l'interface "eau – membrane" par une autre "composé organique – membrane".

Dans ce travail, nous nous sommes tout d'abord intéressés au transport d'ions métalliques de différentes valences (Ag^+ , Cu^{2+} et Fe^{3+}) par dialyse de Donnan conventionnelle. Ensuite, Des expériences similaires ont été menées à travers une membrane microporeuse asymétrique combinée avec du polyéthylèneimine hydrosoluble dans le compartiment receveur, puis, un système hybride comprenant un film de textile échangeur de cations inséré entre deux membranes échangeuses d'ions.

***GENERALITES SUR LES MEMBRANES ET LES PROCÉDES
MEMBRANAIRES******I. Les membranes*****I.1. Définition et classification**

Une membrane est définie suivant son domaine d'application[1]. En biologie, la membrane est une enveloppe souple entourant un organe ou une cellule. En chimie et physique, c'est une paroi mince d'une substance poreuse que l'on interpose entre deux milieux et qui permet, par l'application de forces physiques ou chimiques, d'éliminer ou de concentrer certains constituants par osmose, dialyse, filtration,.....etc. Selon l'UIPAC une membrane est une structure qui a des dimensions latérales beaucoup plus importantes que son épaisseur et au travers de laquelle, un transfert de masse peut s'opérer sous l'action de diverses forces motrices[2].

Cette dernière définition est celle qui se rapproche le plus de l'utilisation pratique des membranes dans les techniques séparatives. Les membranes sont disposées de manière frontale ou tangentielle par rapport à la direction du fluide en mouvement. Celles-ci sont capables d'en séparer les constituants en fonction de leurs propriétés de transport[3], ont dit alors qu'il s'agit de membranes perméselectives.

Rigides ou déformable, les membranes sont constituées de matériaux organiques ou minéraux, naturels ou artificiels, comportant ou non des pores et possédant ou non des groupements ionisables[4]. Elles présentent une large variété de textures physique(denses ou poreuses) et d'origines(naturelles ou artificielles),pouvant être inorganiques(céramiques), organiques(polymères de synthèse), mixtes, neutres ou chargées(échangeuses d'ions), homogène ou à structure asymétrique.

Toute classification exacte des membranes n'est pas facile à avoir et la difficulté provient du fait qu'un grand nombre de matériaux aussi différents les uns que les autres, se comportent comme des barrières minces sélectives et que les critères de classement sont très nombreux et souvent interdépendant. Ainsi plusieurs définitions sont données [5],aujourd'hui la classification la plus plausible nous semble être celle qui est faite par nature et par origine.

I.1.1 Classification par nature

I.1.1.1. Les membranes polymères organiques

La plupart d'entre elles sont actuellement fabriquées à partir de polymères organiques dont les qualités leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. La majeure partie des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques (90%).

Comme matériaux organiques, citons :

*Les matériaux cellulosiques : la première membrane d'ultrafiltration a été réalisée en acétate de cellulose. Ce matériau peut donner des membranes de microfiltration, d'ultrafiltration, d'osmose inverse ou pervaporation.

*Les matériaux sulfonés apparus vers 1970.

*Les matériaux polyamides et polyimides, etc.

Le traitement par irradiation des polymères est à l'origine de nouvelles membranes dont les diamètres des pores sont identiques à ceux de l'ultrafiltration.

I.1.1.2 Les membranes minérales ou inorganiques

Le support macroporeux assurant la résistance mécanique est en général composé de carbone, alumine, métal, silico-aluminate ou carbure de silicium, et la couche active est faite à partir d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone.

Les principales membranes inorganiques commercialisées sont réalisées aujourd'hui avec des supports composés d'éléments tubulaires ou multicanaux, généralement préparés par extrusion. De commercialisation plus tardive que les membranes organiques, ces membranes sont composées de corps entièrement minéraux, principalement les matrices céramiques, le métal fritté et le verre. Leur arrivée a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane.

I.1.2. Classification par Origine

I.1.2.1. Les membranes naturelles

Les biomembranes ou les membranes naturelles possédant une structure constante[6] constituent un pourcentage élevé dans l'organisme des êtres vivants. Elles sont constituées par une double couche lipidique d'épaisseur variant de 50 à 100Å⁰, dont les extrémités polaires sont orientées vers l'extérieur et se trouvent ainsi au contact de l'eau du fluide intercellulaire pour les unes et de l'eau externe à la cellule pour les autres.

I.1.2.2. Les membranes artificielles

Ce sont des barrières matérielles conçues et réalisées par les physico- chimistes pour distinguer les composants d'un milieu fluide en fonction de certaines de ces caractéristiques biologiques, chimiques, physiques ou physico- chimiques. Leur classification se fait selon certains critères qui sont :

- *Leur origine(organique ou minérale) et leur nature(céramique, verre polymères, cellulose).
- *Leur composition chimique et leur mode de fabrication.
- *Leurs propriétés physiques dépendant de leur structure.
- *Pour leur utilisation dans les procédés de séparation, les matériaux membranaires sont classés en fonction de leur structure microscopique et de la présence ou non de groupes électrolytiques.

I.1.3. Classification par structure

I.1.3.1. Les membranes non ionophores

Ce sont des matériaux organiques inactifs qui filtrent les particules grâce à la présence de pores dans leur structure.

On distingue deux types de membranes non ionophores : Les membranes microporeuses et macroporeuses.

1.1.3.1.1. Les membranes microporeuses

Dans ce cas, les pores de ces membranes ont des dimensions voisines de celles des molécules du milieu. Elles agissent par des interactions entre les particules du milieu et les constituants de la membrane par convection et diffusion.

1.1.3.1.2. Les membranes macroporeuses

Se sont des membranes dont les pores ont des dimensions plus élevées que celles des particules du milieu.

1.1.3.2. Les membranes ionophores

Une membrane ionophore ou membrane échangeuse d'ions, est un solide insoluble qui peut échanger stoechiométriquement et réversiblement les ions qu'elle contient avec les solutions d'électrolytes qui sont à son contact. Elle se présente comme une matrice de chaînes polymériques hydrophobes, en général réticulées, sur lesquelles des groupements ioniques ont été greffés, ce qui est représenté sur la figure I.1.

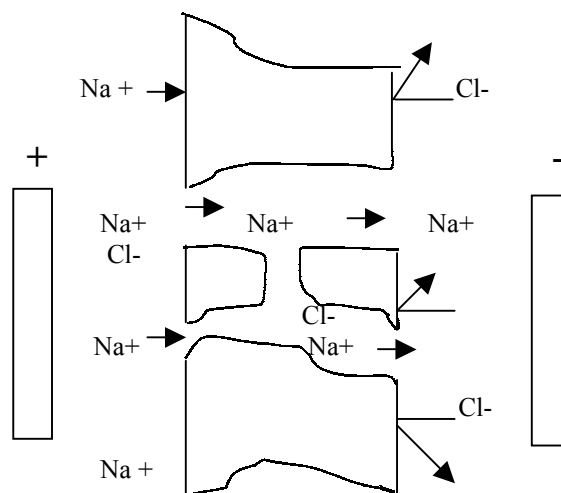


Figure 1. Fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations

Ces charges fixes sont compensées par des ions mobiles de signe opposé appelés contre- ions(ou ions compensateurs).

L'échangeur ne contient pas seulement des contre- ions mais aussi du solvant(de l'eau ou de l'électrolyte d'équilibrage) qui fait gonfler le matériau.

Le co- ion est l'ion de même signe que le groupement fonctionnel exclu de la membrane. Lorsque les contre- ions à l'intérieur de l'échangeur sont différents des ions de même signe que la solution, des réactions d'échanges stœchiométriques et réversibles se produisent. Selon la nature des sites fonctionnels, on distingue des membranes monofonctionnelles ou bifonctionnelles, anioniques ou cationiques, faibles ou fortes[3].

1.1.3.2.1.Les membranes monofonctionnelles

Dites homopolaires dont les sites sont tous de même signe.

****1.1.3.2.1.1.Membranes échangeuses d'anions (MEA)***

Leurs sites fonctionnels ont une charge positive ou formant un polycation (ammonium quaternaire NR_4 , primaire, secondaire ou tertiaire, phosphonium PR_3 , amino NH_2).

****1.1.3.2.1.2.Membranes échangeuses de cations (MEC)***

Leurs sites fonctionnels ont une charge négative ou formant un polyanion (sulfoniques SO_3 , phosphoriques PO_3 , carboxyliques COO^- , arsoniques AsO_3).

****1.1.3.2.1.3.Membranes fortes (acide fort)***

Leur groupement fonctionnels sont par exemple SO_3 , un acide fort, ils restent totalement ionisés quelle que soit la concentration de l'électrolyte.

****I.1.3.2.1.4. Membranes faibles (acide faible)***

Leurs groupements fonctionnels sont par exemple CO_2 , faiblement acide, leur ionisation dépend du pH de la solution d'équilibre, en effet s'ils se combinent aux protons, ils ne jouent plus leur rôle de site fonctionnel.

****I.1.3.2.2. Membranes homogènes***

Obtenues par greffage d'un polymère ou d'un alliage de polymères qui leur confère une structure homogène à l'échelle microscopique. Les sites ioniques fixes sont répartis sur toute la matrice polymérique et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film.

Ces membranes peuvent être préparées selon trois méthodes [7]:

****I.1.3.2.1.5.1. La méthode chimique***

La plus utilisée, elle consiste à fonctionnaliser par voie chimique (réaction radicalaire, ozonisation ou oxydation thermique) des noyaux aromatiques du polymère.

****I.1.3.2.1.5.2. La méthode radiochimique***

Qui consiste à greffer sous rayonnement (gamma, X ou électronique) un monomère aromatique sur un support inerte (polyéthylène, polyfluoroéthylène); le noyau aromatique peut être ensuite fonctionnalisé comme précédemment.

****I.1.3.2.1.5.3. La méthode photochimique***

Nécessite des fonctions photosensibles dans le polymère. L'exemple type est la fixation du monomère acrylonitrile sur le polymère polyvinylacétone sous rayonnement ultraviolet grâce à la fonction $\text{C}=\text{O}$ photosensible présente dans le polymère [8].

***I.1.3.2.1.6. Membranes hétérogènes**

Obtenues par inclusion d'un matériau échangeur d'ions finement broyé dans un liant inerte, elles sont moins utilisées car elles sont moins performantes (du fait du gonflement plus important)[9].

I.1.3.2.2. Les membranes bifonctionnelles[10]

Elles contiennent à la fois des sites positifs et négatifs. On distingue :

***I.1.3.2.2.1. Les membranes bipolaires**

Elles sont obtenues en accolant une MEC et une MEA. Elles sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques.

***I.1.3.2.2.2. Les membranes amphotères**

Les sites positifs et négatifs se trouvent entremêlés et séparés par des distances n'excédant pas quelques dizaines d'angströms.

***I.1.3.2.2.3. Les membranes mosaïques**

Ce sont des matériaux hétérogènes constitués d'une juxtaposition de sites positifs et négatifs.

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électrodéionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement d'effluents des installations de protection et de décoration des métaux. La propriété d'une membrane échangeuse d'ions est de constituer une paroi sélective aux ions selon le signe de leur charge électrique. Mise en présence d'une solution diluée d'électrolyte, une membrane ionique idéale exclut tous les ions de même signe que les contre-ions. Le schéma de principe de la sélectivité d'une membrane échangeuse de cations est donné dans la figure 2.

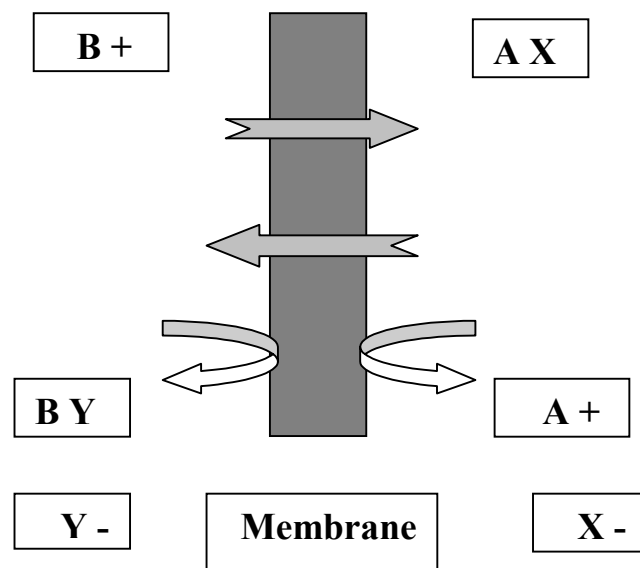


Figure 2. Sélectivité d'une membrane échangeuse de cations

1.1.3.3. Caractérisation des membranes échangeuses d'ions

Pour assurer un bon transfert de matière, une échangeuse d'ions doit présenter un certain nombre de propriétés [11,12].

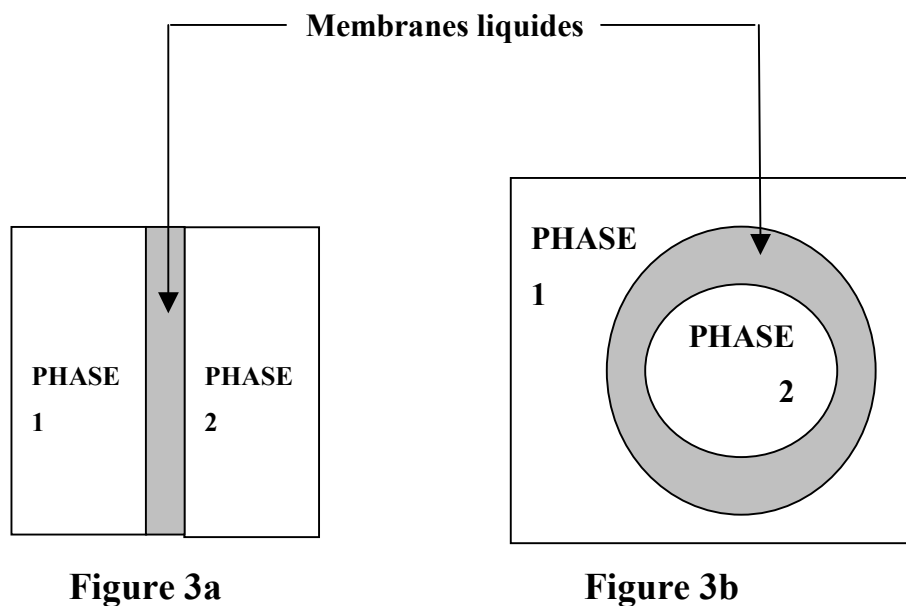
- Une capacité d'échange élevée
- Une grande sélectivité ionique ou permselective
- Une bonne résistance mécanique
- Une bonne tenue aux agents chimiques et à la température
- Une faible résistance électrique qui se traduit par une mobilité élevée de contre-ions au sein de la membrane

1.1.3.4. Membranes liquides

Elles constituent la seconde génération , qui ne connaît pas encore d'applications industrielles. Elles permettent la combinaison avantageuse de l'extraction liquide- liquide et des membranes.

