

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة
Année universitaire: 2014-2015

Faculté des Sciences
Département de Chimie

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat 3^{ème} Cycle (LMD)

Élimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions

Domaine : Sciences de la Matière

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Option : Identification de la pollution et décontamination
des eaux et des sols pollués

Par
MEHELLOU Ahmed

Directeur de thèse : Mr. DELIMI Rachid **Pr.** **Université de BM. Annaba**

Devant le jury :

Président : Mr. GHORAB M. Fouzi **Pr.** **Université de BM. Annaba**
Examineurs : Mr. SEHILI Tahar **Pr.** **Université de Constantine 1**
Mr. INNOCENT Christophe **A.R. H.D.R** **IEM-CNRS Montpellier**
Mr. KAMECHE Mostéfa **Pr.** **Université USTO-MB. Oran**
Mr. HAZOURLI Sabir **Pr.** **Université de BM. Annaba**

ملخص

الكهروإستبدال هي تقنية معروفة ، وقد أظهرت العديد من الدراسات المعملية عنها في الأبحاث فعالية هذه التقنية في إزالة المعادن الثقيلة من المياه المستعملة. في حين أن هناك عدد ضئيل جدا من الأعمال التي اهتمت بدراسة الظواهر التي تقود عملية سير هذه التقنية. بالإضافة إلى ذلك ، لم نجد أي أعمال نشرت تهتم بالفصل الانتقائي بين مجموعة معادن ذات شحنات مختلفة بهذه التقنية. ولهذا كان عملنا موجه بشكل أساسي في تحقيق هذه الأهداف.

في البداية ، قمنا بالبحث عن القيم المثالية للعوامل التي تؤثر على فعالية تقنية الكهروإستبدال من أجل إزالة Cd(II) من محلول أحادي الكاتيون. في المرحلة الثانية حاولنا إنشاء علاقة بين تقارب المواد المتبادلة للأيونات و سير عملية إزالة وانتقال بعض الكاتيونات المعدنية (Cd(II) ، Pb(II) ، Zn(II) و Mg(II) في الكهروإستبدال. في المرحلة الأخيرة ، نهتم بتحسين عملية الفصل الإنتقائي لـ Cd(II) من مزيج يحتوي Cd(II) و Na(I) باستعمال الكهروإستبدال على راتنج معدّل بواسطة الألبينات.

البحث عن القيم المثالية للعوامل العملية سمح ببلوغ فعالية إزالة لـ Cd(II) بتقنية الكهروإستبدال على راتنج كاتيوني قوي و نمط دوران مفتوح تصل إلى 98 %. وقد أظهرت نتائج دراسة تقارب و إنتقال الكاتيونات أن ترتيب تدفق انتقال الكاتيونات (J) في الكهروإستبدال يتبع نفس ترتيب تقارب المواد المتبادلة للأيونات $Mg(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II)$ ويتغير في الاتجاه العكسي لتغير أنصاف الأقطار الأيونية المميّهة (r) لهذه الكاتيونات : $r_{Mg(II)} < r_{Zn(II)} < r_{Cd(II)} < r_{Pb(II)}$. وأظهرت هذه الدراسة أيضا أن ترتيب تقارب المواد المتبادلة للأيونات وانتقال الكاتيونات المعدنية في الكهروإستبدال تحدّد أساسا بخصائص الكاتيونات. بعكس أهمية تثبيت و انتقال الكاتيونات التي تتعلق بطبيعة المواد المتبادلة للأيونات.

تعديل الراتنج بواسطة الألبينات سمح بزيادة فعالية في انتقائية الراتنج تجاه كاتيون ثنائي التكافؤ (Cd(II) مقارنة بكاتيون أحادي التكافؤ (Na(I)). الكهروإستبدال للمزيج Cd(II)/Na(I) على راتنج معدّل سمح بزيادة التباعد بين معدلات الإزالة لهذين الكاتيونين إلى حوالي 45 %. الزيادة في كثافة التيار المطبقة و تركيز حمض التجديد الكهربائي يعززان سير عملية التجديد الكهربائي للراتنج المعدّل و بالتالي زيادة في انتقال أيونات Cd(II). إعادة استخدام الراتنج المعدّل لعدة مرات في التثبيت و الكهروإستبدال أثبت أنّ هذا الراتنج له فعلا قدرة جيدة لإعادة الاستعمال لثلاث دورات متتالية.

الكلمات المفتاحية : كهروإستبدال ، مواد متبادلة للأيونات ، معادن ثقيلة ، تقارب ، انتقال ، إزالة ، ألبينات.

Résumé

L'électropermutation (EP) est bien connue et de nombreuses études décrites dans la littérature ont montré son efficacité pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. Cependant, très peu de travaux ont porté sur l'étude des phénomènes qui gouvernent le processus du procédé. En outre, on n'en trouve pas de travaux publiés sur la séparation sélective entre les métaux de différentes charges par cette méthode. C'est pour cela, que notre travail a été principalement orienté dans ces objectifs.

Dans un premier temps, on a optimisé les paramètres opératoires qui pouvaient influencer l'efficacité de l'EP d'une solution de Cd(II). Dans une seconde étape on a essayé d'établir une corrélation entre l'affinité des MEIs et les processus d'élimination et de transfert de quelques cations métalliques (Cd(II), Pb(II), Zn(II) et Mg(II)) en EP. Dans la dernière étape, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la séparation sélective du Cd(II) d'un mélange Cd(II)/Na(I) par EP sur résine modifiée par l'alginate (AG).

L'optimisation des paramètres opératoires a permis d'atteindre une efficacité d'élimination du Cd (II) par EP, sur une résine cationique forte et en mode de circulation de circuit ouvert, égale à 98 % environ. Les résultats de l'étude de l'affinité et de transfert des cations ont fait ressortir que l'ordre du flux de transfert (J) des cations en EP suit le même ordre d'affinité des MEIs ($\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$) et varient dans le sens inverse des rayons ioniques d'hydratation (r) de ces cations: $r_{\text{Mg(II)}} > r_{\text{Zn(II)}} \geq r_{\text{Cd(II)}} > r_{\text{Pb(II)}}$. Cette étude a montré également que les ordres de l'affinité des MEIs et du transfert des cations métalliques sont principalement déterminés par les propriétés des cations. Par contre l'importance de la fixation et du transfert des cations dépend de la nature des MEIs.

La modification de la résine par l'AG a fait augmenter efficacement la sélectivité de cette résine vis-à-vis du cation bivalent (Cd(II)) par rapport au cation monovalent (Na(I)). L'EP du mélange Cd(II)/Na(I) sur résine modifiée a permis d'augmenter l'écart entre les taux d'élimination des deux cations jusqu'à 45 % environ. L'augmentation de la densité du courant appliquée et de la concentration de l'acide d'ER favorise le processus d'ER de la résine modifiée et par conséquent le transfert des ions Cd(II). La réutilisation de la résine modifiée en fixation et en EP a montré que cette résine a pratiquement un bon potentiel de réutilisation pour trois cycles successifs.

Mots clés: Électropermutation ; Matériaux échangeurs d'ions ; Métaux lourds ; Affinité ; Transfert ; Elimination ; Alginate.

Abstract

Electropermutation (EP) is well known and several studies reported in the literature have shown its effectiveness for removing heavy metals from wastewaters. Very few works have been focused on the study of phenomena that governs this process. Furthermore, we have not found papers in the literature about the selective separation between metals at different charges by this method. For this reason our work was mainly oriented to these objectives.

First of all, the operating parameters which can influence the efficiency of EP for removing Cd(II) have been optimized. In the second step, we tried to establish a correlation between the affinity of ion-exchange materials (IEMs) and the elimination process and transfer of some metal cations (Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Mg(II)) using EP. In the last, part we aim to improve the selective separation of Cd(II) from a mixture of Cd(II)/Na(I) using EP onto modified resin by alginate (AG).

The optimization of the operating parameters allows achieving an effectiveness removal of Cd(II) using EP onto a strong cationic resin with open circulation circuit, equal to approximately 98 %. The results of the study of affinity and transfer of different cations have shown that the flux transfer order of cations (J) follows the same order of MEIs affinity ($\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$) and varies in the reverse direction of ionic radius of hydration (r) of these cations $r_{\text{Mg(II)}} > r_{\text{Zn(II)}} \geq r_{\text{Cd(II)}} > r_{\text{Pb(II)}}$. This study also demonstrated that the orders of IEMs affinities and transfer of metal cations are mainly determined by the properties of cations. However, the importance of the fixation and transfer of cations depends on the nature of MEIs.

The modification of the resin by AG has successfully increased the selectivity of the resin for the bivalent cation (Cd(II)) compared to monovalent cation (Na(I)). The EP of mixture Cd(II)/Na(I) using modified resin has increased the difference between the removal rates of these two cations to about 45 %. The increasing of the applied current density and the acid concentration of ER enhances the electroregeneration (ER) process onto the modified resin, therefore the transfer of Cd(II) increases. Finally, the reuse of the modified resin for the fixation and EP process showed that this resin has practically an excellent potential for three successive cycles.

Keywords: Electropermutation ; Ion exchange materials ; Heavy metals ; Affinity ; Transfer ; Elimination ; Alginate.

Je dédie ce travail,

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A mes frères et sœurs

A tous mes amis et mes proches

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah, Dieu le Miséricordieux, l'Unique, le Puissant, Pour son guide et sa protection ...

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels du département de chimie, université d'Annaba, sous la direction de Monsieur le professeur **R. DELIMI**. Je tiens à lui exprimer toute ma profonde reconnaissance pour l'encadrement et les conseils qu'il m'a apportés. Il m'a transmis ses connaissances scientifiques et m'a supporté pendant mes travaux en brillant par sa gentillesse, sa générosité, et ses encouragements ainsi que sa présence constante.*

*Avec mes sentiments les plus respectueux, je voudrais remercier également Monsieur **C. INNOCENT**, Attaché de Recherche (HDR) à l'IEM-CNRS, Montpellier, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire pour faire des stages de courte durée. Son talent intellectuel, et ses qualités humaines m'ont beaucoup aidé dans mes stages. Je voudrais également le remercier d'avoir accepté de critiquer cette thèse.*

*Je remercie particulièrement Monsieur **M.F. GHORAB**, Professeur à l'université d'Annaba, pour avoir accepté la présidence du jury. Je remercie également Monsieur **S. HAZOURLI**, Professeur à l'université d'Annaba, pour avoir accepté d'examiner cette thèse et pour ses encouragements, ses aides en mettant à notre disposition du matériel et des produits nécessaires au travail.*

*Je tiens à remercier infiniment les autres membres du jury : Monsieur **M. KAMECHE**, Professeur à l'université des sciences et technologies d'Oran, et Monsieur **T. SEHILI**, Professeur à l'université de Constantine 1, pour avoir accepté de critiquer mon travail et sacrifier une partie de leur temps pour être examinateurs de cette thèse.*

*Je n'oublie pas Mademoiselle **Z. BENREDJEM** Maître de Conférences à l'université d'Annaba, pour ses aides, son encouragement et le temps qui m'a accordé lors des analyses et des dosages.*

Je tiens à remercier vivement tous les membres du laboratoire (Ingénieur, docteurs, doctorants) pour leur soutien et l'ambiance amicale qu'ils ont toujours fait régner.

Merci à mes amis qui m'ont encouragé tout au long de cette thèse.

Enfin, et j'aurais dû commencer par-là, je suis reconnaissant à ma famille (mère, sœurs et frères), dont l'amour et l'appui m'ont permis de finir ce travail. Ils ont été une source constante d'encouragement, de soutien et de joie.

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Allure de la précipitation des principaux métaux	17
Figure II.1	Principe d'échange ionique dans un échangeur de cations.	29
Figure II.2	Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuses d'ions.	35
Figure II.3	Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire.	36
Figure II.4	Schéma illustrant : (a) La distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations, (b) Le profil de concentration et (c) Le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution.	38
Figure II.5	Structures du styrène, du polystyrène, du divinylbenzène et du polystyrène réticulé.	43
Figure II.6	Exemple de squelette polyacrylique.	43
Figure II.7	Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution interstitiel (NaCl) ● valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120 ○ valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8.	47
Figure II.8	Principe de la dialyse de Donnan.	50
Figure II.9	Principe de l'électrodialyse.	51
Figure II.10	Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.	53
Figure II.11	Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement.	55
Figure II.12	Détermination expérimentale de la valeur de I_{lim} .	56
Figure II.13	Schéma du principe de l'électropermutation.	60
Figure II.14	Schéma du principe de l'électrodéionisation.	61
Figure III.1	Schéma du montage de mesure du courant limite.	67
Figure III.2	Schéma représentatif de la cellule d'électrodialyse.	68
Figure III.3	Schéma de l'installation d'électropermutation.	68
Figure III.4	Installation de fixation des cations métalliques en mode dynamique.	70
Figure III.5	Schéma du principe de la photométrie d'émission de flamme.	72
Figure III.6	Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.	73
Figure IV.1	Variation de la tension aux bornes de la cellule durant les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	81

Figure IV.2	Variation du pH dans le diluât durant les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	82
Figure IV.3	Variation de la conductivité du diluât durant les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	83
Figure IV.4	Evolution de la concentration du Cd(II) dans le concentrât durant l'EP aux différents débits. ($i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	87
Figure IV.5	Courbe intensité-potential du système d'ED utilisé.	89
Figure IV.6	Variation du flux moyen du transfert du Cd(II) en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	90
Figure IV.7	Variation du nombre de moles transférées du Cd(II) en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	90
Figure IV.8	Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	91
Figure IV.9	Variation du pH dans le diluât durant l'EP à différents pH. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	94
Figure IV.10	Variation du pH dans le concentrât durant l'EP à différents pH. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	94
Figure IV.11	Variation du nombre de moles transférés du Cd(II) durant l'EP à différents pH. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	95
Figure V.12	Variation du flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du pH. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	96
Figure IV.13	Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction du pH. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	96
Figure IV.14	Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la nature de l'acide d'ER. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.7$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	98
Figure IV.15	Variation du nombre de moles du Cd(II) transférées en fonction de la	100

	concentration initiale dans le concentrât. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.75$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; ER avec HNO_3)	
Figure IV.16	Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la concentration initiale dans le concentrât. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.7$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; ER avec HNO_3)	100
Figure IV.17	Evolution de la concentration du Cd(II) dans le concentrât durant l'EP pour les différentes concentrations initiales dans la solution à traiter. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.75$; ER avec HNO_3)	102
Figure V.1	Principe d'extraction des cations métalliques par électropermutation.	107
Figure V.2	Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane CMX. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)	108
Figure V.3	Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane CDS. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)	109
Figure V.4	Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane N-117. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)	110
Figure V.5	Nombre d'équivalents des cations métalliques transférés durant l'EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO_3^-)	114
Figure V.6	Nombre d'équivalents des cations métalliques transférés durant l'EP avec différents co-ions. (MEC: CMX; Cation d'ER: H^+)	115
Figure V.7	Mécanisme de transport des protons et des cations métalliques dans l'EP.	118
Figure VI.1	Blocs glucuronique et mannuronique formant la structure des alginates.	123
Figure VI.2	Fixation des ions divalents par l'alginate.	124
Figure VI.3	Images MEB de la résine non modifiée.	126
Figure VI.4	Images MEB de la résine modifiée.	127
Figure VI.5	Spectre FTIR de la résine non modifiée.	128
Figure VI.6	Spectres FTIR (a) de la résine non modifiée et (b) de la résine modifiée.	129
Figure VI.7	Spectre FTIR (a) de la résine modifiée et (b) du film d'AG pur.	131
Figure VI.8	Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) obtenus avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)	135
Figure VI.9	Variation de la tension aux bornes de la cellule durant l'EP avec résine non modifiée et modifiée. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; Cd(II)/Na(I) = 50%/50%;	137

	ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	
Figure VI.10	Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) pour les différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	138
Figure VI.11	Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) par EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)	140
Figure VI.12	Taux de fixation des deux cations étudiés sur la résine modifiée en fonction du nombre de cycles de réutilisation.	141
Figure VI.13	Taux d'élimination des cations étudiés par EP en fonction du nombre de cycles d'utilisation de la résine modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	142

Liste des tableaux

Tableau n°	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Eléments métalliques/métalloïdes produits par les activités commerciales, industrielles et agricoles.	06
Tableau I.2	Valeurs limites des quelques métaux lourds dans les rejets d'effluents liquides industriels.	10
Tableau I.3	Méthodes d'analyse conseillées pour quelques métaux lourds.	11
Tableau II.1	Principaux groupements fonctionnels dans les échangeurs d'ions.	30
Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions.	64
Tableau III.2	Caractéristiques physico-chimiques des résines et textile échangeurs.	65
Tableau III.3	Produits chimiques et leurs marques.	66
Tableau III.4	Fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.	74
Tableau IV.1	Nombre de moles transférées et facteur de concentration du Cd(II) obtenus avec les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	83
Tableau IV.2	Taux d'élimination du Cd(II) obtenus avec les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	84
Tableau IV.3	Nombre de moles transférées et flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du mode de traitement. (EP sur REC forte; $Q = 6 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	85
Tableau IV.4	Concentration moyenne dans le diluât et taux d'élimination du Cd(II) en fonction du mode de traitement. (EP sur REC forte; $Q = 6 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; ER avec HNO_3)	86
Tableau IV.5	Nombre de moles transférées et flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du débit. ($i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	88
Tableau IV.6	Concentration moyenne dans le diluât et taux d'élimination du Cd(II) en fonction du débit. ($i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)	88
Tableau IV.7	Variation de la quantité du Cd(II) fixé sur la REC après EP à différentes densités de courant. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$;	92

	pH \approx 5.8; Electrolyte d'ER : HNO ₃)	
Tableau IV.8	Variation du rendement faradique en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; pH \approx 5.8; Electrolyte d'ER avec HNO ₃)	92
Tableau IV.9	Quantité du Cd(II) fixé sur la REC déterminée à la fin d'EP à différents pH. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO ₃)	96
Tableau IV.10	Variation de la concentration, du nombre de moles transférées du facteur de concentration du Cd(II) dans le concentrât en fonction de la nature de l'acide d'ER. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; pH = 5.7; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$)	98
Tableau IV.11	Nombre de moles transférées et flux de transfert du Cd(II) en fonction de sa concentration initiale dans la solution à traiter. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; pH = 5.75; ER avec HNO ₃)	101
Tableau IV.12	Taux d'élimination du Cd(II) en fonction de sa concentration initiale dans la solution à traiter. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; pH = 5.75; Electrolyte d'ER: HNO ₃)	102
Tableau V.1	Capacité de fixation et taux de fixation des cations métalliques sur les différents MEIs.	105
Tableau V.2	Coefficient de sélectivité des MEIs pour quelques couples de cations métalliques.	106
Tableau V.3	Flux moyen de transfert et nombre de transport des cations métalliques à travers les différentes MECs durant l'EP. (Cation d'ER: H ⁺ ; Co-ion: NO ₃ ⁻)	111
Tableau V.4	Quantité de cations métalliques fixés sur la REC et les MECs après EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H ⁺ ; Co-ion: NO ₃ ⁻)	112
Tableau V.5	Quantité de cations métalliques fixés sur la REC après EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO ₃ ⁻)	114
Tableau V.6	Taux d'élimination des cations métalliques par EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO ₃ ⁻)	115
Tableau V.7	Variation entre les quantités (ΔQ^{F}) des cations métalliques fixés sur la REC après ($C_{\text{ApEP}}^{\text{F}}$) et avant ($C_{\text{AvEP}}^{\text{F}}$) EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H ⁺ ; Co-ion: NO ₃ ⁻)	116
Tableau V.8	Quantité totale ($Q_{\text{Totale}}^{\text{F}}$) des cations métalliques fixés sur les MEIs avant et après EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H ⁺ ; Co-ion: NO ₃ ⁻)	117
Tableau V.9	Rapport de concentration, de flux de transfert et de coefficient de	119

	diffusion entre les cations Pb(II) et Mg(II).	
Tableau VI.1	Masse d'AG déposé sur la REC modifiée avec différentes concentrations d'AG.	126
Tableau VI.2	Bandes FTIR de l'AG de sodium et de l'acide alginique avec les assignations correspondantes.	130
Tableau VI.3	Assignation des bandes et des pics caractérisant la présence de l'AG pour la résine modifiée et pour le film d'AG pur.	131
Tableau VI.4	Coefficient de sélectivité des différentes résines modifiées pour les deux cations métalliques en fonction de la concentration d'AG.	133
Tableau VI.5	Taux de fixation des ions métalliques sur les différentes résines modifiées en fonction de la concentration d'AG.	133
Tableau VI.6	Capacité de fixation totale des cations métalliques sur les différentes résines modifiées.	134
Tableau VI.7	Variation du nombre d'équivalents transférés et du facteur de concentration des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	136
Tableau VI.8	Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	136
Tableau VI.9	Variation du nombre d'équivalents transférés des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât en EP avec différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	138
Tableau VI.10	Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO ₃ à 0.1N)	138
Tableau VI.11	Variation du nombre d'équivalents transférés dans le concentrât en EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)	139
Tableau VI.12	Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)	139
Tableau VI.13	Coefficient de sélectivité de la résine modifiée pour les deux cations étudiés en fonction du nombre de cycles de réutilisation.	141
Tableau VI.14	Nombre d'équivalents transférés des cations dans le concentrât en fonction du nombre de cycles d'utilisation de la résine modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO ₃ à 0.1 N)	143

Liste des abréviations et symboles

AG : Alginate ;
CF : Mode de circulation en circuit fermé ;
CO : Mode de circulation en circuit ouvert ;
DVB : Divinylbenzène ;
ED : Electrodialyse ;
EI : Echange d'ions ;
EP : Electropermutation ;
EDI : Electrodéionisation ;
ER : Electrorégénération ;
EF : Spectrophotométrie d'émission de flamme ;
EDTA : Acide éthylène diamine tétraacétique ;
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ;
M : Bloc D-mannuronique ;
MEI : Matériau échangeur d'ion ;
MEC : Membrane échangeuse de cations ;
MEA : Membrane échangeuse d'anions ;
MEB : Microscopie électronique à balayage ;
MF : Microfiltration ;
NF : Nanofiltration ;
OI : Osmose inverse ;
REC : Résine échangeuse de cations ;
TEC : Textile échangeur de cations ;
TEI : Textile échangeur d'ions ;
TBP : Tributylphosphate ;
SAA : Spectrophotométrie d'absorption atomique ;
UF : Ultrafiltration ;
G : Bloc L-glucoronique ;
G : Grammage ;
 ε : Porosité ;
C : Compartiment central ;
D : Compartiment donneur ;
E₁ et E₂ : Compartiments électrodes ;

R : Compartiment receveur ;
 Q : Débit de circulation de la solution ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) ;
 I° : Intensité lumineuse initiale ;
 I : Intensité lumineuse finale ;
 a et \bar{a} : Activité de l'ion dans la solution et dans l'échangeur d'ions respectivement ;
 K_B^A : Constante d'équilibre d'échange entre A et B ;
 $(K_{app})_B^A$: Constante d'échange apparente ou coefficient d'affinité ou facteur de séparation ;
 C_A et \bar{C}_A : Concentration de B dans la solution et dans l'échangeur d'ions respectivement ;
 C_B et \bar{C}_B : Concentration de A dans la solution et dans l'échangeur d'ions respectivement ;
 K : Conductivité électrique ;
 R : Résistance électrique ;
 e : Epaisseur de l'échangeur d'ions ;
 S : Surface de l'échangeur d'ions ;
 $\mu_m(i)$ et $\mu_s(i)$: Potentiels électrochimiques de l'ion i dans la membrane et dans la solution respectivement ;
 $\mu_m^0(i)$ et $\mu_s^0(i)$: Potentiels électrochimiques standards de l'ion i dans la membrane et dans la solution respectivement ;
 z_i : Valence de l'ion i ;
 $a_m(i)$ et $a_s(i)$: Activités de l'ion i dans la membrane et dans la solution respectivement ;
 Φ_m et Φ_s : Potentiels électriques dans la membrane et dans la solution respectivement ;
 R : Constante des gaz parfaits ;
 T : Température ;
 F : Constante de Faraday ;
 C_m^i et C_s^i : Concentrations de l'ion i dans la membrane et dans la solution respectivement ;
 ϕ ou φ : Permsélectivité d'une membrane échangeuse d'ions ;
 t_s et \bar{t} : Nombres de transport de l'ion i dans la solution et dans la membrane respectivement ;
 i_i : Densité de courant transporté par l'ion i ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) ;
 i_{tot} : Densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) ;
 \bar{t}_+ : Nombres de transport de l'ensemble des cations ;
 \bar{t}_- : Nombres de transport de l'ensemble des anions ;
 J_i : Densité du flux de l'ion i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 C_i : Concentration de l'ion i ,
 \bar{u}_i : Mobilité de l'ion i dans la membrane ;

$\mu_m(C^+)$: Potentiel chimique d'un cation C^+ dans la membrane ;
 $\mu_m^0(C^+)$: Potentiel chimique standard du cation C^+ dans la membrane ;
 $a_m(C^+)$: Activité du cation C^+ dans la membrane ;
 D_i : Coefficient de diffusion ;
 γ_i : Coefficient d'activité de l'ion i ;
 u_i et a_i : Mobilité et activité de l'ion i respectivement ;
 $\bar{\kappa}$: Conductivité d'un matériau échangeur d'ions ;
 q_i : Concentration en ions fixés dans la résine ;
 λ_i : Conductivité molaire de l'ion i sur la résine ;
 i_{lim} : Densité de courant limite ;
 δ : Epaisseur de la couche limite de diffusion ;
 I : Intensité du courant électrique (A) ;
 U : Tension appliquée aux bornes d'un système électrochimique (V) ;
 i : Densité de courant électrique ($A \cdot m^{-2}$) ;
 a : Aire de la membrane ;
 E : Champ électrique (V/m) ;
 $R_{membranes}$: Résistance électrique de la membrane ;
 $R_{empilement}$: Résistance électrique de l'empilement ;
 $R_{solution}$: Résistance électrique de la solution ;
 l : Distance entre les membranes ;
 κ : Conductivité de la solution (S/m) ;
 ρ : Résistivité ;
 Λ : Conductance (S) ;
 P_e : Puissance consommée (watt) ;
 W : Energie consommée ;
 K : Conductivité électrique ($mS \cdot cm^{-2}$) ;
 A : Absorbance ;
 ε : Absorption molaire ;
 b : Trajet optique ;
 C : Concentration ;
 I^{Ray} : Intensité rayonnante après absorption ;
 I_0^{Ray} : Intensité rayonnante initiale de la source lumineuse ;

E_1 : Etat d'énergie initial ;
 E_2 : Etat d'énergie supérieure ;
 α_B^A : Coefficient de sélectivité ;
 \bar{X}_i : Fraction ionique de l'ion i dans le matériau échangeur d'ions ;
 X_i : Fractions ioniques de l'ion i dans la solution ;
 $\bar{n}_{eq(i)}$: Nombre d'équivalents de l'ion i dans le MEI (éq) ;
 $n_{eq(i)}$: Nombre d'équivalents de l'ion i dans la solution (éq) ;
 C^F : Capacité de fixation (éq.g⁻¹) ou (mol.g⁻¹) ;
 $n_{(i)}$: Nombre de moles de l'ion i (mol) ;
 m_{MEI} : masse du MEI sec (g) ;
 T^F : Taux de fixation (%) ;
 n_{mol}^T : Nombre de moles transférées (mol) ;
 n_{eq}^T : Nombre d'équivalents transférés (éq) ;
 C^R : Concentration dans le concentrât (mol.L⁻¹) ou (éq.L⁻¹) ;
 V^R : Volume de la solution du concentrât (L) ;
 Z : Charge de l'ion ;
 J_i^{moy} : Flux molaire moyen de transfert de l'ion i (mol.s⁻¹) ;
 Δn_i : Variation du nombre de moles de i dans le concentrât (mol) ;
 Δt : Différence entre l'instant initial et final (s) ;
 F^C : Facteur de concentration de l'ion i ;
 C_i^{init} : Concentration initiale de i dans la solution à traiter (mg.L⁻¹) ;
 Q^F : Quantité d'ion fixé sur la résine après procédé (éq.g⁻¹) ou (mol.g⁻¹) ;
 t_i : Nombre de transport ;
 R^F : Rendement faradique (%) ;
 F : Constante de Faraday ;
 C^{moy} : Concentration moyenne dans le diluât (mg.L⁻¹) ;
 T^E : Taux d'élimination (%) ;
 T : Température ;
 Q_{ApEP}^F : Quantité de cations fixés sur la résine ou la membrane après EP ;
 Q_{AvEP}^F : Quantité de cations fixés sur la résine ou la membrane avant EP ;
 ΔQ^F : Différence entre les quantités des cations fixés sur la résine après et avant EP ;
 Q_{Totale}^F : Quantité totale de cations fixés sur la résine ou la membrane ;

$r_{M(II)}$: Rayon ionique d'hydratation du cation métallique ;

J_i : Flux de l'ion i ;

\bar{C}_i et \bar{D}_i : Concentration et coefficient de diffusion de l'espèce i dans le MEI respectivement ;

$\text{grad}\phi$: Gradient de potentiel;

Z_i et \bar{u}_i : Valence et mobilité de l'espèce i respectivement ;

\bar{u}_i : Mobilité ionique de l'ion i ;

m_{AG} : Masse de l'alginate déposé (g) ;

m_R : Masse de la résine avant modification (g) ;

m_{R-AG} : Masse de la résine après modification (g) ;

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	<i>01</i>
------------------------------	-----------

Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds et méthodes de traitement

Introduction	04
I.1 Généralités sur les métaux lourds	04
I.2 Sources urbaines des métaux lourds	04
I.3 Les métaux lourds dans les eaux usées	05
I.4 Toxicité des métaux lourds	06
I.5 Choix des métaux à étudier	07
I.6 Normes et législations pour les métaux lourds dans les rejets industriels	09
I.7 Mesure de la pollution des eaux par les métaux lourds	11
I.8 Généralités sur le cadmium	13
I.8.1 Toxicité du cadmium	13
I.8.2 Cadmium et ses principaux composés	14
I.8.3 Comportement du cadmium dans l'environnement	15
I.8.4 Utilisations du cadmium et ses composés	15
I.9 Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds	16
I.9.1 Précipitation chimique	16
I.9.2 Adsorption	17
I.9.3 Traitement par oxydoréduction	18
I.9.4 L'électrodéposition	18
I.9.5 Extraction liquide-liquide	19
I.9.6 Echange d'ions	20
I.9.7 Techniques membranaires	21
I.9.7.1 Membranes de filtration	21
I.9.7.2 Electrodialyse	22
I.9.8 Procédés couplant électrodialyse/échange d'ions	23
Conclusion	27

Chapitre II : Matériaux échangeurs d'ions et procédés électromembranaires

Introduction	28
II.1 Echange d'ions et matériaux échangeurs d'ions	28

II.1.1 L'échange d'ions	28
II.1.2 Fonctionnement d'un matériau échangeur d'ions	29
II.1.3 Propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux échangeurs d'ions	30
II.1.3.1 Structure du squelette	30
II.1.3.2 L'échange ionique	30
II.1.3.3 La cinétique d'échange	31
II.1.3.4 Stabilité et longévité	32
II.1.3.5 Géométrie	32
II.1.3.6 Gonflement	33
II.1.3.7 Capacité d'échange	33
II.1.3.8 Groupements fonctionnels	33
II.1.3.9 Stabilité thermique et chimique	33
II.1.3.10 Résistance électrique	34
II.1.4 Les membranes échangeuses d'ions	34
II.1.4.1 Définition	34
II.1.4.2 Classification des membranes échangeuses d'ions	35
II.1.4.3 Propriétés spécifiques des membranes échangeuses d'ions	36
II.1.4.3.1 Exclusion ionique et potentiel de Donnan	36
II.1.4.3.2 Permselectivité	38
II.1.4.3.3 Diffusion et autodiffusion	39
II.1.4.3.4 Résistance électrique des membranes	40
II.1.4.3.5 Equations de transport membranaire	40
II.1.4.4 Quelques applications des membranes échangeuses d'ions	41
II.1.5 Les résines échangeuses d'ions	41
II.1.5.1 Classification des résines échangeuses d'ions	42
II.1.5.2 Propriétés spécifiques des résines échangeuses d'ions	42
II.1.5.2.1 Le squelette	42
II.1.5.2.2 Structure et porosité	43
II.1.5.2.3 Granulométrie	44
II.1.5.2.4 Affinité	44
II.1.5.2.5 Masse volumique	45
II.1.5.2.6 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions	45
II.1.6 Les textiles échangeurs d'ions	48
II.1.6.1 Structure des textiles échangeurs d'ions	48
II.1.6.2 Utilisations des textiles échangeurs d'ions	49

II.2 L'électrodialyse (ED)	50
II.2.1 Définition de la dialyse	50
II.2.2 Principe de l'électrodialyse	51
II.2.3 Phénomènes liés à l'électrodialyse et limitations de la technique	52
II.2.3.1 Polarisation de concentration (polarisation primaire)	52
II.2.3.2 Colmatage des membranes	53
II.2.3.3 Densité de courant limite	54
II.2.3.4 Défaut de permselectivité des membranes	56
II.2.3.5 Aspect énergétique de l'électrodialyse	56
II.2.4 Applications de l'électrodialyse	57
II.3 Combinaison de l'échange d'ions à l'électrodialyse	58
II.3.1 Electropermutation	59
II.3.1.1 Principe du procédé	59
II.3.2 Electrodéionisation (EDI)	61
II.3.2.1 Principe du procédé	61
II.3.2.2 Applications de l'électrodéionisation	62
II.3.3 Combinaison Electrodialyse/Echange d'ions sur textiles échangeurs d'ions	62
II.3.4 Avantages de la combinaison Electrodialyse/Echange d'ions	63

***Chapitre III : Protocoles expérimentaux et méthodes
d'analyse et de caractérisation***

Introduction	64
III.1 Matériaux et produits	64
III.1.1 Matériaux échangeurs d'ions	64
III.1.1.1 Membranes échangeuses d'ions	64
III.1.1.2 Résines et textiles échangeurs d'ions	65
III.1.1.3 Prétraitement des matériaux échangeurs d'ions	65
III.1.2 Produits chimiques	66
III.1.3 Solutions des cations métalliques	66
III.2 Montages et protocoles expérimentaux	66
III.2.1 Détermination du courant limite	66
III.2.2 Cellule d'électrodialyse	67
III.2.3 Installation d'électropermutation	68
III.2.4 Procédures de fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions	69
III.2.4.1 Fixation sur la résine et les membranes en mode statique	69

III.2.4.2	Fixation sur la résine en mode dynamique	69
III.3	Méthodes d'analyse et de caractérisation	70
III.3.1	pH-métrie et conductimétrie	70
III.3.2	Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	70
III.3.2.1	Principe	71
III.3.2.2	Appareillage	71
III.3.2.3	Etalonnage et dosage	71
III.3.3	Spectrophotométrie d'émission de flamme (EF)	72
III.3.3.1	Principe	72
III.3.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	72
III.3.4.1	Principe	73
III.3.4.2	Appareillage	75
III.3.5	Microscopie électronique à balayage (MEB)	76
III.3.5.1	Principe	76
III.3.5.2	Appareil et mode d'analyse	76
III.4	Expressions des résultats expérimentaux	77
III.4.1	Fixation des métaux sur les matériaux échangeur d'ions	77
III.4.1.1	Coefficient de sélectivité	77
III.4.1.2	Capacité de fixation	77
III.4.1.3	Taux de fixation	77
III.4.2	Electroextraction des cations métalliques par électropermutation	78
III.4.2.1	Nombre de moles ou d'équivalents transférés	78
III.4.2.2	Flux de transfert	78
III.4.2.3	Facteur de concentration	78
III.4.2.4	Quantité d'ions fixés sur la résine durant le procédé d'EP	78
III.4.2.5	Nombre de transport et rendement faradique	79
III.4.2.6	Concentration moyenne dans le diluât	79
III.4.2.7	Taux d'élimination	79

Chapitre IV : Electropermutation d'une solution monocationique

Introduction	80
IV.1 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Cd(II) par électropermutation	80
IV.1.1 Nature du matériau échangeur d'ions (MEI)	80
IV.1.2 Mode de fonctionnement (Circuit ouvert (CO) ou Circuit fermé (CF))	84

IV.1.3 Débit de circulation de la solution à traiter	86
IV.1.4 Densité du courant	88
IV.1.5 pH de la solution à traiter	92
IV.1.6 Nature de l'acide d'électrorégénération (ER)	97
IV.1.7 Influence de la concentration initiale du Cd(II) dans le concentrât	99
IV.1.8 Concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter	101
Conclusion	103

Chapitre V : Electropermutation d'une solution multicationique

Introduction	104
V.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions	104
V.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation	106
V.2.1 Influence de la nature de la membrane échangeuse de cations	107
V.2.2 Influence de la nature du cation d'électrorégénération (ER)	113
V.2.3 Influence de la nature du co-ion	115
V.3 Analyse des résultats	116
V.3.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions	116
V.3.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation	116
Conclusion	120

Chapitre VI : Amélioration de l'élimination sélective du Cd(II) par électropermutation

Introduction	122
VI.1 Polyélectrolyte de modification	123
VI.2 Modification et caractérisation de la résine	125
VI.2.1 Modification de la résine par l'alginate (AG)	125
VI.2.2 Masse du polyélectrolyte déposé	125
VI.2.3 Morphologie de la résine	126
VI.2.4 Analyse de la résine par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	128
VI.3 Fixation des cations métalliques sur les résines échangeuses d'ions	132
VI.4 Electropermutation de la solution du mélange Cd(II)/Na(I) sur résine modifiée	134
VI.5 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le procédé	137
VI.5.1 Influence de la densité du courant	137
VI.5.2 Influence de la concentration de l'acide d'électrorégénération (ER)	139
VI.6 Réutilisation de la résine modifiée	140

VI.6.1 Réutilisation en fixation	141
VI.6.2 Réutilisation en électropermutation	142
Conclusion	143
<i>Conclusion générale</i>	145
<i>Références bibliographiques</i>	147

Introduction générale

En régions peuplées et/ou industrielles, les eaux de surface deviennent rapidement polluées et insalubres, car l'eau est le principal vecteur choisi par l'homme pour éliminer la majorité de ses déchets. Par ailleurs, presque tous les processus industriels et artisanaux consomment de l'eau propre et rejettent des eaux usées, présentes en différentes charges organiques ou minérales polluantes (Koller, 2005 ; Gaujous, 1995), dont certaines peuvent avoir un caractère toxique, tels que les métaux lourds (Nordberg, 2007).

L'usage répandu des métaux lourds dans plusieurs activités industrielles telles que : la métallurgie, la galvanoplastie, les champs agricoles (engrais et pesticides) et la production des pigments et des piles cause la parution de ces espèces toxiques dans l'environnement aquatique. La pollution des eaux de surfaces par les métaux lourds, constitue de graves menaces pour la santé humaine et animale (Graeme et Pollack, ab1998 ; Barakat, 2011) et continue de représenter un défi pour les pouvoirs publics. La prise de conscience des problèmes d'environnement a conduit les autorités responsables de la protection de l'environnement à mettre en place des législations de plus en plus contraignantes vis-à-vis des rejets industriels.

Parmi les méthodes conventionnelles adoptées au traitement des eaux usées chargées en métaux lourds: la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange d'ion, et la déposition électrochimique (Barakat, 2011 ; Kurniawan et al., 2006 ; Fu et Wang, 2011). Ainsi que, plusieurs méthodes plus efficaces, propres et peu-coûteuses ont été développées récemment pour le traitement des effluents ayant ce type de contamination telles que, l'adsorption sur des nouveaux adsorbants, l'électrodialyse, la photocatalyse et la filtration membranaire (Barakat, 2011).

L'électrodialyse (ED) et l'échange d'ions (EI) ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel. Ces deux techniques sont largement utilisés pour le dessalement de l'eau de mer (Maurel, 2006), la récupération de métaux ou encore pour la séparation dans plusieurs secteurs industriels (Bolto et Pawlowski, 1986 ; Baker, 2004). Cependant, ces deux techniques ont des obstacles qui limitent leurs efficacités. Les limites de domaine d'application de l'ED sont liées à la faible conductivité des solutions à purifier (Korngold et al., 1998). La résistance de la cellule conduit alors à une forte consommation énergétique, ce procédé ne peut donc pas être utilisé dans le cas de solutions de concentration trop faible. Le procédé d'EI comporte une étape de régénération qui nécessite la coupure du procédé, et qui à l'origine de la formation d'effluents salins concentrés difficilement valorisables (Bolto et Pawlowski, 1986 ; Baker, 2004 ; Korngold et al., 1998 ; Helfferich, 1962). Leur couplage (ED et EI) a permis de palier à ces limitations et a donné lieu à deux techniques hybrides: l'électrodéionisation (EDI)

pour un lit mixte (Dejean et al., 2008) et l'électropermutation (EP) pour un lit seulement cationique ou anionique (Ezzahar et al., 1996 ; Basta et al., 1998 ; Smara et al., 2005 ; Vasilyuk et al., 2004 ; Dzyazko et Belyakov, 2004). La technique d'EP appelée aussi électrorégénération (ER) continue, a été décrite il y'a 60 ans par Spiegler et Coryell, (1951) sans connaître une grande application dans le secteur industriel jusqu'à ce jour. L'EP sur une résine a été reprise par Strathmann et Kock, (1980) pour traiter des effluents contenant du plomb. Beaucoup de travaux récents ont montré également l'efficacité de cette technique pour l'élimination des métaux lourds des solutions de faibles concentrations (Ezzahar et al., 1996 ; Basta et al., 1998 ; Smara et al., 2005 ; Vasilyuk et al., 2004 ; Dzyazko et Belyakov, 2004), des nitrates des eaux potables (Danielsson et al., 2006 ; Kabay et al., 2007), pour la séparation du césium (Mahendra et al., 2013) et encore pour l'épuration des acides (Boutemine, 2009 ; Mecibah, 2013).

Dans ce travail, on s'intéresse principalement à la technique d'EP pour l'élimination des métaux lourds, qui est une technique électromembranaire où l'élimination des ions s'effectue par transfert de masse sous l'effet d'un champ électrique, dont aucun changement de phases ne se fait sur les espèces éliminées. L'un des objectifs du travail est de montrer en premier lieu l'efficacité du procédé à l'échelle du laboratoire dans des conditions techniquement et économiquement optimales pour l'élimination des ions cadmium d'une solution monocationique.

La compréhension du ou des mécanismes qui gouvernent les processus d'EP contribuerait également à l'amélioration de l'efficacité du procédé. Dans cet objectif on s'intéresse également à la corrélation entre l'affinité des matériaux échangeurs d'ions (membranes et résines) vis-à-vis de cations métalliques et l'importance de leurs processus de transfert et d'élimination en EP d'une solution multicationique.

D'ailleurs toutes les études réalisées sur l'EP ont intéressé principalement à la séparation d'ions de charges opposées. Cependant, la séparation des ions de même signe mais de valences différentes reste inefficace en utilisant des résines commerciales classiques. Par conséquent, il apparaît important d'améliorer la sélectivité des résines vis-à-vis des ions bivalents toxiques tels que les ions de métaux lourds, par rapport aux ions monovalents comme les ions de salinités. Pour cela, l'autre objectif consiste en l'amélioration de la sélectivité d'une résine commerciale pour les ions de Cd(II) par rapport aux ions Na(I). Dans ce cadre, nous nous sommes proposés alors d'étudier la modification chimique de la surface de résine par la déposition d'un polyélectrolyte sur la surface de la résine.