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau, couramment employée pour l'extraction liquide-liquide[13] séparant deux milieux

aqueux et permettant ainsi la diffusion de certaines espèces chimiques d'une phase à l'autre. Le schéma de principe d'extraction liquide-liquide est représenté sur la figure.I.3 [14]. Les entités présentes dans la membrane sont électriquement neutres.



(a) **Membrane liquide supportée (MLS). Obtenue par imprégnation d'un support microporeux par le solvant organique[15,16].**

(b) **Membrane liquide émulsionnée(MLE). Obtenue à partir de la phase organique d'une émulsion « huile-dans-l'eau » dispersée dans une phase aqueuse[17,18].**

Figure 3. Schéma d'une membrane liquide

Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes on parle également de :

Membrane dense :

Cette membrane se caractérise par l'absence de porosité. Elle est soit à base de polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, soit à base de matériaux céramiques ou métalliques.

Le transfert des molécules au travers de la membrane se déroule selon un mécanisme de solution- diffusion (affinité chimique).

Membranes poreuses

Elles doivent posséder une très bonne résistance mécanique mais une épaisseur faible qui permet un débit de perméation élevé. Ces deux exigences contradictoires sont résolues par la mise au point des membranes à structure asymétrique. La séparation est fondée sur l'effet de tamisage.

A cette catégorie appartiennent les « membranes composites », apparues il y a de cela une dizaine d'années, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par la nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels le zircon et le titane).

Les modules supportant les membranes

Quatre grands types de modules sont commercialisés :

- Les modules tubulaires sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).

Les modules fibres creuses rassemblent un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au micromètre, en un faisceau. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module.

- Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.

- Les modules spiraux : une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couche ou le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

I.2. Théorie du transfert membranaire

Actuellement, les transferts membranaires sont étudiés à l'aide de trois théories différentes[19] que nous présenterons ci-dessous :

- La théorie basée sur l'équation d'électro-diffusion de Nernst-Planck.
- La théorie basée sur la thermodynamique des processus irréversibles.
- La théorie cinétique (vitesses absolues).

I.2.1. Théorie basée sur l'équation de Nernst-Planck

C'est la théorie la plus fréquemment utilisée dans le traitement quantitatif du transfert de matière à travers les membranes échangeuses d'anions sous l'effet d'un champ électrique. Le flux d'espèce ionique « i » traversant une membrane assimilée à une solution électrolytique, se compose de trois termes :

$$J_i = J_i^d + J_i^m + J_i^c \quad (I.17)$$

Un flux de diffusion J_i^d créé par le gradient de potentiel chimique :

$$J_i^d = -C_i v_i \frac{d\mu_i}{dX} \quad (I.18)$$

Où : C_i est la concentration de l'ion « i », v_i sa mobilité dans la membrane et μ_i son potentiel chimique :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i C_i \quad (I.20)$$

Où μ_i^0 représente le potentiel chimique standard de l'ion « i » et γ_i son coefficient de d'activité.

La relation de Nernst-Planck relie la mobilité de l'ion « i » au coefficient de diffusion \overline{D}_i dans la membrane. Pour certains types de membranes (membrane gonflée assimilable à un gel), cette équation peut être appliquée :

$$\bar{D}_i = v_i \frac{RT}{F} \quad (I.21)$$

D'où dans ce cas, l'expression du flux de diffusion :

$$J_i^d = -\bar{D}_i C_i \frac{d \ln \gamma_i C_i}{dX} = -\bar{D}_i F \left(\frac{dC_i}{dX} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dX} \right) \quad (I.22)$$

Un flux de migration J_i^m crée par le gradient de potentiel électrique ϕ :

$$J_i^m = -Z_i C_i v_i \frac{d\phi}{dX} \quad (I.23)$$

Soit :

$$J_i^m = -F \frac{Z_i C_i \bar{D}_i}{RT} \frac{d\phi}{dX} \quad (I.24)$$

- Un flux de convection J_i^c relié à la vitesse barycentrique molaire[20] :

$$J_i^c = C_i V_c \quad (I.25)$$

Dans le cas, ou ce dernier terme peut être négligé et ou on suppose que le transport des ions est unidirectionnel, on obtient l'équation de Nernst- Planck :

$$J_i = -\bar{D}_i F \left(\frac{dC_i}{dX} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dX} + \frac{Z_i C_i}{RT} \frac{d\phi}{dX} \right) \quad (I.26)$$

Afin de décrire les profils de concentration de l'espèce ionique « i » dans la membrane, on intègre cette équation en supposant que les gradients de concentration et de potentiel électrique sont linéaires, et on l'associe à l'équation de poisson :

$$\frac{d^2 \phi}{dX^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (I.27)$$

Où ρ est la densité de charge, ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement, la permittivité du vide et la constante diélectrique relative au milieu.

Dans le cas ou le champ électrique $\frac{d\phi}{dX}$ est supposé constant, l'équation[I.28] traduit alors l'électroneutralité :

$$\sum_i Z_i C_i = 0 \quad (\text{I.28})$$

L'équation de Nernst-Planck peut être appliquée à l'intérieur de la membrane et à l'interface membrane- solution. Cependant, cette équation ne tient pas compte des phénomènes d'osmose et d'électro- osmose ni des interactions entre les différents ions qui traversent la membrane. De plus, le coefficient de diffusion au sein de la membrane est supposé constant, alors qu'il peut varier selon la nature physico-chimique de la membrane. L'inadéquation de cette équation avec la thermodynamique des processus irréversibles la qualifie d'équation pseudo- thermodynamique.

1.2.2. Théorie basée sur la thermodynamique des processus irréversibles

Les théories initiées par Onsager [21] et Prigogine[22] sur la thermodynamique des processus irréversibles ont un important champ d'application dans l'étude du transfert de matière à travers les membranes grâce aux travaux de Straverman[23] et Kirwood[24]. Cette théorie considère la membrane comme une boîte noire[25] contrairement à la théorie précédente.

Selon cette théorie, il existe une relation directe entre une force et un flux de même nature, mais aussi une correspondance indirecte entre les forces et les flux de natures différentes.

Onsager[21] a établi des équations générales valables pour tous les systèmes, qui donnent le flux J_i comme étant une combinaison linéaire entre diverses forces présentes dans le système :

$$J_i = \sum_{K=1}^n L_{ik} F_k \quad (\text{I.29})$$

Les coefficients L_{ik} sont appelés coefficients phénoménologiques de conductances, les coefficients de type L_{ii} sont dits directs et ceux de type L_{ik} sont croisés ; ils doivent satisfaire les équations de réciprocity d'Onsager[21] , ce qui permet de réduire le nombre de coefficients phénoménologiques.

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{I.30})$$

Selon la loi fondamentale de la thermodynamique des processus irréversibles, les forces F_k et les flux J_i sont reliés par l'équation suivante :

$$\Gamma = T \frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n J_i F_k \quad (\text{I.31})$$

Γ étant la fonction dissipative, $\frac{dS}{dt}$ la vitesse de production de l'entropie à l'intérieur du système, T la température absolue.

Pour écrire les relations entre les forces et les flux, ce qui peut être plus pratique pour certaines interprétations physiques, on inverse la matrice des coefficients de conductance L_{ik} et on introduit des coefficients de résistances R_{kj} :

$$F_k = \sum_{i=1}^n R_{kj} J_i \quad (\text{I.32})$$

Le modèle de frottement proposé par Spiegler[25] est compatible avec la thermodynamique des processus irréversibles, qui considère que la diffusion moléculaire à travers la membrane est régie par des forces mécaniques. Ces forces de frottements qui caractérisent l'interaction entre les particules « i » et les particules « k » sont proportionnelles à la vitesse moyenne « V_i » de l'espèce « i » par rapport à « V_k » de l'espèce « k ».

$$F_{ik} = -f_{ik} (V_i - V_k) \quad (\text{I.33})$$

Où f_{ik} est le coefficient de friction.

Toutefois, l'application de cette théorie a un inconvénient majeur, qui réside dans la difficile analyse des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le transfert au moyen de la valeur des coefficients obtenus.

1.2.3. Théorie des vitesses absolues

Cette théorie considère que, du point de vue transport ionique, la membrane est constituée d'un ensemble de barrières de potentiels énergétiques que l'espèce « i » doit franchir[26,27]. Cette approche quantique[28,29,30] permet d'établir une relation entre la vitesse « V_i » des ions « i » la distance moyenne du saut entre deux sites adjacents « d_i » et la fréquence moyenne du saut « K_i » :

$$V_i = K_i d_i \quad (\text{I.34})$$

Par ailleurs, la fréquence K est reliée à l'enthalpie libre d'activation du saut ΔG^0 Des ions entre deux sites échangeurs par la relation :

$$K = \frac{K_B T}{h} \exp\left[\frac{-\Delta G^0}{RT}\right] \quad (\text{I.35})$$

Où K_B est la constante de Boltzman et h est la constante de Planck.

1.3. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires se distinguent par la nature des forces de transfert[31] qui peuvent être :

1.3.1. Les techniques utilisant un gradient de pression

1.3.1.1. L'ultrafiltration [32]

L'ultrafiltration [33] est basée sur le transfert de masse à travers une membrane microporeuse sous l'effet d'un gradient de pression. Seules les petites molécules transitent par la membrane. Son domaine d'application est l'industrie agro-alimentaire, bio-industries, mécanique(automobile, traitement de surface), et la pétrochimie.

1.3.1.2. La Microfiltration tangentielle

Parmi tous les procédés à membranes, la Microfiltration tangentielle (MFT) est très développée au niveau industriel. Elle consiste à éliminer les particules ayant une dimension comprise entre 0.2 et 10 micromètres lors du passage tangential(et non perpendiculaire) du fluide à traiter à travers la membrane, et ce, grâce à une différence

de pression de part et d'autre de la membrane. La purification de l'eau et le traitement des effluents constituent sa principale application.

1.3.1.3. La nanofiltration

C'est une technique membranaires proche de l'osmose inverse relativement récente qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, dans la famille des procédés à membranes sous pression. Elle permet la rétention d'espèces moléculaire compris entre 200 et 600 Daltons. Les nanofiltres sont mis en œuvre selon le principe de la filtration tangentielle avec un transfert de matière à travers la membrane du à un gradient de pression pouvant varier de 10 à 40 bars. Elle a de nombreuses applications industrielles : déminéralisation sélective avec élimination d'ions multivalents, régénération de bains usés de dépôts de cuivres,...

1.3.1.4. Osmose

C'est la technique membranaire la plus ancienne. Elle a été mise en évidence par l'abbé Nollet en 1748[34]. C'est le phénomène de diffusion d'un solvant entre deux solutions de concentration différentes.

1.3.1.5. L'osmose inverse[35]

C'est une technique qui a été mise en point par S.Loeb et S.Sourirayan [36] On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux dirigé de la solution, diluées vers la solution concentrée par application d'une pression sur cette dernière.

1.3.1.6. La permeation gazeuse

Contrairement à la pervaporation qui travaille à pression atmosphérique, le flux d'alimentation gazeux (et non liquide) est injecté à haute pression, il se divise au niveau de la membrane en deux flux gazeux séparés de basse et moyenne pression. Elle est souvent utilisée pour la séparation de solvants organiques dans l'air, l'enrichissement d'un solvant, le traitement des gaz de purge,.. etc.

1.3.1.7. La Pervaporation

La Pervaporation [37] est une technique de séparation membranaire qui met en jeu le transfert sélectif d'un soluté en phase liquide au travers d'une membrane dense, permselective[38,39], puis désorption en phase gazeuse sur l'autre face de la membrane. Son domaine d'application est encore relativement faibles ils concernent le traitement des effluents, la déshydratation de solvants et de mélanges organiques, ...etc.

1.3.2. Les techniques électromembranaires

Les techniques électromembranaires voient depuis quelques années leur champ d'application potentielles s'élargir de façon importante. Ceci s'explique par l'apparition sur le marché d'une nouvelle génération de membranes, notamment anioniques et bipolaires, présentant une résistance chimique améliorée.

Ces techniques électromembranaires dont la force motrice du système est une différence de potentiel électrique [3,40,41], sont au nombre de trois :

1.3.2.1. Electrolyse conventionnelle (E D)

Où la force motrice du système est une différence de potentiel électrique, imposée aux systèmes membranaires. Cette technique est très répandue dans les milieux industriels, tel que l'agro- alimentaire [42,43], la métallurgie[44,45] et la chimie pharmaceutique[46].

Cependant, l'application principale est le dessalement de l'eau saumâtre[47] et la production de saumures à partir de l'eau de mer [48], ou le traitement d'effluents nucléaires[46].

1.3.2.2. Electrolyse à membrane bipolaire (E D M B) [49,50]

Les membranes bipolaires sont constituées d'une face perméable aux cations et d'une face perméable aux anions. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques. L'association d'une membrane bipolaire à une membrane anionique forme un compartiment de production d'acide.

1.3.2.3. Electrolyse à membranes (EM) [55,51]

Qui combine le principe de l'électrodialyse à celui de l'électrolyse. C'est une technique électromembranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes).

1.3.3. Les procédés utilisant un gradient de concentration***La dialyse [52,53,54]***

C'est un transfert de matière au travers d'une membrane échangeuse d'ions sous l'effet d'un gradient de concentration. Le mécanisme de transport est la diffusion à travers la membrane [3,55]. Si une membrane perméable aux anions (ou aux cations) sépare deux compartiments de concentration différentes. Les ions vont diffuser du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré jusqu'à l'égalité des potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane. Le nom de dialyse va dépendre du type de membrane :

-Dialyse classique : membrane neutre

-Dialyse ionique : membrane échangeuse d'ions (MEI)

Il existe une application médicale de la technique de dialyse pour le traitement du sang dans le cas d'insuffisance rénale, il s'agit de l'hémodialyse, elle est aussi utilisée dans le rein artificiel et pour la récupération et pour la reconcentration d'acides [56,57,58].