En conséquence, cette thèse se compose de six chapitres :

- Le premier chapitre, porte sur une revue bibliographique sur la pollution des eaux par les métaux lourds notamment par le cadmium, et un état de l'art sur les différentes méthodes utilisées pour leur traitement.
- Au second chapitre, on fera d'abord le point sur le phénomène d'EI et les caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions, ensuite nous donnerons un aperçu général sur les techniques d'ED et d'EI ainsi que leur couplage.
- Les différents protocoles expérimentaux et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées dans ce travail seront présentés dans le troisième chapitre.
- Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons d'abord à l'application de l'EP d'une solution monocationique contenant le Cd(II) seul, afin de montrer l'efficacité du procédé et d'optimiser certains paramètres opératoires.
- Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude d'EP d'une solution multicationique (Cd(II), Pb(II), Zn(II) et Mg(II)). Dans cette étude, nous corrélons entre les affinités des matériaux échangeurs d'ions utilisés et les processus qui gouvernent le procédé d'EP.
- Enfin, dans le dernier chapitre, une contribution à l'amélioration de la séparation sélective des ions Cd(II) par EP d'un mélange Cd(II)/Na(I) par modification de la surface de la résine à l'aide d'un polyélectrolyte naturel sera étudiée.

Pollution des eaux par les métaux lourds et méthodes de traitement

Sommaire du chapitre

Introduction	04
I.1 Généralités sur les métaux lourds	04
I.2 Sources urbaines des métaux lourds	04
I.3 Les métaux lourds dans les eaux usées	05
I.4 Toxicité des métaux lourds	06
I.5 Choix des métaux à étudier	07
I.6 Normes et législations pour les métaux lourds dans les rejets industriels	09
I.7 Mesure de la pollution des eaux par les métaux lourds	11
I.8 Généralités sur le cadmium	13
I.8.1 Toxicité du cadmium	13
I.8.2 Cadmium et ses principaux composés	14
I.8.3 Comportement du cadmium dans l'environnement	15
I.8.4 Utilisations du cadmium et ses composés	15
I.9 Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds	16
I.9.1 Précipitation chimique	16
I.9.2 Adsorption	17
I.9.3 Traitement par oxydoréduction	18
I.9.4 L'électrodéposition	18
I.9.5 Extraction liquide-liquide	19
I.9.6 Echange d'ions	20
I.9.7 Techniques membranaires	21
I.9.7.1 Membranes de filtration	21
I.9.7.2 Electrodialyse	22
I.9.8 Procédés couplant électrodialyse/échange d'ions	23
Conclusion	27

Introduction

Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques mêmes à de très faibles concentrations. Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution. Généralement, les métaux lourds sont présents dans les effluents liquides sous leur forme cationique et/ou anionique très mobile. Les procédés classiques appliqués à leur séparation et à leur récupération présentent aussi certains inconvénients d'être peu sélectives ou grandes consommatrices d'énergie. Pour que la récupération soit efficace, il faudrait chercher à développer des procédés de régénération des eaux usées industrielles performants et fiables.

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu, des généralités sur les métaux lourds notamment le cadmium tels que, leurs origines, leur toxicité et les normes et législations exigés pour les effluents liquides chargés en métaux lourds. En deuxième partie de ce chapitre, nous décrirons un état de l'art sur des travaux effectués sur l'élimination des métaux lourds des effluents industriels.

I.1 Généralités sur les métaux lourds

Les métaux toxiques sont des éléments métalliques naturels dont la plus part ont une masse volumique supérieure à 5g/cm^3 , comme le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb ... etc. Ils sont présents le plus souvent à l'état de traces dans les trois compartiments de l'environnement (air, sol et eau). Comme tous les éléments, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation de gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement. L'industrie métallurgique et minière avec ses différents rejets est la principale source d'émission humaine.

I.2 Sources urbaines des métaux lourds

Les eaux usées urbaines et industrielles contiennent des micropolluants métalliques dans des concentrations très supérieures à celles habituellement rencontrées dans les eaux claires (eau

potable, eaux souterraines, de surface). Ils proviennent des rejets de différentes activités humaines et ont essentiellement trois origines (Ademe, 1995 ; Gagnon et Saulnier, 2003 ; Karvelas et al., 2003 ; Sörme et Lagerkvist, 2002 ; Sörme et al., 2003) :

- Domestique: effluents domestiques (excréments...), produits cosmétiques, produits médicaux et de nettoyage ... etc.
- Industrielle et artisanale: effluents industriels (traitement de surface : Cd, Zn, Ni, Cr), produits industriels en fin de vie (déchets), effluents de garage, teintureries, restaurants, lavage de voitures, soins dentaires ... etc.
- Urbaine (bruit de fond): corrosion des conduites d'eau, produits de déposition atmosphérique et automobile (échappement, freinage, pneus, fuite d'huile, d'essence...) transportés via les eaux pluviales par ruissellement sur les toitures, la chaussée ... etc.

I.3 Les métaux lourds dans les eaux usées

Beaucoup de métaux comme le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer, le plomb, le manganèse, le mercure, le nickel et le zinc sont présents naturellement à l'état de traces dans les eaux. La majorité de ces éléments (cadmium, plomb, mercure, nickel) sont classés comme substances polluantes prioritaires dans la directive cadre sur l'eau 2006/60/CE du 23 octobre 2000. Cependant, la plupart de ces métaux constituent également des éléments essentiels pour la croissance biologique et l'absence de quantités suffisantes peut limiter la croissance des algues par exemple (Tchobanoglous et al., 2003). A l'inverse, en quantités excessives, leur toxicité pose évidemment des problèmes sanitaires et limite les usages de la ressource en eau. Il est donc nécessaire de mesurer et contrôler les concentrations de ces substances.

Les sources de métaux pour les milieux aquatiques sont multiples. On différencie principalement les sources d'origine naturelle et anthropique. En effet, les métaux sont présents naturellement dans les sols. Certains en sont des constituants majeurs (Al) ou importants pour la structure des minéraux (Fe, Mn) (Baize et Sterckeman, 2001 ; Hamon et al., 2004 ; Horckmans et al., 2005). Dans certaines régions, les rejets miniers constituent également, une source ponctuelle importante de métaux lourds (Braungardt et al., 2003 ; Figueira et Ribeiro, 2005).

Les eaux usées urbaines sont une des principales voies d'apport de métaux vers les écosystèmes aquatiques (Buzier et al., 2006). A l'entrée des stations d'épuration, une large partie des métaux contenue dans les eaux usées se trouve complexée avec la matière organique dissoute (Kunz et Jardin, 2000 ; Giokas et al. 2002). Les métaux qui peuvent être présents dans les eaux résiduaires, cadmium (Cd), cuivre (Cu), molybdène (Mo), nickel (Ni) et zinc (Zn), peuvent

constituer un risque sanitaire significatif pour les humains et les animaux et peuvent également affecter, à long terme, les cultures irriguées par suite d'accumulation dans le sol (FAO, 2003). Cependant, il faut noter que, sauf exception, telles la présence d'établissements industriels très polluants raccordés directement au réseau d'assainissement ou la réutilisation directe des eaux usées brutes, les concentrations en métaux lourds dans les eaux résiduaires traitées sont faibles et ne constituent pas un facteur limitant la réutilisation des eaux usées en irrigation (Toze, 2006).

I.4 Toxicité des métaux lourds

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces métalliques. Les éléments les plus souvent rencontrés comme phytotoxiques sont le cadmium, le plomb, le cuivre, le manganèse, et le zinc ... etc (Logan et Traina, 1993). En raison de la faible exposition humaine par ingestion directe, le nombre d'éléments traces pouvant potentiellement contaminer l'homme est limité. Les métaux les plus toxiques pour l'homme sont le cadmium, le plomb, le chrome et le mercure. Le plomb et le cadmium sont des neurotoxiques, spécialement dangereux pour les enfants, en raison de leur exposition plus fréquente ; contact direct avec les sols, ingestion de poussières de peinture base de cadmium ou plomb ou de gaz d'échappement (Fergusson et al., 1980). Le tableau I.1 résume également les principales sources de quelques éléments métalliques et leur toxicité.

Tableau I.1: Eléments métalliques/métalloïdes produits par les activités commerciales, industrielles et agricoles (Tchobanoglous et al., 2003)

Elément	Utilisation	Toxicité
<i>Baryum</i> (Ba)	Antioxydant pour le cuivre, métal de Frary, lubrifiant dans les tubes à rayons X, additif dans les bougies automobiles.	Inflammable à température ambiante dans sa forme pulvérulente. Long terme : hypertension et problèmes nerveux
<i>Chrome</i> (Cr)	Alliages et dépôts sur/dans des substrats métalliques et plastiques pour la résistance à la corrosion, ajouté dans certains aciers inoxydables, revêtement de protection pour certains équipements automobiles, constituant de pigments inorganiques	Les composés du chrome hexavalent sont cancérigènes et corrosifs sur les tissus. Long terme : sensibilisation de la peau et dommages sur les reins.
<i>Plomb</i> (Pb)	Batteries, additif du carburant, protection de câbles, munitions, canalisations, soudures, fusibles, amortisseurs de vibrations dans le bâtiment, alliages divers.	Toxique par ingestion et inhalation de poussières ou de fumée. Long terme : dommages sur le cerveau et les reins malformations congénitales.

<i>Zinc</i> (Zn)	Ces utilisations les plus connues : galvanisation ; fabrication des piles et batteries; fabrication de laiton et du bronze; alliages d'aluminium; produits semi-finis à base de zinc; produits chimiques	Le zinc est un élément essentiel pour la santé de l'homme. Les carences en zinc peuvent provoquer des problèmes nocifs à la santé. Cependant, trop de zinc peut tout de même provoquer des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie.
<i>Mercur</i> (Hg)	Amalgames, cathodes pour la production de chlore et de soude caustique, instrumentation, lampes à vapeurs de mercure, lampes à arc, chaudières	Très toxique par absorption sur la peau et inhalation de fumée ou de vapeurs. Long terme : toxique pour le système nerveux central, peut causer des malformations congénitales.
<i>Cadmium</i> (Cd)	Déposé par trempage et électrolyse sur les métaux, additif pour soudures, systèmes de protection incendie, batteries, phosphores de télévisions, à la base de pigments utilisés pour les revêtements céramiques, émaux, fongicide, utilisé en photographie, électrodes des lampes à vapeur de cadmium, cellules photovoltaïques.	Inflammable dans sa forme pulvérulente. Toxique par inhalation de poussières ou de fumées. Cancérigène. Les composés solubles du cadmium sont très toxiques. Long terme : se concentre dans le foie, les reins, le pancréas et la thyroïde. Suspecté d'hypertension.
<i>Sélénium</i> (Se)	Electronique, imprimantes laser, caméras, cellules photovoltaïques, ordinateurs, céramiques (colorant du verre), fabrication de l'acier et du cuivre, catalyseur chimique, à l'état de traces dans la nourriture animale	Long terme : coloration rouge des doigts, des dents et des cheveux, faiblesse généralisée, dépression, irritation du nez et des lèvres.

I.5 Choix des métaux à étudier

Le plomb, le cadmium ne sont pas aussi toxiques que le mercure ou le chrome, alors que le zinc est considéré comme indésirable à des concentrations moyennement élevées. C'est probablement pour cela et pour leurs nombreuses propriétés utiles commercialement qu'ils sont les plus utilisés parmi les autres métaux lourds. En ce sens, ces trois métaux présentent un risque préoccupant pour la population et des traitements efficaces doivent être mis en places. Pour ces raisons, nous avons choisi ces trois métaux comme éléments d'études pour réaliser notre travail. Néanmoins, nos études consistent principalement au cadmium à cause de sa forte toxicité par rapport aux deux autres.

Le **plomb (Pb)** est issu d'un minerai, la galène. L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables. La métallurgie a connu son apogée sous l'empire romain,

lorsque le plomb était utilisé pour la production de la monnaie, les canalisations, la vaisselle... Ce phénomène peut être parfaitement suivi par l'analyse des glaces polaires. La révolution industrielle a entraîné de nouvelles utilisations massives et une augmentation exponentielle depuis un siècle tout en se transformant radicalement. Pendant la première moitié du siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures. Dans la seconde moitié du siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. Cette utilisation est aujourd'hui prohibée.

Le plomb est toxique pour les organismes vivants. Il perturbe la photosynthèse et d'autres mécanismes du métabolisme. Il inhibe les différentes enzymes du métabolisme de l'hémoglobine, ce qui a pour effet de réduire le bilan d'oxygène et le volume respiratoire. Les symptômes de l'intoxication chronique sont des dépôts de plomb sur la gencive au niveau de la racine des dents, des coliques et convulsions. Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles de: croissance, développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement). Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies (Flacy, 1996).

Le **cadmium (Cd)** est un élément naturel, présent dans certains minerais (notamment le zinc) sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle, jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence et utilisées notamment dans les batteries. Le cadmium a été abondamment utilisé dans des utilisations diffuses pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage), ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. Des généralités sur cet élément, sa toxicité, son comportement dans l'environnement, ainsi que ses utilisations seront bien détaillés dans une partie ultérieure de ce chapitre.

Le **zinc (Zn)** est un élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris l'homme. Des protéines et des enzymes renfermant du zinc participent à tous les aspects du métabolisme, entre autres à la réplication et à la traduction du matériel génétique. L'apport nutritionnel recommandé est de 2 mg/jour pour les bébés, de 3 à 7 mg/jour pour les enfants jusqu'à l'âge de 12 ans et de 9 mg/jour pour les jeunes à partir de 12 ans. Et un apport quotidien recommandé est de 15 mg/jour pour un adulte. Les carences en zinc peuvent provoquer des symptômes graves pour l'être humain. Parmi les symptômes généraux indiquant une carence en zinc chez les humains, on peut citer le retard de croissance, l'hypogonadisme, l'anorexie, la léthargie, les modifications cutanées et la cécité nocturne ... etc.

Aucune toxicité grave n'a été signalée pour le zinc d'origine alimentaire, bien que l'exposition à une concentration supérieure aux normes puisse produire des symptômes. Des effets tératogènes ont été signalés ainsi qu'une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme. Ces deux manifestations seraient attribuables aux effets nocifs de fortes concentrations de zinc sur le métabolisme du cuivre.

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion. Il entre dans la composition de divers alliages. Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de zinc et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique. En effet, le zinc peut exister dans les effluents liquides et solides de ces activités industrielles.

I.6 Normes et législations pour les métaux lourds dans les rejets industriels

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. En Algérie, il y a actuellement un regain d'attention et d'activité sur l'aspect réglementaire de la pollution de l'environnement et de l'eau en particulier par les métaux lourds. En décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 publié au journal officiel de la république algérienne, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, les autorités algériennes ont déterminés certains points en ce qui concerne le contrôle des rejets d'effluents liquides industriels :

- Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en annexe du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.
- Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à réduire à leur minimum les durées d'indisponibilité pendant lesquelles elles ne peuvent assurer pleinement leur fonction. Si une indisponibilité est susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites imposées, l'exploitant doit prendre les dispositions

nécessaires pour réduire la pollution émise en réduisant ou en arrêtant, si besoin, les activités concernées.

- Au titre de l'autocontrôle et de l'autosurveillance les exploitants d'installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats des analyses qu'ils effectuent selon des modalités fixées par arrêté du ministre chargé de l'environnement et, le cas échéant, du ministre chargé du secteur concerné.
- Les résultats des analyses doivent être mis à la disposition des services de contrôle habilités.
- Les services habilités en la matière effectuent des contrôles périodiques et ou inopinés des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des rejets d'effluents liquides industriels visant à s'assurer de leur conformité aux valeurs limites fixés en annexe du présent décret.
- Le contrôle des rejets comporte un examen des lieux, des mesures et analyses opérées sur place et des prélèvements d'échantillons aux fins d'analyses.
- L'exploitant de l'installation concernée est tenu d'expliquer, commenter ou fonder tout dépassement éventuellement constaté et fournir les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

De ce décret, nous citons les concentrations maximales admissibles pour quelques métaux lourds dans les rejets des eaux usées industriels (tableau I.2). Ces normes se rapprochent plus ou moins aux normes de l'OMS et du CEE.

Tableau I.2: Valeurs limites de quelques métaux dans les rejets d'effluents liquides industriels

Élément	Valeurs limites (mg.L ⁻¹)	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Cadmium	0.2	0.25
Cuivre total	0.5	1
Mercure total	0.01	0.05
Plomb total	0.5	0.75
Chrome total	0.5	0.75
Etain total	2	2.5
Manganèse	1	1.5
Nickel total	0.5	0.75
Zinc total	3	5
Fer	3	5

I.7 Mesure de la pollution des eaux par les métaux lourds

Pour détecter la pollution des eaux par les métaux lourds, un certain nombre de moyens de détection et d'analyse sont conseillés. Le tableau I.3 indique en fonction de certains éléments de métaux lourds, la préparation préalable des échantillons et les méthodes d'analyse conseillées.

Tableau I.3 : Méthodes d'analyse conseillées pour quelques métaux lourds.

	Echantillonnage	Délai d'analyse	Conservateur	Prétraitement	Méthode conseillée	Techniques de terrain
Cadmium	Récipient en polyéthylène ou verre borosilicaté	1 moi après ajout du conservateur, filtration in-situ si dosage de Cd dissous	Acidification avec HNO ₃ pH < 2	Digestion acide : pour dissoudre le Cd en suspension	Polarographie (*) ou Spectrométrie SAA (**)	Colorimétrie (***)
Chrome III	Comme le Cd	Filtration immédiate si détermination du Cr total dissous	Comme le Cd	Digestion acide pour dissoudre Cr(III) en suspension	Spectrométrie SAA (**)	Colorimétrie (***)
Chrome VI	Comme le Cd	24 h après ajout d'un conservateur	Acidification avec H ₂ NO ₄ pH < 2	/	Colorimétrie à la diphényl-carbazide	Colorimétrie (***)
Plomb	Récipient en polyéthylène ou verre borosilicaté	1 moi après ajout du conservateur, filtration in-situ si dosage de Cd dissous	Acidification avec HNO ₃ pH < 2	Digestion acide : pour dissoudre le Pb en suspension	Polarographie (*) ou Spectrométrie SAA (**)	Colorimétrie (***)
Cuivre	Comme le Cd et avec homogénéisation avant prélèvement	1 moi après ajout du conservateur, filtration in-situ si dosage de Cd dissous	Acidification avec HNO ₃ pH < 2	Minéralisation avec HCl pour détruire les complexes du Cu puis ajustement du pH à 5-6	Polarographie (*) ou Spectrométrie SAA (**)	Colorimétrie (***)
Etain	Comme le Cd	1 mois maximum après ajout d'un conservateur	Comme le Cd	Minéralisation des organostanniques (si nécessaire)	Aucune méthode en particulier	Colorimétrie (***)
Nickel	Comme le Cu	1 mois maximum après ajout d'un conservateur, filtration immédiate avant acidification si Ni dissous	Comme le Cd	Dissolution ou minéralisation acide pour connaître Ni total	Comme le Cd	Colorimétrie (***)

Fer	Comme le Cu	Comme le Ni	Comme le Cd et est possible aussi avec H_2NO_4	Comme le Ni	Comme le Cd	Colorimétrie (***)
Zinc	Comme le Cu	Comme le Ni	Comme le Cd	Minéralisation avec HCl à chaud et ajustement du pH à 5 avec NaOH	Spectrométrie SAA (***) ou Colorimétrie au Zircon si photométrie ou au vert brillant	Colorimétrie (***)

(*) Polarographie

C'est une forme particulière de la voltampérométrie qui utilise comme électrode de travail une électrode à gouttes tombantes de mercure. Méthode d'analyse des oxydations et des réductions en solution, elle appartient donc au domaine de l'électrochimie, la science qui décrit les réactions chimiques dans lesquelles se produisent des transferts d'électrons. Les techniques polarographiques ne sont donc utilisables que lorsque la solution à étudier contient une ou plusieurs espèces réductibles au niveau d'une électrode de mercure à gouttes tombantes, les concentrations des espèces à analyser étant assez faibles. Cette technique est puissante, et permet de rivaliser avec le four atomique (spectrométrie d'absorption atomique). Pour les espèces oxydables, on lui préférera la voltampérométrie classique, car le mercure de l'électrode est facilement oxydable et ne permet pas un dosage précis.

(**) La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps. Les séduisantes possibilités de la méthode et en particulier sa rapidité, l'ont fait adapter au dosage d'un certain nombre d'éléments rencontrés dans les eaux. La SAA permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm). La méthode est quantitative et relative, il faut donc faire un étalonnage. Le principe et le mode d'utilisation de la méthode seront décrits en détail dans le chapitre III.

(***) Colorimétrie (Spectrophotométrie UV-Visible)

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en termes d'interférences spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable dans l'industrie pour des mesures précises et fiables. Il a donc fallu améliorer le processus : lampes xenon-flash,

réseaux holographiques à champ plan, etc., mais surtout un traitement multivariable des données (chimométrie). La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Absorbance} = \log (I^{\circ} / I)$$

Où, I° est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et I celle en sortie d'échantillon.

I.8 Généralités sur le cadmium

Le cadmium est un élément naturel, présent dans certains minerais (notamment le zinc) sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle, jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence et utilisées dans nombreuses activités industrielles. Dans les activités industrielles, le cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries (en déclin), mais aussi pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. La contamination des eaux et les sols en cadmium peut résulter de l'activité minière ou d'usines métallurgiques. En agriculture, l'apport de cadmium dans les sols cultivés est essentiellement lié aux apports d'engrais minéraux de type superphosphate et un peu à l'épandage des déchets urbains.

I.8.1 Toxicité du cadmium

Malgré ses faibles teneurs dans le sol, cet élément métallique est le plus redouté car il est très toxique. Considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible, il risquerait soit de passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques.

Les aliments (légumes, viande, lait) et le tabac constitueraient la principale source d'absorption du cadmium pour l'homme. Le plus grand danger reste cependant l'ingestion directe de poussières contaminées dans certaines zones de loisirs comme les terrains de jeux ou les terrains de sport. Dans les régions fortement exposées (à proximité d'industries métallurgiques) on constate dans les populations des lésions rénales très importantes.

Les symptômes de toxicité chez l'homme se manifestent par des troubles respiratoires, atteinte hépato-digestives avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang et s'accumule essentiellement dans les reins. Sa présence à certaines doses dans le corps peut avoir les conséquences suivantes :

- Dysfonctionnement des reins ;
- Diarrhée, douleurs de l'estomac et vomissement important ;

- Fracture des os ;
- Stérilité ;
- Problèmes au niveau du système nerveux central ;
- Problèmes au niveau du système immunitaire ;
- Désordres psychologiques ;
- Désordres de la pression artérielle ;
- Cancer du poumon ;

I.8.2 Cadmium et ses principaux composés (Pichard, 2004)

- **Le cadmium** est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Sa teneur dans la croûte terrestre est d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre. L'oxyde de cadmium obtenu au cours de la calcination des minerais de zinc est réduit par chauffage en présence de carbone en cadmium élémentaire qu'on sépare par distillation ou par un procédé électrolytique.
- **Le chlorure de cadmium** (CdCl_2) est produit par réaction du cadmium fondu avec du chlore gazeux ou par dissolution du cadmium élémentaire ou de l'un des composés (oxyde, carbonate, sulfure, hydroxyde de cadmium) dans de l'acide chlorhydrique, suivie d'une évaporation. L'hydrate ainsi formé est ensuite traité pour obtenir du chlorure de cadmium anhydre.
- **L'oxyde de cadmium** (CdO) est produit par réaction de la vapeur de cadmium avec l'air. Des particules plus ou moins fines sont produites en fonction du rapport air/vapeur de cadmium. L'oxyde de cadmium peut également être obtenu par décomposition thermique du nitrate ou du carbonate de cadmium ou par oxydation du cadmium fondu par un agent oxydant.
- **Le sulfate de cadmium anhydre** (CdSO_4) est préparé par oxydation du sulfure à température élevée ou par action du sulfate de diméthyle sur un composé de cadmium (nitrate, oxyde, ou carbonate). Il peut également être produit par fusion de cadmium en présence de peroxydisulfate de sodium ou d'ammonium.
- **Le sulfure de cadmium** (CdS) peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à 800 °C, ou en chauffant un mélange de cadmium ou d'oxyde de cadmium avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène ou

de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium. Le sulfure de cadmium peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique.

I.8.3 Comportement du cadmium dans l'environnement

Le cadmium dans l'environnement n'est presque jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique (+2). Les principaux composés du cadmium sont : l'oxyde de cadmium CdO, le chlorure de cadmium CdCl₂ et le sulfure de cadmium CdS. Le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau, ses sels le sont plus ou moins solubles (la solubilité dépendant du contre-ion et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. Le cadmium est assez mobile dans les sols, sa mobilité est essentiellement fonction du pH du sol, et il existe sous forme soluble dans l'eau du sol : CdCl₂, Cd(SO₄)₂ ou sous forme de complexes insolubles inorganiques ou organiques avec les constituants du sol (Atteia, 2005).

I.8.4 Utilisations du cadmium et ses composés

- **Le cadmium** est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages.
- **Le chlorure de cadmium** est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, dans la préparation du sulfure de cadmium, en analyse chimique, en photographie, dans la teinture et l'impression de textiles, dans la fabrication de miroirs spéciaux, de tubes pour le vide et est employé comme lubrifiant .
- **L'oxyde de cadmium** est utilisé principalement dans la fabrication des batteries nickel-cadmium. Il trouve d'autres applications dans les stabilisants de PVC, la fabrication d'émaux résistants, de plastiques thermorésistants, les bains d'électrométallisation, la métallisation des plastiques et dans la catalyse de réactions d'oxydoréduction.
- **Le sulfate de cadmium** est utilisé en électrométallisation et comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisants pour matières plastiques. Il sert également à fabriquer d'autres composés de cadmium et des matériaux fluorescents.
- **Sulfure de cadmium** est utilisé principalement dans les pigments notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorants pour les textiles, le papier, le

caoutchouc, les plastiques les verres et les émaux. Il est également utilisé dans la fabrication des cellules photo-électriques et dans l'industrie électronique.

I.9 Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds

L'intérêt et/ou la toxicité des métaux lourds rejetés par diverses sources dans l'environnement font que leur récupération est indispensable. Nous présentons dans cette partie les techniques les plus employées et les plus faciles à mettre en œuvre pour l'élimination des métaux lourds.

I.9.1 Précipitation chimique

On ajoute à l'eau un réactif soluble qui, par permutation ou combinaison avec les ions indésirables préexistants, forme un composé insoluble ou très peu soluble qui précipite jusqu'à sa limite de solubilité. L'aboutissement de ces réactions de précipitation combinées souvent avec une neutralisation des rejets, est toujours une séparation solide-liquide. Le procédé le plus fréquent, consiste par simple neutralisation de ces effluents acides, à précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes. La zone optimale de pH de précipitation maximale des métaux peut évoluer de 7 à 10.5 suivant les valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles. Parfois, on procède à plusieurs précipitations successives, à des pH échelonnés, en vue d'une récupération sélective des différents métaux. La figure I.1 indique la zone optimale de pH pour la précipitation des métaux (Boeglin, 1998).

Dans la pratique, on peut éliminer le plomb par des réactions de précipitation à l'aide de sulfure de sodium, ce qui donne un sulfure de plomb totalement insoluble. Le cuivre en solution sulfatée est éliminé par précipitation par NaOH ou CaO sous forme de sulfate basique. La précipitation débute à pH 5.8 et devient quantitative à pH 8.5. L'utilisation de carbonate et de soude ne convient pas comme réactif de précipitation par suite de la formation d'une solution trouble, de la demande importante de réactif et de la solubilité du carbonate basique. Le zinc est précipité soit par la soude ou le lait de chaux dans une zone de pH comprise entre 7.6 et 9.5, soit par le carbonate de soude dans une zone de pH de 7.4 à 8.5. Le cadmium est également éliminé sous forme d'hydroxyde ou de carbonate. La détoxification des eaux résiduaires est effectuée par précipitation du cadmium par la soude et le lait de chaux à un pH supérieur à 9.2. Si le cadmium est le seul élément contenu dans l'eau à dépolluer, on effectue la précipitation de préférence avec une solution de carbonate de soude entre pH 7 et 7.5.

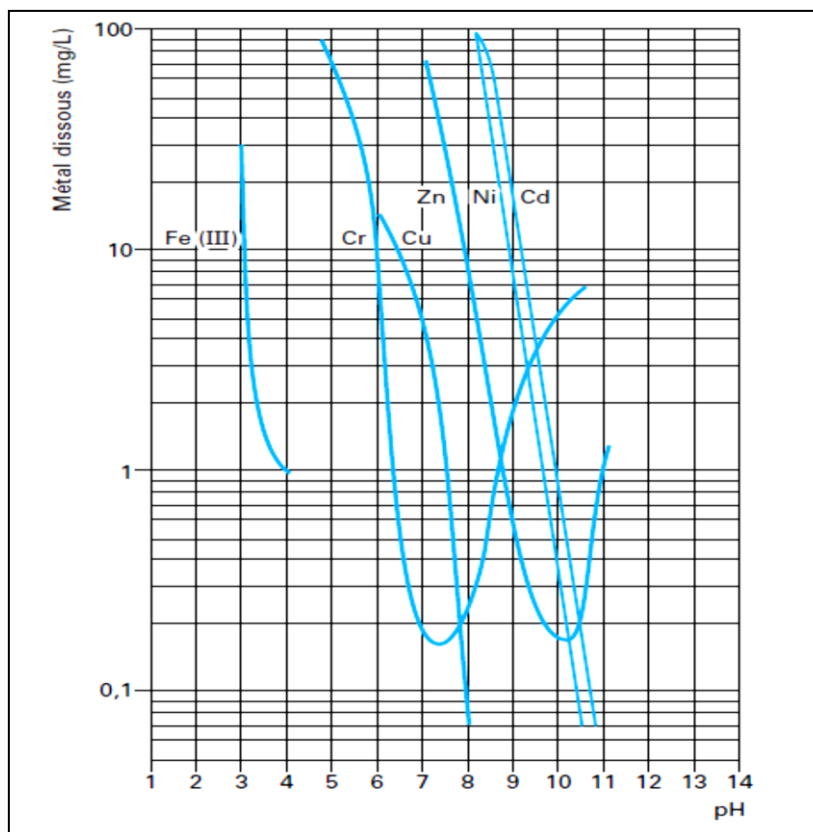


Figure I.1: Allure de la précipitation des principaux métaux (Boeglin, 1998).

I.9.2 Adsorption

L'adsorption est l'un des moyens de traitement mis à la disposition du traicteur d'eau pour éliminer les métaux, les matières organiques non dégradables. Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant, à laquelle le composé organique a tendance à se lier (Robert et De Dardel, 1988). Les adsorbants utilisés dans ce procédé sont : le charbon actif, matériaux naturels argileux, les résines synthétiques adsorbantes ou chélatantes ... etc. Beaucoup de recherches récentes étudient la possibilité de remplacer les adsorbants commerciaux par d'autres plus efficaces et moins coûteux (Barakat, 2011). On cite à titre d'exemple: la tourbe, le bois, les noix de coco, des déchets végétaux valorisables ... etc.

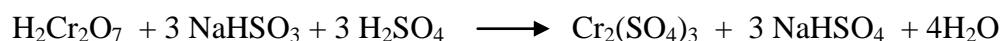
Plusieurs études ont été menées sur l'adsorption des métaux lourds sur différentes matières entre autres bauxite, zéolite et charbon actif (Yuhua et al., 2008 ; Weng et al., 2008 ; Barros et al., 2008). Khezami et Capart, (2005), ont testé deux types de charbon actif, l'un sous forme de KOH et l'autre sous forme de H₃PO₄, pour éliminer le chrome Cr(VI). L'adsorption du Cr(VI) est maximale à des faibles valeurs de pH et augmente dans les deux cas de figure avec

l'augmentation la température. [Mathur et Rupainuar, \(1988\)](#) ont montré que les cendres volantes des stations thermiques jouent un rôle très efficace dans l'adsorption des métaux lourds. Lorsqu'il est seul, le plomb présente un maximum d'adsorption de 93 %. Dans le cas d'un mélange, fer et plomb, l'adsorption de ce dernier se trouve réduite à 28 %. Les ions métalliques fixés sur ce matériau sont ensuite élués avec une solution de HCl à 2.3 % et un pH égal à 6.

I.9.3 Traitement par oxydoréduction

Ces réactions sont mises en œuvre pour modifier l'état de certains métaux (fer divalent, chrome hexavalent ...) ou certains composés soufrés et cyanurés afin : (i) : soit de les rendre insolubles et les éliminer par précipitation ; (ii) soit de les transformer en composés encore solubles, mais non toxiques ([Robert et De Dardel, 1988](#)).

Pour la réduction, le traitement le plus utilisé est celui appliqué à l'épuration des eaux résiduaires chromatées (contenant les chromates, bichromates), issue des ateliers de galvanoplastie, et dont le rejet est interdit par suite de la forte toxicité de l'ion Cr(VI) ([Pison, 1983](#)). Cette déchromatation consiste en la réduction en milieu acide du Cr(VI) en Cr(III) qui est moins toxique. Le chrome trivalent peut ensuite être précipité à l'état d'hydroxyde avec les autres métaux lors de l'étape de neutralisation. Le réducteur le plus utilisé est le bisulfite de sodium. La réaction mise en jeu est :



D'autres agents réducteurs peuvent être utilisés parmi lesquels : le sulfate ferreux, l'anhydride sulfureux, sulfite de sodium et le pyrosulfite de sodium ([Boutemine, 2009](#)).

I.9.4 L'électrodéposition

L'électrodéposition ou déposition électrochimique est une méthode qui consiste à récupérer à l'état solide sur des électrodes, les métaux dissous en solution aqueuse. Généralement, on utilise cette méthode pour extraire les métaux des minerais et les purifier. Plusieurs travaux ont étudié la faisabilité d'une récupération sélective par électrodéposition des métaux Pb(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II), à partir de solutions concentrées en chlorure. Les résultats obtenus montrent que les paramètres ciblés, surpotentiel et pH, influent sur la qualité des dépôts et que les métaux peuvent être séparés avec une grande pureté, égale ou supérieure à 99% ([Smara, 2005](#)).

I.9.5 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration de composés ou d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant. Le procédé d'extraction liquide-liquide a été initialement utilisé par l'industrie nucléaire pour le traitement des minerais d'uranium ou de thorium, la fabrication du zirconium, le recyclage des combustibles irradiés. Actuellement cette méthode est employée pour l'extraction sélective d'un métal à partir de solutions de lixiviation. L'opération consiste à agiter les solutions de lixiviation avec un solvant organique non miscible à l'eau. Le métal est extrait sélectivement par la phase organique laissant toutes les impuretés solubles dans la phase aqueuse.

De nombreux métaux sont récupérables par cette technique: cuivre, plomb, nickel, zinc, cadmium, manganèse, molybdène et vanadium. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la perte d'extractants qui sont très chers. Cependant, la principale application de cette méthode est la purification de l'acide phosphorique provenant des bains de brillantage chimique de l'aluminium à l'aide de tri-butyle de phosphate (Boutemine, 2009).

Stenstrom, (1987) a développé un modèle thermodynamique pour l'extraction du cadmium(II) contenu dans un mélange d'acide phosphorique (0.02 à 6 M) et chlorhydrique (0.005 à 0.10 M) par une amine tertiaire. Ce modèle permet de calculer l'extraction de cadmium et la co-extraction des acides phosphorique et chlorhydrique. Il a utilisé le modèle de Bromley pour calculer les coefficients d'activité dans la phase aqueuse. Il a également déterminé la constante thermodynamique de l'équilibre d'extraction ($\text{Log}K = 10.23$). L'auteur a montré que le taux d'extraction du cadmium augmente avec la concentration d'acide phosphorique. L'extraction du cadmium d'une solution d'acide phosphorique à différentes concentrations (0.7-8.8 M) par le *Cyanex 302* dilué dans le kérosène a été étudiée par Almela et al., (1998). Après les traitements numérique et graphique des résultats, ils ont proposé la formation, dans la phase organique, d'une espèce métallique $\text{CdR}(\text{HR})$. La valeur de la constante d'équilibre augmente avec la concentration d'acide phosphorique dans la phase aqueuse par contre une faible concentration de *Cyanex 302* est suffisante pour éliminer quantitativement le Cd(II) d'une solution d'acide phosphorique. Ocio et al., (2004) ont aussi étudié l'élimination du cadmium d'une solution d'acide phosphorique (0.4-7.3 M) mais par un autre extractant qu'est le *Cyanex 301*. Les

résultats de cette étude ont montré que la constante d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique.

Ouejhani et al., (2003) ont étudié l'extraction liquide-liquide de chrome hexavalent de l'acide chlorhydrique par le tributylphosphate (TBP). Cette technique a été appliquée dans la récupération de Cr(VI) des eaux usées, l'optimisation des conditions pour l'extraction quantitative est évaluée par l'étude de la variation de différents paramètres expérimentaux : la période d'agitation, le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'acide chlorhydrique, la concentration d'extractant et le rapport phase aqueuse phase liquide. Ils ont trouvé que le Cr(VI) est bien éliminé et que le (TBP) a une grande sélectivité pour le Cr(VI).

I.9.6 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé très utilisé dans les ateliers de traitement de surface. D'une part pour la récupération des matières premières et d'autre part pour contrôler la pollution aqueuse. Les techniques d'échange d'ions sont connues depuis très longtemps mais l'utilisation de celle-ci dans l'industrie de traitement de surface est récente. Costa, (1952) est le premier qui a utilisé l'échange d'ions pour éliminer les métaux polluants des eaux de rinçage en employant une résine échangeuse de cations de polystyrène sulfonaté. Il a montré que cette résine n'était pas stable à des concentrations en acide supérieures à 150 g.L^{-1} .

Les eaux résiduelles ayant fait l'objet d'une détoxification classique, peuvent encore contenir des concentrations résiduelles en métaux lourds de l'ordre de 0.1 à 10 mg.L^{-1} . Les résines échangeuses d'ions qui sont particulièrement performantes pour l'épuration de solutions diluées, peuvent donc être utilisées comme traitement de finition. Des résines cationiques ou complexantes qui présentent une sélectivité marquée pour toute une série de métaux lourds et de métaux de transition, permettent d'atteindre des teneurs résiduelles inférieures à 0.1 mg.L^{-1} (De Dardel, 1998).

L'échange d'ions sur résines est utilisé également dans le traitement des rejets de centrales nucléaires, où certains rejets sont traités sur résines pour retenir les produits radioactifs : cobalt, argent, césium, manganèse, iode, antimoine, bore ... etc. Dans ce cas, on ne régénère pas les résines : elles sont enfûtées et envoyées dans un centre de détoxification. Dans ce type de traitement, on peut mettre en œuvre des résines classiques et des résines spécifiques (Boeglin, 1998).

Récemment, la dépollution d'une solution contenant les cations métalliques (Pb(II), Ni(II) et Cd(II)), en utilisant le textile échangeur d'ions issu de la modification d'un polyester, a été testé (Ducoroy et al., 2007). Le procédé consiste à immerger un échantillon de textile échangeur de cations dans une solution contenant les différents cations métalliques. Les résultats obtenus montrent que le matériau modifié est efficace pour l'élimination des ions (Pb(II), Ni(II) et Cd(II)).

I.9.7 Techniques membranaires

Ces procédés ont pour principales caractéristiques communes de ne pas comporter de changement de phase au cours de la séparation, d'utiliser des différences de pression, de concentration ou de potentiel comme force motrice et de mettre en œuvre des membranes perméables à l'eau ou perméables aux anions ou aux cations. Fondamentalement en séparation membranaire, on assiste à un transfert de solvant ou de soluté à travers une membrane semi-perméable ou microporeuse toutes les fois qu'une différence de potentiel chimique et/ou électrochimique existe entre les deux faces de la membrane.

En réalité, les procédés d'usage courant pour l'élimination et la récupération des métaux lourds, sont l'osmose inverse (OI), l'électrodialyse (ED) et l'électro-électrodialyse et, à degré moindre, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF). Les trois premiers permettent à l'heure actuelle d'effectuer la détoxification des bains de rinçage des installations de traitement de surface.

I.9.7.1 Membranes de filtration

Les techniques de MF, UF et NF continuent d'être étudiées à l'échelle laboratoire pour l'extraction des métaux lourds (Blöcher et al., 2003 ; Bougen et al., 2001 ; Petrov et al., 2004 ; Qdais et al., 2004). Les résultats de Qdais et al. (2004) montrent que l'OI et la NF permettent des taux d'épuration en Cu(II) et Cd(II) très élevés 98-99 % pour l'OI et 90 % pour la NF. Le traitement d'eaux usées industrielles par OI fait baisser la concentration en métaux lourds de 500 à 3 ppm, ce qui conduit à un rendement d'extraction de 99.4 %.

Ces techniques de filtration sont souvent utilisées dans des couplages de procédés :

- Flotation/filtration pour la réduction de la concentration en Cu(II), Ni(II), Zn(II) dans des eaux usées industrielles (Blöcher et al., 2003) ; des concentrations inférieures à 0,05

mg.L⁻¹ ont été obtenues à partir de concentrations initiales de 474, 3.3 et 167 mg.L⁻¹ en chacun des ions, respectivement.

- Complexation/ultrafiltration pour la récupération sélective du Cu(II) en présence de Pb(II), Fe(II) et Mn(II) a été testée (Petrov et al., 2004) ; le faible rapport de complexation du Cu(II) par la carboxyl-méthyl-cellulose (CMC) permet son extraction par UF qui est suivie par une étape de décomplexation à faible pH. Des expériences comparatives ont été réalisées avec (i) : des solutions synthétiques ne contenant que des ions Cu(II); (ii) : des solutions synthétiques contenant en plus du Cu(II) des ions Pb(II), Fe(II) et Mn(II); (iii) : des eaux de drainage de mines. Dans les trois cas, un taux d'élimination du cuivre approchant les 99 % a été obtenu, cependant la destruction des complexes de métaux lourds dans les eaux résiduaires réelles, limite la récupération du cuivre à 80 %.

Un pilote semi continu d'UF amélioré par l'utilisation d'un polymère pour la récupération du Cadmium et du Plomb a été élaboré par Canizares et al., (2005). Ce procédé comprend deux étapes: la 1^{ère} consiste à faire réagir l'eau contenant les métaux lourds avec le ligand polymère, soluble dans l'eau, pour former des complexes macromoléculaires qui vont être ensuite retenus par la membrane d'UF. La 2^{ème} étape consiste en la régénération du matériau polymère pour être réutilisé. Ils ont optimisé les paramètres hydrodynamiques pour éliminer des polluants. L'influence du pH sur la rétention du métal et sur la régénération du polymère a été étudiée. Afin d'estimer les paramètres opératoires et les dimensions du pilote à l'échelle industrielle un modèle mathématique a été développé.

I.9.7.2 Electrodialyse (ED)

L'électrodialyse (ED) est un procédé électromembranaire largement étudié pour l'extraction et la récupération d'ions, notamment dans le cas des métaux lourds (Mohammadi et al., 2004 ; Santarosa et al, 2002 ; Marder et al, 2003).

Mohammadi et al., (2004) ont étudié l'extraction des ions Pb(II) par ED avec différents types de membranes commerciales et sous diverses conditions expérimentales de température (25, 40 et 60°C), concentration (100, 500 et 1000 ppm), débit (0.07, 0.3, 0.7, 0.9 et 1.2 mL s⁻¹) et tension (10, 20 et 30 V). Les résultats montrent qu'une augmentation de tension et de température augmente les performances du procédé, et que le pourcentage de séparation diminue avec l'augmentation de débit et de concentration.

Dans leurs travaux de recherche sur la récupération du nickel et du zinc à partir d'effluents industriels de concentration 50 ppm, [Santarosa et al., \(2002\)](#) ont comparé une membrane à base de résine époxy-zéolite (MZA) et la membrane commerciale Nafion[®]417. Ils ont montré que la membrane synthétique (MZA) est aussi efficace que la membrane commerciale Nafion[®]417.

Dans une autre étude, [Marder et al., \(2003\)](#) ont traité par électrodialyse une solution synthétique contenant du cadmium et du cyanure. Les résultats montrent que l'élimination de ces éléments dépend de la densité de courant et se trouve limitée par le dépôt de cadmium sur la membrane échangeuse de cations du côté diluât. Les expériences réalisées à 20 mA.cm^{-2} pendant 240 min donnent un taux d'élimination de 86 % pour $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ et de 95 % pour CN^- .

[Luciano et al., \(2004\)](#) ont étudié également la possibilité d'éliminer le cadmium des eaux résiduaires d'électrolyse par ED. Ils ont constaté que l'efficacité de la méthode est limitée par la précipitation du cadmium sur la surface de la membrane échangeuse d'ions, tandis que la présence d'autres métaux dans les eaux résiduaires tels que le fer, le cuivre, chrome influent sur la réutilisation du cadmium dans les bains d'électrolyse.

I.9.8 Procédés couplant électrodialyse/échange d'ions

La combinaison des procédés d'ED et d'EI sur résines, procédé d'EDI est également de plus en plus étudiée pour l'élimination de traces de métaux lourds ([Yeon et al., 2004](#), [Grebnyuk et al., 1996](#) ; [Grebnyuk et al., 1998](#) ; [Linkov et al., 1998](#) ; [Vasilyuk et al. 2004](#) ; [Dzyazko et al., 2004](#) ; [Spoor et al., 2001](#) ; [Spoor et al., 2002](#) ; [Souilah et al., 2004](#)).

La possibilité de réutiliser des eaux usées d'une usine d'électrolyse contenant des métaux lourds: Zinc, Cuivre, Cadmium et Plomb en petites quantités a été étudiée par [Souilah et al., \(2004\)](#). Les techniques testées sont: l'ED, l'EI sur résine et l'EDI. Les facteurs de concentration obtenus sont : Zn = 84, Cd = 49 et Cu = 33. L'application d'une densité du courant égale à 40 mA.cm^{-2} pendant 1400 min a permis d'obtenir une eau de haute pureté dont la conductivité et la salinité sont $40 \mu\text{s}$ et 0.05 g.L^{-1} respectivement. Les résultats montrent que l'EDI présente l'avantage de la purification de l'eau usée avec récupération des métaux lourds et l'élimination de la phase de régénération chimique.

[Vasilyuk et al., \(2004\)](#) ont étudié l'influence de la dureté de l'eau sur l'élimination du cuivre. Dans le procédé hybride échange d'ions-électrodialyse, deux types d'échangeurs d'ions ont été testés : organiques (Dowex HCR-S et Dowex 50WX-2) et inorganiques (zirconium phosphates ZrP-1 et ZrP-2). Le degré d'élimination des ions Cu(II) est plus élevé avec les échangeurs

inorganiques (10 fois supérieur pour l'échangeur ZrP-2) qu'avec les échangeurs organiques. Ceci est expliqué par la grande sélectivité des échangeurs inorganiques envers les ions Cu(II) en solution dans une eau dure.

L'efficacité du procédé d'EDI a également été prouvée pour la purification d'effluents contenant des ions Ni²⁺, Cu²⁺ ou Zn²⁺ (Dzyazko et al., 2004 ; Spoor et al., 2001 ; Spoor et al., 2002 ; Grebenyuk et al., 1996 ; Grebenyuk et al., 1998 ; Linkov et al., 1998). Dzyazko et al. (2004) ont montré que la résine Dowex HCR-S était plus efficace que les résines Dowex MSC-1, Purolite C100E et KU 2-8 pour l'élimination du Ni(II) en solution diluée.

Feng et al., (2007), dans leur travail, ont étudié la possibilité d'éliminer les cations métalliques des eaux usées de traitement de surfaces contenant les ions Ni²⁺ et de purifier les eaux de rinçage contenant cinq ions métalliques (Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Cr³⁺) par EDI. Les paramètres influençant l'ER de la résine, chargée en ions Ni²⁺, ont été optimisés. Les résultats montrent que l'addition d'une petite quantité de Na₂SO₄ dans la solution d'électrode, l'augmentation modérée de la tension appliquée et la concentration initiale des ions métalliques entraînent un effet important sur la régénération de la résine. Les résultats montrent que, pour le traitement d'effluents chargés en ions Ni²⁺, dans les deux modes de fonctionnement, en circuit ouvert ou en circuit fermé, le rendement faradique est acceptable 33-38% et le taux d'élimination des ions Ni²⁺ est supérieurs à 99.8 %. Pour la purification des eaux de rinçage, quelque soit la concentration initiale en ions métalliques, le taux d'élimination peut atteindre 99.8 %. La concentration des ions métalliques dans l'eau purifiée varie de 0.03-0.09 mg.L⁻¹ pour le nickel, 0.07-0.10 mg.L⁻¹ pour le cuivre, 0.06-0.15 mg.L⁻¹ pour le zinc, 0.07-0.10 mg.L⁻¹ pour le cadmium et 0.08-0.17 mg.L⁻¹ pour le chrome.

Des essais d'élimination des ions Cu²⁺ ont été réalisées par Arar et al., (2011) en utilisant l'EDI sur résine échangeuses de cations Purolite C150-PLH. Leur étude a montré que le transport des ions Cu²⁺ dans le compartiment cathodique a été efficacement amélioré par l'augmentation de la concentration initiale des ions Cu²⁺ dans la solution d'alimentation. La concentration du Cu²⁺ a diminué jusqu'à 0.49 mg.L⁻¹ pour une concentration initiale de 5 mg.L⁻¹ et jusqu'à 1.7 mg.L⁻¹ pour une concentration initiale de 25.0 mg.L⁻¹. En outre, la concentration des ions Cu²⁺ dans le compartiment cathodique augmente avec l'augmentation de la concentration de H₂SO₄ circulant dans les compartiments d'électrodes.

Un autre procédé résultant du couplage de l'ED et l'EI a été découvert par Spiegler et Coryell, (1951) qui est l'électropermutation (EP). Les processus du procédé d'EP sur une résine

échangeuse d'ions ont été décrits par [Strathmann et Kock, \(1980\)](#) en traitant des solutions contenant du plomb. Ce procédé permet de régénérer une résine échangeuse de cations et d'extraire en continu des traces de métaux lourds et les reconcentrer. Ce procédé est moins étudié, et il a été mis en œuvre à l'échelle laboratoire, avec des textiles échangeurs d'ions pour l'extraction du plomb, du zinc et du chrome ([Ezzahar, a,b1996](#) ; [Basta, 1998](#) ; [Kourda, 2000](#)).

Dans ces travaux, les expériences ont été conduites selon deux voies :

- Une électro-extraction en continu durant laquelle la fixation des cations apportés par la solution qui circule sur le textile échangeur de cations, la régénération par voie électrochimique du textile et le transfert des cations à travers la membrane échangeuse de cations, se font simultanément,
- Une électro-extraction en discontinu qui s'effectue en deux étapes : une phase de fixation jusqu'à saturation du textile échangeur de cations suivie par une phase d'ER du textile.

Les résultats de cette étude montrent que dans le premier cas, d'électro-extraction en continu, la présence du textile améliore nettement les performances de l'ED de solutions diluées :

- D'une part, elle réduit la fuite ionique à la sortie de l'électrodialyseur permettant de travailler en simple passage et non en circuit fermé, ce qui est plus aisé lorsque les volumes de solution à épurer sont importants ;
- D'autre part, elle augmente la conductivité de la solution, ce qui engendre une baisse de la tension et par conséquent de la consommation énergétique.

Des taux d'épuration importants supérieurs à 95 % ont été obtenus pour des solutions initiales en Pb(II), Zn(II) et Cr(III) de 10, 25 et 20 mg L⁻¹, respectivement. L'avantage du procédé d'EP est de pouvoir simultanément extraire et reconcentrer les ions. Dans certaines conditions opératoires, la solution initiale a pu être reconcentrée d'un facteur de 10. Dans le deuxième cas, d'électro-extraction en discontinu, la faisabilité de régénérer les textiles par voie électrochimique a été démontrée puisque des taux de régénération de 90 % à 100 % ont été obtenus.

Enfin, dans les deux types d'expérience, l'utilisation de TEC à fonction sulfonique s'avère plus efficace que celle de TEC à fonction carboxylique bien qu'ils possèdent une capacité d'échange trois à cinq fois plus grande. En effet, la fonction carboxylique est mal adaptée aux procédés d'EP: sous forme protonée, elle est peu dissociée et donc peu conductrice ; avec les ions multivalents, elle donne des complexes, ces ions sont alors difficilement échangés. Dans tous les cas, une élévation de la tension du système est observée.

Lacour et Sandeaux, (2001) ont étudié l'élimination du Zn^{2+} et du Ag^+ par ER en utilisant différents types de textile. Ils ont étudié l'influence de la nature des groupements fonctionnels du textile (carbonate, sulfonate et phosphate) sur l'efficacité de l'élimination des métaux ainsi que l'influence de la présence des ions Ca^{2+} , Cu^{2+} et du complexant fort (EDTA) qui entraînent une diminution de l'efficacité d'élimination des cations Zn^{2+} .

Afin d'examiner les phénomènes de transports dans un procédé hybride couplant l'ED à l'EI, Mahmoud et al., (2003) ont appliqué ce procédé pour l'élimination des ions Cu^{2+} . Leur étude visait à enquêter sur les deux étapes du processus de traitement, à savoir l'adsorption des cations sur le lit de résine et l'électromigration sous champ électrique. Pour cet objectif, deux résines ayant différents degré de réticulation (2 et 8%) ont été utilisées. Les auteurs ont montré que les flux de transfert d'ions vers le compartiment cathodique et le rendement de transport électrique sont considérablement réduits pour les résines imprégnées partiellement. Le flux de courant électrique est fortement favorisé par la présence d'ions très mobiles dans la phase solide (résine) tels que les protons. Composition non uniforme du lit de résine modifie considérablement le processus de régénération de la résine et les rendements de transfert d'ions.

Smara et al., (2005) ont étudié l'électroextraction de certains cations métalliques (Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) des solutions diluées par EP sur résine échangeuse de cations forte. L'extraction des cations a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres opératoires tels que : la densité de courant appliquée, le débit d'alimentation, la concentration du cation à éliminer et la nature de l'électrolyte support. Malgré la saturation de la résine par le cation étudié avant son introduction dans le compartiment d'alimentation, le taux d'élimination était élevé et de l'ordre de 99 %, ainsi que le transfert du cation dans le compartiment de concentration. Les auteurs ont conclu que le procédé d'EP apparaît particulièrement favorable pour l'élimination et la récupération des ions métalliques indésirables présents en trace dans les effluents industriels.

Dans un autre étude plus récente, Smara et al., (2007) ont appliqué l'EP pour l'élimination des métaux lourds contenus en mélange dans des solutions diluées et à différents rapports de concentrations. Les résultats montrent que la séquence d'élimination et de transfert des métaux est comme suit: $Pb(II) \gg Cd(II) > Cu(II) > Zn(II)$ et que l'affinité de la résine est élevée pour les ions Pb(II), comparée à celles pour les autres ions métalliques. Les flux des cations métalliques concurrentiels vers la solution receveur dépendent de leur concentration et diffusivité dans la résine et par conséquent, de l'affinité relative de la résine pour ces espèces ioniques. Les auteurs ont également réussi à épurer à 98 % une solution contenant les quatre cations où chacun présent

à une concentration égale à 40 ppm.

Mahendra et al., (2013) ont appliqué l'EP sur une résine cationique macroporeuse (AMP-PAN) pour la séparation des ions Cs^+ . La résine a été chargée préalablement avec le Cs^+ avant le procédé. La séparation de césium a été effectuée à différentes densités de courant (16 à 24 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), différentes concentrations des ions ammonium régénérant (0.27-1.4 M), et avec différentes capacités d'adsorption de la résine AMP-PAN. Les taux d'élimination ont augmenté avec la diminution de la capacité d'échange du AMP-PAN. L'efficacité d'élimination du Cs^+ augment avec l'augmentation de la densité du courant. Le pH de la solution traitée et diminue d'une façon remarquable ($\text{pH} > 4$) juste après quelques minutes de fonctionnement. Dans des conditions opératoires optimisées, cette technique atteint à un rendement d'élimination supérieure à 80 % dans 30 heures de fonctionnement du procédé.

Conclusion

Dans cette revue bibliographique, nous avons présenté des généralités sur la pollution des eaux par les métaux lourds ainsi que son impact sur l'environnement, et les différentes techniques adoptées au traitement de ce type de pollution. L'objectif des travaux présentés dans cette thèse est d'appliquer une technique hybride couplant l'ED à l'EI pour l'élimination et la reconcentration des métaux lourds des solutions de faibles concentrations, afin de permettre par la suite leur récupération par électro-déposition. Cette technique est appelée EP ou encore ER continue. Le principe, les avantages de l'EP ainsi que les caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions utilisés dans cette technique (membranes, résines et textiles échangeurs d'ions) seront décrits en détaille dans le prochain chapitre.

Dans l'expérimental, on s'intéresse principalement à l'étude des paramètres physico-chimiques influençant l'élimination des cations métalliques par EP, ainsi que les phénomènes qui gouvernent le processus du procédé et la corrélation qui existe entre eux. Les études d'EP réalisées jusqu'à présent ont généralement été effectuées pour l'élimination des cations ou des anions sans aucune sélectivité. Nous nous sommes donc intéressés dans une dernière partie à l'amélioration de l'élimination sélective des métaux lourds d'un mélange contenant plusieurs cations.

Chapitre II

Matériaux échangeurs d'ions et procédés électromembranaires

Sommaire du chapitre

Introduction	28
II.1 Echange d'ions et matériaux échangeurs d'ions	28
II.1.1 L'échange d'ions	28
II.1.2 Fonctionnement d'un matériau échangeur d'ions	29
II.1.3 Propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux échangeurs d'ions	30
II.1.3.1 Structure du squelette	30
II.1.3.2 L'échange ionique	30
II.1.3.3 La cinétique d'échange	31
II.1.3.4 Stabilité et longévité	32
II.1.3.5 Géométrie	32
II.1.3.6 Gonflement	33
II.1.3.7 Capacité d'échange	33
II.1.3.8 Groupements fonctionnels	33
II.1.3.9 Stabilité thermique et chimique	33
II.1.3.10 Résistance électrique	34
II.1.4 Les membranes échangeuses d'ions	34
II.1.4.1 Définition	34
II.1.4.2 Classification des membranes échangeuses d'ions	35
II.1.4.3 Propriétés spécifiques des membranes échangeuses d'ions	36
II.1.4.3.1 Exclusion ionique et potentiel de Donnan	36
II.1.4.3.2 Permsélectivité	38
II.1.4.3.3 Diffusion et autodiffusion	39
II.1.4.3.4 Résistance électrique des membranes	40
II.1.4.3.5 Equations de transport membranaire	40

II.1.4.4 Quelques applications des membranes échangeuses d'ions	41
II.1.5 Les résines échangeuses d'ions	41
II.1.5.1 Classification des résines échangeuses d'ions	42
II.1.5.2 Propriétés spécifiques des résines échangeuses d'ions	42
II.1.5.2.1 Le squelette	42
II.1.5.2.2 Structure et porosité	43
II.1.5.2.3 Granulométrie	44
II.1.5.2.4 Affinité	44
II.1.5.2.5 Masse volumique	45
II.1.5.2.6 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions	45
II.1.6 Les textiles échangeurs d'ions	48
II.1.6.1 Structure des textiles échangeurs d'ions	48
II.1.6.2 Utilisations des textiles échangeurs d'ions	49
II.2 L'électrodialyse (ED)	50
II.2.1 Définition de la dialyse	50
II.2.2 Principe de l'électrodialyse	51
II.2.3 Phénomènes liés à l'électrodialyse et limitations de la technique	52
II.2.3.1 Polarisation de concentration (polarisation primaire)	52
II.2.3.2 Colmatage des membranes	53
II.2.3.3 Densité de courant limite	54
II.2.3.4 Défaut de perméabilité des membranes	56
II.2.3.5 Aspect énergétique de l'électrodialyse	56
II.2.4 Applications de l'électrodialyse	57
II.3 Combinaison de l'échange d'ions à l'électrodialyse	58
II.3.1 Electropermutation	59
II.3.1.1 Principe du procédé	59
II.3.2 Electrodéionisation (EDI)	61
II.3.2.1 Principe du procédé	61
II.3.2.2 Applications de l'électrodéionisation	62
II.3.3 Combinaison Electrodialyse/Echange d'ions sur textiles échangeurs d'ions	62
II.3.4 Avantages de la combinaison Electrodialyse/Echange d'ions	63

Introduction

Ce chapitre porte une synthèse bibliographique sur les matériaux échangeurs d'ions et les procédés électromembranaires étudiés dans ce travail. Une première partie de ce chapitre recense des généralités sur le phénomène d'échange d'ions (IE) et les caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions (MEIs), dont les membranes, les résines et les textiles échangeurs d'ions. Une deuxième partie sera consacrée au procédé d'électrodialyse (ED), son principe, ses applications et les principaux phénomènes et limitations liés à la technique. En dernière partie, nous donnerons un aperçu général sur la technique hybride combinant l'ED et d'EI ainsi que les avantages de cette combinaison.

II.1 Echange d'ions et matériaux échangeurs d'ions

Les MEIs sont des substances granuleuses ou microporeuses ou sous une forme de gel, qu'ont une structure moléculaire possédant des groupements fonctionnels basiques ou acides qui peuvent être échangés. La plus part des échangeurs d'ions utilisés de nos jours sont des matières synthétiques produites à partir de polymères organiques ou minérales.

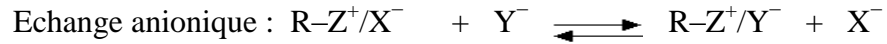
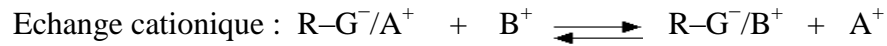
II.1.1 L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'un certain signe contenus dans une solution sont retirés de cette solution par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par d'autres ions de même signe libérés par le solide. L'échange d'ions est stœchiométrique : un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électroneutralité dans l'échangeur et dans la solution. Les échangeurs d'ions se présentent le plus souvent sous forme de billes sphériques, mais peuvent exister parfois sous forme de fibres.

Un échangeur d'ions est composé d'une matrice insoluble qui porte des groupes chargés (le groupe fonctionnel), chimiquement liés et des ions mobiles de charge opposée. La matrice peut se composer de silicates d'alumine, de résines synthétiques, de polysaccharides, etc. La nature de la matrice détermine principalement la stabilité mécanique, la porosité et la capacité d'échange. Les ions ayant la même charge que le groupe fonctionnel de l'échangeur sont appelés co-ions, tandis que ceux ayant une charge opposée sont dits contre-ions. Si la matrice comporte des groupes fonctionnels positifs, le contre-ion devra être négatif. L'échangeur d'ions qui échange des ions négatifs est désigné sous le nom d'échangeur d'anions. De la même façon, si la matrice

comporte des groupes fonctionnels négatifs, le contre-ion devra être positif et l'échangeur est dit échangeur de cations.

L'échange de deux ions sur un matériau échangeur d'ions est représenté par :



La force motrice d'échange d'ions est la distribution des contre-ions entre la phase solide et la phase liquide. La distribution dépend de la structure physique et chimique de l'échangeur, des charges et des tailles des contre ions, ainsi que de la composition et de la concentration totale de la solution (Helfferich, 1962).

II.1.2 Fonctionnement d'un matériau échangeur d'ions

Lorsqu'un matériau échangeur d'ions est au contact d'une solution d'électrolyte et solidaire de la matrice polymère qui permet au matériau de faire une sélection des ions mis en mouvement grâce à un champ électrique ou à un effet d'agitation, et selon la nature des groupements fixés (charges), les ions de charge opposée s'adsorbent sur le matériau, ou s'adsorbent passagèrement puis se traversent le matériau, dans le cas de charge similaire des groupements fixés les ions sont arrêtés et remplacés par le matériau (figure II.1).

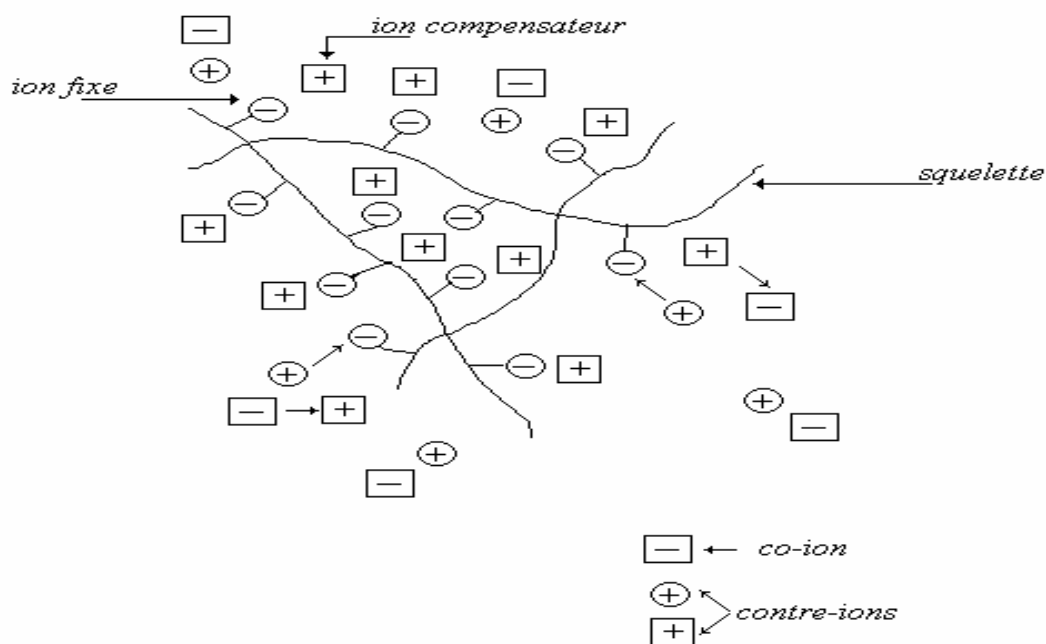


Figure II.1: Principe d'échange ionique dans un échangeur de cations (Brun, 1989).

Les ions échangeables, dites contre-ions, sont de charge opposée au groupe fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent adsorber sur les sites ou circuler de site à site. Les ions de même charge, appelés co-ions, sont normalement rejetés du matériau par répulsion électrostatique, mais pour les membranes et les textiles une forte concentration de la solution au contact de lesquels amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer.

Les groupements fonctionnels utilisés comme sites échangeurs, sont portés dans le tableau II.1. Ils confèrent à l'échangeur (membrane, résine ou textile) un caractère acide ou basique, fort ou faible.

Tableau II.1: Principaux groupements fonctionnels dans les échangeurs d'ions.

	Groupement	Caractère du matériau
Matériaux échangeurs de cations	Sulfonique : $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : $-\text{PO}_3^{2-}$	Acide fort
	Carboxylique : $-\text{COO}^-$	Acide faible
	Arséniate : $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
Matériaux échangeurs d'anions	Alkyloammonium : $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NHR}_2^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
	Alkylsulfonium : $-\text{SR}_2^+$	Base forte
	Alkylphosphonium : $-\text{PR}_3^+$	Base faible
	Vinylpyridinium : $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible

II.1.3 Propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux échangeurs d'ions

II.1.3.1 Structure du squelette

Le squelette des matériaux échangeurs d'ions est généralement un polymère dont les chaînes sont reliées entre elles par des ponts pour former un réseau tridimensionnel plus ou moins réticulé (Trémillon, 1965). Les squelettes les plus utilisés sont : les polystyréniques et les polyacryliques ainsi que d'autres moins courants : les formaphénoliques et les polyalkylamines (De Dardel, 1998).

II.1.3.2 L'échange ionique

Un échangeur d'ions mis à l'équilibre dans une solution électrolytique est le siège d'un échange entre les contre-ions qui équilibrent ses sites fixes et les contre-ions contenus dans la solution. La

réaction d'échange peut être décrite par une constante d'équilibre définie pour une température et une pression donnée :

$$z_B \cdot \bar{A}^{z_A} + z_A \cdot B^{z_B} \leftrightarrow z_B \cdot A^{z_A} + z_A \cdot \bar{B}^{z_B}$$

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_B^{|z_A|} \cdot a_A^{|z_B|}}{a_B^{|z_A|} \cdot \bar{a}_A^{|z_B|}} \quad (\text{II.1})$$

Où, a représente l'activité de l'ion. Les symboles surlignés correspondent à l'échangeur.

La constante K_B^A est sans dimension si les activités a et \bar{a} sont définies par rapport à une même référence. Si on néglige les coefficients d'activité pour exprimer K_B^A en fonction de la concentration, il en sera de même si les unités des concentrations internes et externes sont exprimées de la même manière, ce qui n'est pas toujours le cas avec les membranes et les résines.

Pratiquement, il est plus aisé de travailler avec une grandeur adimensionnelle qui donne de plus amples informations sur la distribution exacte des contre-ions. Cette grandeur, appelée constante d'échange apparente ou coefficient d'affinité ou facteur de séparation (Helfferich, 1962), est obtenue à partir de la relation suivante :

$$(K_{app})_B^A = \frac{c_A \cdot \bar{c}_B}{\bar{c}_A \cdot c_B} \quad (\text{II.2})$$

Cette grandeur dépend de la force ionique de la solution, de la température et des proportions des contre-ions en solution. Elle permet de comparer l'affinité d'un échangeur pour différents contre-ions : si $(K_{app})_B^A > 1$, l'échangeur a plus d'affinité pour l'ion B que pour l'ion A et inversement.

II.1.3.3 La cinétique d'échange

Les constantes d'équilibre et d'échange apparent s'appliquent seulement aux systèmes qui sont en équilibre. Dans la pratique, la solution circule au contact de l'échangeur et l'équilibre n'est pas atteint. Les résultats sont influencés par des considérations cinétiques.

La cinétique d'échange de l'ion A dans l'échangeur par l'ion B en solution se fait en sept étapes :

- Transfert de B en solution par convection ;
- Diffusion de B dans la couche de diffusion ;
- Diffusion de B dans l'échangeur ;
- Réaction d'échange d'ions ;
- Diffusion de A dans l'échangeur ;

- Diffusion de A dans la couche de diffusion ;
- Transfert de A en solution par convection.

L'étape limitante est soit la cinétique dans la couche de diffusion, soit la cinétique dans l'échangeur, ceci dépend des conditions expérimentales et du type d'échangeur utilisé (Trémillon, 1965 ; Helfferich, 1962).

La vitesse de diffusion des ions dans l'échangeur dépend :

- Du degré de réticulation de l'échangeur ;
- De la taille de l'ion échangé (l'échange est plus difficile pour un ion de grande taille) ;
- Des liaisons chimiques.

La vitesse de diffusion des ions dans la couche de diffusion dépend :

- De la concentration de la solution ;
- De l'agitation de la solution.

Enfin la température a une influence non négligeable sur les constantes de diffusion. Et dans le cas des REI, la vitesse d'établissement des équilibres entre la résine et la solution à son contact dépend de la taille de la particule de résine (l'échange est plus rapide pour des résines de petite taille).

II.1.3.4 Stabilité et longévité

Les matériaux échangeurs d'ions disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer une parfaite insolubilité et de suite une structure chimique stable. Elles sont aussi dotées d'une stabilité dans le temps qui garantit plusieurs années de service (De Dardel, 1998).

II.1.3.5 Géométrie

La géométrie du MEI se diffère selon le type du matériau, par exemple les membranes et les textiles échangeurs d'ions existent sous des formes films: les membranes se présentent de 0.1 à 0.2 mm d'épaisseur, dont la surface peut atteindre plusieurs mètres carrés. Les textiles échangeurs d'ions sont plus épais et poreux que les membranes, leur épaisseur peut atteindre 8 mm. Cependant, les résines échangeuses d'ions (REC) sont des substances granulaires, et sont essentiellement à base de polystyrène ou de polyacrylate réticulés, c'est-à-dire de matières synthétique de polymérisation fabriquées sous forme de billes (diamètre de 0.3 à 1.2 mm pour la majorité des résines) (Trémillon, 1965).

II.1.3.6 Gonflement

Le gonflement des matériaux échangeurs d'ions est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure du matériau par le solvant. En particulier, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame du matériau. La teneur en eau d'un MEI est une fonction inverse du taux de réticulation (Helfferich, 1962).

II.1.3.7 Capacité d'échange

La capacité d'échange d'un matériau échangeur d'ions représente le nombre de sites ioniques fixés capable d'effectuer l'échange par unité de masse du matériau sec ou par unité de volume pour un matériau humide. En pratique il peut aussi être évalué par le nombre d'équivalents échangés par gramme de matériau sec (Trémillon, 1965). En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire du MEIs ainsi que la taille des contre-ions échangés.

II.1.3.8 Groupements fonctionnels

Les groupements fonctionnels doivent avoir la capacité de générer des charges positives ou négatives. Il existe alors une grande variété de groupements fonctionnels, mais les besoins économiques et les problèmes de la stabilité chimiques réduit le nombre en quelque uns (SO_3^- , COO^- , NR_3^+ , HNR_2^+ ... etc). Selon la nature chimique du groupement fonctionnel et sa dissociation l'échangeur est dit anionique ou cationique, fort ou faible.

II.1.3.9 Stabilité thermique et chimique

La structure des MEIs doit rester stable vis-à-vis de la température et de certains milieux chimiques, acides, basiques ou oxydants. D'une façon générale, les comportements des membranes et des résines ça changent fortement à des températures supérieures à 50°C, et tous ne présentent pas la même résistance face aux agents chimiques. Il existe néanmoins des membranes échangeuses de cations à base de copolymère fluoré particulièrement résistantes, utilisées dans les piles à combustible comme conducteur protonique. La structure de cette membrane reste stable jusqu'à des températures de 80°C et résiste également à la soude

concentrée. Les textiles et les résines résistent à des températures plus élevées de l'ordre de 100°C, à l'exception des textiles échangeurs d'anions de caractère base forte et textiles échangeurs de cations de caractère acide fort qui sont détériorés au-dessus de 80°C.

II.1.3.10 Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein du matériau échangeur d'ions. Elle détermine le besoin en énergie électrique pour l'utiliser dans un procédé membranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Pour les membranes elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique (Maurel, 1985 ; George et Courant, 1967). La conductivité K d'un échangeur est liée à sa résistance électrique R par la relation suivante :

$$K = \frac{e}{R S} \quad (\text{II.3})$$

Où, e est l'épaisseur de l'échangeur d'ions et S sa section.

II.1.4 Les membranes échangeuses d'ions

II.1.4.1 Définition

Une membrane échangeuse d'ions, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des ions fixes, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou contre-ions. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte (figure II.2).

Les groupements échangeurs les plus couramment utilisés dans les membranes échangeuses d'ions sont portés dans le tableau II.1. Ils confèrent à la membrane un caractère acide ou basique, fort ou faible. Les groupes sulfoniques et ammoniums quaternaires confèrent à la membrane dans laquelle ils sont fixés un caractère respectivement acide et basique forts ; on peut admettre que leur dissociation est complète pour tout pH. Les membranes contenant les groupes

carboxyliques et ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques à caractère acides faibles et basiques faibles. Les membranes d'électrodialyse sont surtout des membranes ioniques fortes. Suivant le type de sites échangeurs (de cations, d'anions ou des deux à la fois), on obtient différents types de MEI.

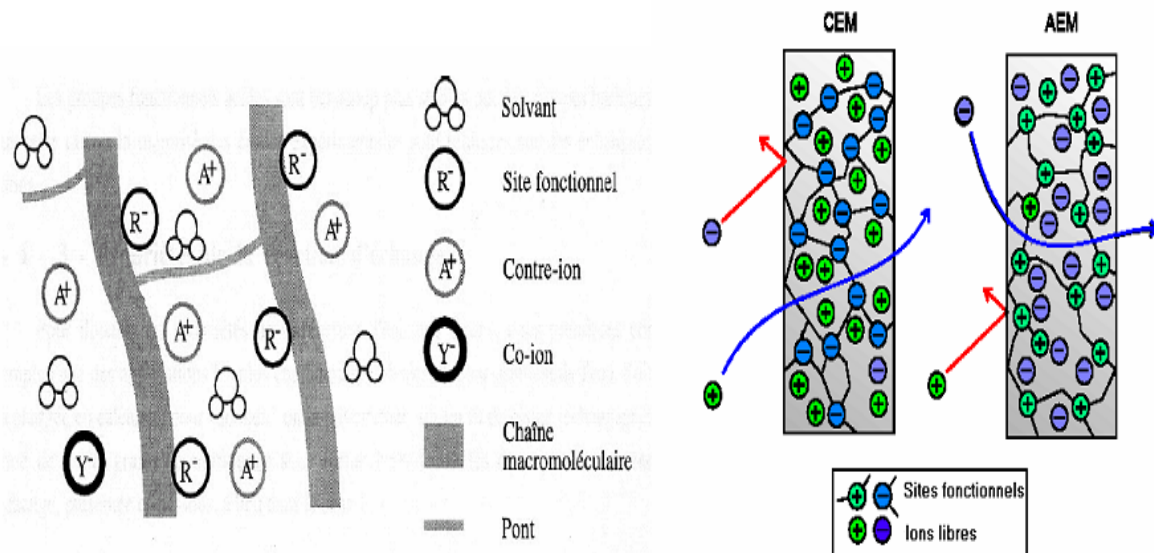


Figure II.2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions.

II.1.4.2 Classification des membranes échangeuses d'ions

Selon la nature des groupements fonctionnels greffés sur la membrane on distingue plusieurs types :

a) Membrane homopolaires :

Les membranes homopolaires comportent des groupes fonctionnels ionisés de signe identique. Dans cette catégorie, on distingue (Audinos, 1997): (i) : Membranes échangeuses de cations ou cationiques : qui possèdent des sites fonctionnels chargés négativement, tels que : SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_2^{2-} ; (ii) Membranes échangeuses d'anions ou anioniques : qui possèdent des sites fonctionnels chargés positivement tels que : NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ .

b) Membranes bipolaires :

Elles sont constituées de deux matériaux échangeurs d'ions de polarité différente. Une des faces est perméable aux cations, alors que l'autre est perméable aux anions. Elles possèdent la propriété de dissocier les molécules d'eau en protons et ions hydroxydes sous l'effet d'un champ électrique (figure II.3) (Alcaraz et al., 2001 ; Sata, 1973).

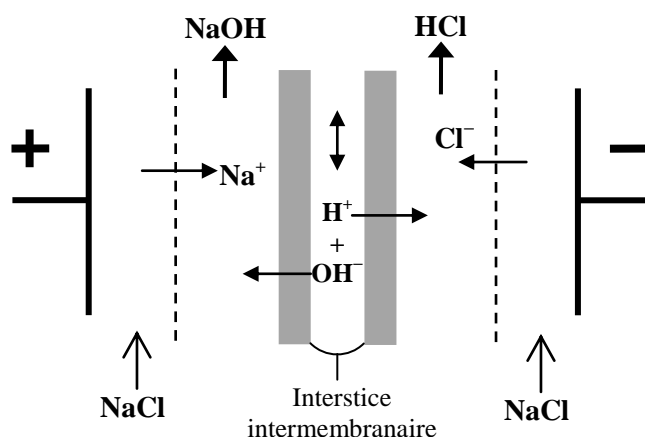


Figure II.3: Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire.

c) Membranes mosaïques :

Ce sont des échangeurs hétérogènes comprenant des plages de sites positifs et négatifs les unes accolées aux autres et perpendiculaires au plan de la membrane (Strathmann, 2004).

d) Membranes amphotères :

Elles comprennent à la fois des sites positifs et des sites négatifs entremêlés à l'échelle moléculaire (Strathmann, 2004).

e) Membranes modifiées :

Ce sont des membranes homopolaires dont une face a été revêtue d'une fine couche portant une charge fixe de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et bloquent une grande partie des contre-ions multivalents (Sata, 1973 ; Sata, 1978 ; Sata et Mizutani, 1979). Par exemple, la membrane cationique commerciale Selemion CSV de la société Asahi Glass laisse bien passer les ions sodium (avec un nombre de transport de 0.92) et bloque le passage des ions divalents tels que le calcium et le magnésium (avec un nombre de transport de 0,04) (Strathmann, 2004).

II.1.4.3 Propriétés spécifiques des membranes échangeuses d'ions

II.1.4.3.1 Exclusion ionique et potentiel de Donnan

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions)

sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui le premier a analysé ce comportement spécifique des MEI (Donnan, 1911).

La figure II.4 présente les profils de concentration des ions fixes et mobiles ainsi que le gradient de potentiel, entre une MEC et la solution. La concentration des contre-ions dans la membrane est plus élevée que celle dans la solution. Par contre, la concentration des co-ions est plus élevée en solution. Ces gradients de concentration agissent comme forces motrices d'un transport par diffusion des espèces ioniques. D'autres part, cette diffusion des charges dans des sens opposés conduit à la création des charges spatiales qui compensent l'effet du gradient de concentration et établissent un équilibre entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre. Cette différence de potentiel électrique est appelée potentiel de Donnan (Violleau, 1999).

Les potentiels électrochimiques d'un ion i de valence z_i dans la membrane $\mu_m(i)$ et dans la solution $\mu_s(i)$ s'écrivent :

$$\mu_m(i) = \mu_m^0(i) + RT \ln a_m(i) + Fz_i \Phi_m \quad (\text{II.4})$$

$$\mu_s(i) = \mu_s^0(i) + RT \ln a_s(i) + Fz_i \Phi_s \quad (\text{II.5})$$

Où, $\mu_m^0(i)$ et $\mu_s^0(i)$ représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion i dans la membrane et dans la solution. Les activités du cation dans la membrane et en solution sont notées respectivement $a_m(i)$ et $a_s(i)$. Φ_m et Φ_s sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution. R est la constante des gaz parfaits, T : la température absolue (K) et F : la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration, l'expression du potentiel de Donnan (Φ_m et Φ_s) s'écrit :

$$\Phi_m - \Phi_s = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_s^i}{C_m^i} \quad (\text{II.6})$$

Où, C_m^i et C_s^i sont respectivement la concentration de l'ion i dans la membrane et dans la solution. En valeur absolue, le potentiel de Donnan augmente lorsque la différence de concentration entre la solution et la membrane augmente (Boulehdid, 2008).

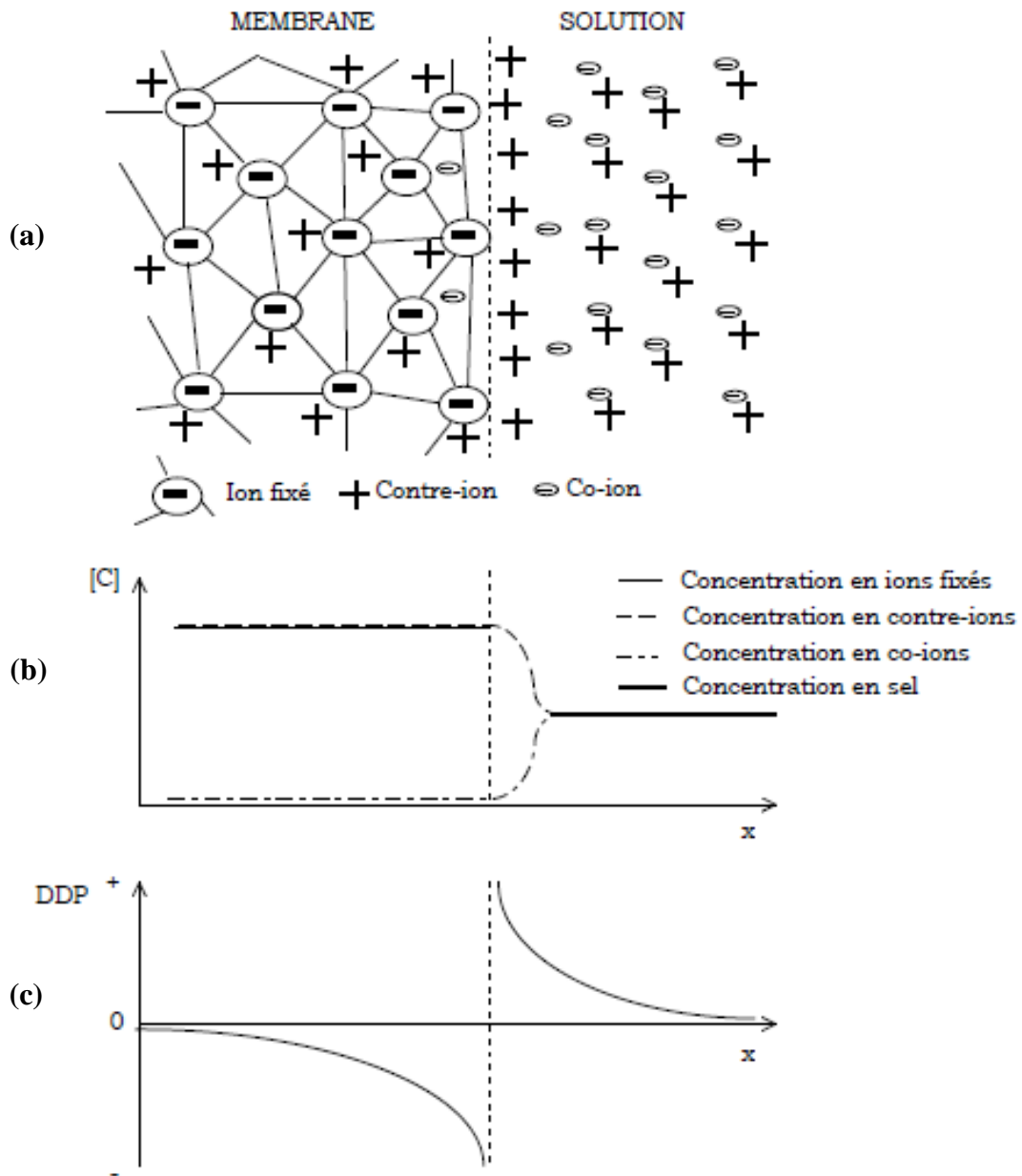


Figure II.4: Schéma illustrant : (a) La distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations, (b) Le profil de concentration et (c) Le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution (Violleau, 1999).

II.1.4.3.2 Permsélectivité

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions. La permsélectivité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. La permsélectivité d'une membrane à un ion donné ϕ est quantifiée par le

nombre de transport défini comme étant la fraction de courant transportée par cet ion. Elle est donnée par l'expression suivante (Kneifel, 1980):

$$\varphi = \frac{(\bar{t} - t_s)}{1 - t_s} \quad (\text{II.5})$$

Où, t_s et \bar{t} sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane.

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

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}} \quad (\text{II.6})$$

Où, i_i est la densité de courant (exprimée en A.m^{-2}) transportée par l'ion i , et i_{tot} la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution. La somme des nombres de transport de contre-ions et de co-ions est toujours égale à l'unité.

$$\bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1 \quad (\text{II.7})$$

La densité de courant i_i est reliée au flux d'ion correspondant, J_i (exprimé en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) par l'expression :

$$i_i = z_i F J_i \quad (\text{II.8})$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane est donnée par :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i J_i}{\sum_i (z_i J_i)} \quad (\text{II.9})$$

Dans une membrane parfaitement sélective, en application du principe de Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est alors entièrement transporté par les contre-ions et Φ vaut donc 1 (Boulehdid, 2008).