Cependant, la mise en place de ces phénomènes est lente et coûteuse. Pour améliorer l'exploitation de la dialyse, il faut donc avoir recours à des forces externes mécaniques ou électriques.

La dialyse de Donnan constitue une variante du procédé utilisé au cours de ce travail.

1.3.4. Les procédés utilisant une différence de température

La plupart des techniques à membranes sont isothermiques. Quand on a deux phases maintenues à deux températures différentes, séparées par une membrane, il se

produit un transfert de chaleur de la face à haute température vers la face à basse température. En plus de ce flux de chaleur, il peut se produire un transfert de matière, on distingue :

- a) *Distillation par membrane*[59].
- b) *Thermo- osmose ou thermodiffusion* [60].

Ces techniques sont utilisées pour le dessalement des eaux et la concentration des produits agro- alimentaire. Le mécanisme de transfert est du type diffusion-solubilisation.

Les membranes utilisées sont des membranes microporeuses dont la taille des pores est de l'ordre de 200 \AA [61] et sous une pression hydrostatique comprise entre 0.1 et 10 bars.

1.4. Paramètres influençant le transfert membranaire

1.4.1. Influence des membranes sur le transfert ionique

Le flux de matière transféré dépend de la structure de la membrane[62]. Le transfert des contre-ions qui s'effectue de site en site, est favorisé par une forte capacité d'échange, un taux de réticulation inférieur à 15 % et une matrice homogène[63]. Un important taux de pontage aura pour effet de ralentir le parcours des contre-ions à travers la membrane.

La nature des sites échangeurs a une nette influence sur la vitesse de transfert qui peut être réduite, s'il y a une très forte association entre les sites fixes et les contre-ions. Enfin, pour un soluté et une vitesse d'agitation donnée, la résistance globale du transfert de matière varie inversement à la porosité de la membrane[64]. D'autre part, l'efficacité des membranes échangeuses d'ions peut être réduite par une altération fonctionnelle due à la formation de dépôt sur leur surface ou à la pénétration de substances «empoisonnantes»[65].

1.4.2. Influence de la température

Les expériences menées par Lan, Cox et al. et Bladel et al.[66,67]. montrent que le flux de matière transférée augmente linéairement avec la température entre 20 °C et 50°C.

L'élévation du flux avec la température peut être attribuée aux coefficients de diffusion des ions et aux caractéristiques de la membrane dépendant de la température[68,69].

1.4.3. Influence de l'osmose

Le phénomène d'osmose apparaît quand il existe une différence de concentration entre deux solutions séparées par une membrane. On observe alors un transfert d'eau du compartiment le plus dilué vers le compartiment le plus concentré [66,68,69,70,71]. Ce transfert d'eau tend à équilibrer les concentrations de manière à annuler la pression osmotique.

Ce phénomène d'osmose peut avoir une influence sur le flux de matière. Cwirko et al[72] ont montré que le flux de certains ions métalliques ne résultait pas uniquement de leur gradient de concentration, mais que ces ions pouvaient être aussi transportés par diffusion des molécules d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Petit Larouse en couleur Larousse, Paris, 1991
- [2] W.J.Koros, Y.H.Ma, T.Shomizut. Terminology for membrane and membrane processes pure applied chem., 1996, 67,P.1.
- [3] J.P.Brun. Procédés de séparation par membranes, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico.1989.
- [4] R.Audinos, P.Isoard. Glossaire des termes techniques à membranes, Ed.Idexpois Bn2-903714-003.1986.
- [5] H.K.Lonsdale. J.Mem.Sci., 43,(1989)P.1.
- [6] M.Taky. Thèse de docteur, université Montpellier II, 14 novembre 1991.
- [7] M.Boudetdumy ,Thèse de doctorat, Montpellier II, France, (1992).
- [8] D.Reichenberg, « Ion exchange selectivity », Eds Markinsty, Publisher Marcel Dekker, P.227,(1966).
- [9] J.E.Guillet,R.G.W.Norrish,Proc-Roy.Soc,A233,p.172,(< ,).
- [10] R.Audinos, dans « Les membranes artificielles », Presses universitaires, collection « Que sais-je » N° 2096,(Paris),(1983).
- [11] A.J.B.Kemperman.Mem.Sci, 138(1)(1998) P43.
- [12] Y.Shem, J.Sep.Micro ; 10(10)(1998) P107.
- [13] G.M.Ritcey et A.W.Ashbrouk, Solvant extraction, tomeII, Amsterdam-Oxford-Newyork, (1997).
- [14] M.Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publisher, (1991), P270.
- [15]R.W.Baker,M.E.Tuttle,D.J.KellyetH.K.Lonsdale, J.Mem.Sci ,2,(1997),P.213.
- [16] R.Chiarizia,J.Mem.Sci.,55,(1991),P.65.
- [17] R.Marr et A.Kopp, Inter .Chem.Eng.,22,(1982),P.44.
- [18] P.R.Danasi, Separation Sci. Tech.,19,(1985),P.857.
- [19]N.Lakshminarayanalah, « Transport phenomena in membranes »,Academic Press(New York and London),(1969).
- [20] J.Coeuret,A .Storck, « Eléments de génie électrochimique »,Technique et Documentation(Lavoisier),(1984).

- [21] L. Onsager, « Reciprocal relations in irreversible processes II. », *Phys. Rev.*, 38, P. 2265-2279 (1931).
- [22] I. Prigogine, « Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversible », traduit de l'anglais par J. Chanu, Editions Dinod, Paris, (1968).
- [23] A. J. Staverman, *TRANS FARADAY Soc.*, 48, 176, (1952).
- [24] J. G. Kirwood, « Ion transport across membranes », H. T. CLARKE Ed, Academic Press, New York, (1954).
- [25] P. Schaetzel, Doctoratès, Université Paris XII, (1986).
- [26] K. S. Spiegler, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1408 (1958).
- [27] H. Eyring, S. Glasstone, K. Laidler, « Application of the theory of absolute reaction rates to overvoltage », *J. Chem. Phys.*, vol. 7(2), P. 1053-1065, (1939).
- [28] F. H. Johnson, H. Eyring, M. J. Polissar », *The kinetic basis of molecular biology* », Wiley (New York), (1950).
- [29] R. U. Hosur, *Int. J. Quantum chem.*, 13, P. 411, (1978).
- [30] J. A. Ibanez, A. F. Terejina, *Int. J. Quantum chem.*, 17, P. 1191, (1980).
- [31] G. Pourcelly, A. Oikonomov, C. Gavach, H. D. Hurwitz, « Influence of water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulfonic membranes », *J. Electroanal. Chem.*, 287, P. 43-59, (1990).
- [32] Y. C. Huang et S. S. Koseoglu, Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology, *waste management*, 13 (1993) 481-501.
- [33] F. B. Leitz et W. A. MC Rae, *Desalination*, 10, (1972), P. 2933-45.
- [34] H. Yasuda, F. T. Tsal, Pore Size of microporous polymer membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, (1974), p. 805.
- [35] A. Nollé, De la Porosité, Compressibilité et d'élasticité des Corps. Dans *leçons de physique expérimentale*, C. I. F. Guérin, Paris, 1753, p. 87.
- [36] S. Sourirayan, dans « Reverse osmosis », Logos Press, London, Eng. And . ACADEMIC Press, (New York), (1970).
- [37] S. Loeb, S. Sourirayan, Sea-water demineralization by means of a semi-permeable membranes. water resources center Report WRCC-34, UCH- Los Angeles, 1960.
- [38] M. V. H. Mulder, J. O. Hendrikman et H. Hegeman, *J. Mem. Sci.*, 16, (1983), P. 269.
- [39] R. W. Wytcherley et F. P. Mc Candless, *J. Memb. Sci.*, 67, (1992), p. 67.

- [40] R.Rautenbach, R.Albrecht, J.Memb.Sci.,7,(1980),p.203.
- [41] M.Hichour. Defluoruration des eaux par des procédés à membranes échangeuses d'ions : Dialyse de Donnan et électrodialyse . Thèse de l'Université de MontpellierII,1998.
- [42] D.P.Pierrari. Récent progrès en électrodialyse. Industries Alimentaires et Agricoles,1976,p.569.
- [43] F.Lutin, G.Guerif et Y.Tani. Les membranes ioniques une réalité industrielle séminaire techno-membranes : Récents progrès dans les procédés membranaires, université MontpellierII,1996.
- [44] M.A.Lopez LEiva. The use of electro dialysis in food proceeding. Part1 : Some theoretical concepts. Lebesm-wiss.u-Technol.,1988,21,P.119.
- [45] A.T.Cherif, E.Dauverchain, C.Gavache et AL. Récupération des acides minéraux par electro-electrodialyse. Information.Chimie,1989,311,P.165.
- [46] S.Itoi, I.Nakamura et T.Kawara. Electro dialysis recovery Process of metal finishing waste water desalination,1980,32,P.383.
- [47] H.Strathmann, Electro dialysis and purif.Methode,1985,14,p.41.
- [48] D.Heshka, Electro dialysis : a viable option for a small Canadian city Dessalination and water Reverse,1997,7,p.22.
- [49] A.Maurel, Dessalement des eaux par électrodialyse. Techniques de l'ingénieur,1972,6,P.J2850-1.
- [50] A.T.Cherif, E.Dauverchain, C.Gavache et AL. Récupération des acides minéraux par electro-electrodialyse. Information.Chimie,1989,311,P.165.
- [51] A.T.Cherif et C.Gavache, Journées d'électrochimie, Montpellier,(1989).
- [52] W.J.Kolff et H.T.J.Berk, Acta Med,Scand.117,(1944),p.121.
- [53] R.H.Blakmer et J.H.Hedman, Memb.Oxy.Enr.Appov ;4,(1979),P955.
- [54] M.Lezsko et E.Nahlik, J.Memb.Sci.,31,(1987),P.177.
- [55] Ting-Chia Huang et I-You Yu, J.Chinese Institute of chemical Engineers,5,(1974),p.39.
- [56] A.T.Cherif, Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger(1990).
- [57] K.Schnider et T.J.U-Gassel, Chem .Eng-Techn,56,(1984),P.514.

- [58] M.Mulder,dans « Basic Principles of Membrane Technology »,KLUWER Academic Publisher,(1991),p.270.
- [59] M.C.Porter, Synthetic membranes science,engineering and applications,Nato,Asi Series,Vol 81,Reidel publishing company,(1986),P.225.
- [60] R.M.Wallace, Concentration and separation of ions by DONNAN membrane equilibrium,I & EC process.design and development,1967,6,4,PP.423-431.
- [61] T.A.Davista,S.S.Wu,B.L.Backer, J.Alche, 1971,17,4,PP.1006-1008.
- [62] A.Narebska,A.Warzawski,Diffusion dialysis :effet of membrane composition on acid/salt separation,Sep.Sci.Technol.,1992,27,6,PP.703-715.
- [63] J.A.Cox,R.Gajer,G.R.Lilwinski,Optimisation of ion exchange membrane structures for Donnan dialysis,Anal.Chem.,1982,54,PP.1153-1157.
- [64] M.P.Bohrer,Diffusional bondary layer resistance for membrane transport,Ind.Eng.Chem.Fundam.,1983,22,1,PP.72-78.
- [65]A.Fares,Compétition entre les électrotransports d'ions organiques et minéraux à travers une membrane échangeuse d'ions,Thèse de doctorat Université MontpellierII,14 Mai1992.
- [66]J.A.Cox,J.E.Dinunzio,Donnandialysisenrichmentofcations,Anal.Chem.,1977,49,8, PP.1272-1275.
- [67] W.J.Blaedel ,T.J.Hauptert,M.A.Evenson,Mechanism of trace counterion transport through ion-exchange membranes,Anal.Chem.,1969,41,4,PP.583-590.
- [68] M.A.Lakes.S.Melsheimer,Mass transfer characterization of Donnan dialysis,Alche J.,Jan.1978,24,1,PP.130-137.
- [69] A.Herrera,H.L.Yeager,Halide and sulfate ion diffusion in nafion membranes,J.Electrochem.Soc.,Electrochem.Sci.Technol.,1987,134,10,PP.2447-2451.
- [70] R.D.Marshall,J.A.Storrow,Ind.Eng.Chem.,1951,43,12,PP.2934-2942.
- [71]Y.Oda,A.Nishihara,H.Hani,New dialysis membrane,I.& Ec Product Research and development,1964,3,3,PP.244-249.
- [72] E.H.Cwirko,R.G.Carbonell,Atheoretical analysis of Donnan dialysis across charged membranes,J.Memb.Sci.,1990,48,PP.155-179.

II- La dialyse

C'est une diffusion d'ions ou de molécules à travers une membrane lorsqu'une différence d'activité existe de part et d'autre de cette barrière. La force de transfert est principalement due à la différence de potentiel chimique.

L'un des rôles de la membrane est d'empêcher le transport convectif du solvant qui a tendance à diffuser sous l'effet de la différence de pression osmotique.

Selon la nature de la membrane, on distingue deux types de dialyse, la dialyse classique réalisée avec une membrane neutre et la dialyse ionique qui met en jeu une membrane échangeuse d'ions (MEI). Lorsque une MEI utilisée est imperméable aux co-ions, le transport ne peut avoir lieu que si des charges de même signe s'échangent entre les deux solutions et traversent la membrane en des sens opposés, on parle alors de dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan. Si la membrane n'est pas perméable, les co-ions accompagnent les contre-ions et diffusent sous la forme d'électrolyte. Les MEA présentent une fuite aux protons, on parle de dialyse acide. Dans le cas des MEC perméables aux ions hydroxyde, on parle alors de dialyse basique.

II.1.Principe de la dialyse de Donnan

Le principe de la dialyse de Donnan, schématisé sur la figure.II.1, repose sur une perméabilité des membranes échangeuses d'ions combinée à un déséquilibre chimique (différence de potentiel chimique) de deux compartiments. Si on.