II.1.4.3.3 Diffusion et autodiffusion

En l'absence de champ électrique, une MEI séparant deux solutions des concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, le transfert ionique qui s'effectue du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré s'appelle la diffusion ionique. Lorsque les concentrations des solutions sont identiques de part et d'autre de la membrane, il subsiste un flux d'autodiffusion des espèces ioniques qui s'effectue tout en respectant un bilan de transfert de matière nul à travers la membrane (Helfferich, 1962).

II.1.4.3.4 Résistance électrique des membranes

Pour une utilisation dans les procédés électromembranaires, la résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui transportent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation et de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée (Boulehdid, 2008).

II.1.4.3.5 Equations de transport membranaire

Les phénomènes de transport membranaires sont le plus souvent traités à partir de l'équation de Nernst-Planck (Buck, 1984). La membrane est considérée comme une phase épaisse assimilable à une solution et séparant deux phases aqueuses adjacentes. La force agissante est le gradient de potentiel électrochimique de part et d'autre de la membrane.

Soit J_i , le flux de l'espèce i à travers la membrane:

$$J_i = -C_i \cdot \bar{u}_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (\text{II.10})$$

C_i est la concentration de l'espèce i , \bar{u}_i sa mobilité dans la membrane et μ_i son potentiel chimique dans la membrane.

Connaissant l'expression du potentiel chimique d'un cation C^+ de valence z_c dans la membrane, $\mu_m(C^+)$:

$$\mu_m(C^+) = \mu_m^0(C^+) + RT \ln a_m(C^+) + F\Phi_m \quad (\text{II.11})$$

Où, $\mu_m^0(C^+)$ et représente le potentiel chimique standard de l'ion dans la membrane.

Les activités du cation dans la membrane est notées $a_m(C^+)$. Φ_m est le potentiel électrique dans la membrane.

On introduit le coefficient de diffusion $D_i = k \cdot T \cdot u_i$ et γ_i , le coefficient d'activité de l'ion i tel que :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (\text{II.12})$$

Le flux d'électromigration d'une espèce ionique i , pour une solution idéale, à travers une MEI soumise à un champ électrique est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$J_i = -D_i \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \cdot \frac{d\gamma_i}{dx} + z_i \cdot \frac{F}{R.T} \cdot C_i \cdot \frac{dE}{dx} \right] \quad (\text{II.13})$$

Cette équation, bien que ne prenant pas en compte les couplages de flux entre les espèces traversant la membrane, présente l'intérêt de décrire les principaux facteurs influant sur le transfert des ions.

II.1.4.4 Quelques applications des membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions sont employées dans quatre grands domaines :

- La dialyse: transport par diffusion de solutés neutres selon leurs gradients de concentration, à travers une MEI (Tourreuil, 1997).
- L'électrodialyse: technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'effet d'un champ électrique (Chapotot, 1995).
- La dialyse de Donnan ou dialyse ionique croisée : cette méthode consiste à échanger les contre-ions de deux solutions d'électrolytes séparés par une MEI, sous l'effet du gradient de concentration de l'un d'eux, voire des deux électrolytes (Mokrani, 1999).
- Les piles à combustible : dès le début des programmes spatiaux, notamment lors de la mission Gemini (NASA), les piles à combustible de type polymère-électrolyte solide ont été retenues en raison de leur simplicité de construction et de leur fiabilité de fonctionnement. Les membranes disponibles à cette époque étaient constituées de copolymère polystyrène divinylbenzène inséré dans une matrice fluorocarbonée inerte. Néanmoins, ce type de membrane s'est révélé insuffisant en termes de stabilité dans le temps. Ce n'est qu'avec l'apparition des membranes perfluorosulfoniques de type Nafion[®], produites par Du Pont[®], que les piles à membranes échangeuses de protons connurent un développement spectaculaire fort prometteur. Ce type de pile à combustible est appelé à constituer un générateur électrique d'autonomie comparable à celle que permettent les moteurs thermiques (Gavach, 2000).

II.1.5 Les résines échangeuses d'ions

C'est en 1934 qu'Adams et Holmes réalisèrent la synthèse de macromolécules douées de propriétés d'échange en condensant des polyphénols et du formol, cette découverte conduisit à la fabrication des matériaux modernes appelés résines échangeuses d'ions (REI), dont les qualités particulières se trouvent aujourd'hui réunies dans celles qui sont mises à la disposition de l'industrie et des laboratoires (Savidan, 1965).

Les REIs sont des particules sphériques qui peuvent être immergées dans la solution à traiter. Des échanges ont lieu entre les contre-ions des REIs et les ions de même signe que contient la solution, et lorsque les résines ne sont plus actives, elles doivent être régénérées. Le fonctionnement des REI est discontinu : il y a alternance d'adsorptions et de désorptions.

II.1.5.1 Classification des résines échangeuses d'ions

Les résines sont classées en résines échangeuses de cations et résines échangeuses d'anions :

a) Résines échangeuses de cations

- Les échangeurs de cations fortement acides : Ce sont des copolymères styrène-divinylbenzène, dotées de groupements fonctionnels sulfone (radical $-\text{SO}_3\text{H}$), fixés par action de l'acide sulfurique après polymérisation. D'où leur désignation courante de résines « polystyrène sulfoné ». Citons comme exemple de résine cationique forte : Duolite C20, Dowex HCRS, Amberlite IR120, Lewatit S100 (De Dardel, 1998).
- Les échangeurs de cations faiblement acides : Obtenu par copolymérisation d'acide acrylique et de divinylbenzène, ces résines ont pour groupement fonctionnels le groupement carboxylique ($\text{R}-\text{COOH}$). On trouve de tels produits sur le marché sous les noms: Duolite CS101, Amberlite IRC50, Lewatit C.CN (De Dardel, 1998 ; Savidan, 1965).

b) Résines échangeuses d'anions

- Les échangeurs d'anions fortement basiques : Leur structure de base est généralement un copolymère styrène-divinyl-benzène, micro ou macroporeux, ou bien un polymère acrylique (De Dardel, 1998 ; Savidan, 1965). Les produits commerciaux usuels sont notamment : Amberlite IRA400, Duolite A40, Permutite S2...etc.
- Les échangeurs d'anions faiblement ou moyennement basiques : Ces résines sont dotées de groupements fonctionnels de type amine tertiaire (diméthylamine) (Savidan, 1965). Parmi elles, citons : Duolite A378, Amberlite IRA68, Dowex WGR2, Lewatit MP64...etc.

II.1.5.2 Propriétés spécifiques des résines échangeuses d'ions

II.1.5.2.1 Le squelette

Pour maintenir la structure de l'échangeur, les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts, l'ensemble formant un réseau tridimensionnel plus ou moins réticulé. Le squelette

est généralement un polymère de synthèse résultant de la co-polymérisation de styrène ou d'acrylate avec un agent réticulant, le divinylbenzène (DVB), qui donne une matière plastique malléable, transparente (figures II.5 et II.6) (De Dardel, 1998).

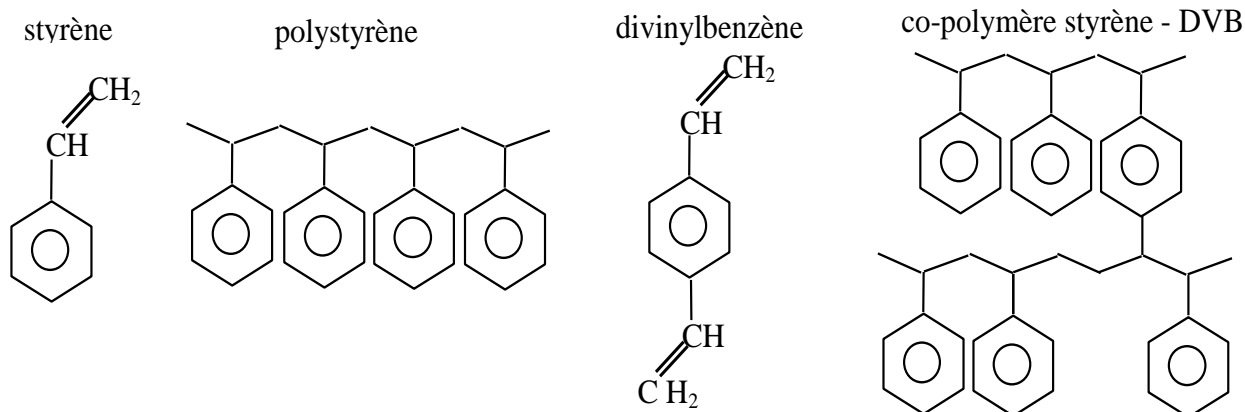


Figure II.5: Structures du styrène, du polystyrène, du divinylbenzène et du polystyrène réticulé (De Dardel, 1998).

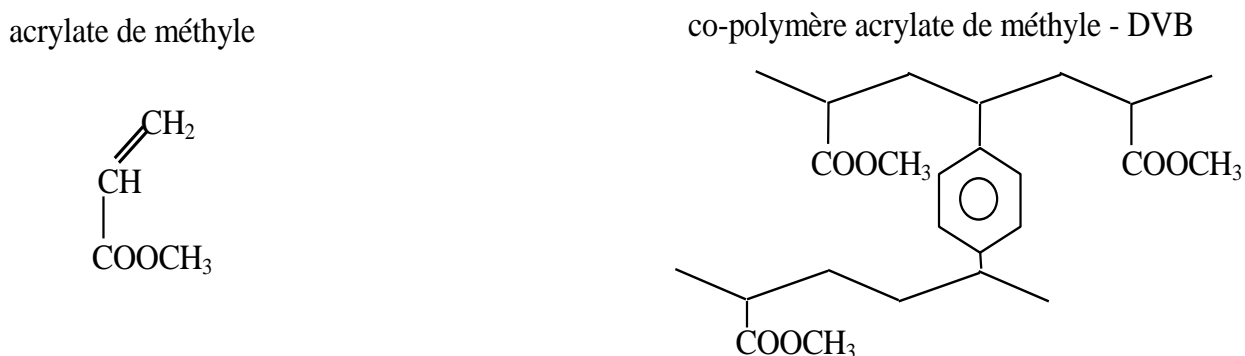


Figure II.6: Exemple de squelette polyacrylique (De Dardel, 1998).

Ces types de matrice macromoléculaire confèrent donc aux REI ont un caractère hydrophobe.

II.1.5.2.2 Structure et porosité

Les résines obtenues par polymérisation de styrène et réticulation par DVB ont une structure de gel, c'est pourquoi on les appelle résines de type gel. Elles présentent une microporosité qui varie avec le taux de réticulation. Les pores mesurent entre 200 et 400 Å et ils disparaissent à l'état sec.

Des résines dites macroporeuses ont été mises au point pour résister aux chocs osmotiques qui se produisent lors des différentes étapes de saturation et de régénération engendrées par le processus d'échange d'ions. Lors de ces étapes, les passages successifs de solutions diluées et

concentrées dégradent à la longue les échangeurs. La taille des pores de ces résines est de 1000 à 6000 Å même à l'été sec. Ces résines ont donc une meilleure stabilité thermique et chimique que les résines de type gel, et par conséquent une durée de vie plus longue que les résines de type gel, mais elles ont une capacité d'échange plus faible (Trémillon, 1965).

II.1.5.2.3 Granulométrie

La taille des particules de REI résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont petites, et les débits élevés, qui nécessitent de grosses particules pour limiter les pertes de charge. Lors de la polymérisation en suspension, les billes obtenues possèdent un certain étalement granulométrique et n'ont pas toutes le même diamètre. La distribution granulométrique suit approximativement la loi de Gauss, elle est parfaitement définie par :

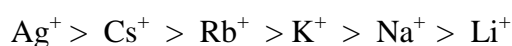
- le diamètre moyen qui correspond au tamis laissant passer 50 % des billes,
- le coefficient d'uniformité égal au rapport de l'ouverture (côté de la maille carrée) du tamis laissant passer 60 % des billes à celle du tamis laissant passer 10 % des billes. Ce dernier tamis théorique est aussi appelé taille effective.

En polymérisation classique, le coefficient d'uniformité obtenu est de l'ordre de 1.7 (Smar, 2005).

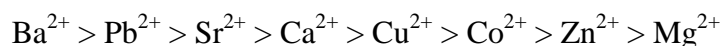
II.1.5.2.4 Affinité

C'est une propriété qui est déterminée en présence de deux ions (de charge différente) au moins en solution externe après établissement d'un équilibre. S'il ne se partage pas de façon égale, on dit que la résine présente une différence d'affinité pour les deux ions.

En général lorsque la valeur de la mobilité d'un ion est élevée c'est-à-dire passe en plus grande proportion dans la résine, on dit qu'il a la plus grande affinité, c'est l'inverse lorsque la mobilité est petite. Les expériences montrent que les ions polyvalents ont une plus grande affinité que les ions monovalents pour les résines échangeuses d'ions. Au sein du groupe d'ions de même charge, les différences de l'affinité semblent surtout liées à la taille de l'ion hydraté (Helfferich, 1962). C'est ainsi que, pour une résine sulfonée échangeuse d'ions l'affinité décroissent dans l'ordre suivant :



Pour les cations bivalents, l'ordre est :



II.1.5.2.5 Masse volumique

La densité des résines (ou masse volumique des grains) est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. La densité d'une résine cationique s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes (Ladjama, 2007):

- Echangeurs de cations fortement acides : 1.18 à 1.38 g/cm³ ;
- Echangeurs de cations faiblement acides : 1.13 à 1.20 g/cm³.

II.1.5.2.6 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions

Les propriétés électrochimiques mises en jeu telles que la conductivité, la mobilité des ions, et le nombre de transport correspondent à des processus analogues pour une solution électrolytique et pour un matériau échangeur d'ions. La spécificité des REIs conduit toutefois à quelques particularités. Les résines humides peuvent être considérées comme des électrolytes concentrés mettant en jeu une espèce ionique et un groupement fonctionnel non mobile. Les résines humides dont les groupements fonctionnels sont totalement ionisés (sulfonate, ammonium quaternaire) se comportent comme des électrolytes forts. Ce sont les plus conductrices. Les résines dont les groupements sont complexes (nombreuses formes métalliques des résines carboxylate, aminodiacétate, phosphonate, etc.) se comportent comme des électrolytes faibles (Wei, 2010).

a) La conductivité et la mobilité ionique (Helfferich, 1962)

La conductivité spécifique d'un MEI est essentiellement déterminée par la concentration et la mobilité des porteurs des charges que le matériau possède. La résine échangeuse d'ions comprend des ions mobiles et est un conducteur ionique comme la solution électrolytique. En assimilant la résine échangeuse d'ions à un milieu électrolytique, la conductivité d'une résine est donnée par les relations suivantes :

$$\bar{\kappa} = F \sum_{i=1}^n z_i^2 \bar{u}_i q_i \quad (\text{II.14})$$

$$\bar{\kappa} = \sum_i |z_i| q_i \bar{\lambda}_i \quad (\text{II.15})$$

Où :

- F est la constante de Faraday (96485.3 C/mol) ;

- q_i est la concentration en ions fixés dans la résine ;
- z_i correspond à la valence de l'espèce ionique ;
- u_i est la mobilité électrique de l'espèce ionique. La barre désigne la phase solide (résine);
- λ_i est la conductivité molaire de l'ion sur la résine.

La concentration ionique dans les résines échangeuses d'ions est souvent assez élevée, généralement supérieur à 1 mol.L^{-1} . Donc la conductivité électrique des résines échangeuses d'ions est importante. Cependant, la mobilité des ions dans les résines échangeuses d'ions est inférieure à celle des ions dans une solution électrolytique de la même concentration du fait de la présence du réseau macromoléculaire qui freine ses mouvements. La mobilité des ions peut être exprimée par le coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion dans les résines échangeuses d'ions dépend de quelques facteurs physiques (Helfferich, 1962 ; Trémillon, 1965): la taille, la valence et la nature chimique des ions, le taux de DVB, la capacité d'échange de la résine, la nature chimique de la matrice, la composition et la concentration de la solution extérieure et enfin la température. Ainsi, les facteurs déterminants la conductivité électrique de la résine échangeuse d'ions sont connus. La conductivité spécifique est favorisée par :

- Une concentration élevée du groupement fonctionnel ;
- Un taux de DVB faible ;
- Une petite taille et une valence basse de contre-ions ;
- Une concentration importante de la solution extérieure avec laquelle les résines sont en équilibre ;
- Une température élevée ;

La concentration du groupement fonctionnel et celle de la solution extérieure déterminent la concentration des ions dans les résines échangeuses d'ions. Le taux de DVB, la nature du contre-ions et la température déterminent la mobilité des ions.

La conductivité de la résine échangeuse d'ions n'est pas constante, mais dépend de la nature des contre-ions. Pour le même ion, elle dépend de la concentration de la solution extérieure. Tant que la solution extérieure est diluée, la conductivité de la résine échangeuse d'ions, dont la concentration ionique est élevée, est supérieure à celle de la solution. Quand la concentration de la solution augmente, la concentration des ions dans les résines augmente aussi, mais moins rapidement. Donc, la conductivité de la solution extérieure augmente plus rapidement que celle de la résine et devient la plus grande. L'effet de la concentration ionique importante dans les résines échangeuses d'ions est compensé par celui de la mobilité des ions élevée dans la solution

extérieure. Le point où la conductivité des résines échangeuses d'ions et celle de la solution sont égales est appelé point d'isoconductivité (figure II.7).

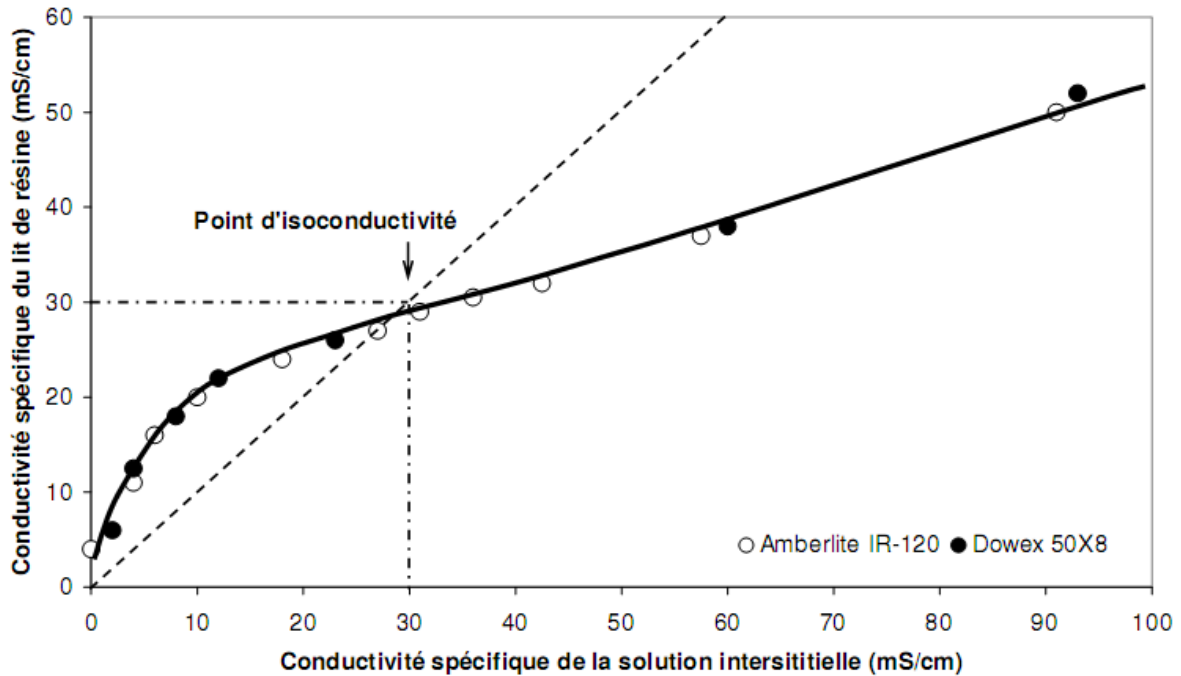


Figure II.7: Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution interstitielle (NaCl) (Helfferich, 1962): ● valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120 ○ valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8.

Le domaine dans lequel l'EI devient plus efficace que l'ED est quand la conductivité des résines échangeuses d'ions est supérieure à la conductivité de la solution seule, en deçà d'une certaine conductivité et donc concentration de solution (Wei, 2010 ; Bolto et Pawlowski, 1986).

b) Le nombre de transport

Dans une solution électrolytique, la concentration de cations et celle d'anions sont stœchiométriquement équivalentes selon l'électroneutralité. Donc le ratio des nombres de transport est déterminé par le ratio des mobilités des ions. Cependant, dans le cas de résines échangeuses d'ions, la situation est différente. La concentration des contre-ions est beaucoup plus élevée que celles de co-ions si la solution extérieure est diluée. Si on applique un champ électrique, le transport du courant électrique est fait presque totalement par les contre-ions. Le nombre de transport de contre-ions est égal à 1. Quand la concentration de la solution augmente, selon l'exclusion de Donnan, la concentration de co-ions augmente dans les résines échangeuses d'ions et entraîne une diminution du nombre de transport des contre-ions (Wei, 2010 ; Bolto et

Pawlowski, 1986).

II.1.6 Les textiles échangeurs d'ions

Lors de ces dernières années, nous notons l'apparition d'un nouveau matériau échangeur d'ions dit « textile échangeur d'ions (TEI) » (Berdous et Akretche, 2002). Les textiles échangeurs d'ions sont nés des recherches effectuées plus de 20 ans par l'Institut Textile de France et résultent de l'association par machines textiles de fibres à fonction échangeurs d'ions. Ils peuvent être constitués de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques sur lesquels ont été fixés des sites fonctionnels échangeurs d'ions et se présentent sous la forme d'un média tissé, tricoté, sous forme de papier ou de poudre suivant le domaine d'application et les conditions d'utilisation envisagées (Berdous et Akretche, 2002). La fonction d'échange d'ions est conférée au matériau textile par une copolymérisation de monomères ioniques spécifiques initiés par voie radiochimique, soit sous un rayonnement Gamma, soit sous un faisceau d'électrons accélérés (Chatelin et al., 1987). Les TEI sont des matériaux macroporeux régénérables, non-réticulés, qui possèdent de part leur structure et la mobilité des greffons échangeurs d'ions, une haute cinétique d'échange, supérieure à celle des résines échangeuses d'ions. En traitement d'effluent, ces TEI permettent notamment de traiter d'importants volumes sans perte de charge notable.

Ces matériaux sont utilisés en traitement d'effluents liquides et gazeux, en traitement des boues et en protection des sols, en catalyse, en production d'eau ultrapure et comme moyen de destruction de l'algue *Caulerpa Taxifolia* (Dejean, 1997) qui s'étend en Méditerranée.

Ils ne sont pas utilisés en tant que séparateurs mais permettent d'optimiser certains procédés électromembranaires en augmentant la conductivité électrique des solutions diluées en conséquence celle de tout le monde.

L'équipe de Berdous (Berdous et Akretche, 2002) a mis au point un procédé utilisant des membranes échangeuses d'ions pour la récupération de métaux tels que le cuivre et l'argent, par dialyse de Donnan. Toutefois, le phénomène d'osmose réduit l'efficacité de l'opération. Les auteurs ont alors combiné MEI et TEI, ce qui permet d'améliorer le rendement car les propriétés hydrophiles du textile permettent de diminuer le flux d'eau et donc favorisent le transfert d'ions.

II.1.6.1 Structure des textiles échangeurs d'ions (Boutemine, 2009 ; Kourda, 2000)

La structure du squelette des textiles échangeurs d'ions elle peut être de deux sortes :

- Squelette cellulosique : le polymère tronc sur lequel sont greffées les fonctions d'échange, est constitué d'un matériau cellulosique pouvant être une fibre native (coton, lin, chanvre, ramie) ou une fibre de dérivé cellulosique (viscose, acétate, triacétate de cellulose).
- Squelette polypropylène : le polymère tronc est constitué par les fibres de polypropylène qui ont l'avantage d'être chimiquement inertes et de résister aux acides et aux bases fortement concentrés.

II.1.6.2 Utilisations des textiles échangeurs d'ions

Le principe de fonctionnement des textiles échangeurs d'ions, se révèle semblable à celui des résines synthétique, de plus la nature de substrat (cellulose) permet aux TEIs de combiner à la fonction d'échange, des fonctions de filtration jusqu'à quelque microns. Les textiles échangeurs d'ions ont potentiellement un vaste champ d'application, allant de la conception de vêtement de protection à l'épuration d'effluents de centrale nucléaire ([Chatelin et al., 1987](#)) :

- Vêtements de travail: fabrication de blouses de travail antiacides ou et antibases.
- Epuration de l'air : extraction des vapeurs à caractère acide ou basique, produits de fermentation aminés, ionisation des gaz dilués ([Sugo et al., 1994](#)).
- Epuration des eaux et des effluents : c'est le domaine où les TEI ont été le plus amplement expérimentés. Parmi les principaux secteurs d'applications nous citerons l'hydrométallurgie et la galvanoplastie : détoxification, recyclage des effluents, récupération des métaux, confinement des boues d'hydroxydes ([Combes, 1980](#)).
- L'industrie chimique et pharmaceutique : déminéralisation, catalyse supportée, extraction de macro ions ([Combes, 1980](#)).
- Le nucléaire : décontamination des traces radioactives, retraitement des déchets ([Kourda, 2000](#)).

Les textiles échangeurs d'ions peuvent, en outre, être associés avec d'autres procédés séparatifs ([Boutemine, 2009](#) ; [Kourda, 2000](#)):

- Couplage TEI/résine : la disposition des TEI en amont des résines échangeuses d'ions permet l'élimination des macro- ions avant le passage de l'effluent sur résine.
- Couplage électrodialyse et ou électrolyse/TEI dans les deux cas, les TEI sont placés en aval, l'objectif est de capter la fuite ionique par les TEI dès que le fonctionnement de la technique électrochimique n'est plus économiquement valable (solutions diluées).

- Couplage ultrafiltration/TEI et TEI/osmose inverse : dans ce dernier cas, l'insertion des TEI avant osmose inverse devrait permettre d'éviter un encrassement prématuré des membranes et de prolonger leur durée de vie.

II.2 L'électrodialyse (ED)

L'ED est une technologie membranaire qui utilise l'énergie électrique pour transférer des espèces chargées. Il s'agit à l'origine, dans les années 1930, d'utiliser un courant électrique pour accroître le transfert de matière des espèces chargées par rapport à celui obtenu par une simple dialyse. A l'heure actuelle, l'ED utilise des membranes spécifiques, disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique. Le réacteur est constitué d'un empilement de membranes, souvent désigné par le terme « stack », lui-même composé d'une répétition de motifs élémentaires identiques, montés dans un arrangement type « filtre-presse ».

II.2.1 Définition de la dialyse

Le terme de dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane (figure II.8).

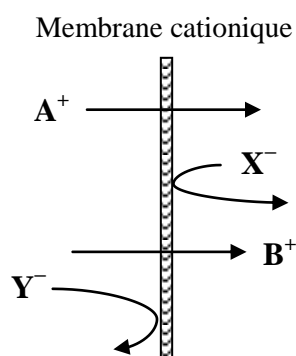


Figure II.8: Principe de la dialyse de Donnan.

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

II.2.2 Principe de l'électrodialyse

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

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

Fondée sur les propriétés des membranes échangeuses d'ions homopolaires à ne transférer qu'un seul type d'ions, l'application d'un champ électrique perpendiculairement au plan des membranes permet donc d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans un fluide et d'opérer ainsi une séparation espèces chargées/espèces neutres. Un schéma explicatif permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse (figure II.9).

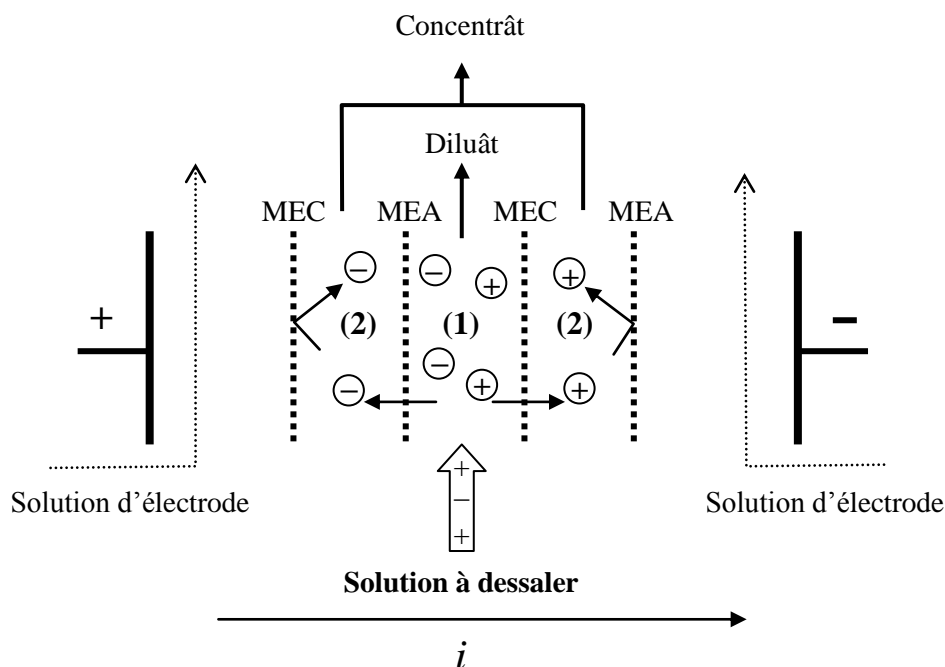


Figure II.9 : Principe de l'électrodialyse.

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

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

II.2.3 Phénomènes liés à l'électrodialyse et limitations de la technique

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

II.2.3.1 Polarisation de concentration (polarisation primaire)

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté dilué, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration

de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentré (figure II.10): c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

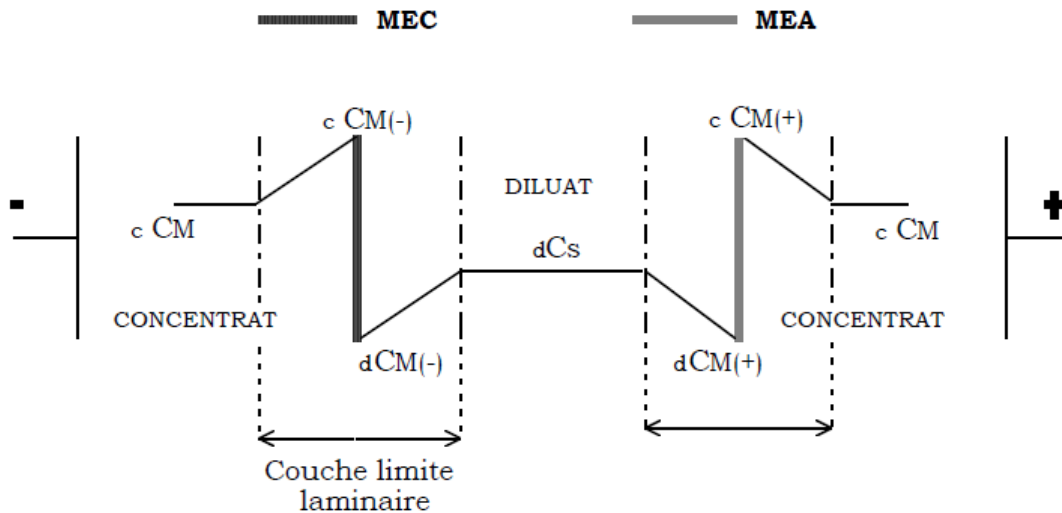


Figure II.10: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique (Violleau, 1999).

La croissance graduelle de la concentration dans la zone interfaciale entre la membrane et le liquide génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution. Dans le cas de l'ED, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant limite (i_{lim}) (Violleau, 1999).

II.2.3.2 Colmatage des membranes

L'un des problèmes les plus importants en électrodialyse est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé.

Les principaux paramètres physiques qui influencent l'efficacité d'un procédé électromembranaire et la formation ultérieure d'un colmatage minéral des membranes sont la charge, l'hydrophobicité, la taille moléculaire et la solubilité des espèces présentes. De cette façon, la précipitation des espèces ioniques dépend de leur solubilité et leur adsorption qui est liée essentiellement aux interactions électrostatiques avec la membrane.

De façon générale, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt

colmatées par des espèces inorganiques ou par les tensioactifs cationiques. Le dépôt forme une couche qui fait augmenter la résistance électrique du système, causée par la passivation des membranes. Dans certaines conditions, l'encrassement et les changements de propriétés des membranes sont irréversibles, ce qui les rend irrécupérables et donc, ces dernières doivent être remplacées. Les interruptions du procédé pour faire le nettoyage de régénération ou le remplacement de membranes colmatées peuvent être extrêmement chères, ainsi la recherche afin d'éviter ou empêcher le colmatage est justifiée (Hamani, 2012).

Selon la cause, Le colmatage peut se classer en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et empoisonnement par des agents tensioactifs (Bribiesca, 2005). La polarisation de la concentration est un phénomène auto-catalytique qui explique la formation de plusieurs types de colmatage, mais ce n'est pas le seul qui peut en occasionner un. L'empoisonnement des membranes par des agents tensioactifs en est un autre exemple. Un phénomène qui peut aussi changer drastiquement les conditions du milieu et entraîner la formation d'un colmatage est la fuite de en proton H^+ à travers la membrane échangeuse d'anions (MEA). Cette fuite est causée par une haute concentration des ions H^+ qui sont attirés par la cathode et qui ne s'arrêtent pas à l'interface de la MEA. Ces ions, en traversant la matrice polymérique, se combinent avec les accepteurs de protons (espèces acides par exemple) présents dans les interstices de la membrane (Hamani, 2012).

II.2.3.3 Densité de courant limite

Si la densité de courant augmente (en augmentant la tension appliquée aux bornes du module) cela provoque un accroissement du flux d'ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle. C'est la densité maximale de courant qui peut être atteinte. Elle est appelée densité de courant limite et notée i_{lim} (Strathmann, 1985).

$$i_{lim} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_i^S}{\delta \cdot (\bar{t} - t)} \quad (\text{II.16})$$

δ : est l'épaisseur de la couche limite.

Une réflexion sur le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être menée en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes du module (Tishchenko, 1991). La courbe obtenue à l'allure suivante (figure II.11).

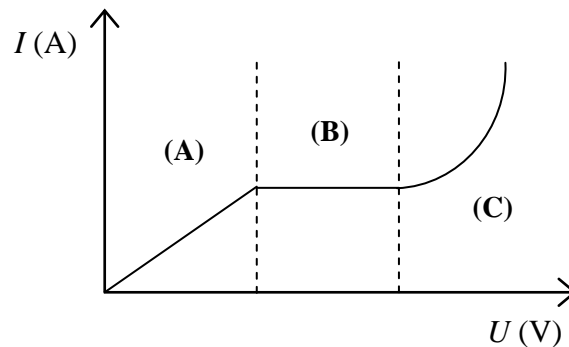


Figure II.11: Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement

On y observe trois parties distinctes. Une région pratiquement linéaire, notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm $U=R.I$ est vérifiée. Un palier, noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule : il donne la valeur de l'intensité de courant limite qui est conditionnée par l'apport des ions à la membrane par le flux dû au potentiel électrique, le flux diffusionnel et le flux lié à la convection. Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à l'électrolyse de l'eau. En effet quand la tension devient suffisamment grande, le courant appliqué sert à la dissociation de l'eau en H^+ et OH^- qui transporte à leur tour le courant. Ceci entraîne une surconsommation néfaste d'énergie, des variations de pH pouvant occasionner des dégradations irréversibles et une augmentation de la résistivité du milieu. L'efficacité du procédé est donc altérée. Il faudra donc toujours opérer en deçà de la valeur de la densité de courant limite (Violleau, 1999).

En pratique, cette valeur est déterminée en mesurant l'intensité I (en A) pour une tension U (en V) croissante appliquée aux bornes de l'empilement. L'intensité I et la densité de courant i sont liées par l'expression :

$$I = i \cdot a \quad (\text{II.17})$$

Où, a est l'aire de la membrane.

La densité de courant limite peut être déterminée par la méthode Cowan et Brown (Cowan et Brown, 1959). En portant: le rapport U/I en fonction de $1/I$, le point de changement de pente P, appelé point de polarisation donne la valeur de I_{lim} (figure II.12).

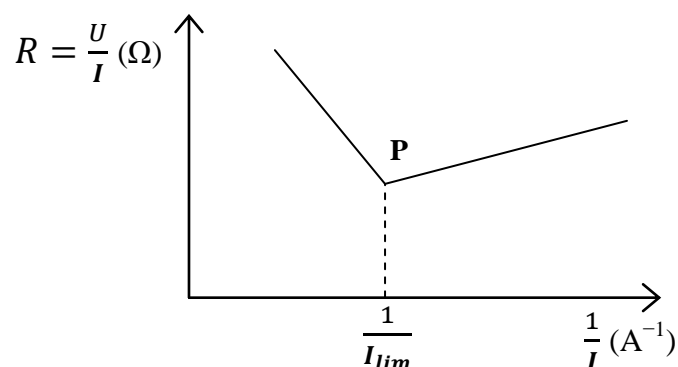


Figure II.12: Détermination expérimentale de la valeur de I_{lim} .

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

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

II.2.3.4 Défaut de permselectivité des membranes

Un autre phénomène tend à diminuer l'efficacité des procédés électromembranaires est la perte de permselectivité des membranes et en particulier les MEA en milieu acide concentré. En effet, une fuite en protons à travers la membrane apparaît et s'intensifie lorsque la concentration en acide augmente. Ceci est dû à la très grande mobilité des protons dans la membrane lorsque les conditions d'exclusion de Donnan sont dépassées (Boulehdid, 2008).

II.2.3.5 Aspect énergétique de l'électrodialyse

Le champ électrique E (en V/m) entraîne une différence de potentiel $U = E \times l$ que l'on relie à l'intensité via la loi d'Ohm :

$$U = R \cdot I = \frac{I}{\Lambda} \quad (\text{II.18})$$

Où, R est la résistance totale (en Ω) du système, c'est-à-dire, est égale à la somme des résistances des membranes et des résistances des solutions :

$$R_{empilement} = \sum R_{membranes} + \sum R_{solutions} \quad (\text{II.19})$$

$$R_{solution} = \frac{l}{\kappa \cdot S} \quad (\text{II.20})$$

Avec, l distance entre les membranes, κ conductivité de la solution en S/m, l'inverse de la résistivité :

$$\rho = \frac{l}{\kappa} \quad (\text{II.21})$$

La conductance Λ (en S) est quand à elle l'inverse de la résistance :

$$R = \frac{l}{\Lambda} \quad (\text{II.22})$$

La résistance de l'empilement est généralement proche de celle de la solution constituant le diluât, étant donné sa faible conductivité électrique. Par ailleurs, la contribution de la résistance électrique des membranes à la consommation électrique est négligeable. Mais cette résistance peut augmenter sensiblement en fonction du temps, en particulier en présence d'espèces colmatantes.

La puissance consommée (en watt) est exprimée par la relation :

$$P_e = U \cdot I = R \cdot I^2 \quad (\text{II.23})$$

On en déduit l'énergie W consommée pendant un temps t :

$$W = \int U I dt = \int R \cdot I^2 dt \quad (\text{II.24})$$

II.2.4 Applications de l'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique utilisée pour la concentration, la dilution voire l'épuisement ionique de solutions. Il existe des installations de dessalement d'eau de mer à grande échelle en Arabie Saoudite ou dans les zones où les eaux souterraines sont saumâtres aux USA et en Russie. Dans, ce domaine l'électrodialyse classique est concurrencée par l'osmose inverse. Pour le dessalement des eaux saumâtres, cette technique est plus rentable car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique identique (Maurel, 2006). Par contre, l'électrodialyse est intéressante pour la production de sels. La technique consiste à concentrer l'eau de mer pour augmenter sa teneur en sel avant d'extraire ce dernier. Ceci entraîne une augmentation de la pression osmotique au point de rendre l'osmose inverse difficile à mettre en œuvre. Une opération d'électrodialyse est plus appropriée (Baker, 2004).

D'autre part, l'électrodialyse occupe une large place dans l'industrie agroalimentaire pour traiter les co-produits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits (Baker, 2004), pour purifier les mélasses de sucrerie et pour le dessalement de lactosérum et aussi comme base pour les préparations de laits infantiles (Violleau, 1999). Enfin de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tanneries, de bains d'acides, d'eaux de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques (Leitz, 1976).

II.3 Combinaison de l'échange d'ions à l'électrodialyse

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'ED possède certaines limites intrinsèques, comme la forte résistance présentée par les solutions de faibles concentrations, où le phénomène de polarisation de concentration peut également contribuer au problème. L'ED seule ne peut que difficilement être appliquée dans le cas de solutions diluées de concentrations de l'ordre du ppm en raison de leur trop forte résistance. Cela limite la valeur du courant électrique qui peut être appliqué, ce qui entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût élevé de l'installation. Pour faire face à cette difficulté, des matériaux échangeurs d'ions, plus conducteurs que la solution à traiter, sont introduits dans le compartiment diluât. Ils apportent en effet une conductivité ionique qui permet de réduire la résistance électrique et d'augmenter la surface disponible pour l'échange d'ions. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée, et deux techniques hybrides sont issues de la combinaison EI/ED : l'électropermutation (EP) et l'électrodéionisation (EDI).

La technique d'EP appelée aussi électrorégénération (ER) continue a été décrite il y a 60 ans par Spiegler et Coryell. (1952) sans connaître une grande application jusqu'à ce jour. Mais face à la croissance des prix des produits purs et aux problèmes de pollution causés par les rejets industriels, le procédé d'ER a pris une place prépondérante dans l'industrie mondiale. L'ER sur une résine a été reprise par Strathmann et Kock. (1980) pour traiter des effluents contenant du plomb. De nombreuses études récentes décrites dans la littérature ont montré également l'efficacité de cette technique pour l'élimination des métaux lourds des solutions de faibles concentrations (Ezzahar et al., 1996 ; Basta et al., 1998 ; Smara et al., 2005 ; Vasilyuk et al., 2004 ; Dzyazko et Belyakov, 2004), des nitrates des eaux potables (Danielsson et al., 2006 ; Kabay et al., 2007), pour la séparation du césium (Mahendra et al., 2013) et encore pour l'épuration des acides (Boutemine, 2009 ; Mecibah, 2012).

L'EDI en continu est un procédé de purification. Les premières publications de l'EDI datent de 1955 (Walters et al., 1955), puis Kollman dépose deux brevets sur la technique en 1957

(Kollman, 1957). Dès 1959, Glueckauf pose les bases de la théorie des transports ioniques lors d'une électrodéionisation (Glueckauf, 1959). Cependant, le premier système n'est commercialisé qu'en 1987 par la société Millipore, sous le nom commercial Ionpure et elle est aujourd'hui commercialisée par la société U.S.Filter. Il est désormais majoritairement employé pour obtenir de l'eau ultra-pure, avec une résistivité de l'ordre de 18 M Ω .cm. Depuis, l'intérêt porté sur cette technique est croissant car il s'agit d'une alternative très avantageuse à l'échange d'ions classique.

II.3.1 Electropermutation

II.3.1.1 Principe du procédé

Ce procédé a été décrit en 1980 par Strathmann et Kock, pour traiter un effluent contenant du plomb (Strathmann, 1980). Ce procédé est représenté schématiquement sur la figure II.13. La résine échangeuse de cations est placée dans le compartiment central de l'électrodialyseur entre deux membranes de même type. Les deux compartiments d'électrodes contiennent une solution d'acide. Dans un premier temps l'ion à éliminer M^+ est fixé sur la résine (initialement sous forme protonée) par échange avec les protons. Le courant électrique appliqué induit une migration des protons à travers la première membrane échangeuse de cations (MEC). Ces protons déplacent les ions M^+ fixés, qui migrent ensuite à travers la deuxième MEC, vers la cathode où ils peuvent soit se déposer, soit se concentrer selon la nature du cation M^+ et l'objectif désiré (Smara, 2005).

L'électroextraction d'un ion M^+ par EP peut être réalisée en une seule étape (électroextraction continue) ou en deux étapes successives (électroextraction discontinue) :

- **L'électroextraction continue** : Le procédé se fait alors en une seule étape pendant laquelle la fixation des cations M^+ apportés par la solution en circulation, la régénération par voie électrochimique des échangeurs ioniques et le transfert des cations M^+ se font simultanément (Ezzahar et al., 1996).
- **L'électroextraction discontinue** : Ce procédé se compose de deux étapes : La première est une étape d'épuration des solutions par fixation des ions M^+ sur les échangeurs ioniques en absence de champ électrique. La circulation de la solution est arrêtée dès que la fuite en ions M^+ dépasse un certain seuil de concentration. La seconde est une régénération proprement dite. Sous l'effet d'un champ électrique, les protons ou autres ions extractants, viennent remplacer les ions M^+ sur la résine et les membranes cationiques ; ensuite les ions M^+ seront alors transférés (Boutemine, 2009).

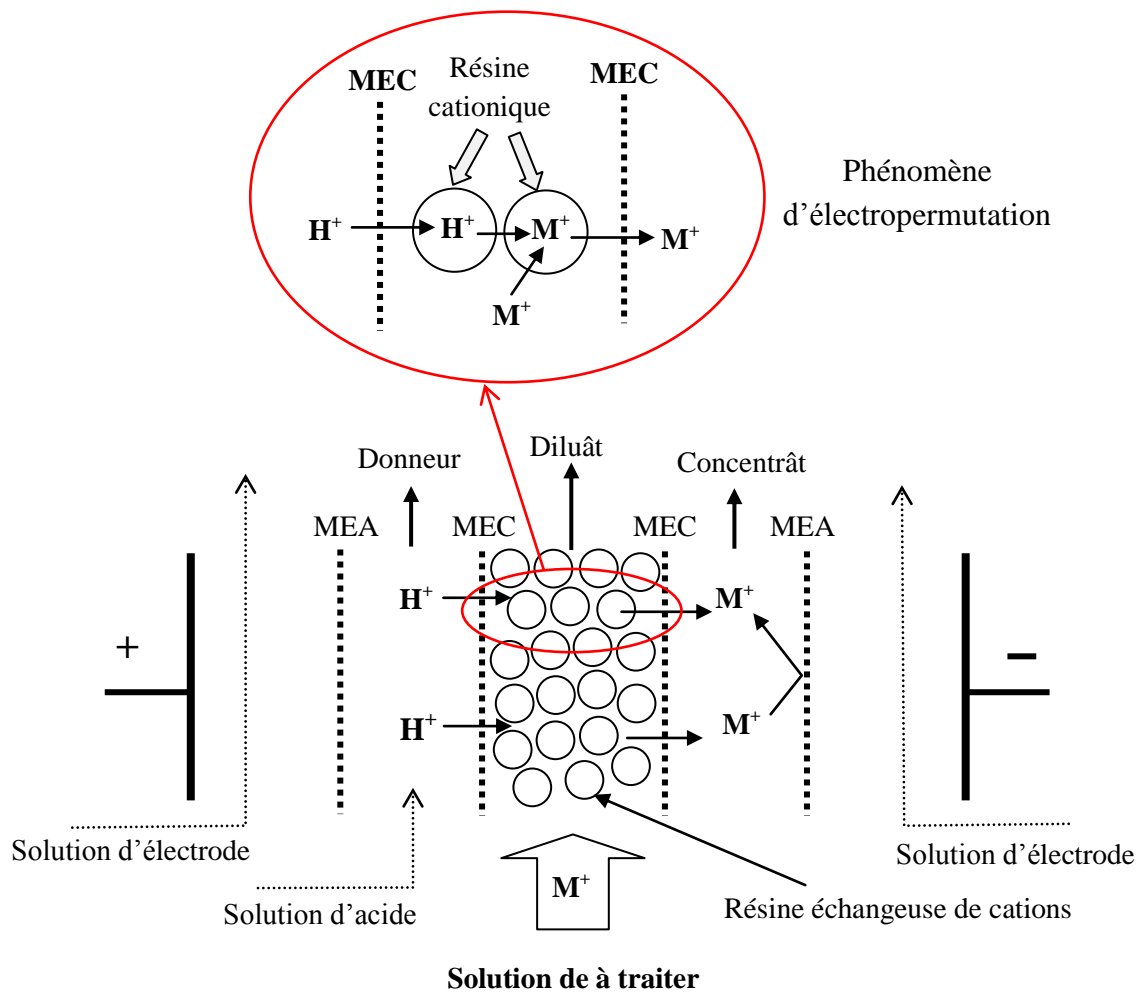


Figure II.13: Schéma du principe de l'électropermutation

Ce procédé se heurte à un phénomène limitatif, dû à la grande mobilité des protons. Le transport du courant par les protons diminue le rendement faradique de transfert des ions à extraire et par suite le rendement de régénération des REI. [Strathmann et Kock, \(1980\)](#), expliquent que pour augmenter le rendement de régénération, la résine doit être saturée en Pb(II) au départ et que l'opération de régénération doit être arrêtée juste au moment où les protons commencent à passer dans le compartiment cathodique. Ils proposent une installation à trois colonnes de REI, cela permet d'exploiter la capacité d'échange totale du matériau. Quand la première colonne est complètement saturée en ions Pb(II), elle est partiellement régénérée, à 60 %, elle deviendra alors la troisième colonne dans la ligne. Cette technique permet d'améliorer le rendement faradique de régénération des REI qui peut atteindre une valeur supérieure à 50 % ([Smara, 2005](#)).

II.3.2 Electrodéionisation

II.3.2.1 Principe du procédé

La figure II.14 présente le principe de fonctionnement de l'électrodéionisation tel qu'il est généralement présenté dans la littérature.

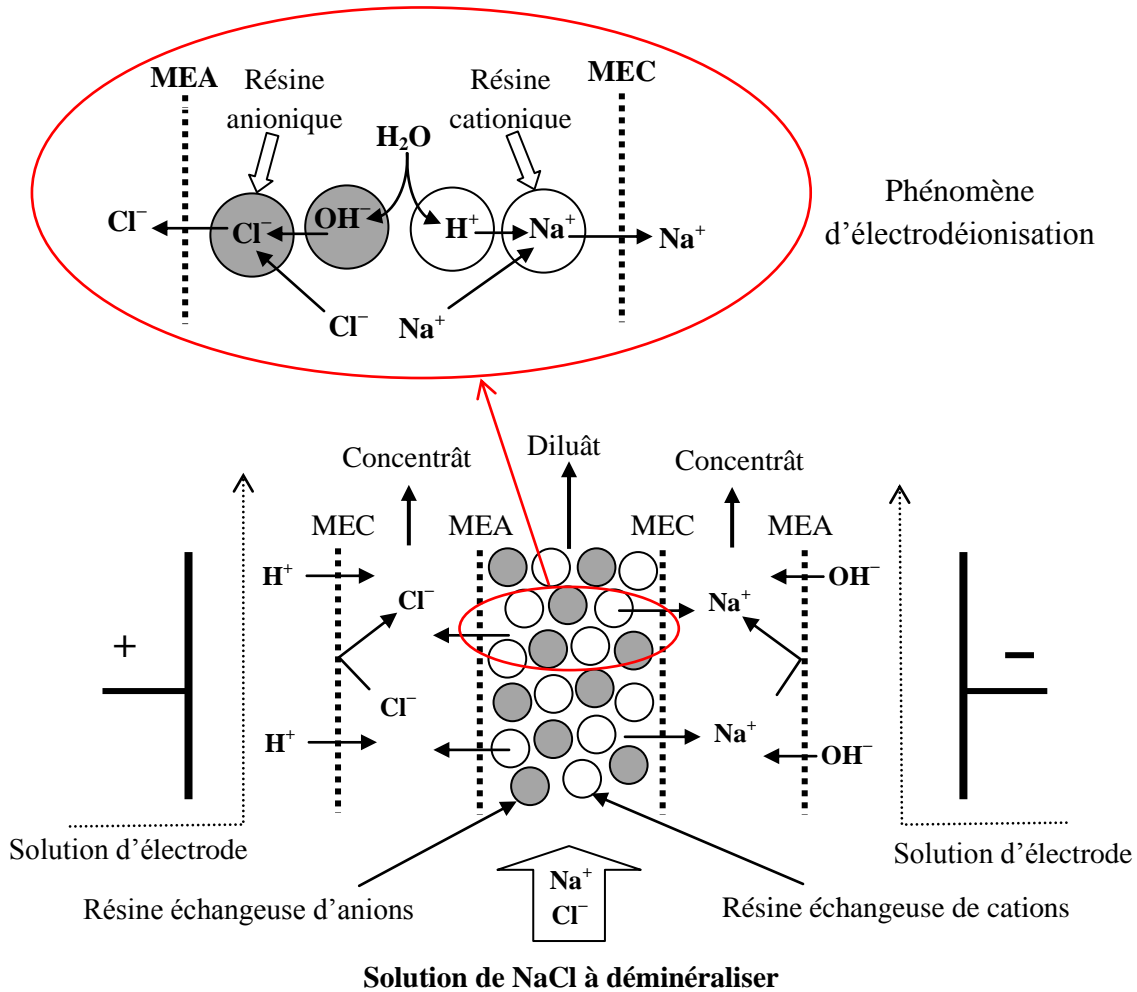


Figure II.14: Schéma du principe de l'électrodéionisation (Ganzi et al., 1987).

L'alimentation est divisée en plusieurs fractions. La fraction d'effluent qui passe dans le compartiment central (diluât) est purifiée tandis que les fractions dans les autres compartiments de part et d'autre sont concentrées. En passant de bille en bille, les ions vont migrer respectivement vers la cathode et l'anode sous l'effet du courant électrique, et traverser les membranes cationiques (MEC) et anioniques (MEA). Ainsi les ions polluants se retrouvent dans les compartiments concentrés, et l'on obtient en sortie un effluent purifié. Souvent, plusieurs compartiments de purification sont alternés avec des compartiments de concentration. Le compartiment de purification est garni d'un lit mélangé de résines échangeuses d'ions

cationiques et anioniques qui captent les ions Na de l'effluent. Usuellement dans la littérature, il est dit que les résines sont régénérées électrochimiquement en continu (Thate et al., 1999) par dissociation de l'eau dans le compartiment produit : les H produits régénèrent respectivement les résines cationiques et anionique du lit mélangé, en prenant la place des ions sodium et chlorure fixés sur les résines.

II.3.2.2 Applications de l'électrodéionisation

Le procédé d'EDI est capable de dessaler industriellement des eaux brutes, aussi bien que d'affiner de l'eau prédéionisée (après traitement par osmose inverse) pour fournir de l'eau ultra-pure atteignant une résistivité de 18 M Ω .cm (Ganzi et al., 1987 ; Matejka, 1971).

A l'échelle industrielle le procédé connaît une application surtout dans les domaines de la pharmacie, de l'électronique, et de production d'énergie électrique. Ces industries ont choisi ce procédé parce qu'il répond aux exigences de production de qualité avec une maintenance quasi-inexistante. En 1995, 600 installations d'électrodéionisation sont recensées dans le monde.

Ce procédé continu de susciter l'intérêt des chercheurs notamment pour la dépollution d'effluents contenant des métaux lourds (Yeon et al., 2004, Grebenyuk et al., 1996 ; Grebenyuk et al., 1998 ; Linkov et al., 1998 ; Vasilyuk et al. 2004 ; Dzyazko et al., 2004 ; Spoor et al., 2001 ; Spoor et al., 2002), ainsi que pour la dénitrification de l'eau de boisson avec l'utilisation de résines échangeuses d'anions sélectives aux ions nitrate (Kesore et al., 1997).

II.3.3 Combinaison Electrodialyse/Echange d'ions sur textiles échangeurs d'ions

Pour les procédés couplant l'électrodialyse et l'échange d'ions, le TEI échangeur de cations a été utilisé pour la première fois par Ezzahar et al., (1996) pour l'élimination de quelques cations des solutions de faibles concentrations. L'EDI a été mise en œuvre au laboratoire par Dejean. et al., (1997) pour la production de l'eau haute résistivité. D'ailleurs, plusieurs auteurs ont également utilisés le TEI à fin d'optimiser ce même procédé pour l'élimination des ions métalliques (Feng, 2007; Song, 2007), la déminéralisation de l'eau (Dejean, 2008), et encore pour la purification de l'acide phosphorique (Elleuch, 2006).

Les deux procédés décrits précédemment ont également été mis en œuvre à l'échelle laboratoire en remplaçant les résines par des textiles échangeurs d'ions (Dejean, 1997 ; Dejean, 1998 ; Laktionov, 1999 ; Ezzahar, a,b1996 ; Basta et al., 1998 ; Kourda, 2000). En effet, de part leur

structure et leur présentation, ces matériaux présentent plusieurs avantages par rapport aux résines (polymère hydrophobe et réticulé, forme sphérique) :

- La nature du polymère constitutif confère au textile une structure macroporeuse qui le rend peu sensible au phénomène de colmatage, et une structure hydrophile qui n'induit qu'une faible perte de charge et permet l'utilisation de débit élevés,
- L'absence de réticulation donne une grande accessibilité aux sites échangeurs, d'où une cinétique d'échange rapide,
- Enfin la présence des textiles sous forme de feuilles, analogue à celle des MEI, apparaît tout à fait adaptée pour une insertion facile dans un empilement d'électrodialyse de type filtre presse, permettant ainsi un bon contact avec les MEIs.

II.3.4 Avantages de la combinaison Electro dialyse/Echange d'ions

Les avantages de ce couplage de procédés sont les suivants :

- Par rapport à l'électrodialyse conventionnelle : La perte d'efficacité de l'électrodialyse en solution diluée est compensée par la présence des résines. La grande surface spécifique de celles-ci fait augmenter le rendement de transfert des ions et permet d'opérer avec des densités de courant plus élevées puisque la conductivité du milieu à traiter augmente et que par conséquent, le phénomène de polarisation primaire se trouve atténué. Les performances de déminéralisation s'en trouvent améliorées.
- Par rapport à l'échange d'ions : La régénération des résines par voie électrique remplace la régénération par voie chimique. Le phénomène de polarisation primaire qui s'opère inévitablement, a lieu non seulement à l'interface membrane/solution, mais aussi à l'interface grain de résine/solution. La dissociation de l'eau s'effectue dans tout le compartiment de dilution et les ions H^+ et OH^- générés vont permettre aux grains de résines échangeuses de cations ou d'anions de retrouver leur forme initiale. La phase de régénération est donc supprimée ce qui évite l'emploi et la manutention de réactifs chimiques agressifs ainsi que le rejet de grands volumes d'effluents salins concentrés.

Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyse et de caractérisation

Sommaire du chapitre

Introduction	64
III.1 Matériaux et produits	64
III.1.1 Matériaux échangeurs d'ions	64
III.1.1.1 Membranes échangeuses d'ions	64
III.1.1.2 Résines et textiles échangeurs d'ions	65
III.1.1.3 Prétraitement des matériaux échangeurs d'ions	65
III.1.2 Produits chimiques	66
III.1.3 Solutions des cations métalliques	66
III.2 Montages et protocoles expérimentaux	66
III.2.1 Détermination du courant limite	66
III.2.2 Cellule d'électrodialyse	67
III.2.3 Installation d'électropermutation	68
III.2.4 Procédures de fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions	69
III.2.4.1 Fixation sur la résine et les membranes en mode statique	69
III.2.4.2 Fixation sur la résine en mode dynamique	69
III.3 Méthodes d'analyse et de caractérisation	70
III.3.1 pH-métrie et conductimétrie	70
III.3.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	70
III.3.2.1 Principe	71
III.3.2.2 Appareillage	71
III.3.2.3 Etalonnage et dosage	71
III.3.3 Spectrophotométrie d'émission de flamme (EF)	72
III.3.3.1 Principe	72

III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	72
III.3.4.1 Principe	73
III.3.4.2 Appareillage	75
III.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	76
III.3.5.1 Principe	76
III.3.5.2 Appareil et mode d'analyse	76
III.4 Expressions des résultats expérimentaux	77
III.4.1 Fixation des métaux sur les matériaux échangeur d'ions	77
III.4.1.1 Coefficient de sélectivité	77
III.4.1.2 Capacité de fixation	77
III.4.1.3 Taux de fixation	77
III.4.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation	78
III.4.2.1 Nombre de moles ou d'équivalents transférés	78
III.4.2.2 Flux de transfert	78
III.4.2.3 Facteur de concentration	78
III.4.2.4 Quantité d'ions fixés sur la résine durant le procédé d'EP	78
III.4.2.5 Nombre de transport et rendement faradique	79
III.4.2.6 Concentration moyenne dans le diluât	79
III.4.2.7 Taux d'élimination	79

Introduction

Ce chapitre comprend essentiellement des généralités sur les matériaux échangeurs d'ions utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que les produits chimiques utilisés dans ce travail. Une description détaillée des dispositifs et des montages expérimentaux utilisés dans le travail sera donnée. Les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées seront également présentées. A la fin nous donnerons aussi les principales formules de calcul utilisées pour exprimer les résultats expérimentaux obtenus.

III.1 Matériaux et produits

III.1.1 Matériaux échangeurs d'ions

III.1.1.1 Membranes échangeuses d'ions

Trois types de membranes échangeuses de cations (MECs) ont été utilisés dans ce travail, Neosepta CMX (Tokuyama Soda Co., Japan), Morgane CDS (Solvay S.A., Belgique) et Nafion[®]117 (DuPont Co., USA). Ces membranes ont des microstructures et des propriétés physico-chimiques différentes. Un seul type de membrane échangeuse d'anions (MEA) a été utilisé, Neosepta AMX (Tokuyama Soda Co, Japan). Les principales caractéristiques physico-chimiques des membranes sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions (Kariduraganavar et al., 2006 ; Xu et al., 2005 ; Nasef et Yahaya, 2009).

Caractéristiques	MEIs			
	Neosepta AMX	Neosepta CMX	Morgane CDS	Nafion [®] 117
Code	AMX	CMX	CDS	N-117
Groupement fonctionnel	-NR ₃ ⁺	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻
Capacité d'échange (méq.g ⁻¹)	1.4-1.7	1.5-1.8	1.7-2.2	0.9
Nombre de transport	> 0.98	> 0.98	≥ 0.92	≈ 0.99
Teneur en eau (%)	25-30	25-30	21	16
Epaisseur (mm)	0.12-0.18	0.14-0.20	0.13-0.17	0.183
Résistance électrique (Ω.cm ⁻²)	2.0-3.5	2.0-3.5	0.7-2.1	1.5

III.1.1.2 Résines et textiles échangeurs d'ions

Les résines et textile échangeurs de cations utilisés dans ce travail sont: une résine fortement acide, Purolite C-100 (Purolite, USA), une résine faiblement acide, Amberlite IRC86 (Rohm and Haas Company, USA) et un textile fortement acide, (Institut français de textile, France). Les principales propriétés physico-chimiques des résines et textile échangeurs de cations étudiés sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Caractéristiques physico-chimiques des résines et du textile échangeurs d'ions (Abo-Farha et al., 2009 ; Hamdaoui, 2009 ; Kourda, 2000).

Caractéristiques	REIs		TEI
	Purolite C-100	Amberlite IRC 86	Textile
Code	C-100	IRC-86	TEX
Forme physique	Billes sphérique	Billes sphérique	Feuille
Matrice	Polystyrène-DVB	Polyacrylique	/
Description	Acide fort	Acide faible	Acide fort
Groupement fonctionnel	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{COO}^-$	$-\text{SO}_3^-$
Forme ionique	H^+	H^+	H^+
Capacité d'échange (éq.L ⁻¹)	2.5	4.1	0.75
	(éq.Kg ⁻¹) 4.5	/	0.23
Gamme de pH	0-14	4-14	0-14
Température opératoire maximale (°C)	120	120	80
Teneur en eau (%)	51-55	47-53	/
Densité (Kg.L ⁻¹)	0.8	1.17-1.19	/
Taille des particules (mm)	0.42-1.2	0.58-0.78	/
Coefficient d'uniformité	1.5 max	/	/

III.1.1.3 Prétraitement des matériaux échangeurs d'ions

Avant leur utilisation, tous les MEIs utilisés dans ce travail ont été traités préalablement selon la procédure conventionnelle qui consiste à immerger ces matériaux dans une solution de NaOH (1 N) sous agitation pendant 24 h, et ensuite dans une solution de HCl (1 N) pendant la même durée. En fin ces MEI ont été bien lavés et conditionnés dans l'eau bidistillée.

III.1.2 Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail sont de qualité analytique. Le tableau III.3 illustre les produits utilisés et leurs marques. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau bidistillée et de l'eau désionisée.

Tableau III.3: Produits chimiques et leurs marques.

Produit	Marque	Produit	Marque
Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (98%)	ACROS	NaCl	BIOCHEM
Pb(NO ₃) ₂ pur	PROLABO	NaNO ₃	BIOCHEM
Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O pur	BIOCHEM	NH ₄ NO ₃	BIOCHEM
Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (99%)	ACROS	NaOH	SIGMA-ALDRICH
ZnSO ₄ 7H ₂ O (99.6%)	PANREAC	HNO ₃ (69%)	Fluka
PbSO ₄ pur	SIGMA-ALDRICH	HCl (37%)	BIOCHEM
CdSO ₄ 8/3H ₂ O(99.6%)	BIOCHEM	H ₂ SO ₄ (96%)	PROLABO
MgSO ₄ 7H ₂ O	BIOCHEM	H ₃ PO ₄ (85%)	BIOCHEM
ZnCl ₂ (98%)	PANREAC	Ethanol pure	SIGMA-ALDRICH
PbCl ₂ (98%)	ALDRICH	MgCl ₂ 6H ₂ O (98%)	PANREAC
Alginate de sodium (à faible viscosité)	DANISCO Ingredients	CdCl ₂ 5/2H ₂ O	BIOCHEM

III.1.3 Solutions des cations métalliques

Le travail a été réalisé avec des solutions synthétiques diluées dont la composition et les concentrations sont proches de celles des effluents industriels. Les solutions monocationiques et multicationiques ont été préparées à partir de sels métalliques correspondants.

III.2 Montages et protocoles expérimentaux

III.2.1 Détermination du courant limite

Afin de déterminer expérimentalement la valeur de la densité de courant limite qui caractérise notre système d'ED, nous avons utilisé la cellule décrite dans la figure III.1. La procédure consiste à remplir le compartiment central par la solution étudiée, ensuite varier l'intensité de courant qui traverse l'empilement et enregistrer la tension aux bornes de la membrane. Enfin, le tracer de la courbe $I = f(U)$ permet de mettre en évidence la valeur du courant limite.

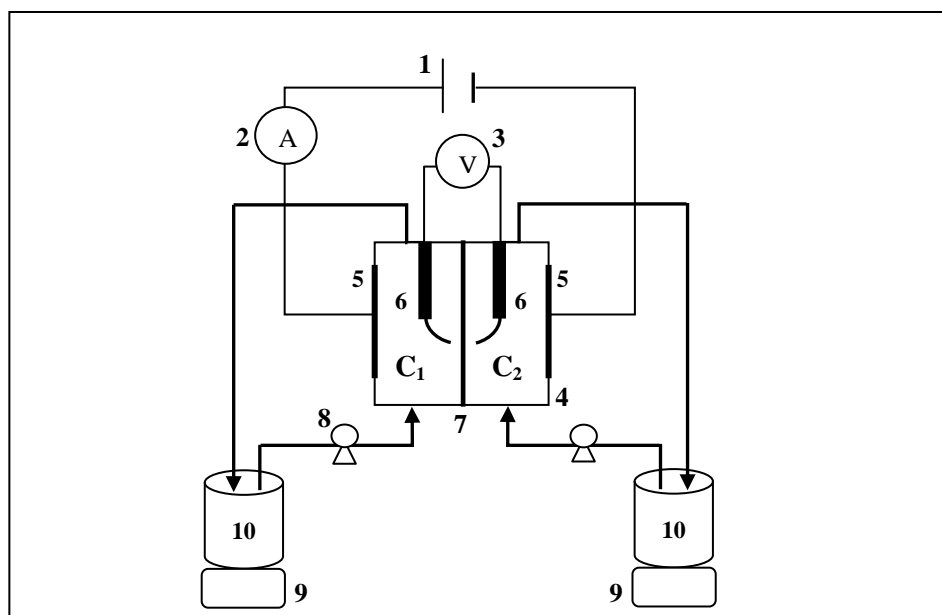


Figure III.1 : Schéma du montage de mesure du courant limite.

(1) : Alimentation électrique stabilisée. (2) : Ampère mètre. (3) : Voltmètre. (4) : Cellule d'électrodialyse. (5) : Electrodes en titane-platiné. (6) : Electrodes Ag-AgCl. (7) : Membrane échangeuse de cations. (8) : Pompes péristaltiques. (9) : Agitateurs magnétiques. (10) : Récipients des solutions. (C₁) et (C₂) : Compartiment 1 et 2.

III.2.2 Cellule d'électrodialyse

Ce travail a été réalisé avec une cellule d'électrodialyse en plexiglas de forme rectangulaire fabriquée dans notre laboratoire. Cette cellule est constituée principalement de cinq compartiments séparés par des MEAs et des MECs, la surface effective de chaque membrane est égale à 7.59 cm^2 qui égale aussi à la surface des électrodes. Tous les compartiments ont les mêmes dimensions, dont la largeur, la longueur et l'épaisseur de chaque compartiment sont égales à 2.3, 3.3 et 1 cm respectivement. Le volume du compartiment est de 7.59 cm^3 .

Cette cellule est schématiquement représentée sur la figure III.2. Elle est composée de cinq compartiments : deux compartiments latéraux appelés compartiment électrode (E₁ et E₂), un compartiment receveur (R), un compartiment donneur (D) et un compartiment central (C) appelé aussi compartiment de dilution. 1 et 2 : sont respectivement les MECs et les MEAs. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints en caoutchouc et des boulons métalliques de serrage.

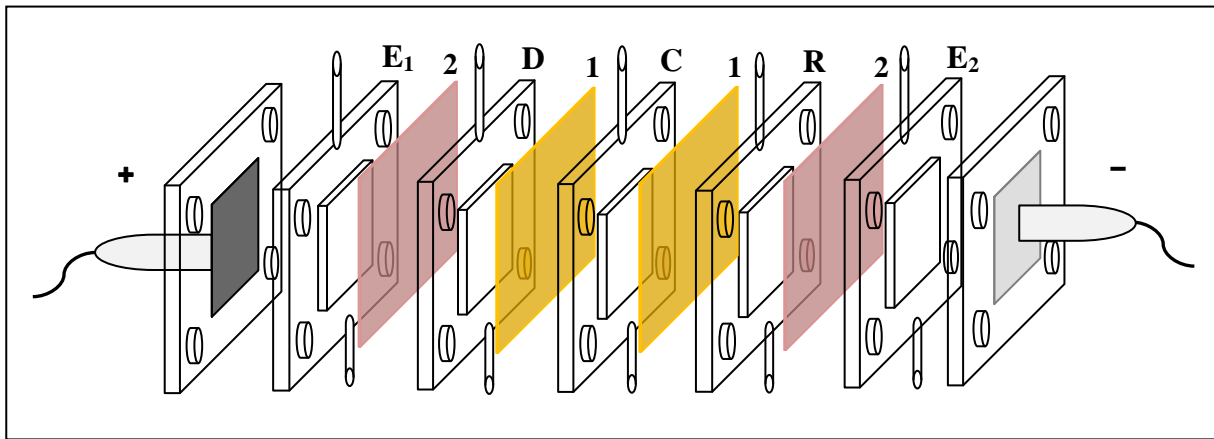


Figure III.2: Schéma représentatif de la cellule d'électrodialyse.

III.2.3 Installation d'électropermutation

L'installation expérimentale ayant permis de réaliser les essais d'ED et d'EP est représentée sur la figure III. 3. Cette installation est constituée de la cellule d'ED, de pompes péristaltiques, d'une alimentation électrique, d'un ampèremètre monté en série dans le circuit, et d'un voltmètre monté en parallèle avec la cellule. L'agitation des solutions est assurée par des agitateurs magnétiques.

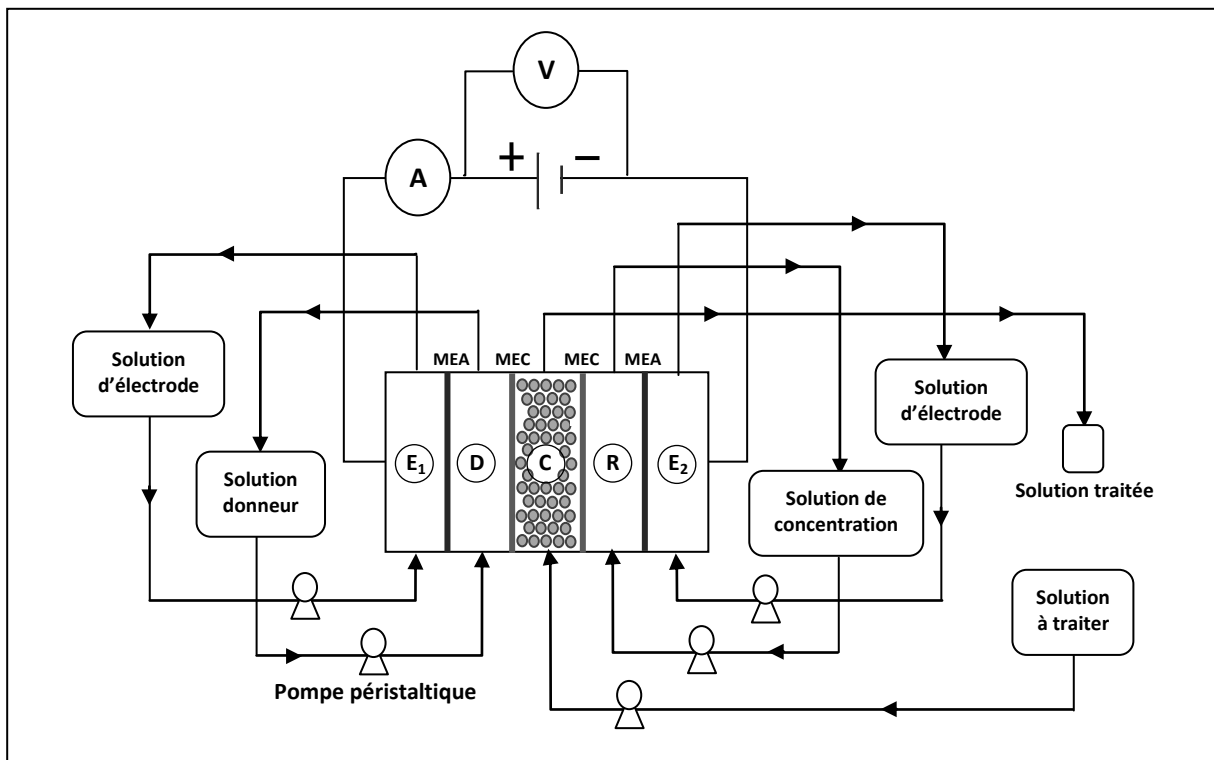


Figure III.3: Schéma de l'installation d'électropermutation.

L'application du champ électrique aux bornes de la cellule est assurée avec une alimentation stabilisée (marque Voltcraft PS 405 Pro). L'intensité du courant électrique appliquée et la tension aux bornes de la cellule sont contrôlées à l'aide de multimètres (marque Métrix MX 24B). La circulation des solutions dans les différents compartiments est assurée à l'aide de pompes péristaltiques (marque Masterflex L/S). L'agitation des solutions dans les récipients est assurée par des agitateurs magnétiques (marque IKA Labortechnik).

Les paramètres opératoires étudiés et leurs valeurs appliquées dans les expériences d'EP, ont été choisis par rapport aux valeurs généralement utilisées par beaucoup de chercheurs (Ezzahar et al., 1996; Basta et al., 1998; Smara et al., 2005; Vasilyuk et al., 2004; Dzyazko et Belyakov, 2004). La solution à traiter circule dans le compartiment C en circuit ouvert ou fermé. Dans le cas de l'EP, le compartiment central est rempli par le MEI (résine ou textile) humide équilibré préalablement par la solution à étudier. Dans chacun des autres compartiments (E_1 , D, R et E_2) circule en mode de circuit fermé 0.5 L d'une solution d'électrolyte à différentes concentrations. La solution ayant passé dans le compartiment C est récoltée à la sortie de ce dernier, où des prélèvements sont effectués. Des prélèvements de la solution circulant dans le compartiment receveur sont également effectués pour déterminer la concentration des cations métalliques transférés. Le débit d'alimentation du compartiment C est réglé dans la plage 1.5-24 mL.min⁻¹, alors que le débit de circulation des solutions dans les autres circuits (compartiments: E_1 , D, R et E_2) est de 45 mL.min⁻¹. L'intervalle de densité du courant étudiée est 1-30 mA.cm⁻².

III.2.4 Procédures de fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions

III.2.4.1 Fixation sur la résine et les membranes en mode statique

Pour réaliser la fixation des cations métalliques sur les différents MEIs en mode batch, les échantillons des matériaux (résine ou membranes) sont mis en contact avec la solution à étudier sous agitation pendant 24 h. Ensuite, les MEIs séparés de la solution par filtration, sont rincés soigneusement avec de l'eau bidistillée. Enfin, ces MEIs sont mis en contact avec une solution de désorption (HNO_3 à 1N) et laissés sous agitation pendant 24 h pour désorber les cations métalliques fixés. La concentration des cations métalliques dans la solution de désorption est déterminée et les quantités fixées sur les MEIs sont calculées.

III.2.4.2 Fixation sur la résine en mode dynamique

La procédure de fixation des cations métalliques en mode dynamique consiste à placer la résine dans une colonne en verre inerte de diamètre 1.5 cm, et à l'aide d'une pompe péristaltique on

percole la solution à étudier à travers le lit de résine. Cette solution circule dans la colonne en simple passage. Une représentation schématique de la procédure de fixation en mode dynamique est présentée dans la figure III.4. Ensuite, la résine équilibrée est soigneusement lavée avec de l'eau dionisée afin d'éliminer l'excès de la solution restée dans la colonne. Enfin, cette résine est mise en contact de solution de HNO_3 à 0.5 N.

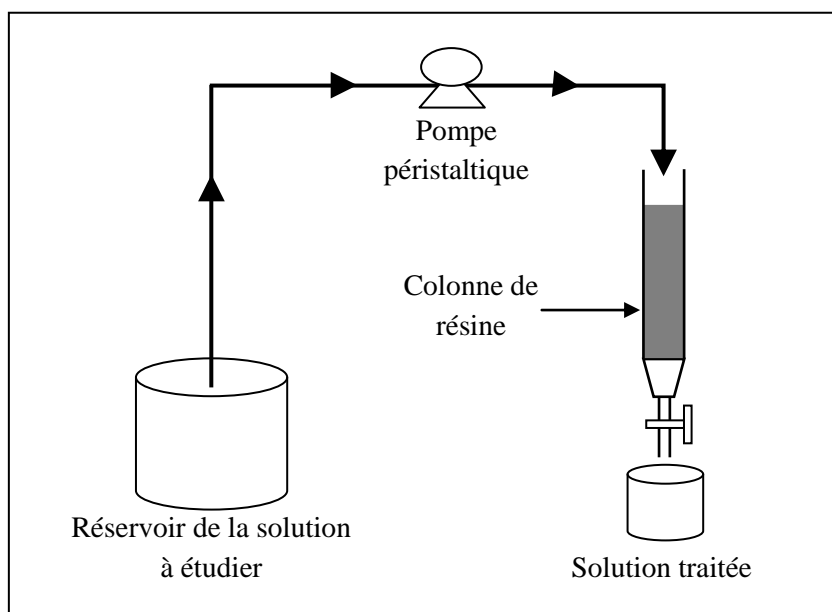


Figure III.4: Installation de fixation des cations métalliques en mode dynamique.

III.3 Méthodes d'analyse et de caractérisation

III.3.1 pH-métrie et conductimétrie

La mesure du pH et de la conductivité donne une indication rapide, moyennant une mesure de potentiel hydrogène et de résistance, simple et fiable de la présence en quantité faible ou élevée des ions, sans pour autant permettre d'identifier l'acidité ou la basicité du milieu (Rodier, 2005). Le suivi de ces deux paramètres lors de la réalisation de différentes études est effectué à l'aide d'un multimètre de marque (pH/Conductivity EC 500). Le pH-mètre a été étalonné avec trois solutions étalons approprié de pH 4, 7 et 10. Le conductimètre a été aussi étalonné avec trois solutions étalons de conductivité $K = 84 \mu\text{S}$, $1413 \mu\text{S}$ et 12.8 mS .

III.3.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA étudie les émissions ou absorptions de lumière par les atomes. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Cette technique est utilisée dans notre travail pour doser les ions de métaux en solution.

III.3.2.1 Principe

Cette méthode physique d'analyse utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie. Lorsque les atomes d'un élément sont excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons, de fréquence bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé à l'état atomique dans une flamme possède également la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption de rayonnement incident liée à la concentration de l'élément considéré (Rouessac F et Rouessac A, 2004).

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière suivant la loi de *Beer Lambert* selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire ε , au trajet optique b et à la concentration C .

$$A = \varepsilon b C \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Où } A = \log \frac{I_0^{Ray}}{I^{Ray}} \quad (\text{III.2})$$

Avec I : l'intensité rayonnante après absorption par les atomes, et I_0 : l'intensité rayonnante initiale de la source lumineuse. Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. C'est le cas notamment si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite.

III.3.2.2 Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique se compose essentiellement d'une lampe à cathode creuse spécifique pour chaque métal et d'un ensemble nébuliseur brûleur, d'une source air-acétylène, d'un monochromateur, d'un détecteur relié à un amplificateur et d'un dispositif d'acquisition pour analyser les données. Deux dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail en absorption atomique sont de marques : SCHIMADZU AA-6200 Séries et AAnalyst 400 PerKinElmer.

III.3.2.3 Etalonnage et dosage

Avant de procéder au dosage du métal dans les échantillons, il faut d'abord établir une courbe d'étalonnage à partir de solutions de concentrations connues. On nébulise la solution dans la flamme air-acétylène réductrice sans excès en intercalant de l'eau bidistillée entre chaque deux échantillons. On effectue la lecture à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.

III.3.3 Spectrophotométrie d'émission de flamme (EF)

La technique d'EF, encore appelée photométrie de flamme, permet de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, les ions des éléments alcalins et alcalinoterreux. La sensibilité de cette technique permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au mg.L^{-1} (ppm). Le dosage des éléments par cette méthode implique que l'on puisse relier leur concentration à l'intensité de l'émission lumineuse correspondante. Cette méthode fait appel aux protocoles classiques avec établissement d'une courbe d'étalonnage à partir de solutions synthétiques de concentration croissante en analyte. Cette technique a été utilisée dans notre travail pour doser le sodium.

III.3.3.1 Principe

En mode émission de flamme (figure III.5), il n'y a pas de source lumineuse. Dans cette technique, les mesures sont effectuées sur des éléments à l'état d'atomes libres. Pour ce faire, l'échantillon est porté à une température de milliers de degrés dans une flamme où on obtient ainsi un gaz d'atomes libres. Sous l'effet de la température, une partie des atomes se trouvent à l'état excité. On s'intéresse au spectre d'émission des atomes excités par la température qui retournent à l'état fondamental. Ainsi en procédant à une analyse spectrale par rotation du réseau du monochromateur, on repère les raies émises donc les éléments présents dans l'échantillon (Rouessac F. et Rouessac A., 2004).

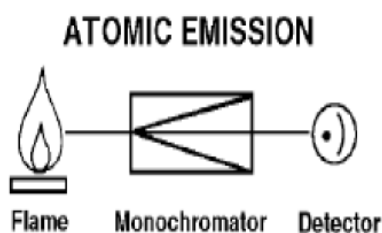


Figure III.5: Schéma du principe de la photométrie d'émission de flamme.

III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

III.3.4.1 Principe

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectent l'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau (René, 2006).

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure III.6 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

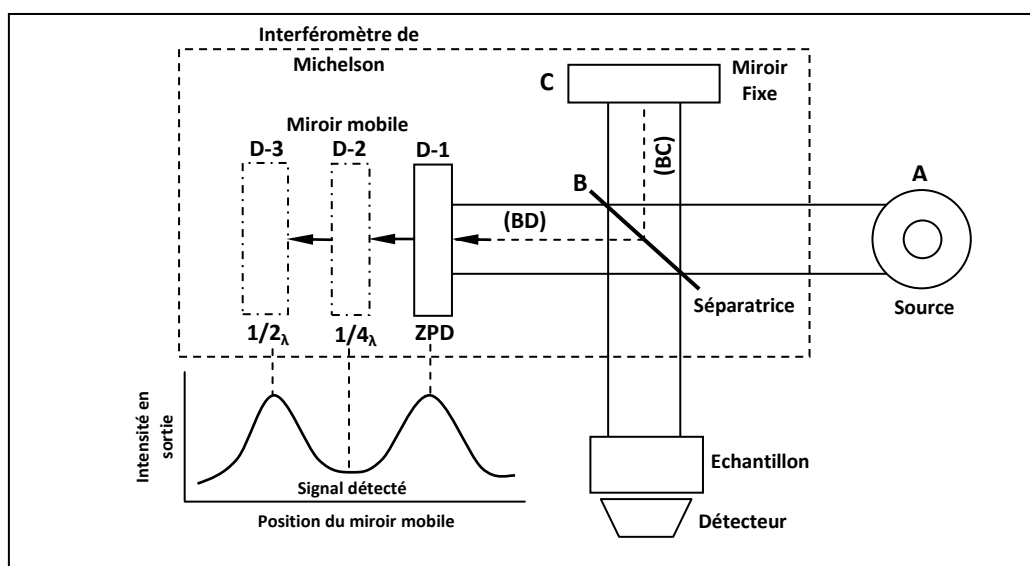


Figure III.6: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives

apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique (Suëtaka, 1995).

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les informations tirées des spectres infrarouges sont de deux sortes (René, 2006):

a) Informations qualitatives: les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau III.4 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

b) Informations quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Tableau III.4: Fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques (Suëtaka, 1995 ; René, 2006).

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x stretching	2950-2850
	CH _x déformation	1500-1400
Insaturé	CH _x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching OH déformation	1050-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700

Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395 ou 1320-1210
	OH déformation	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ stretching antisymétrique	1615-1650
	COO ⁻ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom.)
	C-N stretching	1350-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire} < Arom.)
Amide	NH stretching	3350-3070 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C-N stretching	1180-1040 (1 ^{aire} < 2 ^{aire})
Nitrile	N≡C	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogène	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

III.3.4.2 Appareillage

Dans ce travail, les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un appareil Spectrometer TF-IR Nexus of Thermo-Electron. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 32 balayages. La présence d'eau dans l'atmosphère et dans l'échantillon présente des problèmes puisque, contrairement aux autres composants atmosphériques, l'eau absorbe fortement dans les

régions 3500 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} . Ce problème peut être surmonté en séchant auparavant les échantillons à l'étuve à 50°C durant 24 h.