Considère une membrane échangeuse d'anions séparant deux solutions de composition différentes. Le compartiment d'alimentation(A) contient une solution d'électrolyte $M_n X$, l'autre compartiment appelé receveur(R) contient une solution d'électrolyte $M_m Y$.

Les cations étant pratiquement exclus de la membrane selon le principe d'exclusion de Donnan, seuls les anions vont diffuser à travers la membrane sous

l'influence de la différence de leurs potentiels électrochimiques. Il apparaît alors deux flux transmembranaires d'anions de même valeur mais de signe opposé.

La dialyse de Donnan se présente ainsi comme une interdiffusion d'ions.

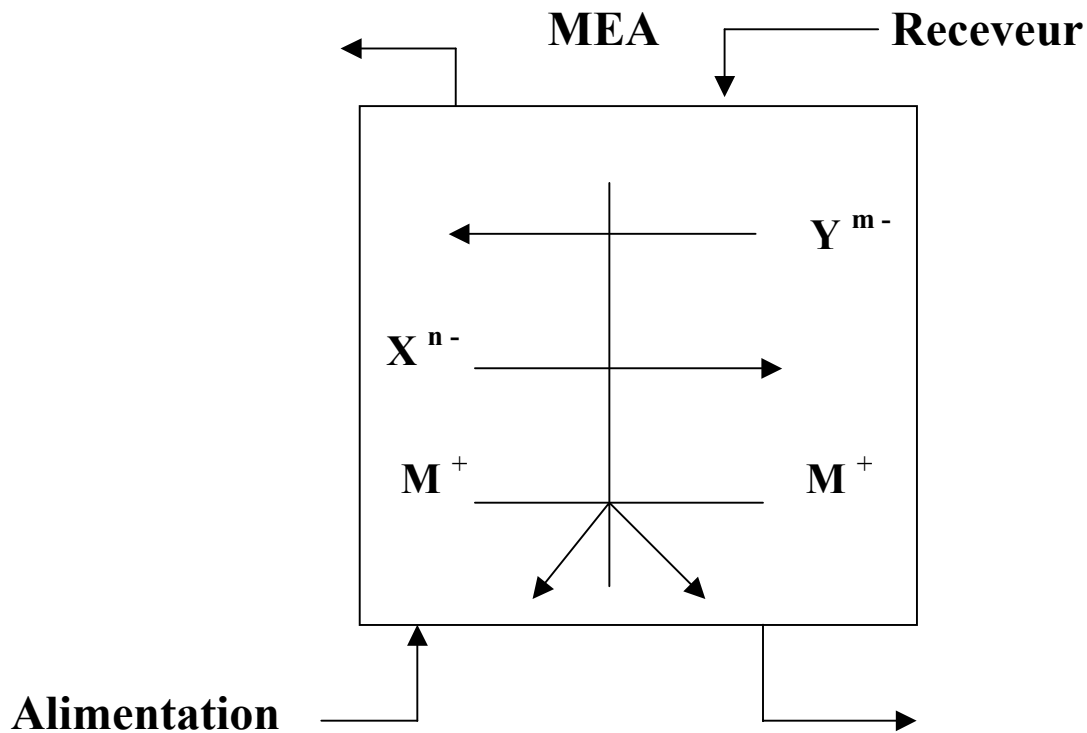


Figure 1. Principe de la dialyse de Donnan

Du fait de la différence de mobilité des ions et de la sélectivité de la membrane échangeuse d'ions, il se crée un gradient de potentiel électrochimique. A l'équilibre, en appliquant les lois de la thermodynamique et en supposant les hypothèses restrictives (température constante, pression constante, absence du phénomène d'osmose), on démontre que la différence de potentiel $\Delta\phi$ obéit à l'expression :

$$\Delta\phi = \phi_Y^R - \phi_Y^A = -\frac{2.3RT}{mf} \log \frac{a_Y^R}{a_Y^A} \quad (II.1)$$

φ : potentiel électrique

R : constante des gaz parfaits

T : température

F : constante de faraday

m : charge électrique de l'ion y

a_Y : activité de l'ion Y

Dans le cas où il y a un échange entre les ions X^{n-} et Y^{m-} on obtient la relation (II.2) :

$$\left[\frac{a_X^A}{a_X^R} \right]^{\frac{1}{n}} = \left[\frac{a_Y^A}{a_Y^R} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (\text{II.2})$$

La dialyse de Donnan est utilisée pour des solutions assez diluées, notamment, pour le traitement des effluents industriels contenant des métaux toxiques tels que :Hg(II), Pb(II) et Cd(II), ainsi que dans le traitement des eaux potables afin d'éliminer les nitrates ; son efficacité augmente avec la sélectivité des membranes vis-à-vis des ions nitrates[1].

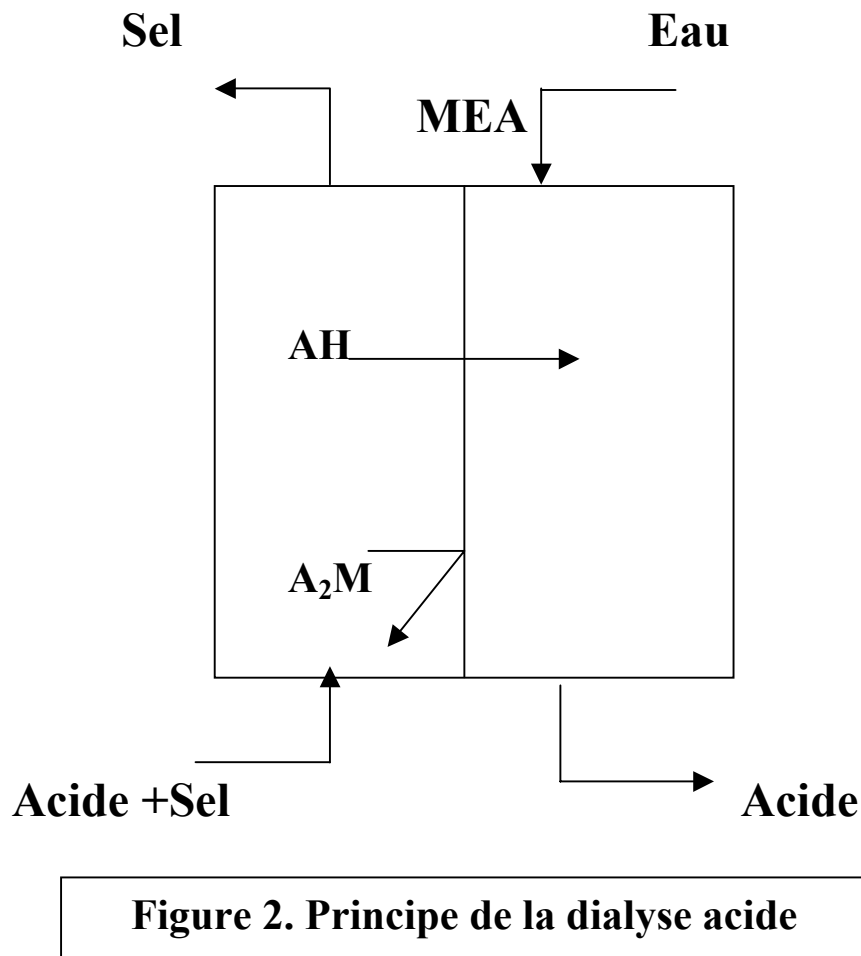
II.2.Principe de la dialyse acide et basique :

La figure.II.2 illustre le principe de la dialyse acide. Dans le cas d'une membrane échangeuse d'anions interposée entre d'un côté, une solution contenant un mélange d'acide et un de ses sels métalliques (divalents ou trivalents), et d'un autre côté, de l'eau pure ou une solution très diluée. Il apparaît sous l'influence d'un gradient de concentration, un flux d'acide du compartiment concentré vers le compartiment dilué. Ce résultat est dû à une sorption beaucoup plus grande de l'acide dans la membrane et à la grande mobilité des protons, environ 100 fois supérieure à celle des ions métalliques.

Ce phénomène connu sous le nom de fuite en protons des membranes échangeuses d'anions, est un handicap majeur en dialyse de Donnan et en

électrodialyse. Il est ici mis à profit pour obtenir le transport préférentiel d'acide par rapport à tout autre électrolyte.

De même la dialyse basique utilise le défaut de permselectivité des membranes échangeuses de cations vis-à-vis des ions hydroxydes pour extraire la soude à partir d'effluents industriels.



II.3.Applications :

Les procédés de dialyse connaissent des développements significatifs au JAPON [2.3] essentiellement par l'intermédiaire de la dialyse acide.

Ce procédé est appliqué à la récupération de l'acide sulfurique des bains d'anodisation de l'aluminium et de décapage d'acier, d'acide nitrique et fluorhydrique lors de décapage des bains d'acier inoxydable.

La dialyse basique est mise en œuvre industriellement pour extraire la soude des bains d'usinage de l'alumine.

La dialyse de Donnan n'est pas encore utilisée à grande échelle et demeure actuellement au stade de recherche et développement. Néanmoins, ses applications potentielles sont nombreuses, nous les avons rassemblées dans le tableau I.

Références	Année	Applications potentielles
[4]	1967	Concentration et neutralisation de l'ion UO_2^{2+} Concentration de La^{3+} Élimination de Sr^{3+} Séparation Ag^+ / Cu^{2+}
[5]	1971	Concentration de l'uranium UO_2
[6]	1976	Adoucissement de l'eau
[7]	1978	Enrichissement des acides faibles
[8]	1980	Élimination des ions Cu^{+2} , Cd^{+2} et Zn^{2+}
[9,10,11]	1981	Concentration des Ni^{+2} et Co^{+2}
[12,13,14]	1982 1983	Élimination de K^+ et neutralisation des bains de dorure Concentration des ions Co^{2+} , Ni^{2+}
[1]	1985	Élimination des nitrates des eaux usées
[15]	1986	Élimination des vecteurs de pollution ioniques à partir d'effluents industriels : Hg^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Élimination des ions Zn^{+2} présent dans les effluents de l'industrie textile Élimination de 137 C, et de 90 Sr^{+2} présents dans des effluents contaminés. Extraction de Cu^{+2} présent dans les effluents industriels ou dans les solutions minières diluées obtenues à partir de gisements pauvres. Récupération de Cd^{+2} et Cr^{+3} dans les bains de galvanoplastie Régénération des bains de décapage d'acier inoxydable.
[16,17]	1987	Concentration des ions Cu^{+2} Extraction de K^+
[18,19]	1988 1989	Élimination des ions Co^{+2}
[20,21]	1990	Extraction des ions Ni^{+2} Élimination des acides Hf et HNO_3
[22,23,24,25,26]	1991 1993	Élimination des ions K^+ , Ca^{+2} et Na^+ Élimination des ions Zn^{+2} , Cu^{+2} des effluents et des ions Cr^{+3} des effluents galvaniques Séparation Ga^{+3} / Al^{+3} ; Cu^{+2} / Zn^{+2} Séparation Er^{+3} / Y^{+3} à l'aide d'agents complexants
[27,28]	1994	Adoucissement des eaux calcaïques et élimination du Na^+
[29]	1998	Extraction des ions Ag^+ et Zn^{+2}
[30]	2000	Séparation de cyanures d'ions métalliques.

Tableau I .Applications potentielles de la dialyse de Donnan

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K.Salem, ' Elimination des nitrates des eaux polluées par les procédés à membranes échangeuses d'ions', Thèse de Doctorat, Montpellier II,(1993).
- [2] A.Narebska, A.Warzawski, Diffusion dialysis : effect of membrane composition on acid/ salt separation, Sep.Sci.Technol.,1992,27,6,pp.703-715.
- [3] K.Scott, Handbook of industrial Membranes, First Edition, Elsevier Advanced Technology,1995.
- [4] R.M.Wallace, Concentration and separation of ions by DONNAN membrane equilibrium,I & EC process.design and development,1967,6,4,PP.423-431.
- [5] T.A.Davista,S.S.Wu,B.L.Backer, J.Alche, 1971,17,4,PP.1006-1008.
- [6] R.P.Wendt, Simplified flux equation for transport across ion exchange membranes, J.Memb.Sci.,1976,1,PP.165-175.
- [7] J.A.Cox, H.Ruo, Enrichment of anions of weak acids by DONNAN dialysis,Anal.Chem.,1978,50,4,PP.601-602.
- [8] J.A.Cox, Z.Twardowski, Tubular flow Donnan dialysis, Anal.Chem.,1980,52,PP.1503-1505.
- [9] R.L.Wilson,J.E.Dinunzio ,Enrichment of nickel and cobalt in natural hard water by Donnan dialysis,Anal.Chem.,1981,53,4,PP.192-695.
- [10] J.A.Cox,E.Olbryche, Separation of mixtures of cations by DONNAN dialysis,Anal.Chem.,1981,53,PP.1308-1309.
- [11] P.King, D.D.Shenyder, Mass transport characterization of DONNAN dialysis :the nickel sulfate system,J.Electrochem.Soc. :Electrochem.Sci.Technol.,1981,128,8,PP.1714-1719.
- [12] J.E.Dinunzio,R.L.Wilson,F.P.Gatchell,Preconcentration of some transition and rare-earth elements by Donnan dialysis,Talanta,1983,30,1,PP.57-59.
- [13] H.H.Law,Extending the life of gold plating baths by DONNAN dialysis,plating and surface finishing,Oct.1992,PP.72-73.
- [14] H.H.Law,The removal of potassium hydroxide from aqueous solutions by Donnan dialysis,plating and surface finishing,1983,PP.72-74.