III.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides, à l'échelle microscopique ou sub-microscopique. Elle permet également de contrôler l'homogénéité ou l'hétérogénéité des surfaces des matériaux. Cette technique est utilisée dans notre travail pour la caractérisation des résines échangeuses de cations modifiées. Cette technique donne des informations sur le relief du matériau, la morphologie des grains et leur agencement.

III.3.5.1 Principe

Cette technique est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser et sur la capture des électrons secondaires ou rétrodiffusés, analysés par différents détecteurs selon le mode de formation d'images utilisé, qui permettent de construire une image tridimensionnelle de la surface obtenue point par point. L'échantillon est bombardé par l'intermédiaire d'un canon à électrons, les électrons étant soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 KV. Les électrons secondaires et rétrodiffusés issus de l'interaction avec la matière viennent de la surface des échantillons. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés pour pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Cela signifie que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs, sur les arrêtes et en pointe.

III.3.5.2 Appareil et mode d'analyse

Les matériaux à analyser ont été collés sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisés en déposant un film superficiel d'argent ou d'or par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur. La tension d'accélération des électrons est 10 KV, le grandissement peut atteindre $\times 100\ 000$ et la résolution théorique de l'appareil est de 4,5 nm. Le MEB utilisé dans notre travail est de type HITACHI S-4800 Scanning Electron Microscope, équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse.

III.4 Expressions des résultats expérimentaux

III.4.1 Fixation des métaux sur les matériaux échangeur d'ions

III.4.1.1 Coefficient de sélectivité

Le coefficient de sélectivité de l'échange ionique de deux cations métalliques compétitifs A et B, est défini sur la base des fractions ioniques de ces ions, et peut être calculé par la relation suivante :

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{X}_A}{X_A} \times \frac{X_B}{\bar{X}_B} \quad (\text{III.3})$$

Si la valeur de α_B^A est supérieure à l'unité alors l'ion A est préféré que B, et si α_B^A est inférieure à l'unité le B est le plus préféré.

Où, \bar{X}_i et X_i sont les fractions ioniques des ions A et B dans le matériau échangeur d'ions et dans la solution respectivement. Ces fractions ioniques sont définies par les relations :

$$\bar{X}_A = \frac{\bar{n}_{\text{éq}(A)}}{\bar{n}_{\text{éq}(A)} + \bar{n}_{\text{éq}(B)}}, \quad X_A = \frac{n_{\text{éq}(A)}}{n_{\text{éq}(A)} + n_{\text{éq}(B)}} \quad (\text{III.4})$$

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{n}_{\text{éq}(B)}}{\bar{n}_{\text{éq}(B)} + \bar{n}_{\text{éq}(A)}}, \quad X_B = \frac{n_{\text{éq}(B)}}{n_{\text{éq}(B)} + n_{\text{éq}(A)}} \quad (\text{III.5})$$

Où, $\bar{n}_{\text{éq}(A)}$ et $\bar{n}_{\text{éq}(B)}$ sont respectivement les nombres d'équivalents des ions A et B dans le matériau échangeur d'ions, et $n_{\text{éq}(A)}$ et $n_{\text{éq}(B)}$ sont respectivement les nombres d'équivalents des ions A et B dans la solution.

III.4.1.2 Capacité de fixation

La capacité de fixation, C^F d'un cation métallique i sur un MEI représente le nombre d'équivalents ou le nombre de moles de ce cation ($n_{(i)}$) fixé sur un gramme de MEI sec :

$$C^F (\text{éq. g}^{-1}) (\text{mol. g}^{-1}) = \frac{n_{(i)}}{m_{\text{MEI}}} \quad (\text{III.6})$$

III.4.1.3 Taux de fixation

Le taux de fixation, T^F est défini comme le rapport du nombre d'équivalents ou le nombre de moles du cation métallique fixé sur le MEI ($n_{(\text{cation})}$), sur le nombre d'équivalents ou de moles total présent dans ce MEI ($n_{(\text{total})}$) :

$$T^F (\%) = \frac{n_{(\text{cation})}}{n_{(\text{total})}} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

III.4.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation

III.4.2.1 Nombre de moles ou d'équivalents transférés

Les dosages des concentrations des cations métalliques permettent de calculer leur quantité transférée, qu'on l'exprime en nombre de moles ou d'équivalents transférés. Les formules de calcul sont les suivantes :

$$n_{mol}^T = C^R \cdot V^R \quad (III.8)$$

$$n_{\acute{e}q}^T = n_{mol}^T \cdot Z \quad (III.9)$$

Où, C^R est la concentration du cation métallique dans le concentrât, et V^R est le volume de la solution du concentrât.

III.4.2.2 Flux de transfert

Les flux molaire moyen de transfert des cations métalliques vers le concentrât ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$J_i^{moy} (mol.s^{-1}) = \frac{\Delta n_i}{\Delta t} \quad (III.10)$$

Avec Δn_i est la variation du nombre de moles du cation i dans le compartiment receveur entre l'instant initial et final (Δt).

III.4.2.3 Facteur de concentration

Le facteur de concentration d'un ion (i) dans le compartiment concentrât est défini comme le rapport de sa concentration (C_i^R) dans ce compartiment à un instant donné sur sa concentration initiale dans la solution à traiter (C_i^{init}) :

$$F^C = \frac{C_i^R}{C_i^{init}} \quad (III.11)$$

III.4.2.4 Quantité d'ions fixés sur la résine durant le procédé d'EP

La quantité d'un cation métallique fixé sur un la résine, déterminée à la fin du procédé d'EP (Q^F) représente le nombre d'équivalents ou de moles de ce cation ($n_{(i)}$) fixé sur un gramme de résine sec :

$$C^F (éq.g^{-1})(mol.g^{-1}) = \frac{n_{(i)}}{m_{MEI}} \quad (III.12)$$

III.4.2.5 Nombre de transport et rendement faradique

La détermination du nombre de transport est directement basée sur la définition de ce nombre en tant que la fraction du courant électrique transporté par ce contre-ion (Lteif et al., 2000):

$$t_i = \frac{F |Z_i| J_i}{I} \quad (\text{III.13})$$

On définit le rendement faradique ou le rendement en courant comme la fraction de courant électrique utilisée pour le transfert des ions. On le détermine en calculant le rapport entre le nombre d'équivalents des ions transférés et la quantité théorique des équivalents calculée selon la loi de Faraday.

$$R^F = \frac{F |Z_i| J_i}{I} 100 \% \quad (\text{III.14})$$

Où, J_i : est le flux molaire moyen de l'ion i (mol.s^{-1}); Z_i : sa valence; F : est la constante de Faraday; et I : est l'intensité du courant électrique (A).

III.4.2.6 Concentration moyenne dans le diluât

La concentration moyenne, C^{moy} de chaque cation métallique est calculée pas l'expression simple suivante :

$$C_i^{moy} (\text{mg.L}^{-1}) = \frac{C_i^1 + C_i^2 + \dots + C_i^n}{n} \quad (\text{III.15})$$

Où C_i^1 , C_i^2 et C_i^n : sont les concentrations variantes du cation i dans le diluât, et n : est le nombre des concentrations analysées.

III.4.2.7 Taux d'élimination

Le taux d'élimination, T^E correspond à la quantité de cations extraits par rapport à la quantité initiale, et on l'exprime en pourcentage :

$$T^E(\%) = \frac{C_i^{init} - C_i^{moy}}{C_i^{init}} \times 100 \quad (\text{III.16})$$

C_i^{init} et C_i^{moy} : sont respectivement les concentrations initiale à l'entrée et moyenne à la sortie du compartiment central pour le cation i .

Chapitre IV

Electropermutation d'une solution monocationique

Sommaire du chapitre

Introduction	80
IV.1 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Cd(II) par électropermutation	80
IV.1.1 Nature du matériau échangeur d'ions (MEI)	80
IV.1.2 Mode de fonctionnement (Circuit ouvert (CO) ou Circuit fermé (CF))	84
IV.1.3 Débit de circulation de la solution à traiter	86
IV.1.4 Densité du courant	88
IV.1.5 pH de la solution à traiter	92
IV.1.6 Nature de l'acide d'électrorégénération (ER)	97
IV.1.7 Influence de la concentration initiale du Cd(II) dans le concentrât	99
IV.1.8 Concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter	101
Conclusion	103

Introduction

Le but de l'association de l'ED à l'EI est de résoudre le problème de la faible conductivité des solutions diluées rencontrée lors du traitement par ED conventionnelle, et d'intensifier le transfert de masse (Akrama et Andrew, 2012). Dans cette combinaison on s'attend à un échange d'ions sur le MEI et à une migration des ions sous le champ électrique. La technique associant l'EI à l'ED est appelée électropermutation (EP) (Ezzahar et al., 1996; Danielsson et al., 2006) ou encore électrorégénération (ER) continue (Wei, 2010).

Dans ce chapitre on présentera les résultats d'une étude sur l'EP d'une solution monocationique. La solution étudiée est une solution de nitrate de cadmium de faible concentration. Le cation métallique à éliminer est le Cd(II). On s'intéresse également à l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur les performances du procédé d'EP tels que la nature du MEI, le pH et le débit de la solution à traiter, la densité du courant, concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter et dans la solution du receveur, la nature de l'acide d'ER. Ainsi, deux modes de fonctionnement de l'installation d'EP seront testés: mode de circulation de la solution en circuit fermé (CF) et mode de circulation de la solution en circuit ouvert (CO).

IV.1 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Cd(II) par électropermutation

Au cours de cette étude nous avons réalisé plusieurs types d'essais en faisant varier certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'efficacité du procédé. Nous avons étudié l'effet de la nature du MEI et du mode fonctionnement, du débit de circulation et le pH de la solution à traiter, la densité du courant électrique appliqué, la concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter et dans la solution du concentrât, et la nature de l'acide d'ER.

IV.1.1 Nature du matériau échangeur d'ions (MEI)

L'objectif de cette étude est double : démontrer l'efficacité de l'EP par rapport à l'ED conventionnelle et choisir le MEI qui assure une meilleure efficacité de traitement. Pour cela nous réaliserons une ED conventionnelle (En absence du MEI dans le compartiment central) et des EDs (en présence du MEI dans le compartiment central), c'est-à-dire des traitements par EP. Dans ce dernier cas, trois types de MEIs seront testés : deux REC (fortement acide et faiblement acide) et un TEC.

Le matériau occupe tout le volume du compartiment délimité par deux membranes. Le MEI subit la percolation de la solution à traiter qui entraîne un échange entre les ions fixés sur le MEI et les ions de la solution. Les protons arrivant du compartiment donneur s'échangent aussi avec les ions fixés sur le MEI. Ce sont des phénomènes qui sous l'effet du champ électrique déterminent l'élimination des cations métalliques. Tout ceci rend le choix du MEI en une étape importante.

Les MEIs seront préalablement équilibrés avec la solution à étudier avant utilisation. Les expériences de l'étude de choix du MEI ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Débit de circulation de la solution à traiter est $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- Densité de courant appliquée est de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;
- Solution à traiter contenant du Cd(II) à $56.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et son pH est de 5.8 environ ;
- L'électrolyte d'ER est l' HNO_3 ;
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats d'ED et d'EP sur différents MEIs sont comparés dans la figure IV.1. Tout d'abord, nous remarquons que pour imposer une densité de courant de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ nous devons appliquer en ED une valeur de tension plus élevée qu'en EP. Ceci, implique que de point de vue consommation d'énergie, le procédé d'EP est plus économique que celui d'ED.

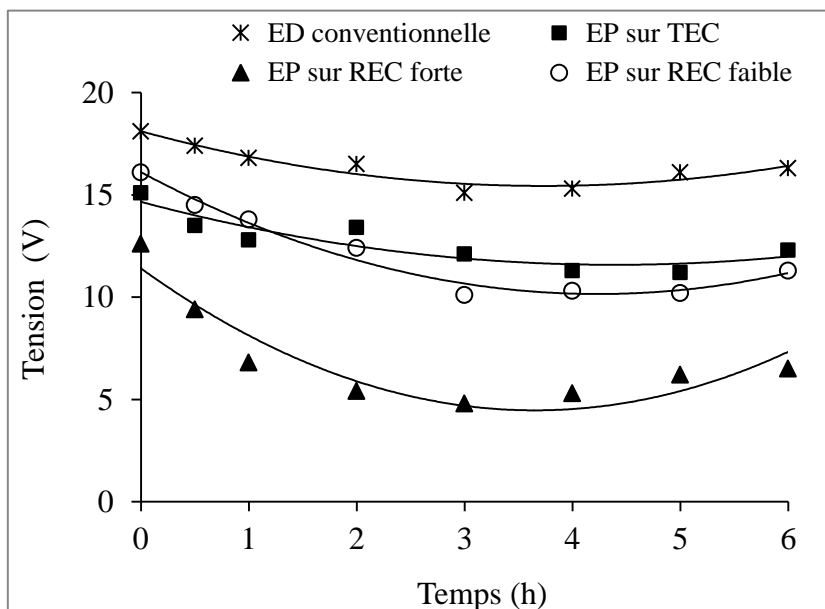


Figure IV.1: Variation de la tension aux bornes de la cellule durant les différents procédés.
 (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$;
 Electrolyte d'ER : HNO_3)

Toutes les courbes présentent une diminution de la tension durant une période initiale de 2 à 3 heures. Ensuite, après une courte stabilisation, la tension augmente légèrement. La baisse de la tension est due à l'arrivée des protons au compartiment central. Les protons sont des espèces très mobiles qui augmentent la conductivité du milieu qui se traduit par une diminution de la tension. Parmi les trois MEIs étudiés, c'est la REC forte qui pour le traitement nécessite l'application d'une tension plus faible.

Les figures IV.2 et IV.3 présentent la variation du pH et de la conductivité dans le compartiment diluât au cours du traitement avec les différents procédés. La figure IV.2 montre que pour toutes les configurations étudiées le pH diminue durant une période initiale (4 heures de temps environ) d'une façon importante pour se stabiliser ensuite, sauf dans le cas d'électrodialyse conventionnelle où l'on constate une légère augmentation. Cette diminution de pH est due au transfert des protons du compartiment donneur au compartiment diluât.

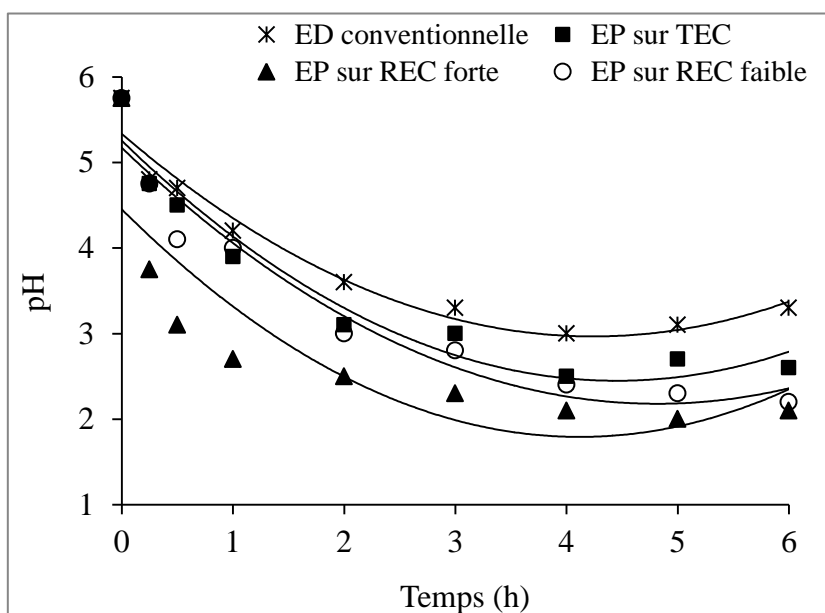


Figure IV.2: Variation du pH dans le diluât durant les différents procédés.
(Mode CO; $Q = 6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$;
Electrolyte d'ER : HNO_3)

La figure IV.3 montre que pour toutes les variantes de traitement, on observe un accroissement progressif de la conductivité pour se stabiliser vers la fin du traitement. On retrouve également un ordre de conductivité des différentes variantes inverse à celui de la tension.

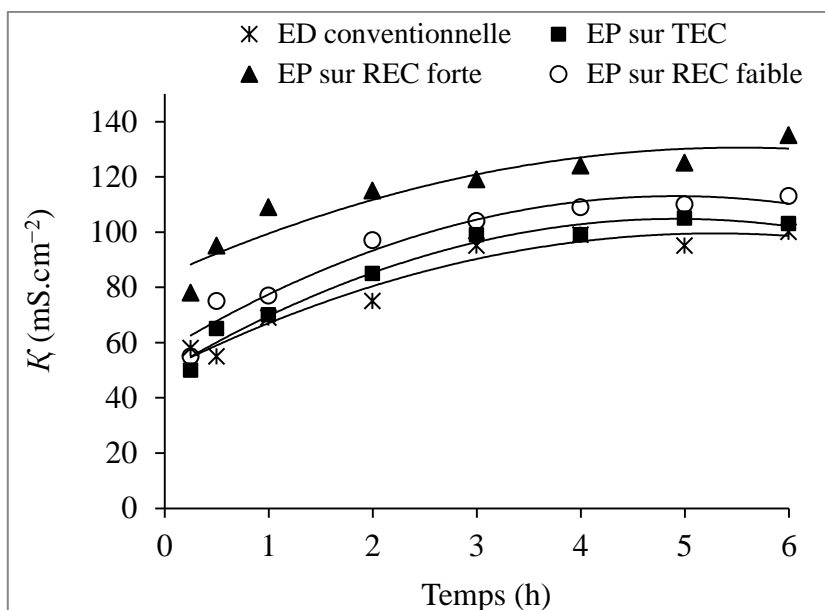


Figure IV.3: Variation de la conductivité du diluât durant les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

À partir des concentrations finales du Cd(II) dans le concentrât, nous avons déterminé la quantité transférées (nombre de moles) et le facteur de concentration de ce cation. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.1. Ces résultats montrent que le transfert du Cd(II) est amélioré par la présence du MEI. Cependant, dans les différents cas d'EP, une différence de quantité transférée est observée. Le transfert le plus important est obtenu avec la REC forte. Les valeurs des facteurs de concentration montrent aussi que, la meilleure reconcentration du Cd(II) est obtenue par EP sur REC forte, cela est expliqué par le pouvoir de cette résine à fixer une grande quantité du Cd(II) qui sera par la suite déplacée par les protons et transférée dans le concentrât sous l'effet du champ électrique.

Tableau IV.1: Nombre de moles transférées et facteur de concentration du Cd(II) obtenus avec les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Procédé	C^{R} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	n^{T} (10^{-3} mol)	F^{C}
ED conventionnelle	102.9	0.458	1.830
TEC	189.7	0.845	3.375
EP sur REC faible	157.3	0.701	2.798
EP sur REC forte	226.7	1.010	4.033

L'analyse des concentrations du Cd(II) dans le diluât durant les différents procédés, nous a permis de calculer les taux d'élimination de Cd(II). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Taux d'élimination du Cd(II) obtenus avec les différents procédés. (Mode CO; $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Procédé	T^E (%)
ED conventionnelle	46.47
TEC	85.45
EP sur REC faible	74.33
REC forte	93.11

Ces résultats permettent de quantifier l'apport du MEI à l'ED. L'efficacité d'élimination du Cd(II) est nettement améliorée en présence de REC et de TEC. L'ordre d'efficacité des procédés est comme suit :

$$\text{EP (REC forte)} > \text{EP (TEC)} > \text{EP (REC faible)} > \text{ED conventionnelle}$$

Parmi les trois types de MEIs testés, la REC forte est la plus efficace, où la concentration du Cd(II) dans la solution à traiter diminue de $56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à $3.87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond à un taux d'élimination de 93.11 %. Cette efficacité s'interprète par la quantité importante de sites actifs (échangeurs d'ions) présents dans la REC forte, qui contribuent directement au transfert et à l'élimination des ions. Signalons que la REC forte a une capacité d'échange relativement élevée ($2 \text{ méq}\cdot\text{mL}^{-1}$) par rapport à celle du TEC ($0.75 \text{ méq}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Cependant, pour la REC faible, malgré qu'elle possède une capacité d'échange importante ($4.1 \text{ méq}\cdot\text{mL}^{-1}$) elle présente le taux d'élimination le plus faible. Ce résultat s'explique par la dissociation partielle des sites fonctionnels de la résine qui conduit à un échange faible entre les protons et les ions de Cd(II).

IV.1.2 Mode de fonctionnement (Circuit ouvert (CO) ou Circuit fermé (CF))

Dans cette étude, nous avons essayé d'appliquer deux modes de circulation de la solution à traiter, afin de choisir le mode approprié à l'application de la technique. L'étude consiste principalement en le passage de la solution à traiter en CO ou en CF dans la cellule d'EP. En CO, la solution à traiter effectue un seul passage dans la cellule et elle est recueillie à la sortie du

compartiment central en tant que solution traitée. Cependant, en CF la solution à traiter effectue des passages en continue dans la cellule et ce n'est qu'à la fin de la durée de traitement que la solution est considérée comme traitée. Une EP sur REC forte de la solution du Cd(II) a été réalisée en deux modes de traitement. Les deux modes ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires. En outre, la circulation en CF a été réalisée en appliquant deux débits différents pour le même volume de solution à traiter.

- Débit de circulation de la solution à traiter $Q = 6$ et 24 mL.min^{-1} ;
- Densité de courant appliquée est de 5 mA.cm^{-2} ;
- Solution à traiter contenant du Cd(II) à 56.2 mg.L^{-1} et son pH est de 5.8 environ ;
- Electrolyte d'ER est l' HNO_3 .
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats du transfert sont exprimés en termes de concentration du Cd(II) dans le concentrât, en nombre de moles transférées et en flux moyen de transfert. Cependant, les résultats de l'élimination sont exprimés en concentration moyenne dans le diluât et en taux d'élimination pour les deux modes. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3: Nombre de moles transférées et flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du mode de traitement. (EP sur REC forte; $Q = 6 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Mode de fonctionnement	Q (mL.min^{-1})	C^{R} (mg.L^{-1})	n^{T} (10^{-3} mol)	J^{moy} ($10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$)
CO	6	226.7	1.010	4.678
CF	6	216.1	0.963	4.459
	24	238.1	1.061	4.913

Les résultats du transfert des ions Cd(II) dans le concentrât (tableau IV.3) montrent que lors de l'application du même débit (6 mL.min^{-1}), le mode CO donne le flux de transfert le plus élevée. Cependant, l'augmentation du débit en mode CF de 6 à 24 mL.min^{-1} donne un flux de transfert plus important que celui obtenu en CO. Il faut signaler que dans le cas de notre installation d'EP, l'application des débits supérieurs à 24 mL.min^{-1} pourrait conduire à des fuites de solutions.

La comparaison des résultats (tableau IV.4) des deux modes pour le débit faible (6 mL.min^{-1}), montre que l'élimination du Cd(II) en mode CO est meilleure que celle obtenue avec le mode CF. En général pour l'ED, lorsqu'il s'agit du mode CO, l'efficacité du procédé est plus élevée

aux débits plus faibles. Par contre, le traitement en mode CF est plus efficace lorsque le débit est plus élevé (Mecibah, 2013). Pour cela nous avons appliqué également un débit élevé ($24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pour le mode CF à fin d'augmenter l'efficacité. Nous remarquons également que même avec un débit élevé l'élimination en mode CF reste moins efficace que celle obtenue en mode CO.

Tableau IV.4: Concentration moyenne dans le diluât et taux d'élimination du Cd(II) en fonction du mode de traitement. (EP sur REC forte; $Q = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; ER avec HNO_3)

Mode de fonctionnement	Q ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	C^{moy} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	T^E (%)
CO	6	3.871	93.11
CF	6	9.021	83.94
	24	5.580	90.07

L'efficacité de cette technique d'EP sur REC forte et en mode CO peut être encore améliorée en optimisant d'autres paramètres physico-chimiques.

IV.1.3 Débit de circulation de la solution à traiter

Le débit est un des paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Ce paramètre influe en effet sur la cinétique de permutation des ions dans le MEI et sur leur cinétique de transfert vers le concentrât. Pour mettre en évidence son influence sur le procédé, nous avons réalisé une série d'expériences d'EP en appliquant les mêmes conditions opératoires mais à différents débits de circulation de la solution à traiter. Les débits étudiés sont choisis dans la gamme: $Q = 1.5\text{-}24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les autres conditions opératoires sont les suivantes:

- Densité de courant appliquée est de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à $56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et son pH est de 5.8 environ ;
- L'électrolyte d'ER est l' HNO_3 ;
- Durée de traitement est de 6 h.

L'importance du transfert des ions Cd(II) vers le concentrât en fonction du débit appliqué peut être analysée à partir des courbes d'évolution de la concentration dans le concentrât (figure IV.4) du nombre de moles transférées et du flux moyen de transfert (tableau IV.5).

D'après les courbes de la figure IV.4, on remarque que pour les cas étudiés, on a une évolution régulière de la concentration du Cd(II) dans le concentrât avec le débit de circulation de solution. Cependant, il existe une proportionnalité entre la concentration du Cd(II) dans le concentrât et le débit appliqué. En effet, plus le débit est élevé plus la concentration du Cd(II) dans le concentrât est grande.

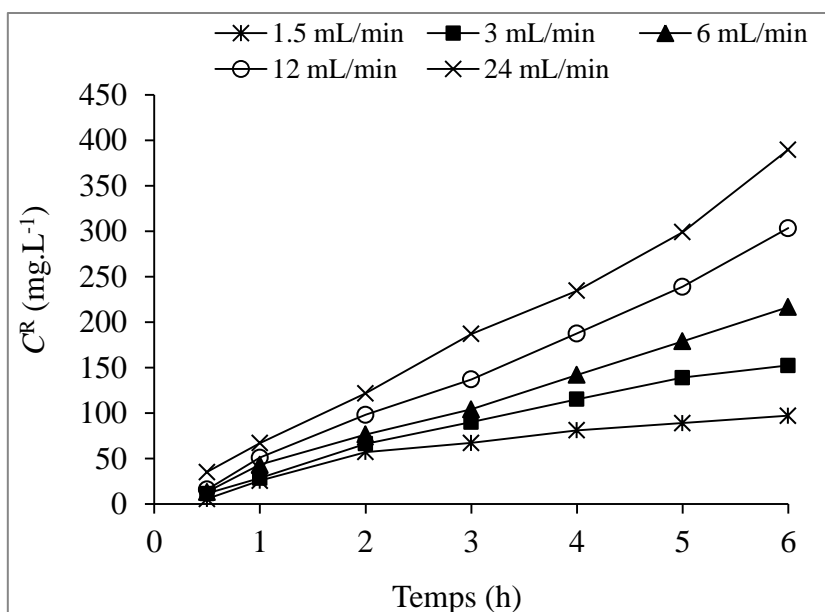


Figure IV.4: Evolution de la concentration du Cd(II) dans le concentrât durant l'EP aux différents débits. ($i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Les résultats (nombre de moles transférées et flux moyen de transfert) présentés dans le tableau IV.5 mettent en évidence l'augmentation du transfert vers le concentrât avec le débit. Ce résultat est logique puisque les débits élevés permettent de renouveler rapidement la solution dans le compartiment central et par conséquent d'éviter l'appauvrissement de la solution. L'augmentation du nombre de moles transférées et du flux de transfert avec le débit peut être expliquée aussi par le fait que l'augmentation du débit diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion au niveau de la membrane et permet de garder une concentration constante et relativement élevée par le renouvellement rapide continue de la solution (Bouhidel, 2000).

L'efficacité d'élimination du Cd(II) est analysée à partir de sa concentration moyenne dans le diluât et du taux d'élimination (tableau IV.6).

Tableau IV.5: Nombre de moles transférées et flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du débit. ($i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Q (mL.min^{-1})	1.5	3	6	12	24
C^{R} (mg.L^{-1})	97.12	152.3	216.5	303.3	389.8
n^{T} (10^{-3} mol)	0.432	0.679	0.965	1.352	1.737
J^{moy} ($10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$)	2.003	3.144	4.469	6.259	8.043

Tableau IV.6: Concentration moyenne dans le diluât et taux d'élimination du Cd(II) en fonction du débit. ($i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Q (mL.min^{-1})	1.5	3	6	12	24
C^{moy} (mg.L^{-1})	0.281	1.647	3.870	6.917	16.77
T^{E} (%)	99.49	97.06	93.11	87.69	70.15

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du débit entraîne une diminution du taux d'élimination. Nous remarquons également que le doublement du débit de 1.5 à 3 mL.min^{-1} conduit à une diminution très faible du taux d'élimination (de 99.49 à 98.97 %), et la concentration du Cd(II) dans le diluât reste inférieure à la norme exigée aux effluents liquides ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$). Cependant le passage du débit de 3 à 6 mL.min^{-1} entraîne une diminution importante du taux d'élimination. Sur la base de ces résultats nous estimons que 3 mL.min^{-1} est un débit optimal, qu'on appliquera dans la suite de l'étude.

La diminution du taux d'élimination avec l'augmentation du débit s'explique par la forte convection du fluide (entraînement fort des ions Cd(II) par le fluide vers la sortie), par conséquent un séjour plus court dans le compartiment central qui réduit la possibilité de fixation des ions sur la résine et de transfert à travers la membrane. Il faut noter que pour l'intervalle de débit étudié, correspondant à des débits relativement faibles, la diminution du taux d'élimination est faible (Mecibah, 2013 et Bouhidel, 2000).

IV.1.4 Densité du courant

La densité de courant qui correspond à une concentration nulle à la surface de la membrane est appelée densité du courant limite (i_{lim}). Le dépassement de i_{lim} engendre la dissociation de l'eau à la surface de la membrane et la densité de courant augmente à nouveau à cause de la présence des ions H^+ et OH^- . Des variations locales de pH peuvent causer des détériorations irréversibles

de la membrane. Il faudrait alors travailler au en-dessous de la valeur de courant limite (Berezina et al., 2008; Krol et al., 1999; Wang et al., 2012).

Pour déterminer expérimentalement la valeur de la densité de courant limite nous avons utilisé le montage décrit dans la figure III.1. Cette détermination consiste à varier la tension aux bornes de la cellule, et enregistrer l'intensité du courant qui traverse l'ensemble résine-membrane. Les intensités du courant enregistrées ont été tracées en fonction des tensions appliquées dans la figure IV.5. Le tracer de la courbe $I = f(U)$ (figure IV.5) nous a permis de mettre en évidence le palier de diffusion et par conséquent la valeur du courant limite (Hamani, 2012).

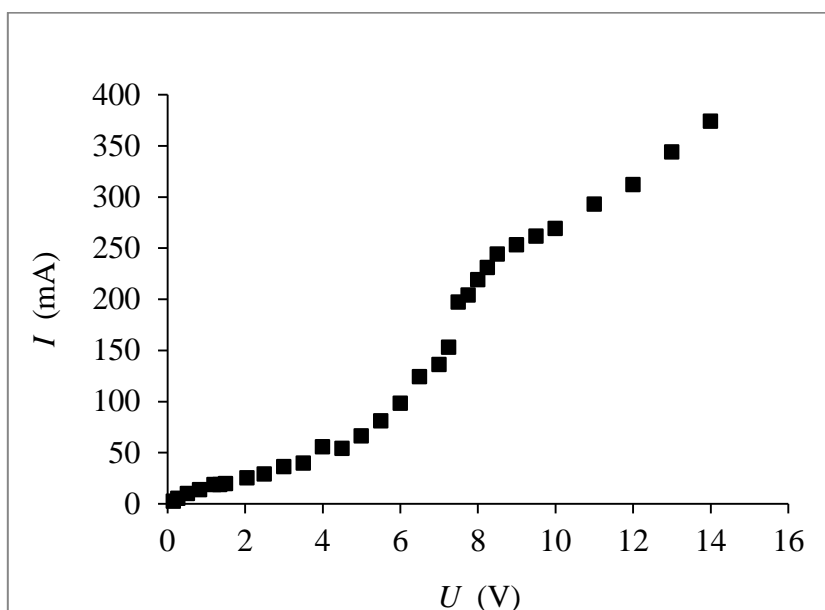


Figure IV.5: Courbe intensité-potentiel du système d'ED utilisé

Le tracé de la courbe $I = f(U)$ (figure IV.5) nous a permis de mettre en évidence le palier de diffusion et la valeur du courant limite. La valeur de l'intensité du courant limite obtenue est égale à 261.89 mA qui correspond à une densité de courant de 34.46 mA.cm^{-2} .

Afin de réaliser l'étude de l'influence de la densité du courant sur le procédé sur l'efficacité de l'EP on a été amené à choisir plusieurs densités de courant. Les différentes densités de courant appliqué ont été choisies dans un intervalle limité par la densité du courant limite (entre 0 et i_{lim}), où les densités étudiées varient de 1 à 30 mA.cm^{-2} , ce qui correspond respectivement à des intensités de courant de 7.6 et 228 mA. Les autres conditions opératoires ont été appliquées comme suit :

- Débit de la solution à traiter est de 3 mL.min^{-1} ;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 mg.L^{-1} et son pH est de 5.8 environ ;

- Electrolyte d'ER est l' HNO_3 .
- Durée de traitement est de 6 h.

Sur les figures IV.6 et IV.7 sont présentées respectivement les variations des flux moyens de transfert et des nombres de moles transférées des ions Cd(II) en fonction de la densité du courant appliqué.

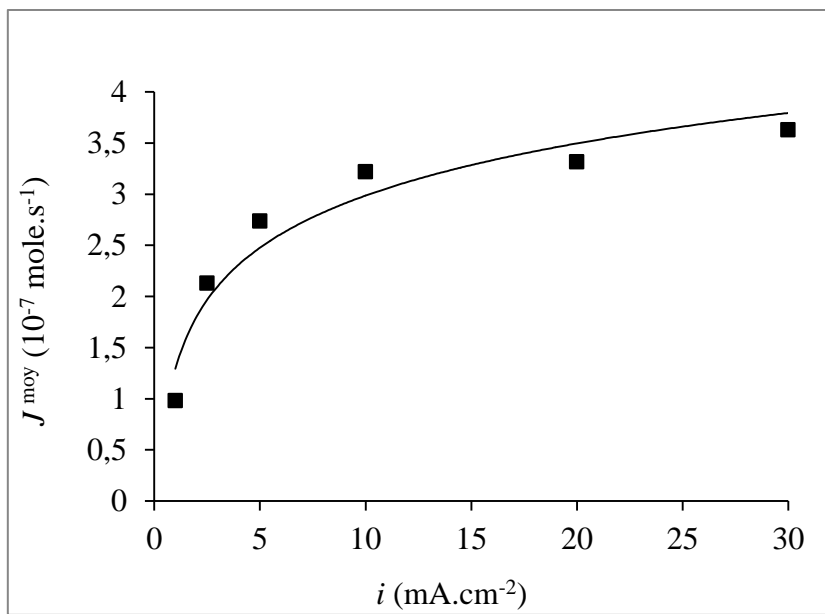


Figure IV.6: Variation du flux moyen du transfert du Cd(II) en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

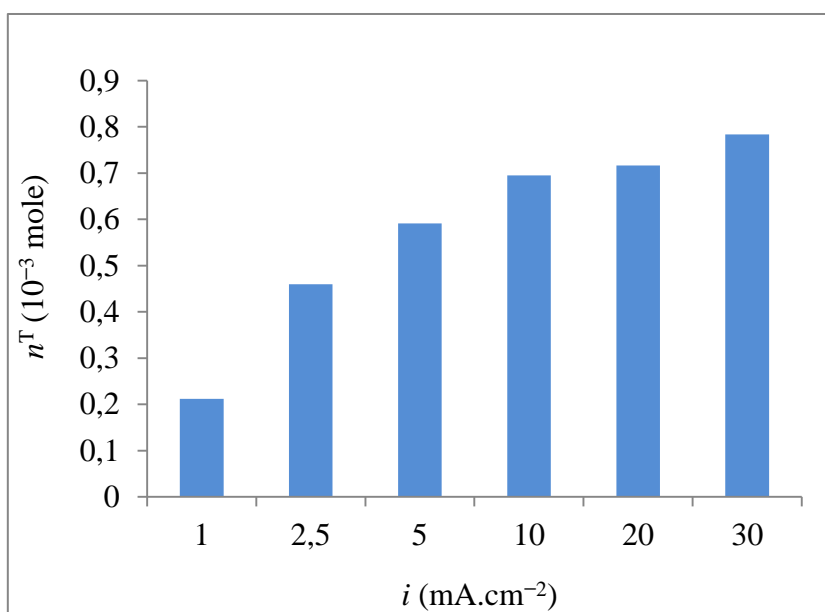


Figure IV.7: Variation du nombre de moles transférées du Cd(II) en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Nous constatons que le flux de transfert et le nombre de moles transférées augmentent avec la densité du courant appliqué. Nous remarquons aussi que lorsque la densité de courant augmente dans l'intervalle 1-10 mA.cm⁻² le transfert des ions Cd(II) augmente d'une façon drastique. Cependant, l'augmentation davantage de la densité de 10 à 30 mA.cm⁻² n'entraînerait qu'une légère augmentation du flux de transfert.

Les résultats des taux d'élimination présentés dans la figure IV.8 montrent une augmentation du taux d'élimination avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une densité de 10 mA.cm⁻² (où $T^E > 99\%$). Au-delà de 10 mA.cm⁻² l'augmentation du taux d'élimination n'est pas significative puisque à la densité de courant 10 mA.cm⁻² l'élimination est quasiment totale. Ce résultat est logique, puisque le transfert et par conséquent l'élimination des ions en EP dépend fortement de la densité de courant appliqué.

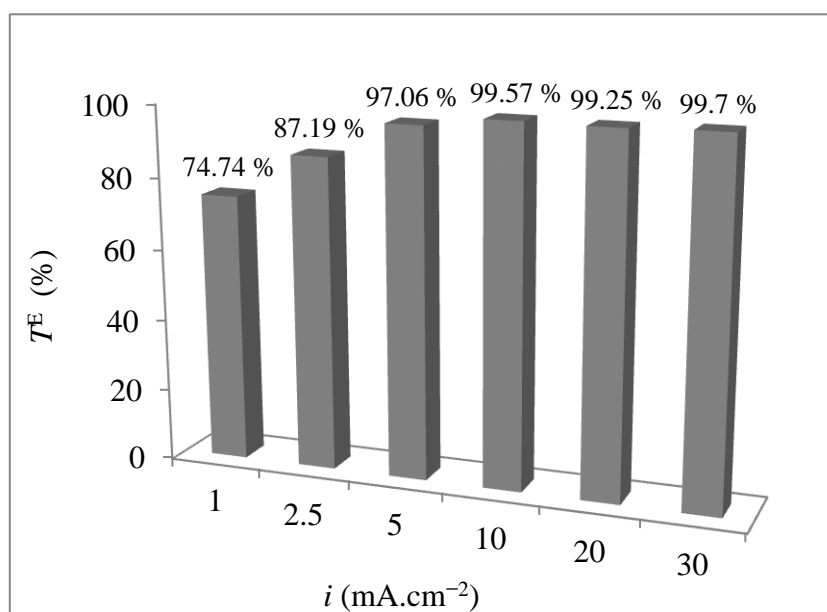


Figure IV.8: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la densité du courant. ($Q = 3$ mL.min⁻¹; $C^{\text{init}} = 56.2$ mg.L⁻¹; pH \approx 5.8; Electrolyte d'ER : HNO₃)

Le tableau IV.7 illustre la variation de la quantité des ions Cd(II) fixé sur la résine après EP avec la densité du courant appliquée. D'après ces résultats nous constatons que la résine est de moins en moins saturée en Cd(II) quand la densité de courant augmente. Nous remarquons également que l'écart de la diminution de la quantité retenue est plus important au-delà de la valeur de 10 mA.cm⁻². Ce qui signifie que la légère augmentation du flux de transfert et du nombre de moles transférées (figure IV.6 et IV.7) obtenus à une densité > 10 mA.cm⁻² où l'élimination était quasiment totale (figure IV.8) est due à la quantité du Cd(II) libérée par la résine.

Tableau IV.7: Variation de la quantité du Cd(II) fixé sur la REC après EP à différentes densités de courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

$i \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	1	2.5	5	10	20	30
$Q^{\text{F}} \text{ (}10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	0.599	0.556	0.475	0.421	0.315	0.188

Le tableau IV.8 permet de comparer les rendements faradiques obtenus à différentes densités de courant. Nous avons montré que l'augmentation de la densité du courant favorise le transfert de masse dans le concentrât et par conséquent l'amélioration de l'épuration de la solution. Néanmoins, elle induit aussi à une augmentation de la tension et une diminution du rendement faradique, et par conséquent une augmentation de la consommation énergétique. Il faut noter que les rendements faradiques sont faibles, le courant électrique est donc principalement transporté par les protons qui sont des espèces ioniques de très grande mobilité.

Tableau IV.8: Variation du rendement faradique en fonction de la densité du courant. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 5.8$; Electrolyte d'ER avec HNO_3)

$i \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	1	2.5	5	10	20	30
$R^{\text{F}} \text{ (%)}$	0.249	0.216	0.138	0.081	0.042	0.030

En effet, nous choisissons la densité $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ comme densité de courant optimale pour la suite de l'étude. Ce choix se justifie par le rendement d'élimination ($T^{\text{E}} > 99 \%$) obtenu avec cette densité et qui est presque égal à l'unité et également par la consommation d'énergie électrique qui est plus faible que celles enregistrées à 20 et $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

IV.1.5 pH de la solution à traiter

Il est bien connu que le pH est un paramètre important qui influence les performances des procédés électromembranaires. Plusieurs travaux antérieurs ont montré que pour certains cations métalliques le maximum d'élimination par ED a été obtenu à des pH proches de la neutralité ($\text{pH} = 7$) (Abou-Shady et al., 2012 ; Melnyk et Goncharuk, 2009 ; Lambert et al., 2006 ; Chen, et al., 2009 ; Dermentzis, 2010). Le pH de la solution à traiter influe sur les processus de fixation des ions à éliminer sur le MEI et sur leur transfert à travers la membrane. Quand le pH est acide les protons entrent en compétition avec les cations à éliminer pour se fixer sur la résine et ensuite se transférer à travers la membrane. Cependant, les pH basiques entraînent des précipitations sous forme d'hydroxyde au niveau de la membrane notamment dans le cas des cations de métaux lourds (Mohammadi et al., 2004 ; Abou-Shady et al., 2012). Nous avons montré aussi auparavant

(§ IV.1) que pendant l'EP, le pH de la solution traitée change d'une façon remarquable où il chute à cause de la substitution des cations métalliques par des protons venant de la solution d'ER.

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur l'élimination et le transfert des ions Cd(II), une série d'expériences a été réalisée en fixant les autres paramètres opératoires, et en faisant varier le pH de la solution contenant les ions Cd(II), d'une valeur de 1 jusqu'à une limite supérieure choisie de manière à éviter la formation d'hydroxyde susceptible de précipiter le Cd(II) et de perturber les résultats. Le pH supérieur choisi est 7.5 parce que un pH = 8 correspond à la précipitation des ions Cd(II) sous forme d'hydroxyde, même si la concentration est faible (Lide, 2002-2003). Les différents pHs étudiés sont : 1, 3, 5.7 et 7.5. L'ajustement du pH a été effectué à l'aide des solutions de HNO₃ et NaOH à 1 N. Les autres conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Débit de la solution à traiter est de 3 mL.min⁻¹ ;
- Densité de courant appliquée est de 10 mA.cm⁻² ;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 mg.L⁻¹ ;
- Electrolyte d'ER est l'HNO₃ ;
- Durée de traitement est de 6 h.

Pendant toutes les expériences, nous avons suivi la variation du pH dans le diluât (figures IV.9) et dans le concentrât (figures IV.10).

La figure IV.9 fait apparaître que pour les solutions dont les pHs initiaux sont 5.7 et 7.5, le pH de la solution à la sortie du compartiment central baisse rapidement pour se stabiliser après une période de temps (3-4 heures) vers 2.8 et 3 respectivement. Cette diminution du pH est due à l'acidification des solutions à traiter par les protons d'ER. Cependant, les solutions de pH 1 et pH 3 ne subissent pas de variation sensible de pH.

La variation du pH de la solution à traiter influence le pH du concentrât (figure IV.10) que dans les cas des pHs extrêmes étudiés (pH 1 et pH 7.5). En effet, quand le pH de la solution est 1, le concentrât subit une légère diminution du pH et lorsque le pH de la solution est 7.5 on enregistre une légère augmentation du pH du concentrât. Cependant, dans le cas des pH 3 et 5.7, la variation du pH dans le concentrât est négligeable.

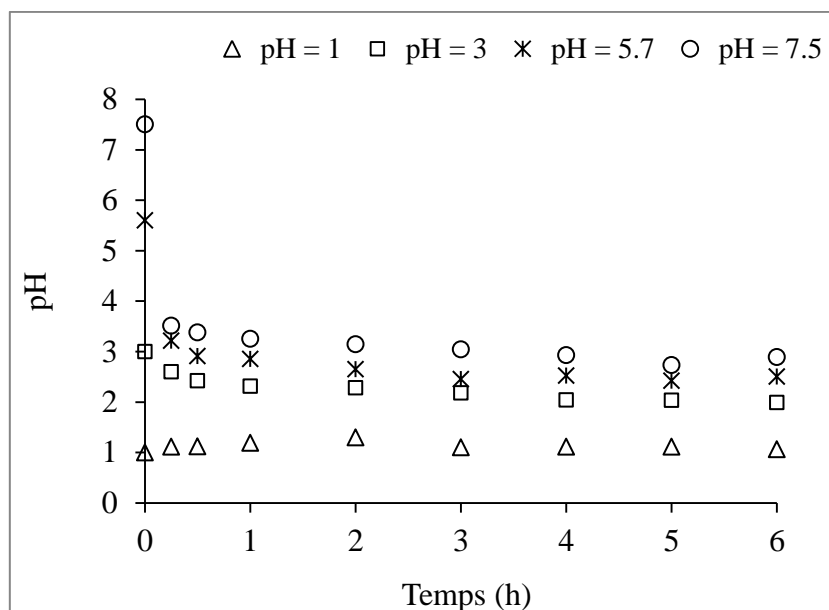


Figure IV.9: Variation du pH dans le diluât durant l'EP à différents pH.
 ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

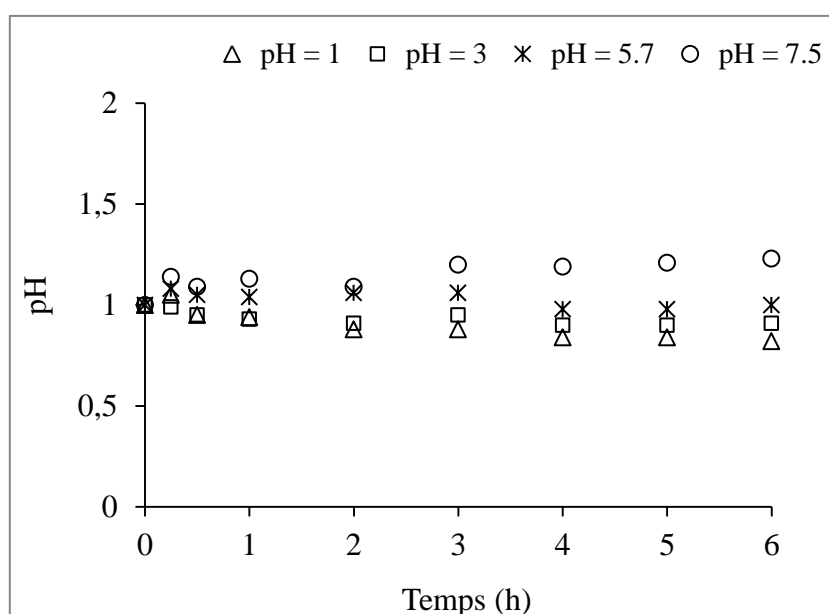


Figure IV.10: Variation du pH dans le concentrât durant l'EP à différents pH.
 ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

L'effet du pH de la solution à traiter sur le transfert et l'élimination du Cd(II) a été également analysé. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.11, IV.12 et IV.13 et le tableau IV.9.

La figure V.11 montre que dans les deux expériences réalisées aux pHs 5.7 et pH 7.5, l'écart entre les nombres de moles transférées durant le procédé augmente seulement dans les 3

dernières heures. Ceci peut être interprété par le début de formation du dépôt après 3 heures de traitement d'une solution de pH 7.5. La formation de ce dépôt constatée à partir d'une durée dépassant trois heures (dans l'expérience à pH 7.5) explique la diminution du flux de transfert des ions Cd(II).

La figure V.12 montre que le flux de transfert des ions Cd(II) augmente avec le pH jusqu'au pH 5.75. Ceci peut être expliqué par la diminution de la concentration des protons en augmentant le pH. Les protons qui sont très mobiles et compétitifs et qui par conséquent se déplacent et se transfèrent majoritairement dans la résine et la membrane. Cependant, on constate une diminution du flux des ions Cd(II) au pH 7.5. On note qu'à la fin de cette expérience (expérience à pH 7.5) nous avons observé la formation d'un dépôt fin sur la membrane cathodique. L'analyse du dépôt a révélé qu'il est constitué principalement de cadmium.

L'influence du pH de la solution à traiter sur la quantité du Cd(II) fixé sur la résine, et déterminée à la fin de l'EP, a été également remarquée (tableau IV.9). Cette quantité du Cd(II) fixé augmente avec le pH. Ceci est expliqué partiellement par la diminution de la concentration des protons et par conséquent la diminution de leur compétition avec les cations Cd (II) à se fixer sur les sites échangeurs d'ions de la résine.

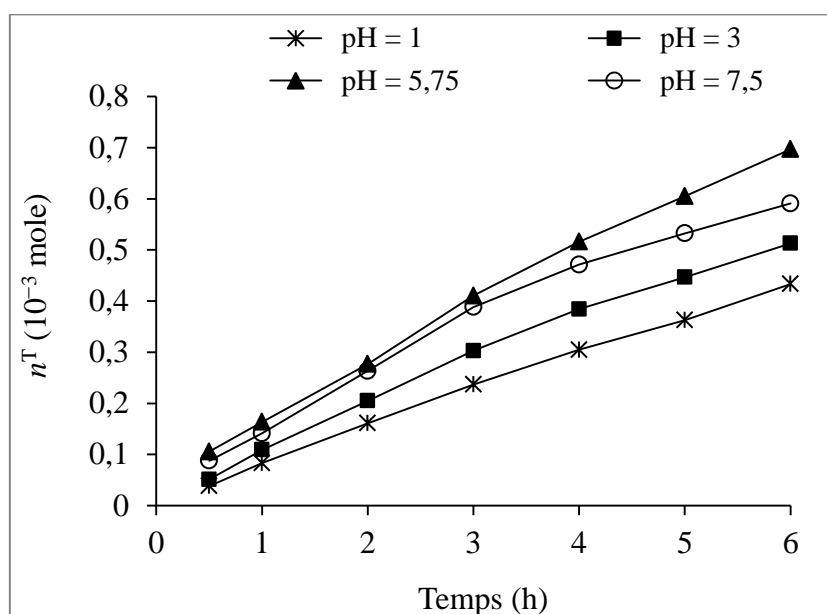


Figure IV.11: Variation du nombre de moles transférés du Cd(II) durant l'EP à différents pH. ($Q = 3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

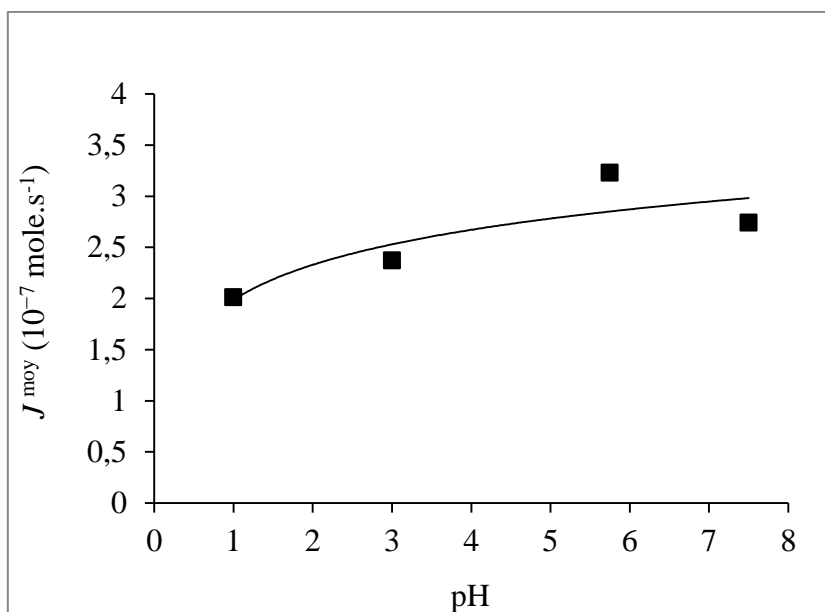


Figure V.12: Variation du flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du pH.
 ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{init} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Tableau IV.9: Quantité du Cd(II) fixé sur la REC déterminée à la fin d'EP à différents pH.
 ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{init} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

pH	1	3	5.7	7.5
$C^F (10^{-3} \text{ mol.g}^{-1})$	0.231	0.328	0.421	0.432

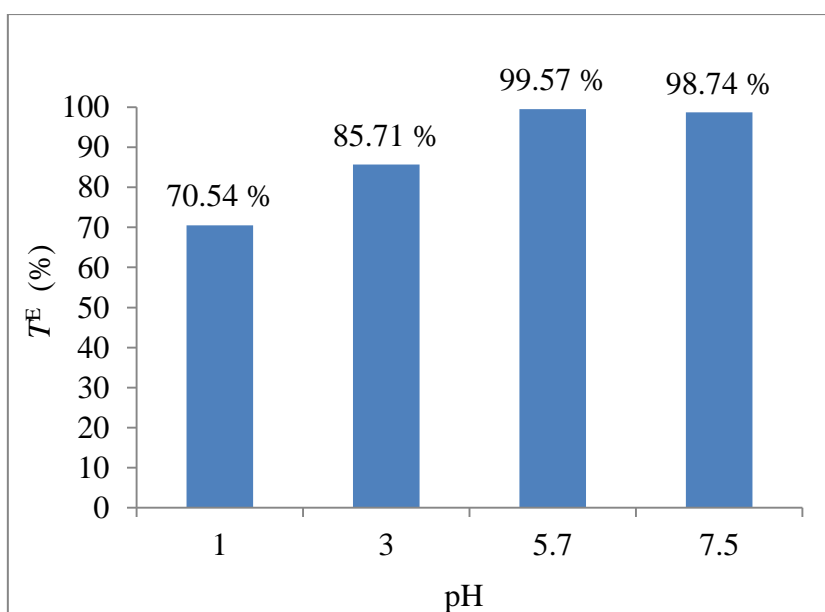


Figure IV.13: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction du pH.
 ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C^{init} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Les résultats d'épuration des solutions de différents pH ont permis de calculer les taux d'élimination (figure IV.13). Ces résultats montrent qu'effectivement lorsque le pH augmente dans l'intervalle 1-5.7 le taux d'élimination augmente. L'augmentation du pH dans cet intervalle entraîne une diminution de la concentration des protons et par conséquent une diminution de la compétition des protons avec les ions Cd(II).

Pour les pH 1 et 3, les solutions étudiées sont très acides on s'attend à une forte compétition de fixation sur la résine et de transfert à travers la membrane entre les ions Cd(II) et les protons. C'est pour cette raison que les taux d'élimination à ces pHs sont plus faibles. A pH 7.5, malgré que la concentration des protons est encore plus faible, le taux d'élimination à ce pH est plus faible qu'avec le pH 5.7. Ce résultat s'explique par la précipitation partielle d'hydroxyde de Cd(II) obtenu sur la membrane.

IV.1.6 Nature de l'acide d'électrorégénération (ER)

Dans le procédé d'EP, l'ER continue du MEI est assurée par le transfert des ions du compartiment donneur au compartiment diluât (Basta et al., 1998; Smara et al., 2005; Kourda, 2000). Pour ce but, on fait circuler une solution d'électrolyte dans le compartiment adjacent au compartiment diluât du côté anodique dans le cas où il s'agit de cations d'ER. Les ions d'ER peuvent être des anions ou des cations selon la nature du MEI à régénérer. Basta et al., (1998) et Kourda, (2000) ont montré que les meilleures ER de REC et de TEC couplées à l'ED pour l'électroextraction des cations métalliques est obtenue avec les solutions acides.

Dans le but d'examiner l'influence de la nature de l'acide d'ER sur le transfert et l'élimination du Cd(II), nous avons étudié quatre solutions d'acides différents (HNO₃, HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄). Ces solutions d'acides ayant la même concentration circulent dans les compartiments E₁, D, R et E₂ à une concentration normale identique (0.1 N). Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires suivantes :

- Débit de la solution à traiter est 3 mL.min⁻¹;
- Densité de courant appliquée est de 10 mA.cm⁻²;
- Solution à traiter contenant du Cd(II) à 56.2 mg.L⁻¹ à un pH de 5.75;
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.10 et par la figure IV.14. Ces résultats ne montrent pas d'effet significatif de la nature de l'acide d'ER sur le transfert ou l'élimination des ions Cd(II). Les concentrations et par conséquent les nombres de moles des ions Cd(II) transférés

(tableau IV.10) en utilisant les différents acides sont très proches. Sauf dans le cas d'ER avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) où la quantité transférée est légèrement faible par rapport aux autres cas d'ER.

Tableau IV.10: Variation de la concentration, du nombre de moles transférées du facteur de concentration du Cd(II) dans le concentrât en fonction de la nature de l'acide d'ER.

($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.7$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Acide d'ER	HCl	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4
C^{R} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	123.9	125.6	122.7	112.3
n^{T} (10^{-3} mol)	0.552	0.559	0.547	0.500
F^{C}	2.204	2.234	2.183	1.998

L'élimination des ions Cd(II) (figure IV.14) n'est pas influencée par la nature de ces acides d'ER et sa concentration moyenne dans le diluât demeure faible dans tous les cas : $C^{\text{moy}} \leq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

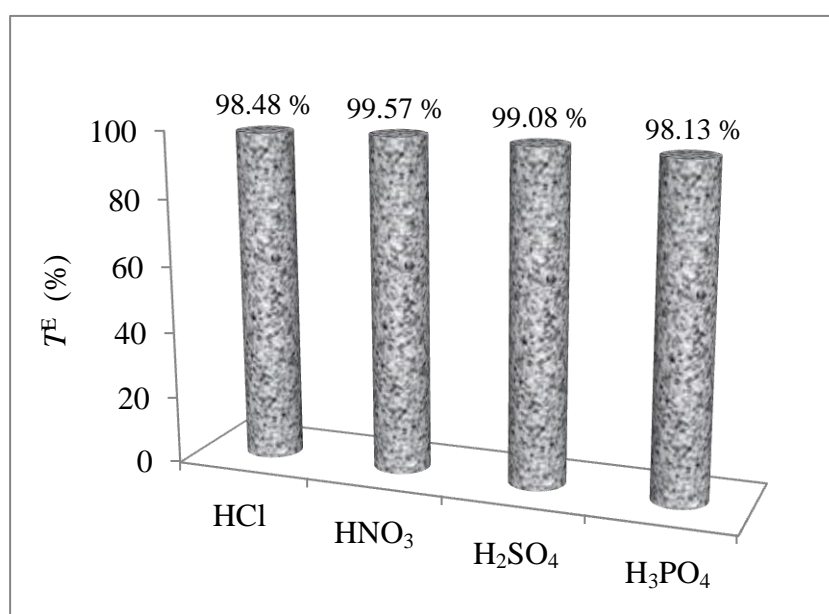


Figure IV.14: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la nature de l'acide d'ER.
($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.7$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

En effet, la nature de l'acide d'ER n'a pas d'effet significatif sur le transfert des ions Cd(II). Dans tous les cas des acides étudiés, on note également une efficacité d'élimination $\geq 98 \%$. Une étude similaire a été effectuée par Smara et al., (2005) pour l'électroextraction de certains cations métalliques (Cd(II), Pb(II), Zn(II) et Cu(II)). Les auteurs ont trouvé que pour les quatre cations l'épuration de la solution n'est pas influencée par la nature de l'acide et la concentration dans le

diluât demeure faible ($\leq 3 \text{ mg.L}^{-1}$). Par contre ils ont noté une différence entre les concentrations dans le concentrât. Leur étude a montré également qu'en utilisant les solutions de HCl et de H_2SO_4 comme solutions d'ER pour l'électroextraction des ions Pb(II), un précipité se forme au niveau de la résine. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la faible solubilité du chlorure et du sulfate de plomb.

Sur la base des résultats obtenus dans cette étude et ceux obtenus par Smara et al., (2005) tous les acides peuvent être utilisés dans l'ER de la résine en EP. Néanmoins l'acide nitrique sera choisi pour la suite de l'étude afin d'éviter les phénomènes de précipitation lors de l'introduction des autres cations métalliques dans la solution à étudier.

IV.1.7 Influence de la concentration initiale du Cd(II) dans le concentrât

Dans le but d'étudier l'influence de la présence des ions Cd(II) dans le compartiment receveur (concentrât) sur l'efficacité du procédé, des expériences d'EP ont été réalisées en faisant circuler, dans le concentrât une solution contenant initialement le Cd(II).

Les concentrations étudiées dans le concentrât sont relativement élevées par rapport à celle de la solution à traiter ($C_0 = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$). Ces concentrations ont été préparées selon la manière suivante : $C_0 \times 0$, $C_0 \times 2$, $C_0 \times 5$, $C_0 \times 10$ et $C_0 \times 15$ qui correspondent aux concentrations : 0, 112.4, 281, 562 et 843 mg.L^{-1} respectivement. Pour toutes les expériences, les autres paramètres opératoires ont été fixés à leurs valeurs optimales :

- Débit de la solution à traiter est 3 mL.min^{-1} ;
- Densité de courant appliquée est de 10 mA.cm^{-2} ;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 mg.L^{-1} à un pH de 5.7;
- Electrolyte d'ER est l' HNO_3 .
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats du transfert sont exprimés en nombre de moles d'ions de Cd(II) transférés en fonction de la concentration initiale dans le concentrât (figure V.15). Rappelons que dans cette étude le nombre de moles transférées est la différence entre le nombre de moles initial et final. Ces nombres de moles initiaux et finaux ont été calculés à partir des concentrations initiales et finales de la solution du concentrât.

Les résultats présentés dans la figure V.15 montrent que le processus de transfert reste efficace pour une concentration égale ou inférieure à 112.4 ppm. Après cette concentration la quantité du Cd(II) transférée commence à diminuer.

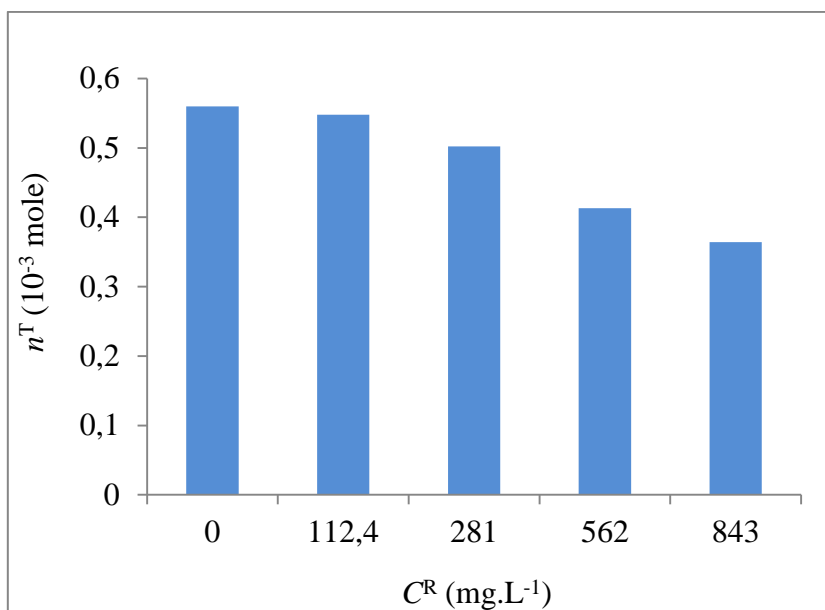


Figure IV.15: Variation du nombre de moles du Cd(II) transférées en fonction de la concentration initiale dans le concentrât. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.75$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; ER avec HNO_3)

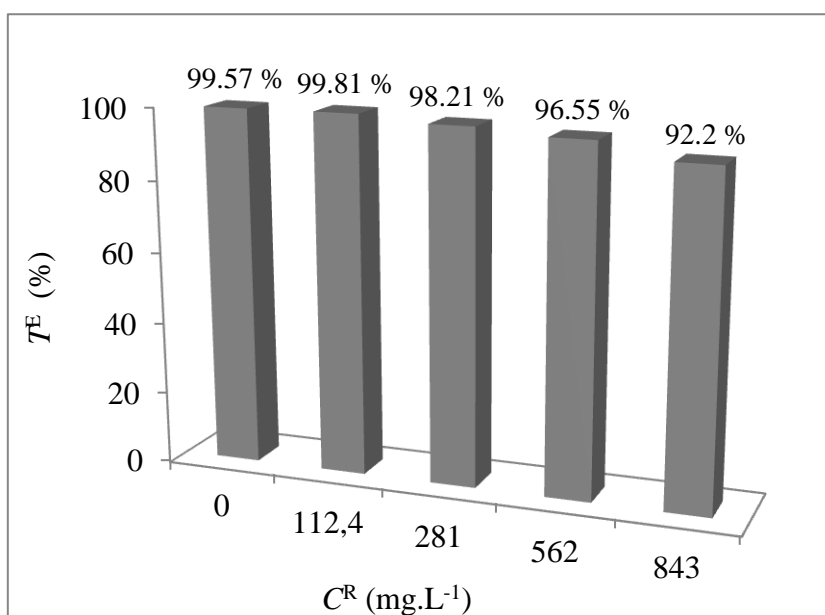


Figure IV.16: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la concentration initiale dans le concentrât. ($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.7$; $C^{\text{init}} = 56.2 \text{ mg.L}^{-1}$; ER avec HNO_3)

En général, selon l'équation de Nernst-Planck, le flux de transfert global des ions correspond à la somme des flux de migration et de diffusion. Le flux de diffusion diminue lorsque la concentration dans le concentrât augmente. Comme la concentration des ions Cd(II) dans le

compartiment du concentrât est plus grande que celle dans le compartiment du diluât, il se produit un flux de diffusion opposé au flux de migration. Ce flux de diffusion ralentit le transfert du cadmium et par voie de conséquence il réduit le taux d'élimination. C'est-ce qu'on peut remarquer dans la figure V.16, où le taux d'élimination va diminuer à partir de la concentration 281 mg.L^{-1} .

IV.1.8 Concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter

Le but de la présente étude est d'examiner l'influence de la concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter sur l'efficacité du procédé et par conséquent voir jusqu'à quelle concentration l'élimination par EP demeure efficace. Selon la littérature, dans les conditions optimales, l'EP sur résine peut traiter efficacement des solutions contenant un ou plusieurs cations métalliques à des concentrations moyennement importantes (Smara et al., 2005; Kourda, 2000; Dzyazko et Belyakov, 2004; Smara et al., 2007; Vasilyuk et al., 2004). Par exemple, Smara et al., (2005) ont atteint des taux d'élimination $\geq 98 \%$ des ions Pb(II) et Cd(II) avec des concentrations allant jusqu'à 100 et 40 mg.L^{-1} pour le plomb et le cadmium respectivement.

Pour réaliser cette étude, nous avons testé plusieurs concentrations variant de 10^{-4} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ qui correspondent aux concentrations massiques : 11.24 et 1124 mg.L^{-1} respectivement. Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment. Au cours des expériences, les concentrations dans le diluât et le concentrât ont été analysées parallèlement. Les résultats obtenus sont exprimés par les tableaux IV.11 et IV.12 et la figure IV.17.

D'après les résultats du tableau V.11 on remarque que le nombre de moles du Cd(II) dans le concentrât ainsi que le flux de transfert augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter.

Tableau IV.11: Nombre de moles transférées et flux de transfert du Cd(II) en fonction de sa concentration initiale dans la solution à traiter.
($Q = 3 \text{ mL.min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.75$; ER avec HNO_3)

C^{init} (mg.L^{-1})	11.24	56.20	112.4	224.8	562.0	1124
n^{T} (10^{-3} mol)	0.173	0.607	1.129	2.223	4.08	4.41
J^{moy} ($10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$)	0.805	2.811	5.227	10.29	18.91	20.41

On peut constater également sur la figure V.17 que la concentration dans le concentrât augmente avec la concentration initiale dans la solution à traiter. Ce résultat est logique puisque, les flux de diffusion et les flux de migration dépendent de la concentration.

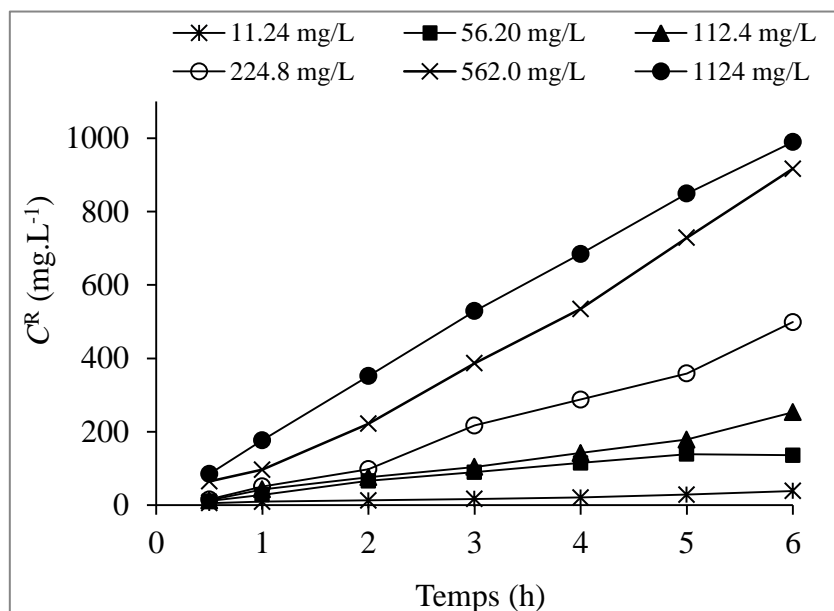


Figure IV.17: Evolution de la concentration du Cd(II) dans le concentrât durant l'EP pour les différentes concentrations initiales dans la solution à traiter. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.75$; ER avec HNO_3)

Cependant, les valeurs des taux d'épuration portées dans le tableau V.12, montrent que l'élimination des ions Cd(II) est quasiment totale pour des concentrations initiales $\leq 224.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ce qui prouve l'efficacité de la technique. Néanmoins, l'efficacité de la technique décroît d'une façon drastique à partir d'une concentration de $562 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Tableau IV.12: Taux d'élimination du Cd(II) en fonction de sa concentration initiale dans la solution à traiter. ($Q = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.75$; Electrolyte d'ER: HNO_3)

$C^{\text{init}} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
$C^{\text{init}} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	11.24	56.20	112.4	224.8	562.0	1124
$T^{\text{E}} (\%)$	99.50	99.57	99.15	98.12	85.94	53.14

A la fin des expériences réalisées aux concentrations 562 et $1124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M respectivement) en Cd(II), un dépôt a été observé au niveau de la résine. La formation de ce dépôt est plus intense dans le cas de la concentration $1124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'analyse de ce dépôt a montré qu'il est constitué principalement du Cd(II). Le commencement de la formation de ce

dépôt lors de la concentration 1124 mg.L^{-1} se traduit dans la figure V.17 par l'écart faible qu'existe entre les deux courbes d'évolution des concentrations du Cd(II) dans le concentrât, pour les concentrations initiales 562 et 1124 mg.L^{-1} . La formation du dépôt est probablement due à l'accumulation d'une concentration très élevée en Cd(II) sur la résine et à la surface de la membrane devant la concentration des protons d'ER, conduisant par la suite à une augmentation du pH local qui à son tour entraîne la précipitation du Cd(II) sous forme d'hydroxyde.

Enfin, les résultats obtenus dans cette étude montrent que, sous les conditions opératoires optimales, la technique d'EP sur REC forte permet d'éliminer quasiment tout le cadmium ($T^E \geq 98 \%$) d'une solution de concentration allant jusqu'à 2.10^{-3} M (224.8 mg.L^{-1}).

Il faut néanmoins noter que pour les fortes concentrations en Cd(II) et lorsque la solution circule en mode de CO, c'est-à-dire en un simple passage et que dans une installation industrielle utilisant ce mode de circulation, plusieurs électrodialyseurs doivent être connectés en série de telle sorte que la concentration d'alimentation décroît par paliers (Brun, 1989).

Conclusion

Cette partie d'étude a montré que l'introduction d'une REC forte dans l'ED permet d'améliorer efficacement la conductivité de la solution diluée dans le compartiment de l'électrodialyseur, et par conséquent réduire la consommation d'énergie. L'ajout de la REC améliore également l'efficacité d'élimination et de transfert de masse. Le traitement en mode CO est plus efficace que celui en CF.

On a montré qu'en mode de CO, plus le débit est faible plus le taux d'élimination est élevé. On a obtenu aussi que dans l'intervalle $1-10 \text{ mA.cm}^{-2}$, le taux d'élimination augmente avec la densité de courant. Le taux d'élimination diminue également avec la diminution du pH. L'augmentation de la concentration du Cd(II) jusqu'à un certain niveau, 281 mg.L^{-1} pour le concentrât et 224.8 mg.L^{-1} pour le diluât, n'affecte pas l'efficacité du procédé d'EP.

Electropermutation d'une solution multicationique

Sommaire du chapitre

Introduction	104
V.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions	104
V.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation	106
V.2.1 Influence de la nature de la membrane échangeuse de cations	107
V.2.2 Influence de la nature du cation d'électrorégénération (ER)	113
V.2.3 Influence de la nature du co-ion	115
V.3 Analyse des résultats	116
V.3.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions	116
V.3.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation	116
Conclusion	120

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'efficacité de l'EP sur REC pour l'élimination des ions Cd(II) d'une solution monocationique a été démontrée. Plusieurs paramètres influençant la technique ont été également étudiés. Selon la littérature, beaucoup de travaux antérieurs ont montré d'ailleurs l'efficacité de cette technique pour l'élimination des métaux lourds des solutions de faibles concentrations (Ezzahar et al., 1996; Basta et al., 1998; Smara et al., 2005; Vasilyuk et al., 2004; Dzyazko et Belyakov, 2004), des nitrates des eaux potables (Kabay et al., 2007; Danielsson et al., 2006), pour la séparation du césium (Mahendra et al., 2013) et pour l'épuration des acides (Boutemine, 2009; Mecibah, 2012). Cependant très peu de travaux ont porté sur l'étude des phénomènes qui gouvernent le processus de ce procédé ainsi que la corrélation qui existe entre eux. C'est pourquoi ce chapitre porte sur l'étude de la corrélation entre l'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques bivalents et les processus conduisant à leur élimination (échange et transfert) par EP. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi des cations métalliques (Cd(II), Zn(II), Pb(II) et Mg(II)) qu'on rencontre souvent dans la pollution minérale. Ces cations ont la même valence et possèdent des propriétés physico-chimiques nettement différentes lors qu'ils sont en solution aqueuse, telles que la mobilité et la taille ionique d'hydratation (Kielland, 1937; Marcus, 1988).

Afin de corréler les résultats d'élimination au transfert des cations étudiés et à l'affinité des MEIs vis-à-vis de ces cations, des études expérimentales ont porté d'une part sur détermination de l'affinité des MEIs vis-à-vis des cations étudiés et sur la quantification de l'élimination et du transfert des mêmes cations à travers les MEIs d'autre part. L'EP a été appliquée dans les conditions opératoires optimisées dans le chapitre précédent à une solution multicationique. L'interprétation des résultats de transfert de masse et d'élimination sera faite par rapport à la nature de la MEC utilisée, du cation d'ER et du co-ion.

V.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions

L'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques étudiés pourrait jouer un rôle important dans les processus qui gouvernent l'EP de solution de cations métalliques. Dans le but d'examiner cette affinité, des expériences d'équilibrage en mode batch ont été réalisées. Pour cela des morceaux de 4 cm² (2 cm × 2 cm) de différents types de MECs (CMX, CDS et N-117), et 1 g de REC (C-100) à l'état sec ont été utilisés. La solution multicationique étudiée contient les quatre cations métalliques (Cd(II), Pb(II), Zn(II) et Mg(II)) à une concentration de 10⁻³ éq.L⁻¹

pour chaque cation. La procédure expérimentale d'équilibrage est décrite dans le chapitre III (§ III.2.4.1). Les résultats de cette étude sont exprimés en termes de capacité de fixation, de taux de fixation et de coefficient de sélectivité des cations métalliques par les MEIs.

Les résultats obtenus (tableau V.1) montrent que pour des cations métalliques présents à la même concentration dans un mélange, la capacité de fixation sur le même MEI diffère d'un métal à un autre. On constate que pour tous les MEIs testés, la capacité de fixation ainsi que le taux de fixation des cations métalliques, qui reflètent l'affinité des MEIs pour les cations étudiés suivent le même ordre : Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mg(II). Ce résultat signifie que l'affinité des MEI étudiés est déterminée beaucoup plus par les propriétés physico-chimiques des cations métalliques (Cd(II), Zn(II), Pb(II) et Mg(II)) que par celles des MEIs.

Tableau V.1: Capacité de fixation et taux de fixation des cations métalliques sur les différents MEIs.

IEMs		Cd(II)		Zn(II)		Pb(II)		Mg(II)	
		$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$	$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$	$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$	$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$
CEMs	CMX	0.262	27.5	0.200	21.0	0.325	34	0.167	17.5
	CDS	0.299	26.5	0.247	22.0	0.371	33	0.207	18.5
	N-117	0.129	25.7	0.117	23.3	0.141	28	0.115	23.0
CER	C-100	0.190	23.0	0.158	19.5	0.398	48	0.078	09.5

Il faut signaler qu'en général les plus faibles valeurs de C^F et T^F ont été obtenues avec la membrane N-117. On remarque également que les différences entre les valeurs de C^F ainsi qu'entre celles de T^F des cations métalliques obtenues avec la membrane N-117 sont moins prononcées que celles observées avec les membranes CMX et CDS. Ceci est dû probablement à la structure de la membrane N-117 qui est différente de celles de CMX et CDS.

Le coefficient de sélectivité (α_B^A) des MEIs a été calculé pour quelques couples de cations métalliques (tableau V.2). Les résultats obtenus confirment l'ordre d'affinité suivant: Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mg(II) obtenu par les différents MEIs.

L'ensemble des résultats obtenus montrent des différences d'affinité des MEIs (résine et membranes) pour les quatre cations entre eux. Cependant, le même ordre d'affinité a été obtenu par les MEIs vis-à-vis de ces cations étudiés: Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mg(II).

Tableau V.2 : Coefficient de sélectivité des MEIs pour quelques couples de cations métalliques.

IEMs		α_B^A					
		$\alpha_{Cd(II)}^{Pb(II)}$	$\alpha_{Zn(II)}^{Cd(II)}$	$\alpha_{Mg(II)}^{Zn(II)}$	$\alpha_{Mg(II)}^{Cd(II)}$	$\alpha_{Pb(II)}^{Mg(II)}$	$\alpha_{Zn(II)}^{Pb(II)}$
MEC	CMX	1.261	1.324	1.213	1.600	0.492	1.665
	CDS	1.274	1.215	1.204	1.465	0.539	1.536
	N-117	1.190	1.039	1.035	1.067	0.782	1.227
REC		2.093	1.112	2.031	2.449	0.199	2.509

Les différentes interactions entre les cations métalliques et les MEIs, notamment les échanges se produisant au sein des MEIs vont certainement influencer les processus de transfert et d'élimination des cations dans le procédé d'EP. On doit souligner que le comportement des cations vis-à-vis de la résine est semblable envers les membranes car ces types d'échangeurs utilisés portent les mêmes sites d'échange (sulfoniques).

V.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation

Le principe de l'électroextraction consiste tout d'abord en la fixation de l'ion à extraire sur un lit échangeur d'ions (la résine), ensuite le déplacer par un autre ion (provenant du compartiment donneur) et enfin sous l'effet du champ électrique l'ion à extraire est transféré dans le concentrât (Ezzahar et al., 1996; Basta et al., 1998; Smara et al., 2005). On peut résumer que l'EP s'appuie alors sur trois processus: fixation, déplacement et transfert (figure V.1). Le but de l'électroextraction des cations métalliques par EP est double: (i) Epurer une solution contenant des cations polluants à faibles concentrations; (ii) Obtenir par ailleurs une solution suffisamment concentrée pour récupérer ces métaux par électrodéposition (Smara et al., 2007).

Afin d'éviter une période transitoire qui consiste en la fixation des cations sur le MEI, ce dernier est équilibré préalablement avec la solution multicationique à traiter. Tous les paramètres opératoires ont été fixés à leurs valeurs optimales obtenues dans le chapitre précédent. Pour l'étude de l'influence de la nature de la MEC nous avons testé trois types de membranes (CMX, CDS et N-117). Pour l'étude de l'influence de la nature du cation d'ER et celle du co-ion nous avons testé deux groupes d'électrolytes: (HNO₃, NaNO₃ et NH₄NO₃) et (HNO₃, HCl et H₂SO₄) respectivement. À fin de déterminer les quantités de cations métalliques retenus par les MEIs à la fin de chaque expérience, ces MEIs ont été désorbés dans une solution de HNO₃ (à 1 N).

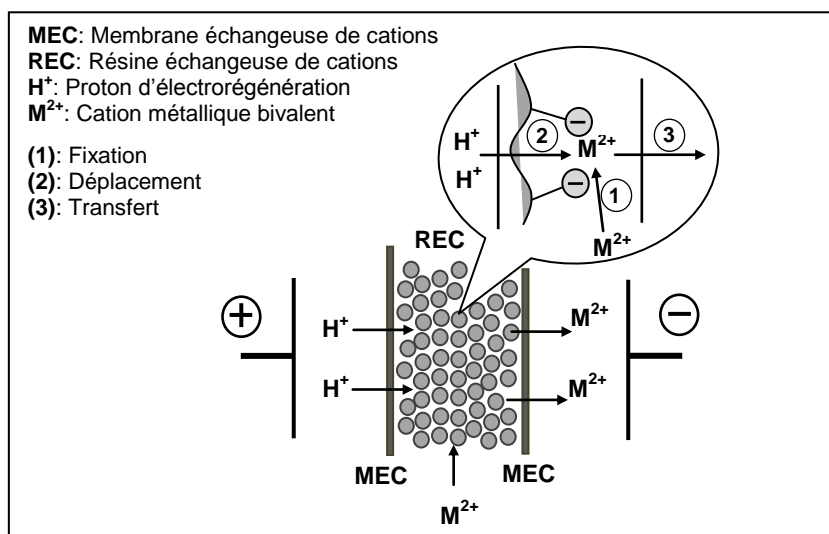


Figure V.1: Principe d'extraction des cations métalliques par électropermutation.

Les résultats de transfert des cations métalliques sont analysés en termes d'évolution de leurs concentration dans le concentrât, de flux de transfert, de nombre de transport et de nombre d'équivalents transférés. Cependant, l'élimination est analysée en termes d'évolution des concentrations dans le diluât et de taux d'élimination.

V.2.1 Influence de la nature de la membrane échangeuse de cations

Cette étude a été réalisée en testant trois types de MEC (CMX, CDS et N-117). Ces types de membranes présentent généralement de très bonnes propriétés chimiques, mécaniques et de transfert de matière. La CMX et la CDS sont des membranes de structure hydrocarbonée homogène, formées principalement du polystyrène sulfoné (Kariduraganavar et al., 2006; Xu et al., 2005). La N-117 est une membrane perfluorées sulfoniques, formée d'un squelette principal de polytétrafluoroéthylène, avec des groupes d'éthers perfluorovinyls terminés par un groupe fonctionnel sulfonique (Kariduraganavar et al., 2006; Xu et al., 2005; Nasef et Yahaya, 2009).

L'évolution durant l'EP, des concentrations des cations métalliques dans le diluât et dans le concentrât obtenue avec les trois membranes testées, sont décrites dans les figures V.2a, V3.a, V4.a et les figures V.2b, V3.b, V4.b respectivement.