- [15] G.Jonson, « Dialysis », « In synthetic membranes »,Sci.Eng.Appl.,1986,PP.625-645.
- [16] T.Ktari,B.Auclair,Simplified flux equation in DONNAN dialysis,J.Memb.Sci.,1987,32,PP.251-265.
- [17] M.Sudoh,H.Kamei,S.Nakamura,Donnan dialysis,J.Memb.Sci.,1987,32,PP.1825-1837.
- [18] T.Xue,K.Osseo-asare,Application of the pH-state technique in Donnan dialysis,Sep.Sci.Technol.,1988,23,PP.1825-1837.
- [19] K.Osseo-asare,T.Xue,Donnan dialysis with nafion membranes.application of rotating diffusion cell,J.Memb.Sci.,1989,43,PP.5-17.
- [20] E.H.Cwirko,R.G.Carbonell,A theoretical analysis of Donnan dialysis across charged membranes,J.Memb.Sci.,1990,48,PP.155-179.
- [21] J.D.Edwards,M.M.Benjamin,Diffusion dialysis for recovery of acid from concentrated process solutions :the importance of chemical speciation,Environ.Sci.Technol.,1990,24,6,PP.880-885.
- [22] K.Sato,T.Sakairi,T.Yonemoto,Ionic transport in a continuous Donnan dialyzer with two parallel plate channels,J.Chem.Eng.Japan,1991,24,5,PP.575-580.
- [23] K.Sato,C.Fukuhara,T.Yonemoto, Ionic transport in a conditions Donnan dialyzer with a parallel plate channel and an agitated tank,J.Cehm.Eng.Japan,1991,24,1,PP.81-87.
- [24] J.Macnavor,M.Handhrrora,I.Machac,Estimation of equilibrium compositions in dialysis of aqueous solutions of metal sulfates,MeSO₄ on cation exchange membranes,J.Memb.Sci.,1991,60,PP.157-167.
- [25] H.Matsuama,K.Fuju,M.Teramoto,Selective separation of rare earth metals by Donnan dialysis in the presence of water-soluble complexing agent,J.Chem.Eng.,1991,24,2,PP.253-255.
- [26] C.C.Ho,D.S.Jan,F.N.Tsai,Membrane diffusion-controlled kinetics of ionic transport,J.Memb.Sci.,1993,81,PP.287-294.
- [27] A.Saadati,C.Larchet,B.Auclair,Adoucissement des eaux calciques par échange d'ions transmembranaire à travers des membranes obtenues par greffage radiochimique,Eur.Polym.J.,1994,30,12,PP.1473-1478.

- [28] C.C.Ho,D.Jan,F.N.Tsai,Combined film and membrane diffusion controlled transport of ions through charged membrane,J.Memb.Sci,1994,90,PP.109-115.
- [29] A.T.Cherif,C.Gavache,J.Molenat,Transport and separation of Ag⁺ and Zn⁺² by Donnan dialysis through a monovalent cation selective membrane,Talanta,1998,46,PP.1604-1611.
- [30] D.E.Akretche, H.Kerdjoudj, 'Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes',Talanta ,51(2000),281-289.

: concentrations, nature des membranes

ut

III-1-

de laboratoire en

2.

des solutions de chaque compartiment.

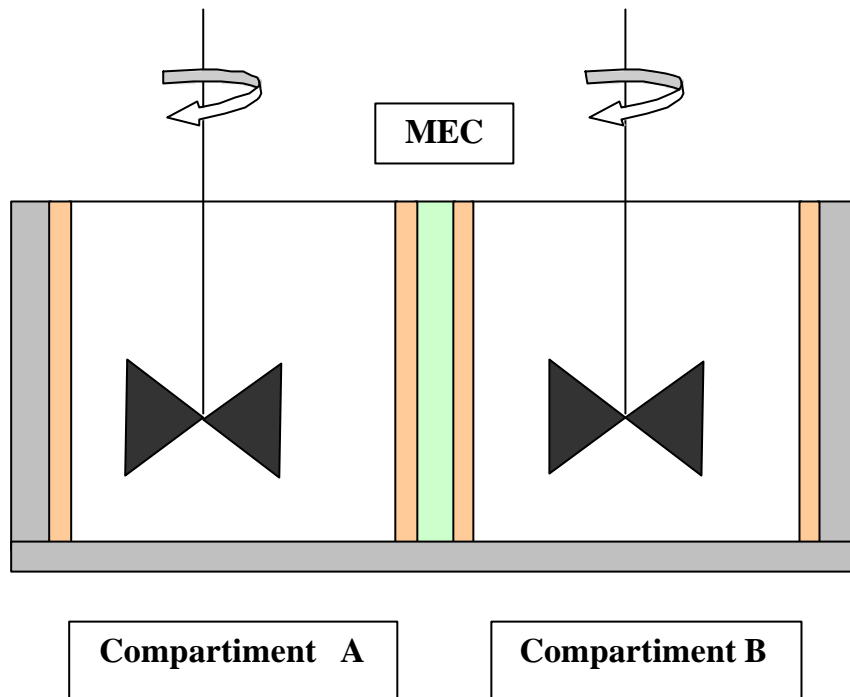


Figure 1 .

III-1-1-

: la CMV (Selemion fournie par Asahi Glass (JAPON)) et la CMS (Neosepta fournie par Tokuyama Soda (JAPON)). Les

III-1-1-a-

suivant le cycle ci dessous[1] :

- Immersion pendant une heure de 1

+

-

r filtre.

-

0.1 mol/l.

-

III-1-1-b-

III-1-1-b-1-

-basique[2] des ions
t de la membrane.

$$C_E = \frac{(V_2 - V_1)}{m_s} * 0.1 \quad (\text{III.1})$$

C_E

-

V_2

V_1

m_s

III-1-1-b-2-Teneur en eau de la membrane

m_h). Cette

m_h

m_s

fois a

:

$$T\% = \frac{m_h - m_s}{m_h} * 100 \quad (\text{III.2})$$

tableau suivant:

Membrane	Teneur en eau (%)	Epaisseur de la membrane (mm)	(meq/g)
CMV	28	118	2.8
CMS	22	126	2.3

On commence par placer 95 ml
cuivre dans le compartiment A

correspo

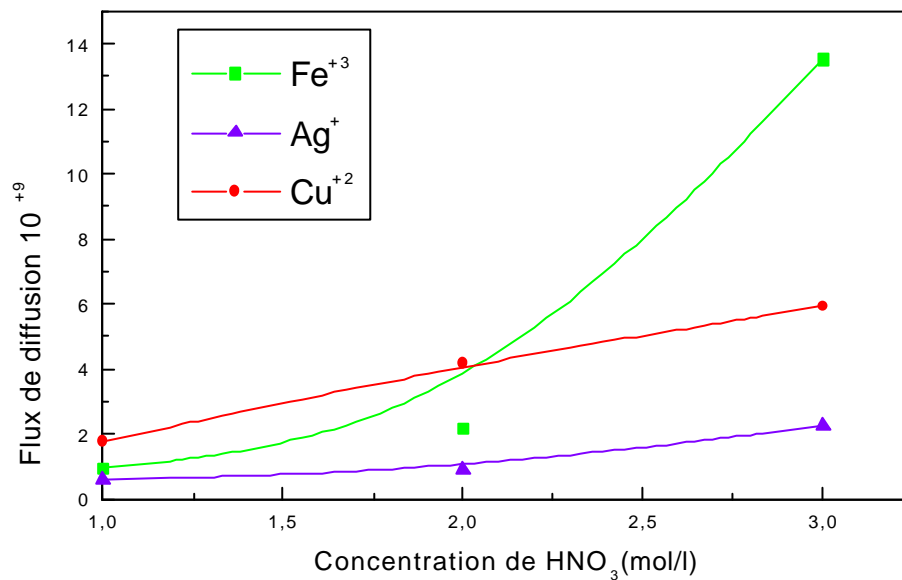
ml

:

- Solution de $Cu(NO_3)_2$ (10^{-2} M)- HNO_3 (1 M, 2 M, 3 M).
- Solution de $Ag(NO_3)$ (10^{-2} M)- HNO_3 (1M, 2 M, 3 M).
- Solution de $Fe(NO_3)_3$ (10^{-2} M)- HNO_3 (1 M, 2 M, 3 M).

III-2- et discussion

III-2-1- les flux de transfert



concentration de HNO_3 dans le compartiment receveur pour une CMV.

concentration en acide nitrique, dans le cas de la CMV. On remarque que pour une concentration en ion moteur (H^+

physico- chimique.

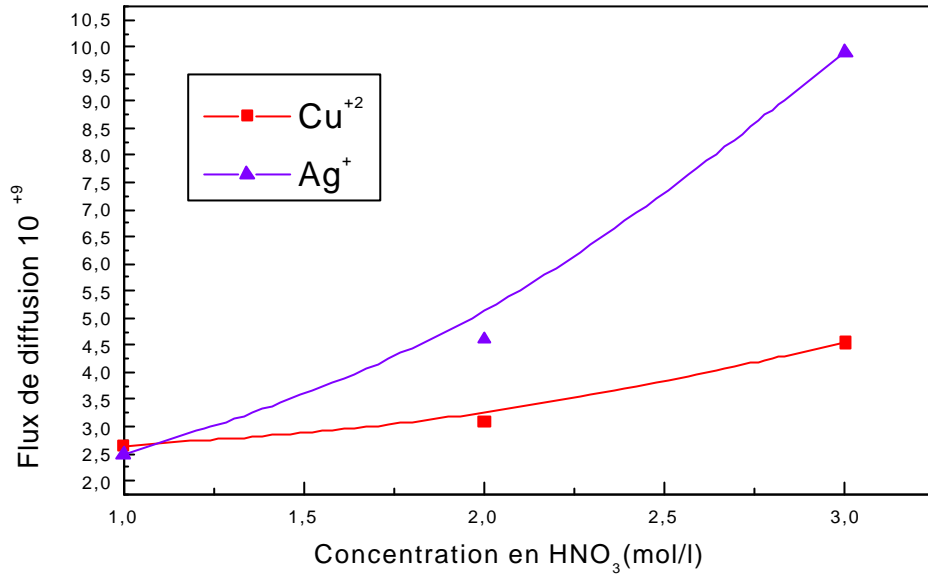
varie avec la concentration en ion moteur , Ceci est du
pri

concentrat
membrane.

en acid

HNO_3

source ve



**Figure 3 . Evolution des
concentration en acide**

suivants :

-
-
-

conditions operat

:

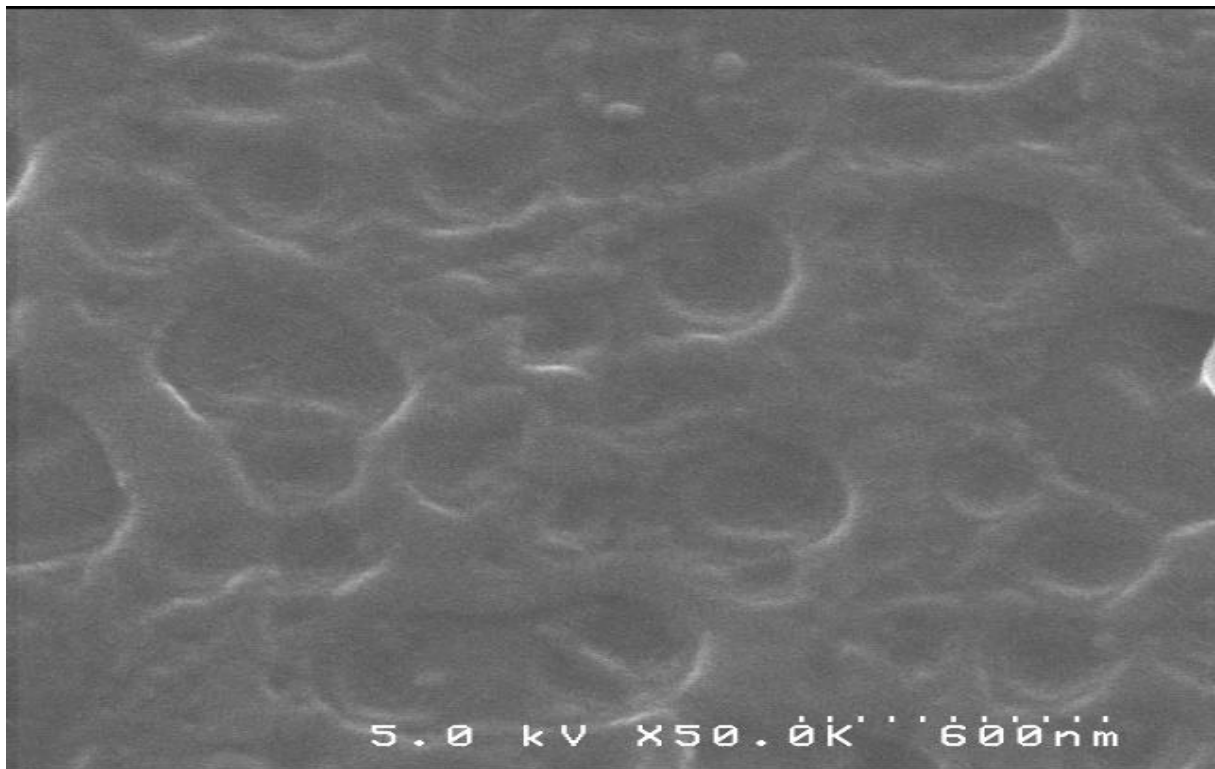


Figure 4. Vue de la surface de la membrane CMV.

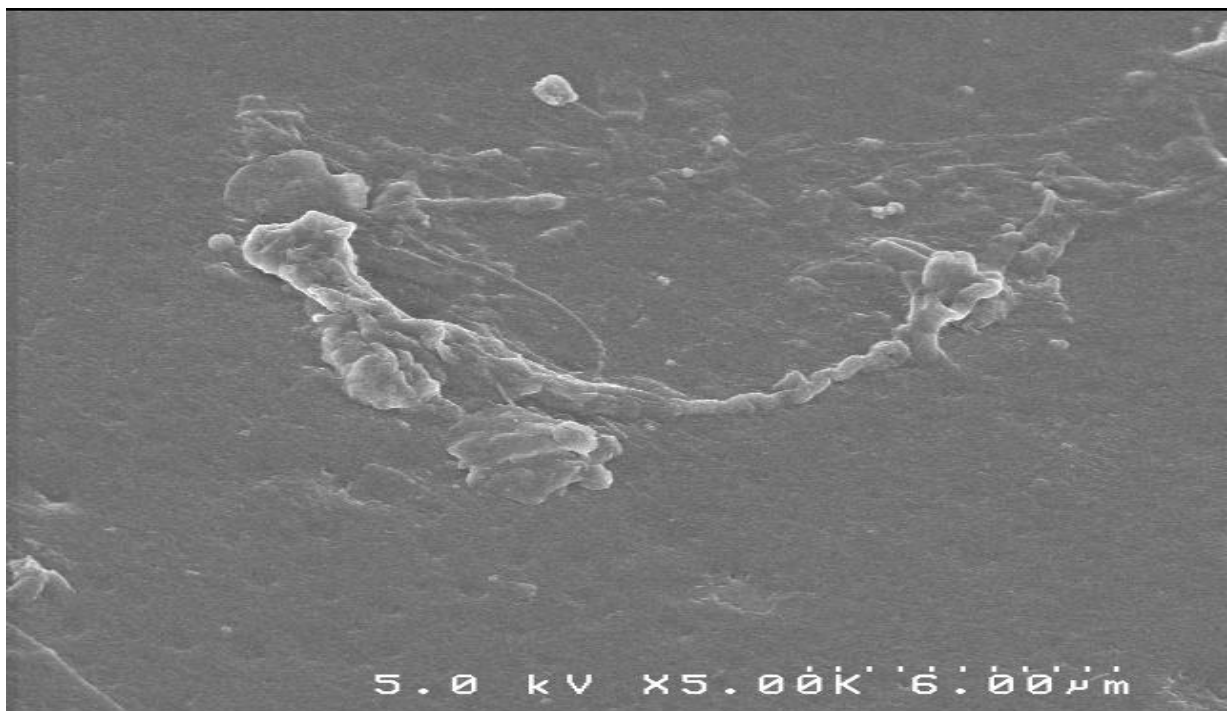


Figure 5. Vue de la surface de la membrane CMS.

n des deux figures, nous permet de noter que la membrane CMS ne montre pas une similitude avec la membrane CMV car elle a subi une modification de

vis des cations monovalents.

III-3-

de la dialyse de Donnan[5].

III-3-1-

:

$$J_i = J_i^\infty \left[\exp \frac{\bar{A} - \bar{A}_e}{RT} - \exp \frac{\bar{A} - \bar{A}_e}{RT} \right] \quad (\text{III.3})$$

J_i i .

J_i^∞

$\bar{A} - \bar{A}_e$

alimentation \longrightarrow receveur.

$\bar{A} - \bar{A}_e$

receveur \longrightarrow alimentation.

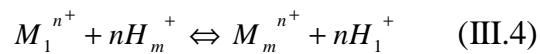
sion de Nernst-



:

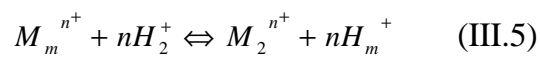
1- M^{n+} vers la couche de diffusion au voisinage de la membrane du

2-Echange de M^{n+} avec les ions H^{+} :



1 m

3-Echange de M^{n+} avec les ions H^{+} du compartiment receveur selon :



2

4-Diffusion de M^{n+}

:

$$\frac{M_2^{n+}}{M_1^{n+}} = \left[\frac{H_2^+}{H_1^+} \right]^2 \quad (\text{III.6})$$

e dans les conditions de

:

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{A} - \bar{A}_e = \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}^\infty_{i_1} \quad (\text{III.7}) \\ \bar{A} - \bar{A}_e = \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}^\infty_{i_2} \quad (\text{III.8}) \end{array} \right.$$

1 2

et le compartiment receveur et μ_i

i).

i) permet alors

:

$$J_i = J_i^\infty \left[\frac{[i]_1}{[i]_1^\infty} - \frac{[i]_2}{[i]_2^\infty} \right] \quad (\text{III.9})$$

fonction du nombre de moles de i , sachant que :

$$[i] = \frac{N}{V} \quad (\text{III.10})$$

i et v le volume du compartiment.

:

$$J_i = J_i^\infty \left[\frac{N_1}{N_1^\infty} - \frac{N_2}{N_2^\infty} \right] \quad (\text{III.11})$$

N_1 et N_2

i dans les compartiments

N_1^∞ et N_2^∞ le nombre de

i

Si N_1^0

i dans le compartiment amont, ce qui

permet d :

$$N_1^0 = N_1 + N_2 = N_1^\infty + N_2^\infty \quad (\text{III.12})$$

De plus, si on appelle S la surface active de la membrane et sachant que le flux J_i

ntation vers le

:

$$SJ_i = -\frac{dN_1}{dt} = +\frac{dN_2}{dt} \quad (\text{III.13})$$

En injectant la valeur de J_i

:

$$N_1 = N_1^\infty + N_2^\infty * \exp \left[\left(-S * \left(\frac{1}{N_1^\infty} + \frac{1}{N_2^\infty} \right) * J_i^\infty \right) * t \right] \quad (\text{III.14})$$

$$N_2 = N_2^\infty - N_2^\infty * \exp \left[\left(-S * \left(\frac{1}{N_1^\infty} + \frac{1}{N_2^\infty} \right) * J_i^\infty \right) * t \right] \quad (\text{III.15})$$

$$\ln(N_1^\infty - N_1) = f(t)$$

$$J_i^\infty$$

Les valeurs des flux
pour les deux types de membrane
dans les tableaux II, III et IV suivants :

Concentration de HNO_3 (mol/l)	$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))		$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))	
	CMV		CMS	
1	2.92	17.95	19.43	26.51
2	57.85	41.58	53.26	30.87
3	6.78	59.15	27.52	45.51

iques de diffusion de Cu^{+2} .

Concentration de HNO_3 (mol/l)	$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))		$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))	
	CMV		CMS	
			que	
1	14.41	5.89	1.24	24.79
2	50.68	9.03	5.3	46.02
3	29.53	22.71	3.98	99.17

Concentration de HNO_3 (mol/l)	$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))	
	CMV	
	e	
1	0.19	9.98
2	7.77	21.78
3	5.95	134.92

Tableau IV. Flux limites de diffusion de Fe+3.

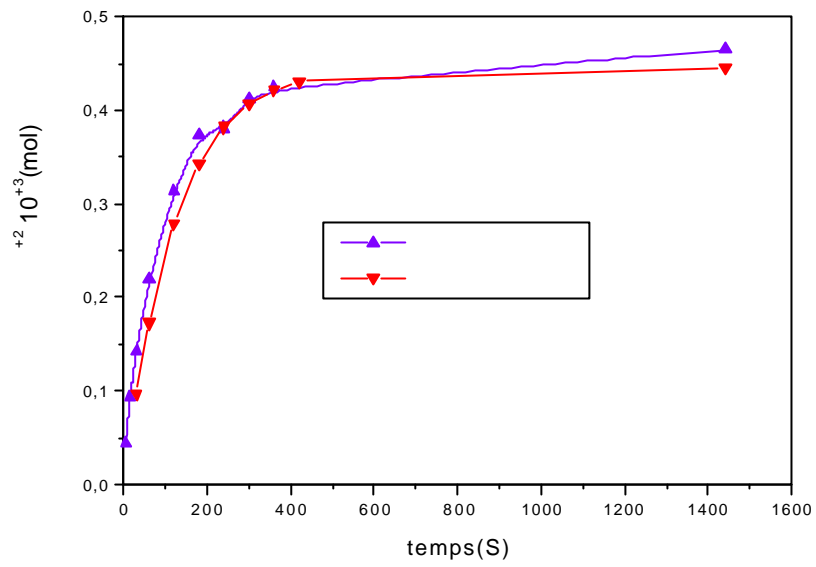


Figure 5. Variation

:

- Dans le cas du cuivre, on constate que pour les deux membranes les flux de diffusion

III-3-2-

A^{Z_A} , de valence Z_A) est ; cependant la concentration des ions moteurs (B^{Z_B} , de valence Z_B) en aval est plus importante que B^{Z_B} du compartiment aval au

-Planck qui donne les flux diffusion des deux ions est :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_A = -D_A \left(\frac{dq_A}{dX} + z_A q_A \frac{F}{RT} \frac{dy}{dX} \right) \quad (\text{III.16}) \\ J_B = -D_B \left(\frac{dq_B}{dX} + z_B q_B \frac{F}{RT} \frac{dy}{dX} \right) \quad (\text{III.17}) \end{array} \right.$$

Avec : J, D et q sont respectivement, le flux, le coefficient de diffusion et la concentration des ions dans la membrane. F, R, T et y sont la constante de faraday

A et B .

:

$$\left\{ \begin{array}{l} z_A q_A + z_B q_B = Q \quad (\text{III.18}) \\ z_A J_A + z_B J_B = 0 \quad (\text{III.19}) \end{array} \right.$$

es [9.10].

$$(\text{III.20}):$$

$$J_A = \frac{(z_A - z_B)D_A D_B}{(z_A D_A - z_B D_B)L} (q_{A_I} - q_{A_{II}}) + \frac{z_B D_A D_B (D_A - D_B) Q}{(z_A D_A - z_B D_B)^2 L} * \text{Ln} \frac{z_A (z_A D_A - z_B D_B) q_{A_I} + z_B D_B Q}{z_A (z_A D_A - z_B D_B) q_{A_{II}} + z_B D_B Q} \quad (\text{III.20})$$

J_A

de la membrane.

$(z_A C_A)$, du

$(z_B C_B)$ (par la loi de conservation de masse). La

:

$$\left\{ \begin{array}{l} z_A C_{A_I} + z_B C_{B_I} = C_{T_I} \quad (\text{III.21}) \\ z_A C_{A_{II}} + z_B C_{B_{II}} = C_{T_{II}} \quad (\text{III.22}) \end{array} \right.$$

Pour

sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{A_I} + C_{A_{II}} = C_{A_T} \quad (\text{III.23}) \\ C_{B_I} + C_{B_{II}} = C_{B_T} \quad (\text{III.24}) \end{array} \right.$$

III-3-2-1-Equation pour $z_A = 1$ et $z_B = 1$

Dans ce c

:

$$K_{A_I}^B = K_{A_{II}}^B = K \quad (\text{III.25})$$

:

$$J_A = \frac{D_A D_B Q}{z(D_A - D_B)L} * Ln \left\{ \left[\frac{z \left(1 - K^{\frac{1}{z}} \right) (C_{A_T} - C_{A_I}) + K^{\frac{1}{z}} C_{T_{II}}}{z \left(1 - K^{\frac{1}{z}} \right) C_{A_I} + K^{\frac{1}{z}} C_{T_I}} \right] \right. \quad \text{(III.26)}$$

$$\left. * \left[\frac{z \left(D_A - K^{\frac{1}{z}} D_B \right) C_{A_I} + K^{\frac{1}{z}} D_B C_{T_I}}{z \left(D_A - K^{\frac{1}{z}} D_B \right) (C_{A_T} - C_{A_I}) + K^{\frac{1}{z}} D_B C_{T_{II}}} \right] \right\}$$

Concentration de HNO ₃ (mol/l)	$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))		$J_i^\infty 10^{10}$ (mol / (cm ² s))	
	CMV		CMS	
1	1.99	5.89	2.45	24.79
2	2.59	9.03	3.08	46.02
3	0.62	22.71	0.89	99.17

MIYOSCHI

III-3-2-2-Equation pour $z_A = 2$ et $z_B = 1$

:

$$\left\{ \begin{array}{l} K^{B_{A_I}} = \frac{(Q - 2 * q_{A_I})^2 * C_{A_I}}{q_{A_I} (C_{T_I} - C_{A_I})^2} \quad (x=0) \quad \text{(III.27)} \\ K^{B_{A_{II}}} = \frac{(Q - 2 * q_{A_{II}})^2 * C_{A_{II}}}{q_{A_{II}} (C_{T_{II}} - C_{A_{II}})^2} \quad (x=1) \quad \text{(III.28)} \end{array} \right.$$

Les concentrations

:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{AI} = \frac{Y_I - (Y_I - 16Q^2)^{0.5}}{8} \end{array} \right. \quad (III.29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{AII} = \frac{Y_{II} - (Y_{II} - 16Q^2)^{0.5}}{8} \end{array} \right. \quad (III.30).$$

Avec Y_I et Y_{II} par :

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_I = K^{B_{AI}} \frac{(C_{T_I} - 2 * C_{A_I})^2}{C_{A_I}} + 4Q \end{array} \right. \quad (III.31)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_{II} = K^{B_{AII}} \frac{(C_{T_{II}} - 2 * C_{A_{II}} + 2 * C_{A_I})^2}{(C_{A_{II}} - C_{A_I})} + 4Q \end{array} \right. \quad (III.32)$$

:

$$J_A = \frac{D_A D_B}{8(2D_A - D_B)L} \left[\left\{ Y_I - (Y^2 - 16Q^2)^{0.5} \right\} - \left\{ Y_{II} - (Y^2_{II} - 16Q^2)^{0.5} \right\} \right] + \frac{D_A D_B (D_A - D_B) Q}{(2D_A - D_B)^2 L} * Ln \frac{(2D_A - D_B) \left\{ Y_I - (Y^2 - 16Q^2)^{0.5} \right\} + 4D_B Q}{(2D_A - D_B) \left\{ Y_{II} - (Y^2_{II} - 16Q^2)^{0.5} \right\} + 4D_B Q} \quad (III.32)$$

S

:

Concentration de HNO_3 (mol/l)	$J_i^\infty 10^{+10}$ (mol / (cm ² s))	
	CMV	
1	1.54	17.95
2	3.51	41.58
3	1.12	59.15

Tableau VI. Valeurs des flux

MIYOSCHI

de diffusion de ces cations par utilisation des coefficients de diffusion de ces derniers dans la membrane, car comme on vient de le constater, les coefficients de diffusion des cations en solution ne donnent pas les vraies valeurs des flux de diffusion. Par

environnement.

De plus, dans cett

Notations et symboles

C : Concentration en solution(Kmol/m^3).

D

F : Constante de Faraday (Coul/mol).

J

K : Co

L : Epaisseur de la membrane(m).

Q 3).

q : Concentration dans la membrane(Kmol/m^3).

R : Constante des gaz parfait.

S

T

t : Temps(s).

Y 3).

z

y

A

B : Ions moteurs.

I : Compa

II : Compartiment receveur.

T : Valeur totale.

O : Valeur initiale.

BIBLIOGRAPHIE

-200,ICS :71.12.00.

[2]B.Au

EDF

[4] E.H.Cwirko,R.G.Carbonell, A theoretical analysis of Donnan dialysis across charged membranes,J.Memb.Sci.,1990,48,pp.155-179.

Doctorat es- sciences (1996).

[6] F.Aulas, B.Tyburce, M.Rumeau et M.Renaud, Entropie, 93,(1980),P.15-21.

[7] H.Miyoshi, Diffusion coefficient of ions through ionexchange membranes for Donnan dialysis using ions of the same valence,
Chem.Engng.Sci.,Vol.52,(1997),7,pp.1087-1096.

[8] H.Miyoshi, Diffusion coefficient of ions through ionexchange membranes for Donnan dialysis using ions of different valence,J.Memb.Sci.,141,(1998),101-110.

[9]F.Helffrich, Ion Exchange, Mcgraw-Hill, New York,1962,p.268

[10]N.Lakshminarayanaiah, Transport Phenomena in Membranes, Academic , New York,1969,p.158.

[11]H.Miyoshi,M.Yamagami and T.Kataoka.(1990), Characteristic coefficients of nafion membranes. Chem.Express **5**,717-720.

[12] H.Miyoshi,M.Chubachi , M.Yamagami and T.Kataoka,.(1992) Characteristic coefficients for equilibrium between solution and Neosepta or Selemion cation exchange membranes.J.Chem.Engng Data **37**,120-124.

[13]H.Miyoshi,M.Yamagami, M.Chubachi and T.Kataoka.(1994) Characteristic coefficients of cation exchange membranes for bivalent cations in equilibrium between membrane and solution.J.Chem.Engng Data **39**,595-598.

Que ce soit en dialyse de Donnan conventionnelle ou en dialyse assistée par un polymère hydrosoluble, l'osmose reste un phénomène parasite qui limite la concentration des ions récupérés. En effet, lorsque un important gradient de concentration entre les deux faces d'une membrane est appliqué, il donne naissance à un important transport d'eau en même temps que celui des ions. Nous avons pu constater que la nature de la barrière joue un rôle important dans ce phénomène, c'est ce qui nous a amené à tester un système hybride où un textile échangeur de cation a été inséré entre deux membranes échangeuses de cations. Connaissant les propriétés hydrophiles du textile, nous nous sommes proposés d'étudier leur influence sur le transfert des cations déjà étudiés par les autres techniques de dialyse dans les chapitres précédents. Nous nous sommes particulièrement intéressés au phénomène d'osmose et à la possibilité d'obtenir des facteurs de concentration plus élevés.

V-1- Les procédés hybrides : une nouvelle alternative

Afin d'améliorer les performances des dialyses conventionnelles, des systèmes hybrides ont déjà été étudiés. En effet, au départ, c'est l'utilisation des membranes liquides supportées qui a fait l'objet de nombreuses études[1,2] et ce, afin de remplacer les membranes échangeuses d'ions dont la sélectivité est limitée. Des résultats intéressants ont été obtenus concernant le caractère sélectif de l'extraction, cependant la faible stabilité des membranes a empêché le passage de cette technique à l'échelle industrielle. Actuellement, pour pallier cet handicap, des membranes à sites fixes ont été synthétisées et testées avec de meilleurs résultats en laboratoire[3]. Cependant, les flux demeurent faibles pour une utilisation en milieu réel. Basés sur cette technique, des procédés hybrides ont été introduits par R. Wodzki et G.Sionkovski[4], en combinant des membranes échangeuses d'ions avec des membranes liquides. Ce procédé que l'on appelle aussi « pertraction » a été aussi développé par Kislik et al.[5], les résultats obtenus ont montré une élévation de certains flux d'ions vis à vis d'autres mais sans pour cela diminuer le phénomène d'osmose. Cette technique peut être intéressante pour le traitement de solutions contenant des ions à haute valeur ajoutée. D'autres procédés hybrides ont été

développés par Velizarov et al[6] où la dialyse de Donnan a été effectuée à l'aide de membranes échangeuses d'ions combinées à des bactéries formant ainsi un bioréacteur qui peut dégrader certaines charges polluantes. Cette technique, récemment mise en œuvre, et dénommée IEMB (Ion Exchange Membrane Bioreactor) a prouvé son efficacité pour la dénitrification de l'eau potable [6,7]. Pour notre part, nous avons testé pour la première fois l'efficacité d'un textile échangeur d'ions mis en sandwich entre deux membranes échangeuses d'ions dans un procédé de dialyse de Donnan pour la séparation – concentration de l'argent, du cuivre et du fer[8].

Depuis 20 ans, les industries du textile ont développé de nouveaux matériaux par modification de leur surface ; où par greffage chimique des fibres de cellulose. Parmi ces matériaux, les plus utilisés sont les textiles échangeurs d'ions et les biotextiles qui ont des propriétés antibactériennes .

Dans certains procédés membranaires hybrides tels que l'électrodéionisation, le textile échangeur d'ions concurrence les résines échangeuses d'ions par sa structure microporeuse qui évite son empoisonnement et par son caractère hydrophile qui est une conséquence de la présence d'un polymère cellulosique.

Les textiles échangeurs d'ions ont été déjà utilisés pour la production d'eau ultrapure (de très faible conductivité)[9], et dans les procédés d'électropermutation en continu pour l'élimination et la récupération des ions métalliques présents dans les effluents industriels à de faibles concentrations[10]. L'électroextraction du plomb à partir de solutions diluées a aussi fait l'objet d'étude en laboratoire[11]. Néanmoins, toutes ces applications font intervenir l'électrodialyse. Dans notre travail, nous avons introduit pour la première fois les textiles échangeurs de cations en dialyse de Donnan[8].

V-2- Mise en œuvre expérimentale

Dans cette étude, nous avons utilisé la même cellule de dialyse que précédemment ; le compartiment source contient l'ion métallique et le compartiment receveur contient de l'acide nitrique à différentes concentrations. Le seul changement que nous avons apporté réside dans le fait qu'au lieu d'une seule membrane échangeuse de cations, nous avons utilisé un film de textile échangeur de cations fabriqué par l'institut des textiles de France (ITF) inséré entre les deux membranes échangeuses de cations (CMV). Le montage de la cellule est donné dans la figure 1.

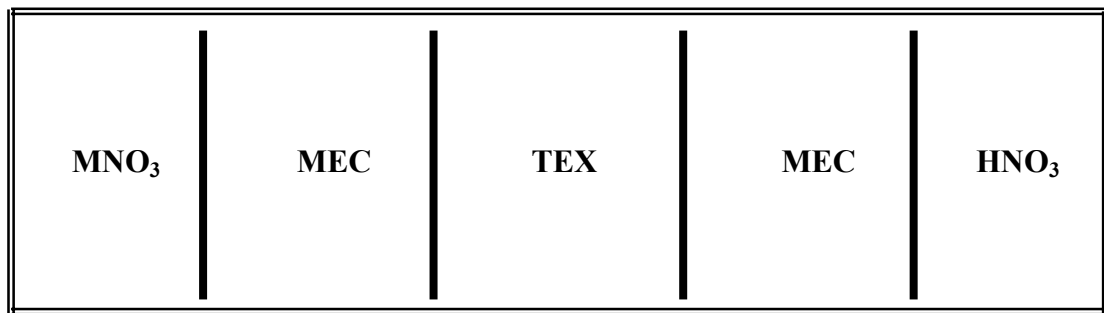


Figure 1 . schéma représentatif du montage utilisé.

Le système tel qu'il est décrit, tend à combiner la sélectivité des membranes échangeuses d'ions à celle du textile en préservant le mécanisme de transport dans le système.

Dans un premier lieu, nous avons entrepris d'utiliser ce système pour l'étude de la diffusion des ions métalliques à travers les deux membranes et pour l'étude de l'influence du textile sur les flux de diffusion de ces ions .

Les solutions de sels métalliques et d'acides sont préparées à partir de solutions mères fournies par Fluka.

Dans une seconde étape, nous avons remplacé le textile par une autre membrane échangeuse de cations afin d'examiner l'effet réel du textile dans le système étudié. Des expériences identiques aux précédentes ont été menées à titre comparatif.

Dans une troisième étape, nous avons appliqué les deux systèmes à la concentration et à la séparation des ions métalliques. Pour cela, une cellule de dialyse en circulation continue et de surface égale à 33cm² est utilisée.

V-3- Résultats et discussion

V-3-1. Dialyse de Donnan en présence du textile

La figure 2 illustre l'évolution des flux de diffusion des différents ions métalliques en fonction de la concentration de l'acide nitrique en aval de la membrane et en présence de textile échangeur d'ions.

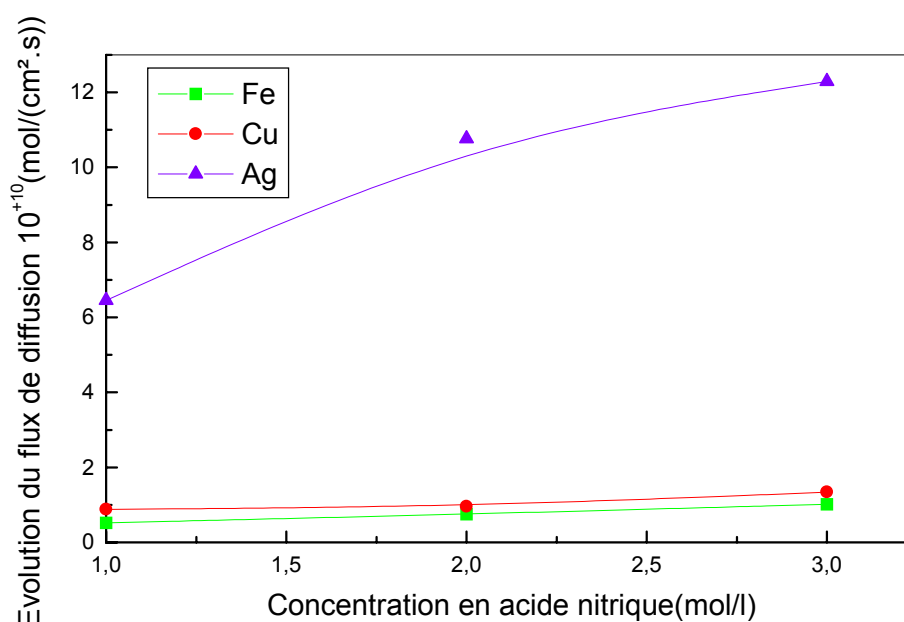


Figure 2. Variation du flux de diffusion des ions métalliques en fonction de la concentration en acide nitrique et en présence de textile échangeur de cations.

On constate, contrairement au cuivre et au fer, que les flux de diffusion de l'argent en présence du textile sont relativement importants comparés à ceux obtenus avec une seule membrane, ce qui entraîne par conséquent un inversement de la variation des flux de diffusion des ions. Ceci est dû au caractère hydrophile du textile échangeur de cations. Les quantités de cuivre, d'argent et de fer contenues dans le textile sont dosées après élution dans de l'acide. D'autre part, et comme attendu,

l'introduction du textile échangeur de cations a conduit à l'augmentation de la durée de dialyse contrairement à l'utilisation d'une membrane seule (où pour des concentration 2M et 3M en acide ne dure que quelques heures) sauf à concentration diluée.

En effet, la présence du textile empêche la diffusion de l'eau dans le compartiment aval, en le retenant dans ces sites hydrophiles, et la couche épaisse (2CMV+TEC) forme un mur rendant la vitesse du flux de diffusion de l'eau plus lente et par conséquent la dialyse dure plus longtemps.

On constate également, que la quantité d'ions transférés est plus importante dans le cas de l'argent que dans le cas du cuivre et du fer, celle-ci est peut être expliquée par la différence des énergies d'hydratation des ions en solution qui est de $\Delta H_{Ag^+} = -101 \text{ kcal/mol}$ pour l'argent(I)[12], $\Delta H_{Cu^{+2}} = -509 \text{ kcal/mol}$ pour le cuivre(II)[13] et $\Delta H_{Fe^{+3}} = -1000 \text{ Kcal/mol}$ pour le fer(III)[12]. Le textile qui est composé d'un assemblage de sites hydrophiles, joue le rôle d'une éponge qui absorbe l'eau à son contact. Effectivement, la rupture de la liaison $M^{n+} \cdots H_2O$ est d'autant plus facile que l'énergie d'hydratation est faible en valeur absolue (ce qui explique le flux plus important dans le cas de l'argent). La concentration des éléments retenus dans le textile est donnée dans le tableau I.

[HNO₃] dans le receveur (mol.l⁻¹)	1	2	3
[Cu⁺²].10⁴ présent dans le textile(mol.l⁻¹)	8.94	8.61	6.71
[Ag⁺].10⁴ présent dans le textile(mol.l⁻¹)	2.8	1.1	0.90
[Fe⁺³].10⁴ présent dans le textile(mol.l⁻¹)	13.73	11.10	8.96

Tableau I. Variation de la quantité d'ions métalliques retenus dans le textile en fonction de la concentration en acide.

Les résultats obtenus montrent que plus la concentration en ion moteur augmente, et plus la quantité d'ions métalliques retenue dans le textile diminue, c'est essentiellement due à l'élévation de la force de transfert caractérisée par une différence de potentiel chimique de plus en plus élevée. L'hypothèse relative aux différences d'hydratation des ions est confirmée par la faible rétention de l'argent dans le textile en comparaison avec les deux autres ions. De plus, les valeurs des flux de diffusion des ions métalliques lors de l'utilisation de trois membranes de même type (CMV dans notre cas) conduit aux résultats donnés dans le tableau II. L'effet du textile est bien mis en évidence lorsqu'on le remplace par une CMV.

[HNO ₃] dans le receveur (mol*l ⁻¹)	$J_{Cu(II)} \cdot 10^{10}$ (mol/(cm ² *s))	$J_{Ag(I)} 10^{10}$ (mol/(cm ² * s))	$J_{Fe(III)} 10^{10}$ (mol/(cm ² *s))
1	6.8	4.8	21.14
2	10.5	8.5	23.08
3	24.8	14.6	43.36

Tableau II. Evolution des flux de diffusion des ions en fonction de la concentration en acide dans le cas de 3CMV.

Dans ce tableau, on constate que les flux de diffusion augmentent et sont plus importants que ceux observés lors de l'utilisation du textile (car dans ce cas la sélectivité de trois membranes est plus importante que celle de deux membranes couplées au textile), et plus particulièrement pour le fer confirmant ainsi l'affinité de la membrane CMV pour les cations à charges élevées et le rôle du textile dans la limitation du phénomène d'osmose.

Dans une troisième étape, l'application de la concentration et de la séparation des ions métalliques aux deux systèmes a conduit aux résultats suivants.

V-3-2. Application à la concentration des solutions contenant Cu(II), Ag(I) et Fe(III)

Lors de la concentration des solutions le rapport des volumes « solution amont/ solution aval » est le paramètre fondamental.

On définit l'efficacité de la concentration lors de la dialyse de Donnan par le facteur d'enrichissement donné par la relation :

$$f = \frac{C_t}{C_0} \quad (\text{V.1})$$

Avec :

C_t : concentration de l'ion dans le compartiment aval à l'instant t . (mol/l)

C_0 : concentration initiale de l'ion dans le compartiment amont. (mol/l)

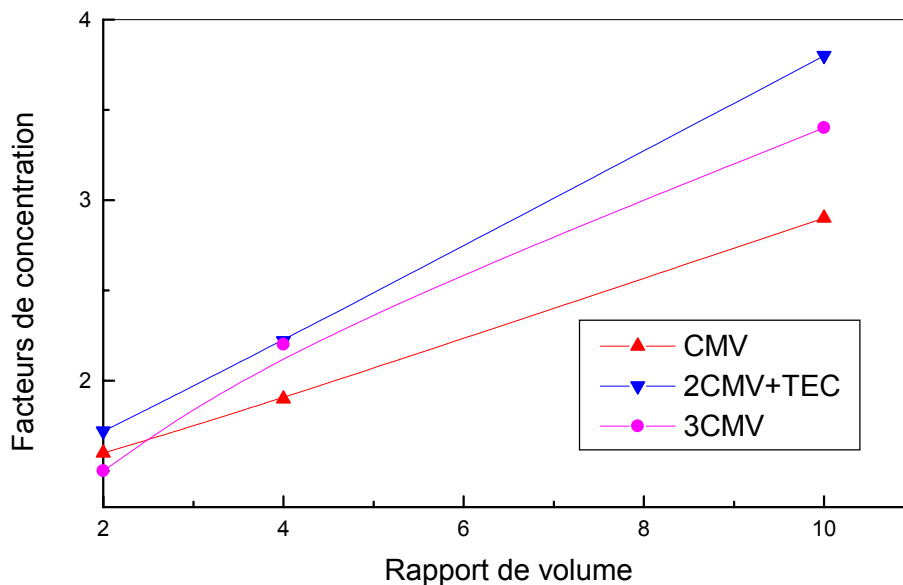


Figure 3. Evolution des facteurs de concentration du cuivre en fonction du rapport de volume pour les trois cas choisis.

La figure 3 donne l'évolution du facteur de concentration en fonction du rapport de volume pour le cuivre. On remarque que l'utilisation d'une seule membrane conduit à une faible concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval (phénomène d'osmose limitant), alors que l'utilisation de trois membranes donne de meilleurs résultats dus à l'élévation de la capacité d'échange. Cependant, le phénomène d'osmose est toujours présent. Les meilleurs résultats sont par contre obtenus en utilisant le textile échangeur de cations qui réduit notablement l'osmose laissant passer les cations peu hydratés en quantité importante dans un volume du receveur qui reste pratiquement constant durant l'expérience.

Le tableau III. donne les valeurs des facteurs de concentration en fonction du rapport de volume pour les trois ions métalliques.

Rapport De Volume	CMV			TEC+2CMV			3CMV		
	$f_{Cu^{+2}}$	f_{Ag^+}	$f_{Fe^{+3}}$	$f_{Cu^{+2}}$	f_{Ag^+}	$f_{Fe^{+3}}$	$f_{Cu^{+2}}$	f_{Ag^+}	$f_{Fe^{+3}}$
2	1.6	1.1	1.09	1.72	1.9	1.65	1.5	1.2	1.05
4	1.9	1.3	1.45	2.22	3.21	1.89	2.2	1.5	3.08
10	2.9	1.4	3.26	3.8	7.9	1.90	3.4	1.8	3.52

Tableau III. Facteurs de concentration des ions métalliques en fonction des différents rapports en volume, pour une durée de 24H.

D'après le tableau III précédent, nous pouvons conclure sur l'efficacité de l'utilisation du système (2CMV+TEC) dans le cas de l'argent, qui pourrait être une méthode de séparation de l'argent du cuivre et du fer. En effet, l'utilisation du textile dans le cas de l'argent donne une meilleure concentration du fait de la valeur 7,9 obtenue pour un rapport de volume égal à 10 dans le compartiment receveur. Pour le cuivre, nous observons une certaine similitude avec l'argent contrairement au fer qui est plus concentré lors de l'utilisation de trois membranes échangeuses de cations (CMV). Cette différence est due à la présence du textile qui ne favorise pas le passage de l'eau à travers ses sites hydrophiles, et par conséquent le transfert du fer(III) du compartiment dilué vers le compartiment de concentration.

V-4-Application à la séparation

Afin de confirmer les résultats précédents et dans le but de quantifier les performances de la dialyse des ions en présence du textile, nous avons procédé au calcul des facteurs de séparation de Ag(I), de Cu(II) et de Fe(III) présents dans une solution équimolaire (dont la concentration est fixée à 10^{-2} M).

Au bout de 24 heures d'expérience, on obtient les facteurs de séparation portés dans le tableau IV.

$F_{J'}^I = \frac{\left(\frac{[I]_b}{[J]_b}\right)}{\left(\frac{[I]_t}{[J]_t}\right)}$	Concentration de HNO ₃ (mol/l)		
	1	2	3
F_{Ag}^{Cu} (CMV)	0.33	0.25	0.38
F_{Ag}^{Cu} (TEC+2CMV)	0.14	0.09	0.11
F_{Ag}^{Cu} (3CMV)	0.7	0.81	0.58
F_{Ag}^{Fe} (CMV)	0.59	0.84	0.72
F_{Ag}^{Fe} (TEC+2CMV)	0.03	0.05	0.07
F_{Ag}^{Fe} (3CMV)	0.22	0.36	0.33
F_{Cu}^{Fe} (CMV)	0.55	0.52	0.43
F_{Cu}^{Fe} (TEC+2CMV)	0.23	0.45	0.61
F_{Cu}^{Fe} (3CMV)	0.32	0.45	0.57

Tableau IV. Facteurs de séparation en fonction de la concentration en acide pour une dialyse de 24 heures.

Les résultats obtenus dans le cas de la combinaison de la membrane CMV et du textile échangeur de cations montrent une sélectivité intéressante pour la séparation de l'argent vis-à-vis des deux autres cations métalliques. Par contre, si l'utilisation de trois membranes CMV avait permis une meilleure concentration conduit à la diminution de l'efficacité de la séparation.

V-5- Proposition du mécanisme de transfert

L'ion métallique diffuse de la phase source vers l'interface (source/membrane1), où il va migrer de la deuxième face de la membrane 1 vers le textile échangeur de cations (par un mécanisme d'échange connu) qui contient des sites hydrophiles, qui vont fixer les molécules d'eau d'hydratation des aquo-complexes des cations métalliques ; et selon l'énergie d'hydratation des aquo-complexes, le cation va diffuser du textile vers l'interface (textile / membrane 2) , et qui par la suite migre vers la phase réceptrice à travers l'interface (membrane 2/ phase réceptrice). On aura alors création d'un troisième compartiment contenant de l'eau et les cations retenus par le textile, et par conséquent l'ion se concentrera mieux dans la phase réceptrice. Ce mécanisme est représenté sur la figure 4 suivante :

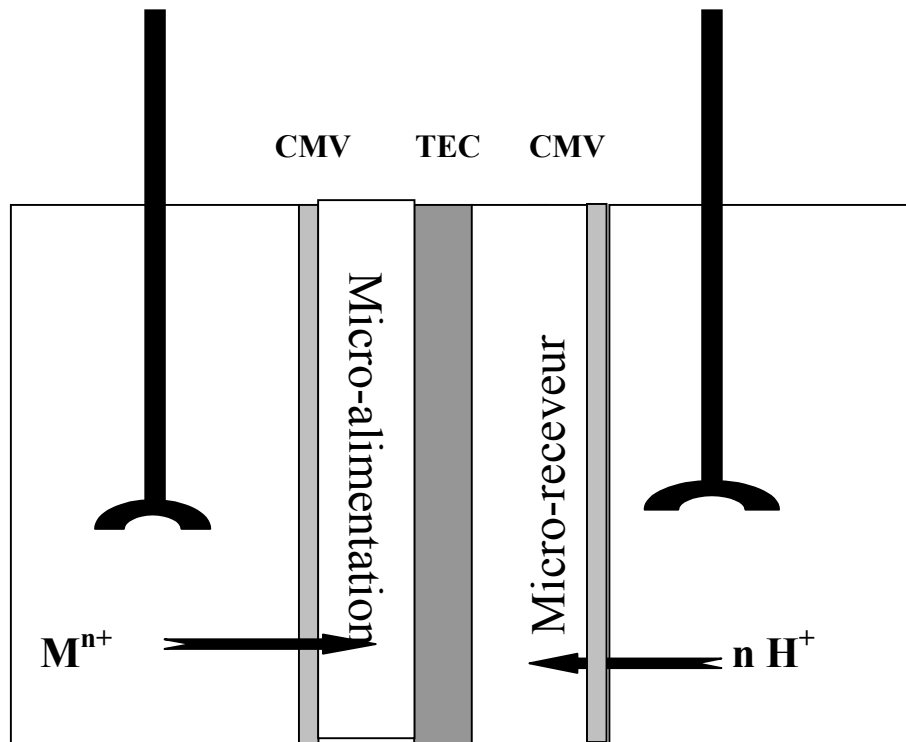


Figure 4. Cellule de dialyse de Donnan en présence du textile

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.Pearson, Supported liquid membranes for metal extraction from dilute solutions, in : Ion exchange membranes (D.S.Flett, Ed.), Ellis Horwood, Chi-chester, 1983, pp. 55-73.
- [2] D.Bargemeian and C.A.Smolders, Liquid membranes, in synthetic membranes ; Science, Engineering and applications (P.M.Bungay et al.n Eds.), Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1986, pp.567-579.
- [3] A.Guerrou, thèse de Doctorat d'état es- sciences (2002).
- [4].R.Wodzki and G.Sionkowski, « Recovery and concentration of metal ions. II Multimembrane hybrid system », Sep.Sci., 30 (1995),2763-2778.
- [5].V.Kislik and A.Eyal, « Aqueous hybrid liquid membrane process for metal separation, Part I and II, J.Memb. Sci.,169(2000),119-146.
- [6].A.D.Fonseca,J.G.Crespo,J.S.Almeida,A.M.Reis, « Drinking water denitrification using a novel ion –exchange membrane bioreactor » Environ.Sci.Technol.,34(2000),1557-1562.
- [7]. S.Velizarov, C.M.Rodrigues, A.M.Reis, J.G.Crespo « Mechanism of charged pollutants removal in an ion exchange membrane bioreactor : Drinking water denitrification » Biotechnol.Bioeng.,71(2001) ;245-254.
- [8].D.Berdous, D.E.Akretche, ' Recovery of metals by Donnan dialysis with ion exchange textiles',Desalination 14 (2002).
- [9].E.Dejean,E.Laktionov,J.Sandeaux,G.Pourcelly, C.Gavach, « Electrodesionisation with ion exchange textile for the production of high resistivity water : Influence of the nature of the textile » Desalination, 114(1997),165-173.
- [10].S.Ezzahar, A.T.Chérif, J.Sandeaux, C.Gavach, « Continuous Electropermutation with ion exchange textile », Desalination,104(1996),227-233.
- [11]. K.Basta, A.Aliane, A.Lounis, R.Sandeaux, C.Gavach, « Electroextraction of Pb^{+2} ions from diluted solutions by a process combining ion exchange textiles and membranes », Desalination,120(1998),175-184.

[12] M.LTobe, Inorganic Reaction Mechanisms, Nelson (1972), P.138.

[13] R.D.Cannon and J.J.Amer.Chem.Soc.92.3800(1970).

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons examiné les possibilités de séparation et de concentration d'ions de valences différentes que l'on retrouve souvent associé dans les solutions réelles. Il s'agit de l'argent (I), du cuivre (II) et du fer (III) dont nous avons étudié les comportements lors de dialyses de Donnan conventionnelles et non usuelles.

En effet, après avoir montré l'influence de la nature d'une membrane échangeuse d'ions lors d'une dialyse de Donnan classique (CMV et CMS), nous avons examiné la possibilité d'élever la sélectivité en utilisant une membrane microporeuse assistée par un polymère hydrosoluble complexant. L'interface eau – membrane n'existant plus et la valence de l'ion n'ayant plus d'influence, nous nous attendions à des résultats liés à la stabilité des différents complexes formés par le PEI avec les trois ions. Les résultats obtenus ont montré des flux inférieurs à ceux de la dialyse classique mais une sélectivité particulièrement élevée lorsque l'on sépare le fer du cuivre. Le rôle du pH a aussi été mis en évidence par les différences de comportement observées lorsqu'on le fait varier dans le compartiment receveur.

Le résultat le plus spectaculaire a, par contre, été obtenu en combinant un textile échangeur de cations avec des membranes échangeuses d'ions. Ce type de dialyse hybride a été testé pour la première fois et il a montré une inversion de sélectivité entre les ions et une diminution très importante du phénomène d'osmose avec des perspectives très intéressantes pour la concentration d'ions. Une proposition de mécanisme de dialyse a été émise ouvrant ainsi une perspective d'investigation pour une bonne compréhension du phénomène. Cependant, le fait que les meilleurs coefficients de séparation entre l'argent et les deux autres métaux ont été obtenus par cette technique, renforce notre hypothèse qui consiste à considérer que les ions les moins hydratés traversent plus facilement la barrière hybride que les autres.

Les expériences de concentration confirment cette hypothèse, de même que celle qui lie la charge à la facilité de transfert dans le cas d'une dialyse de Donnan classique effectuée avec une membrane échangeuse de cations acide fort (groupements fixes type sulfonates) comme la CMV (cas du fer).

Les différents modèles mathématiques appliqués aux flux ont été en accord avec l'expérience de manière versatile. Le rôle de la couche de diffusion et de la charge de l'ion ont été mis en évidence concernant les difficultés de modélisation.

Ce travail a donc débouché sur plusieurs scénarios de séparation concentration par dialyse de Donnan appliqués à différents systèmes. En effet, les paramètres charge de l'ion, énergie d'hydratation et pH de la solution permettent d'orienter le choix de la technique, avec quand même des perspectives intéressantes pour la combinaison "Textile-membranes".