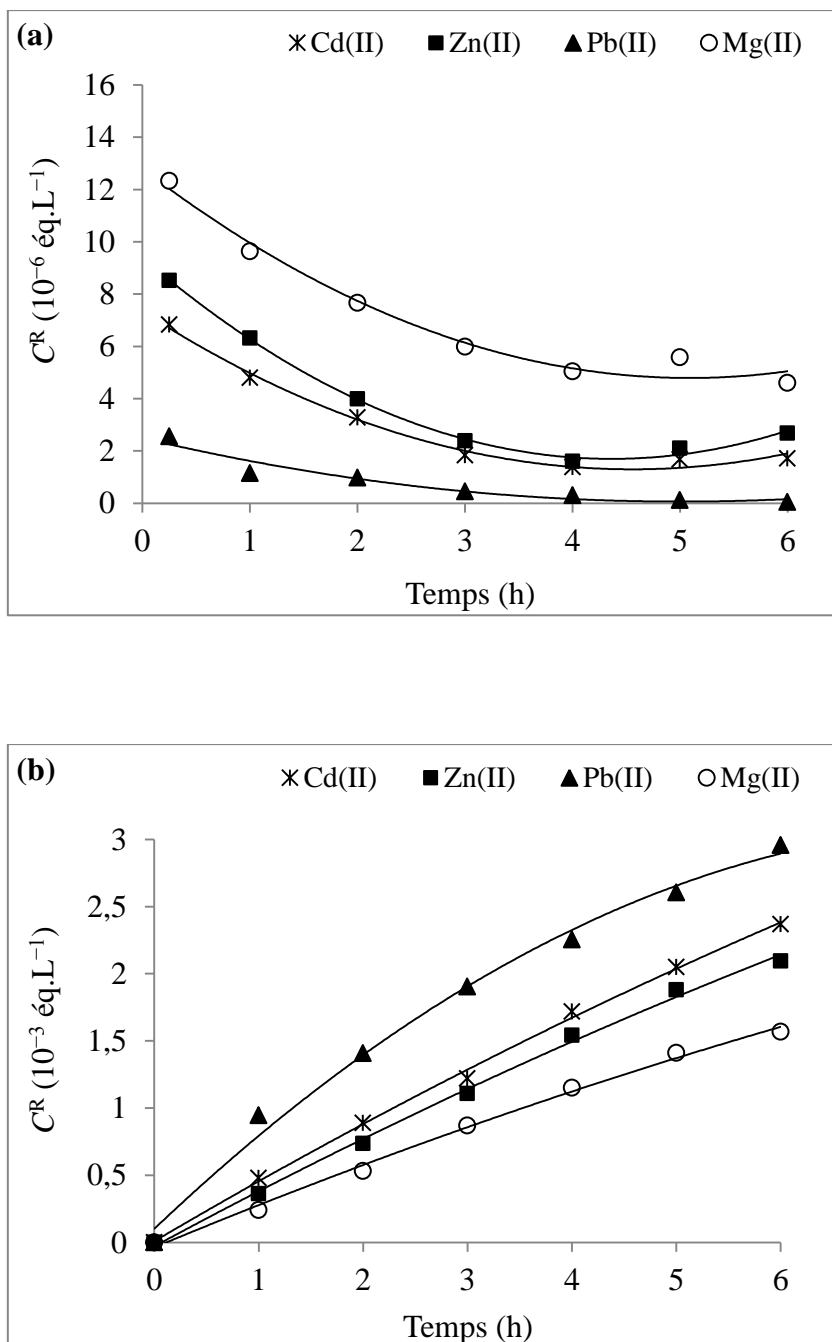


Figure V.2: Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane CMX. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

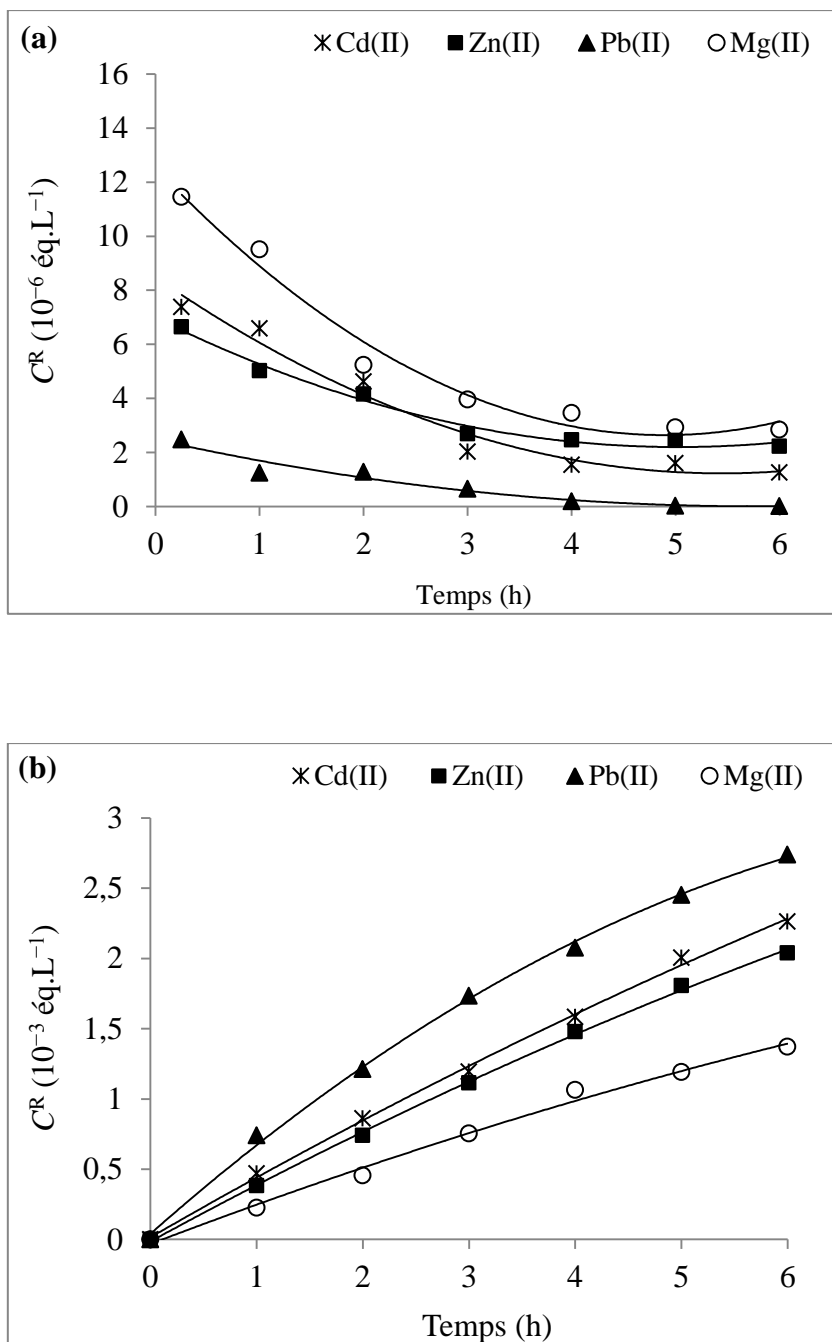


Figure V.3: Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane CDS. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

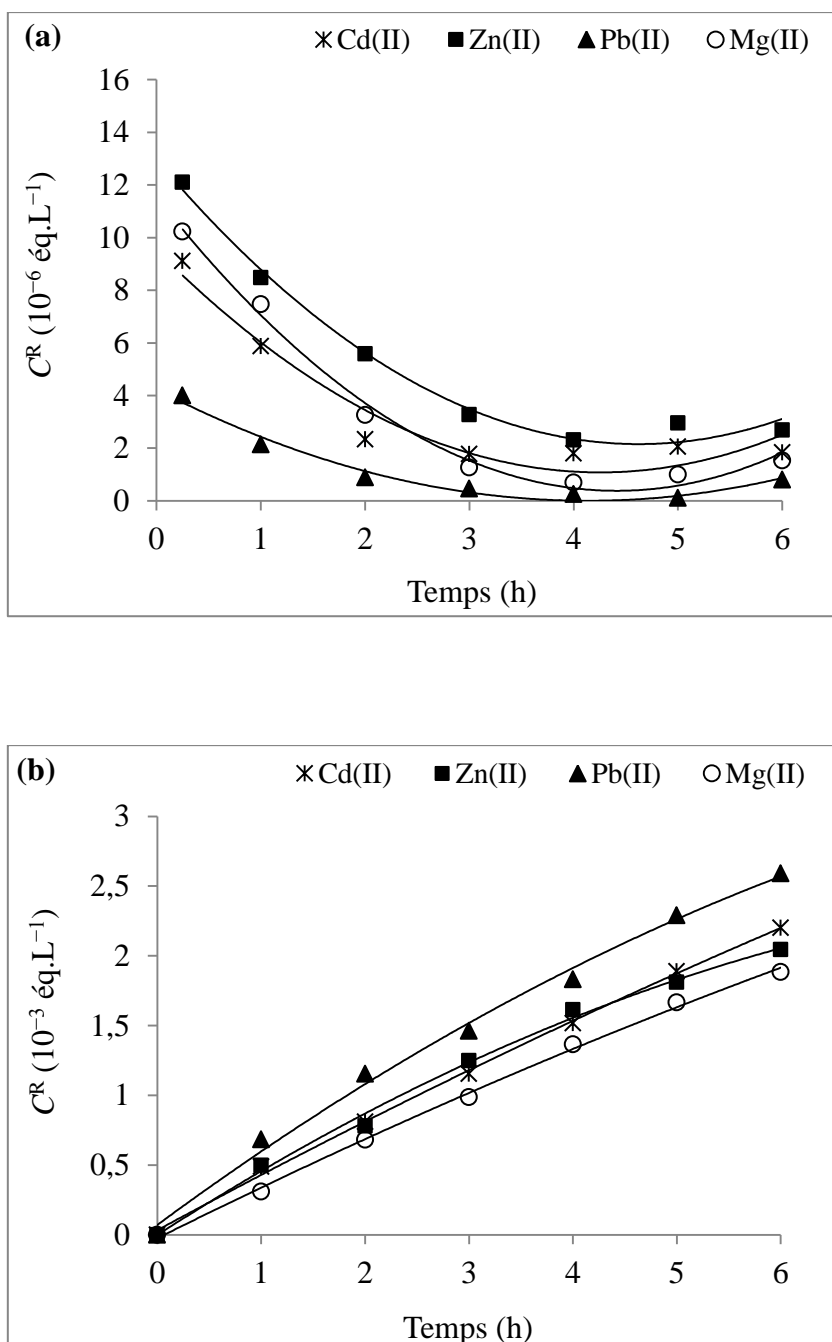


Figure V.4: Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane N-117. (Cation d'ER: H $^{+}$; Co-ion: NO $_3^{-}$)

Les courbes obtenues pour les différents cations métalliques ont des allures semblables. Sur les figures V.2a, V3.a et V4.a nous remarquons que la concentration en cation métallique, à la sortie du compartiment central (diluât), diminue au fur et à mesure pour se stabiliser après trois heures de temps environ. Il faut dire qu'au début de l'EP les processus de fixation et de déplacement sont négligeables parce que la quantité de protons régénérateurs, arrivant au compartiment central, est très faible. Et au fur et à mesure que la quantité de protons régénérateurs augmente, les processus de fixation et de déplacement s'accroissent et par conséquent l'élimination augmente. Après une durée de temps bien déterminée, il s'établira un pseudo-équilibre entre le flux de protons régénérateurs entrant dans le compartiment central et les quantités de cations fixés et déplacés donnant lieu à une optimisation du mécanisme fixation-déplacement (Mahmoud et al., 2003; Akrama et Andrew, 2012). Il faut signaler que l'élimination des cations métalliques par processus d'EP est efficace puisque la concentration de chaque cation métallique diminue de 10^{-3} éq.L^{-1} à $0-4 \times 10^{-6}$ éq.L^{-1} . Cependant, l'importance du transfert diffère d'un cation à un autre (figures V.2b, V3.b, V4.b).

On constate que pour toutes les membranes testées (tableau V.3), l'ordre des flux de transfert est identique et il est comme suit: $J_{Pb(II)} > J_{Cd(II)} \geq J_{Zn(II)} > J_{Mg(II)}$. Il faut signaler que pour toutes les membranes testées notamment dans le cas de N-117, les écarts les plus faibles entre les flux de transfert ont été observés pour les cations Cd(II) et Zn(II) dont les rayons ioniques d'hydratation et les mobilités sont presque égaux (Kielland, 1937; Marcus, 1988).

Tableau V.3: Flux moyen de transfert et nombre de transport des cations métalliques à travers les différentes MECs durant l'EP. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

MEC utilisée en EP	Cd(II)		Zn(II)		Pb(II)		Mg(II)	
	$J \times 10^8$ (mol.s ⁻¹)	t	$J \times 10^8$ (mol.s ⁻¹)	t	$J \times 10^8$ (mol.s ⁻¹)	t	$J \times 10^8$ (mol.s ⁻¹)	t
CMX	2.742	0.069	2.424	0.061	3.422	0.087	1.815	0.046
CDS	2.618	0.066	2.358	0.059	3.170	0.080	1.588	0.040
N-117	2.548	0.064	2.367	0.060	2.998	0.076	2.180	0.055

Nous remarquons que les concentrations des cations métalliques dans la solution traitée (figures V.2a, V3.a et V4.a) sont en corrélation avec les flux de transfert. En effet, plus le transfert est grand plus l'élimination est importante. La seule exception observée est celle obtenue avec la membrane N-117 pour le cation Mg(II), où son élimination est plus importante que celle obtenue

avec les deux autres membranes CMX et CDS. Cette particularité s'explique par le nombre de transport du cation Mg(II) à travers la membrane N-117 qui est plus élevé que ceux obtenus avec les membranes CMX et CDS (tableau V.3).

L'analyse des résultats du tableau V.3 en fonction de la nature de la membrane testée montre, qu'à l'exception du cas du flux de transfert du cation Mg(II) à travers la membrane N-117, l'importance du flux de transfert des cations métalliques (M(II)) en fonction de la nature de la membrane s'écrit comme suit : $J_{M(II)}(\text{CMX}) > J_{M(II)}(\text{CDS}) > J_{M(II)}(\text{N-117})$. Ce résultat s'explique par la différence qui existe entre les caractéristiques physico-chimiques des membranes testées (tableau III.1). Pour le transfert des cations métalliques, la membrane CMX semble un peu plus performante que les deux autres. C'est pourquoi la suite de l'étude a été réalisée avec cette membrane.

Il est à noter que les valeurs du nombre de transport des cations métalliques (tableau V.3) sont faibles et que leur somme est égale à 0.25 environ. Ceci peut être expliqué par la présence des protons qui sont très mobiles et compétitifs et qui par conséquent transportent majoritairement le courant électrique (Lteif et al., 2000; Koter, 2001).

A fin de voir l'effet du champ électrique et de l'échange des cations métalliques avec les protons provenant du compartiment donneur sur les propriétés des MEIs, nous avons déterminé la quantité de cations fixés sur les MEIs à la fin du procédé d'EP ($Q_{\text{ApEP}}^{\text{F}}$) (tableau V.4).

Tableau V.4: Quantité de cations métalliques fixés sur la REC et les MECs après EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

MEC utilisée en EP	MEIs	$Q_{\text{ApEP}}^{\text{F}} (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$			
		Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
CMX	MEC	0.258	0.203	0.344	0.071
	REC	0.167	0.177	0.302	0.177
CDS	MEC	0.184	0.152	0.224	0.064
	REC	0.186	0.175	0.311	0.170
N-117	MEC	0.068	0.066	0.087	0.064
	REC	0.190	0.180	0.354	0.120

La comparaison des valeurs données dans les tableaux V.1 et V.4 montre qu'après un traitement par EP les quantités des cations Cd(II) et Pb(II) fixés sur la résine diminuent légèrement et celle de Zn(II) augmente légèrement. Cependant, dans le cas de Mg(II) la quantité des cations a augmenté d'une façon importante. Ces résultats sont probablement dûs à la différence dans l'aptitude des cations à s'échanger avec les protons et à se transférer à travers les différentes membranes testées.

V.2.2 Influence de la nature du cation d'électrorégénération (ER)

Pour étudier l'influence de la nature du cation d'ER sur les processus de transfert et d'élimination des cations métalliques, nous avons étudié trois électrolytes différents (HNO_3 , NaNO_3 et NH_4NO_3). Ces électrolytes ont pour rôle de fournir des cations qui seront dirigés par le champ électrique vers le compartiment central où ils réalisent une régénération continue de la résine (Basta et al., 1998).

Les résultats des nombres d'équivalents des cations métalliques transférés (n^T) et les quantités de cations fixés sur la résine après EP avec les différents cations d'ER (Q_{ApEP}^F) sont exprimés dans la figure V.5 et le tableau V.5 respectivement.

L'analyse des résultats obtenus permet de dresser pour tous les cations métalliques, un ordre de variation du nombre d'équivalents transférés en fonction du cation d'ER: $n_{M(II)}^T(\text{H}^+) > n_{M(II)}^T(\text{NH}_4^+) > n_{M(II)}^T(\text{Na}^+)$, et un ordre de variation de quantité de cations fixés après EP avec différents cations d'ER : $Q_{\text{ApEP}}^F(\text{Na}^+) > Q_{\text{ApEP}}^F(\text{NH}_4^+) > Q_{\text{ApEP}}^F(\text{H}^+)$. On remarque dans la figure V.5 que l'ordre de transfert des cations métalliques, obtenu pour les trois électrolytes d'ER est identique ($\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$). Ce résultat montre que la nature du cation d'ER n'a pas d'effet sur l'ordre de transfert des cations métalliques. Cependant, l'importance du transfert et de la fixation d'un cation métallique par la résine sont influencées par la nature du cation d'ER. On remarque également que pour un cation métallique, n^T varie dans le sens inverse de Q_{ApEP}^F . Ce résultat signifie que plus la quantité du cation déplacé est grande (plus la C_{ApEP}^F est petite) plus le transfert est important. En effet, dans le cas de l'ER avec les protons (H^+), on enregistre les plus petites C_{ApEP}^F et les plus grands n^T .

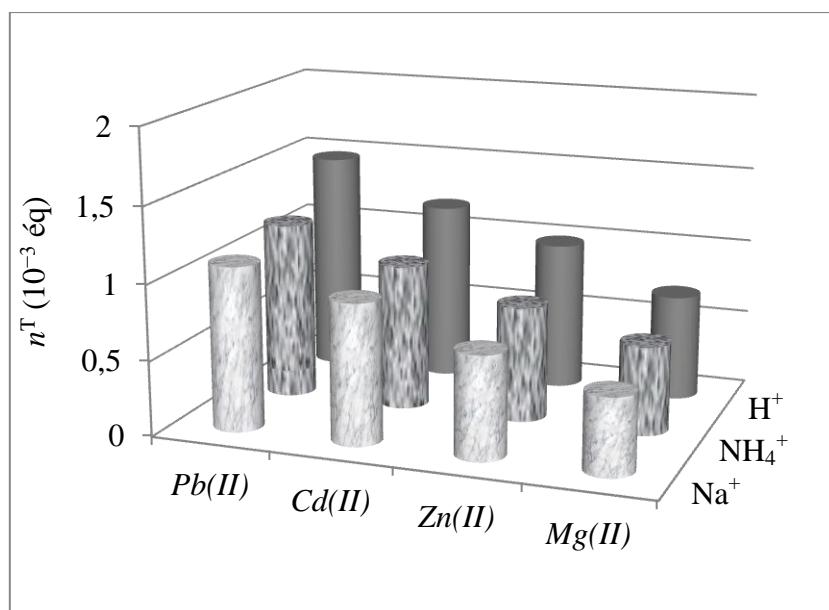


Figure V.5: Nombre d'équivalents des cations métalliques transférés durant l'EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO₃⁻)

Tableau V.5: Quantité de cations métalliques fixés sur la REC après EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO₃⁻)

Cation d'ER	$Q_{ApEP}^F (10^{-3} \text{ éq}\cdot\text{g}^{-1})$			
	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
H ⁺	0.167	0.177	0.303	0.176
Na ⁺	0.237	0.263	0.403	0.231
NH ₄ ⁺	0.227	0.245	0.405	0.208

Les résultats présentés dans le tableau V.6 montrent qu'avec les trois électrolytes d'ER utilisés, l'EP assure des taux d'élimination variant entre 89 et 99 %. Nous constatons que dans le cas de l'ER avec les protons, les taux d'élimination des quatre cations métalliques sont quasiment identiques (> 99 %). Cependant, avec les deux autres cations NH₄⁺ et Na⁺, les taux d'élimination varient d'un cation métallique à un autre. Du même on relève également un ordre de variation des taux d'élimination en fonction de la nature du cation d'ER: $T^E(\text{H}^+) > T^E(\text{NH}_4^+) > T^E(\text{Na}^+)$. On constate également que l'ordre de variation des taux d'élimination est identique à celui des transferts des cations métalliques.

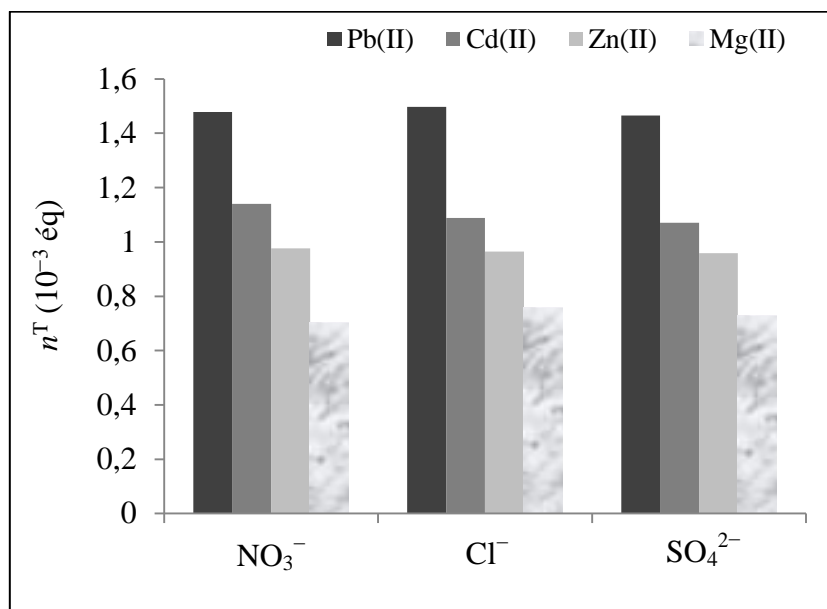
Tableau V.6: Taux d'élimination des cations métalliques par EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO_3^-)

Cation d'ER	T^E (%)			
	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
H^+	99.6	99.5	99.8	99.2
Na^+	92.2	91.5	94.9	89.5
NH_4^+	95.7	92.1	97.4	90.1

V.2.3 Influence de la nature du co-ion

Pour étudier l'influence de la nature du co-ion sur les processus de transfert et d'élimination des cations métalliques, nous avons préparé la solution multicationique contenant un seul type de co-ion (nitrate (NO_3^-), ou chlorure (Cl^-) ou sulfate (SO_4^{2-})) à partir de sels de métaux.

Les résultats exprimés par la figure V.6 ne montrent pas de différences significatives sur les nombres d'équivalents des cations métalliques transférés obtenus pour les différents co-ions. On conclue que la nature du co-ion n'a pas d'effet sur le transfert des cations métalliques. Dans tous les cas des co-ions testés, on note également une efficacité d'élimination $\geq 99\%$ pour tous les cations métalliques.

Figure V.6: Nombre d'équivalents des cations métalliques transférés durant l'EP avec différents co-ions. (MEC: CMX; Cation d'ER: H^+)

V.3 Analyse des résultats

V.3.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions

Selon Kielland et Marcus (Kielland, 1937; Marcus, 1988), le classement des cations métalliques étudiés en fonction du rayon ionique d'hydratation croissant est comme suit: $r_{Pb(II)} < r_{Cd(II)} \leq r_{Zn(II)} < r_{Mg(II)}$. Cet ordre permet de dire que l'affinité des MEIs testés vis-à-vis des cations métalliques étudiés ($Mg(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II)$) augmente avec la diminution de leur rayon ionique d'hydratation. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Smara et al., (2007).

V.3.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation

L'examen des résultats donnés dans les tableaux V.1 et V.3 permet de constater que l'ordre de flux de transfert des cations métalliques suit l'ordre de l'affinité des MEIs pour tous les cations étudiés. L'importance des flux de transfert ($J_{Pb(II)} > J_{Cd(II)} \geq J_{Zn(II)} > J_{Mg(II)}$) peut être également corrélée aux rayons et aux mobilités ioniques des ions. On déduit que plus le rayon ionique d'hydratation d'un cation est petit et sa mobilité est importante, plus son flux de transfert est grand.

Le tableau V.7 montre qu'après une EP, la quantité sur la résine de Pb(II) et Cd(II) diminue ($\Delta Q^F < 0$, sauf pour le Cd(II) avec N-117) et celle des cations Zn(II) et Mg(II) augmente ($\Delta Q^F > 0$). La comparaison des données du tableau V.7 avec celles du tableau V.1 permet de dire que pour une membrane donnée, plus la diminution de Q^F sur la résine est grande plus le flux de transfert des cations est important.

Tableau V.7: Variation entre les quantités (ΔQ^F) des cations métalliques fixés sur la REC après (C_{ApEP}^F) et avant (C_{AvEP}^F) EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

MEC utilisée en EP	$\Delta Q^F = Q_{ApEP}^F - Q_{AvEP}^F$ (10^{-3} éq.g $^{-1}$)			
	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
CMX	-0.023	+0.019	-0.096	+0.099
CDS	-0.004	+0.017	-0.087	+0.092
N-117	0.000	+0.022	-0.044	+0.042

Dans le tableau V.8 on regroupe les valeurs de capacité totale de fixation des métaux sur les MEIs équilibrés avec la solution à traiter (Avant EP) et celles déterminées pour ces mêmes MEIs après leur utilisation en EP (Après EP).

Tableau V.8: Quantité totale ($Q_{\text{Totale}}^{\text{F}}$) des cations métalliques fixés sur les MEIs avant et après EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

	$C_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ (10^{-3} éq.g $^{-1}$)			
	CMX	CDS	N-117	CER
Avant EP	0.954	1.124	0.502	0.824
Après EP	0.876	0.624	0.285	0.832

L'examen du tableau V.8 montre qu'après utilisation des MEIs dans le processus d'EP, la $Q_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ des trois membranes étudiées diminuent, notamment dans le cas de la membrane N-117. Dans le cas de cette dernière ce résultat est logique. La N-117 est une membrane échangeuse de protons et donc est une bonne conductrice de protons. Pour la résine étudiée on a constaté des variations des quantités des cations métalliques fixés (tableaux V.1 et V.4), cependant, on n'enregistre pas de variation sensible de $C_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ (tableau V.8). Donc il s'agit d'une redistribution entre les cations métalliques suite à l'effet du champ électrique et de l'échange avec les protons.

Sur la base des résultats obtenus (diminution de $Q_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ des membranes, constance de $Q_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ de la résine et la faible valeur de $t_{\text{M(II)}}$) nous concevons que le mécanisme de l'EP se produit comme suit: (i) Une faible partie des protons arrivant du compartiment donneur déplace une certaine quantité de cations métalliques fixés sur la résine, en même temps une certaine quantité de cations métalliques, de la solution qui percole la résine, se fixent sur la résine conduisant à une nouvelle redistribution des métaux dans la résine; (ii) La majeure partie des protons, sous l'effet du champ électrique, emprunte le chemin le plus facile qui est l'espace interstitiel (phase liquide) entre les grains de résine. Ces protons transportent majoritairement le courant à travers la membrane étudiée réduisant ainsi d'une façon importante la capacité de fixation des cations métalliques sur les membranes (tableau V.8) ainsi que le nombre de transport de ces derniers (tableau V.3). Ce mécanisme probable est schématisé dans la figure V.7.

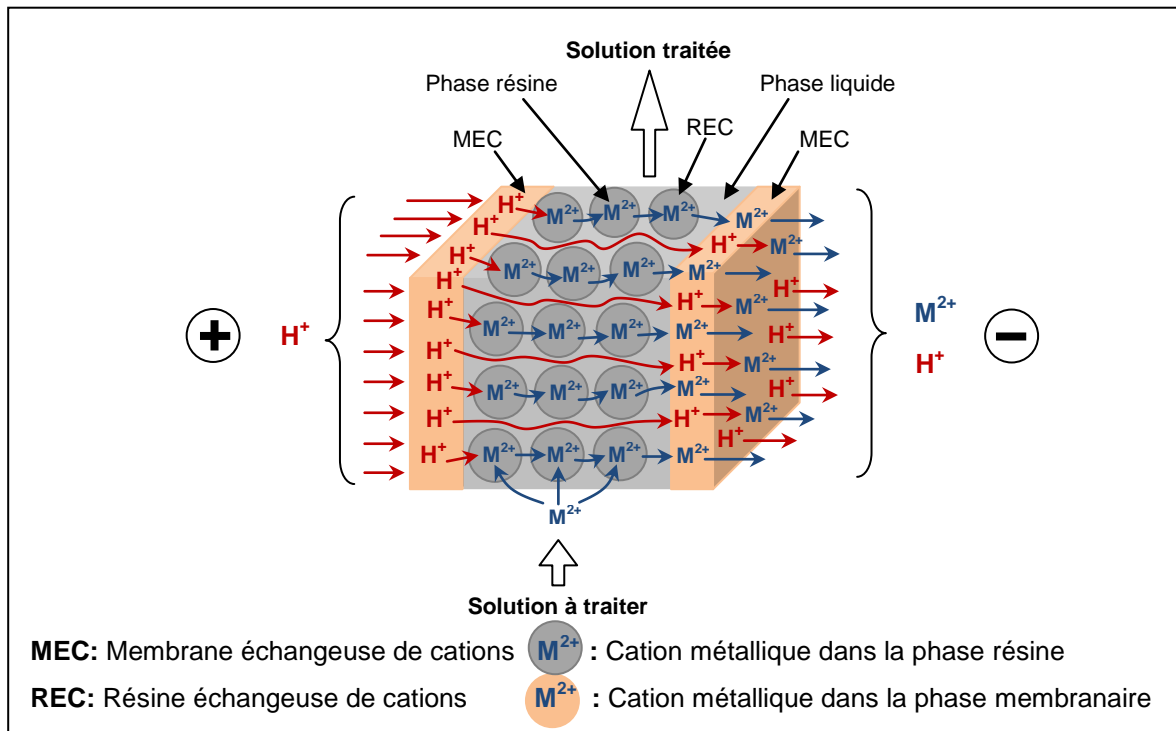


Figure V.7: Mécanisme de transport des protons et des cations métalliques dans l'EP.

Le flux peut être calculé à partir de l'équation de Nernst-Planck qui décrit le flux d'un ion sous l'action combinée d'un gradient d'activité et d'un champ électrique. Pour les solutions diluées, nous pouvons l'écrire comme suit:

$$J_i = \bar{D}_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} + Z_i \bar{C}_i \bar{u}_i \text{grad}\phi \quad (\text{V.1})$$

Où, J_i : flux de l'espèce i ; \bar{C}_i et \bar{D}_i : concentration et coefficient de diffusion de l'espèce i dans le MEI, $\text{grad}\phi$: gradient de potentiel; Z_i et \bar{u}_i : valence et mobilité de l'espèce i respectivement.

La mobilité est liée au coefficient de diffusion par l'équation suivante :

$$\bar{u}_i = \frac{\bar{D}_i F}{RT} \quad (\text{V.2})$$

Avec, F : est la constante de Faraday; R : constante des gaz et T : la température absolue.

En négligeant le terme de diffusion et en substituant la mobilité par l'équation (V.2), l'équation (V.1) est simplifiée comme suit:

$$J_i = \frac{Z_i \bar{D}_i \bar{C}_i F}{RT} \text{grad}\phi \quad (\text{V.3})$$

Le rapport de flux de deux contre-ions (par exemple, Pb(II) et Mg(II) ayant des affinités sensiblement différentes pour les MEIs) de même valence et présents dans la même solution est aisément établi à partir de l'équation (V.3):

$$\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}} = \frac{\bar{c}_{\text{Pb(II)}} \times \bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}} \times \bar{D}_{\text{Mg(II)}}} \quad (\text{V.4})$$

Le rapport de coefficient de diffusion peut être dérivé de l'équation (V.4):

$$\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}} = \frac{J_{\text{Pb(II)}} / J_{\text{Mg(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}} / \bar{c}_{\text{Pb(II)}}} \quad (\text{V.5})$$

Par conséquent, une meilleure analyse des résultats d'EP peut être effectuée en termes de rapports de concentration en cation et de coefficient de diffusion.

Les valeurs calculées de $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$ (tableau V.9) sont inférieures à 0.4. Ceci est contraire au cas de solution aqueuse où il est supérieur à l'unité, comme il est montré dans la littérature: $\frac{D_{\text{Pb(II)}}}{D_{\text{Mg(II)}}} = 1.34$, Avec: $D_{\text{Pb(II)}} = 0.945 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$ et $D_{\text{Mg(II)}} = 0.706 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$ (Lide, 2002-2003).

L'inversion de supériorité entre les coefficients de diffusion de Pb(II) et Mg(II) dans le MEI comparé à ceux dans la solution est évidente pour le Pb(II), pour lequel le MEI a une plus grande affinité, devrait avoir la plus basse mobilité.

Tableau V.9: Rapport de concentration, de flux de transfert et de coefficient de diffusion entre les cations Pb(II) et Mg(II).

MEC utilisée en EP	$\bar{c}_{\text{Pb(II)}} / \bar{c}_{\text{Mg(II)}}$ dans la REC	$J_{\text{Pb(II)}} / J_{\text{Mg(II)}}$	$\bar{D}_{\text{Pb(II)}} / \bar{D}_{\text{Mg(II)}}$	$\bar{D}_{\text{Mg(II)}} / \bar{D}_{\text{Pb(II)}}$
CMX	5.10	1.89	0.37	2.7
CDS	5.10	1.99	0.39	2.6
N-117	5.10	1.38	0.27	3.7

Le tableau V.9 montre que pour $\frac{\bar{c}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}}} = 5.1$ et $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}} = 0.27-0.39$, le rapport de flux de transfert ($\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}}$) varie entre 1.4 et 2. Ces résultats sont expliqués par une analyse basée sur les équations (V.3) et (V.4). En effet, l'équation (V.3) montre qu'à une tension donnée, le flux de transfert d'un ion est directement proportionnel à la concentration et au coefficient de diffusion et par conséquent à la mobilité de l'ion. En outre, d'une différence nette entre les affinités du MEI pour deux ions, tels que le Pb(II) et le Mg(II), résulte une concentration plus élevée et une mobilité plus faible pour le Pb(II) dans le MEI, et une concentration plus faible et une mobilité plus élevée pour le Mg(II). Plus cette différence dans l'affinité est importante plus le rapport $\frac{\bar{c}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}}}$

est important et le rapport $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$ est faible. L'équation (V.4) montre que la valeur du rapport $\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}}$ dépend des valeurs des rapports $\frac{\bar{C}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{C}_{\text{Mg(II)}}}$ et $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$.

La relation (V.1) montre que le flux de transfert d'un ion à travers une membrane dépend de la concentration et de la mobilité (ou coefficient de diffusion) de l'ion dans la membrane. D'autre part pour une solution contenant deux ions en contact d'un MEI, l'ion qui a une plus grande affinité pour le MEI, aura une plus grande concentration et une plus faible mobilité dans le MEI : c'est le cas du Pb(II) par rapport au Mg(II). Donc, dans l'équation (V.4) la valeur de $\frac{\bar{C}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{C}_{\text{Mg(II)}}}$ sera supérieure à 1 et la valeur de $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$ sera inférieure à 1. Les valeurs des rapports $\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}}$ sont inférieure à 1, cela signifie que la supériorité de $\bar{C}_{\text{Pb(II)}}$ devant $\bar{C}_{\text{Mg(II)}}$ est plus importante que celle de l'infériorité de $\bar{D}_{\text{Pb(II)}}$ devant $\bar{D}_{\text{Mg(II)}}$.

Conclusion

L'objectif de cette étude était de corréler l'affinité des MEI utilisés en EP vis-à-vis des cations métalliques bivalents, à l'importance de leur processus de transfert et d'élimination en EP. La compréhension du ou des mécanismes (fixation, déplacement et transfert) qui gouvernent le processus d'EP contribuerait à l'amélioration de l'efficacité du procédé. Les résultats obtenus ont montré que :

- L'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques suit l'ordre suivant : Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mg(II) et varie dans le sens inverse des rayons ioniques d'hydratation de ces cations : $r_{\text{Mg(II)}} > r_{\text{Zn(II)}} \geq r_{\text{Cd(II)}} > r_{\text{Pb(II)}}$.
- L'importance du transfert des cations métalliques à travers les MECs testées en EP, s'effectue selon le même ordre de leur affinité pour les MEIs: $J_{\text{Pb(II)}} > J_{\text{Cd(II)}} \geq J_{\text{Zn(II)}} > J_{\text{Mg(II)}}$. Cependant, l'ordre des flux de transfert des cations métalliques en fonction de la nature de la MEC est comme suit : $J_{\text{M(II)}}(\text{CMX}) > J_{\text{M(II)}}(\text{CDS}) > J_{\text{M(II)}}(\text{N-117})$.
- La nature du cation d'ER n'a pas d'effet sur l'ordre de transfert des cations métalliques. Cependant, l'importance du transfert et le taux d'élimination sont effectivement influencés par la nature des cations d'ER et suivent l'ordre: $(\text{H}^+) > (\text{NH}_4^+) > (\text{Na}^+)$. Les taux d'élimination obtenus varient dans l'intervalle 89 à 99 %.

- Il existe également pour tous les cations métalliques une corrélation entre la quantité déplacée et la quantité transférée. En effet, quand la quantité de cations métalliques déplacés est grande, leur quantité transférée est grande.
- La nature du co-ion n'a aucun effet significatif sur le transfert ou encore sur l'élimination des cations métalliques étudiés en EP.
- Il a été trouvé que la quantité totale de cations fixés sur la résine après EP ne change pas. Cependant, une nouvelle distribution, entre les cations métalliques sur les sites fonctionnels de la résine, a lieu.
- Le flux de transfert d'un cation métallique à travers les MEIs est influencé beaucoup plus par la concentration du cation que par sa mobilité.

En effet, cette étude a permis de conclure que l'ordre d'affinité des MEIs pour les cations métalliques et leur ordre de transfert à travers les différentes IEMs sont identiques. Ces ordres sont principalement déterminés par les propriétés des cations métalliques tels que la mobilité et le rayon ionique hydratation. En outre, l'importance de l'affinité et du transfert est une fonction de la nature des MEIs.

Amélioration de l'élimination sélective du Cd(II) par électropermutation

Sommaire du chapitre

Introduction	122
VI.1 Polyélectrolyte de modification	123
VI.2 Modification et caractérisation de la résine	125
VI.2.1 Modification de la résine par l'alginate (AG)	125
VI.2.2 Masse du polyélectrolyte déposé	125
VI.2.3 Morphologie de la résine	126
VI.2.4 Analyse de la résine par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	128
VI.3 Fixation des cations métalliques sur les résines échangeuses d'ions	132
VI.4 Electropermutation de la solution du mélange Cd(II)/Na(I) sur résine modifiée	134
VI.5 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le procédé	137
VI.5.1 Influence de la densité du courant	137
VI.5.2 Influence de la concentration de l'acide d'électrorégénération (ER)	139
VI.6 Réutilisation de la résine modifiée	140
VI.6.1 Réutilisation en fixation	141
VI.6.2 Réutilisation en électropermutation	142
Conclusion	143

Introduction

Beaucoup de travaux ont porté sur l'amélioration de la sélectivité des membranes et des résines dans le but d'effectuer des séparations sélectives par ED et EI respectivement. Cependant, on n'en trouve pas des travaux qui traitent l'amélioration de la sélectivité des MEIs dans le but d'une application en EP. Les RECs commerciales utilisées dans les travaux d'EP ([Spiegler et Coryell, 1951](#) ; [Strathmann et Kock, 1980](#) ; [Smara et al., 2005](#) ; [Smara et al., 2007](#)) sont généralement destinées à fixer tous les cations ou les anions présents dans la solution, quelle que soit leur valence et leurs propriétés ioniques dans les solutions aqueuses. Dans le but d'améliorer la sélectivité de certaines résines vis-à-vis des cations métalliques ayant différentes valences et différentes tailles, des études sur la modification des résines ont été réalisées ([Biesuz et al., 2001](#) ; [Cortina, et al., 1997](#) ; [Serarols et al., 2001](#) ; [Amara et Kerdjoudj, 2003](#) ; [Amara et Kerdjoudj, a2002](#) ; [Amara et Kerdjoudj, b2002](#) ; [Biji, 2005](#)). Cette amélioration de la sélectivité est généralement obtenue par la fixation de matériaux ou de réactifs sur la surface de résine, et qui sont capables de fournir à cette dernière des nouvelles propriétés adsorbantes, hydrophobiques ou de complexation ([Amara et Kerdjoudj, 2003](#)).

Afin d'améliorer la sélectivité de séparation des ions cadmium d'un mélange cadmium/sodium par procédé d'EP sur REC, l'idée est de modifier cette résine par un polyélectrolyte. La résine modifiée est caractérisée par la présence des nouveaux groupements fonctionnels ([Amara et Kerdjoudj, 2003](#)). Ces derniers retiennent de préférence les cations bivalents tels que les métaux lourds et laisse passer les monovalents tels que les cations de salinité comme le sodium, le calcium ... etc ([Amara et Kerdjoudj, a2002](#)).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la faisabilité de l'EP utilisant une résine modifiée avec l'alginate (AG) pour améliorer l'élimination sélective du Cd(II) des solutions synthétiques d'un mélange de Cd(II)/Na(I). L'AG est un polysaccharide, extrait industriellement des algues brunes pour un coût comparable à celui des molécules de synthèses, présente le gros avantage d'être non toxiques et biodégradables ([Benbrahim et al., 1998](#)). Afin d'examiner l'efficacité de fixation de la résine modifiée et sa sélectivité entre les deux cations étudiés, des expériences de fixation en mode dynamique ont été réalisées. Dans le procédé d'EP utilisant la résine modifiée, l'influence de l'équilibrage de la résine avant le procédé, de la densité du courant appliqués et de la concentration de l'acide d'ER a été étudiée. En outre, la réutilisation de la résine modifiée pour la fixation des cations métalliques et dans le procédé d'EP a été testée.

VI.1 Polyélectrolyte de modification

Le polyélectrolyte choisi pour la modification de la résine est l'AG de sodium comme polymère naturel. Les AGs sont, comme nous l'avons signalé dans l'introduction du chapitre, extrait des algues brunes (*Laminaria Hyperborea*, *Fucus Vesiculosus* ou *Ascophyllum Nodosum*) et peuvent être obtenues aussi de certains micro-organismes (par exemple, *Pseudomonas Aeruginosa*). Les alginates sont des biopolymères largement utilisés dans les industries alimentaires, textiles, et pharmaceutiques. Ce sont des polyélectrolytes anioniques, leur structure (figure VI.1) est bien connue et il a été montré qu'ils sont constitués principalement d'enchaînement d'acide D-mannuronique (M) et d'acide L-gluconique (G) (Benbrahim et al.,1998 ; Nestle, 1974). L'ensemble constitue une chaîne monofilaire dans laquelle les monomères M et G se répartissent soit en blocs homogènes, soit en blocs mixtes. Dans la pratique cette partition est relativement aléatoire et les pourcentages de M et G varient suivant l'espèce, l'âge de l'algue, la région où elle est récoltée (Benbrahim et al.,1998).

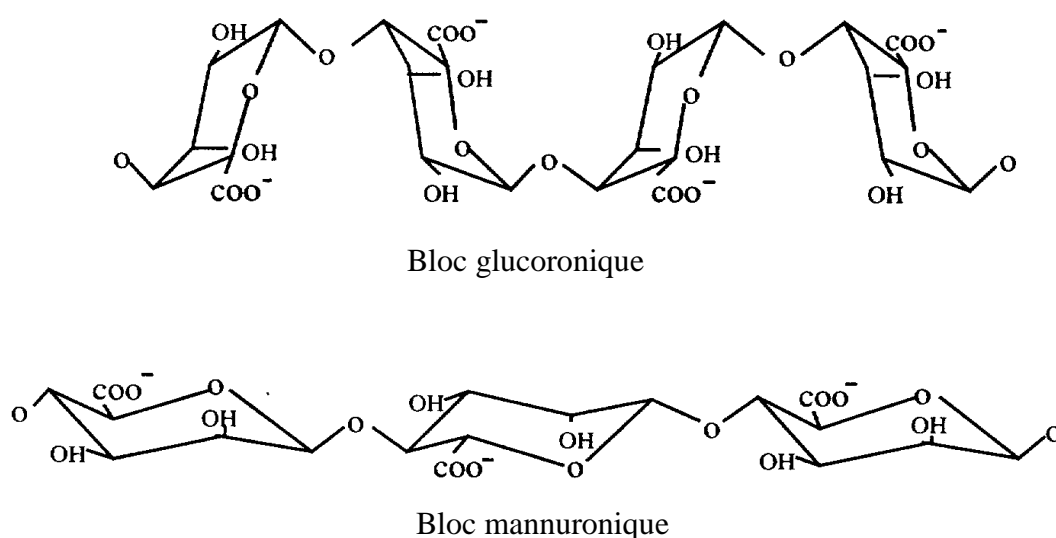


Figure VI.1: Blocs glucoronique et mannuronique formant la structure des alginates (Benbrahim et al., 1998).

Avec les contre-ions positifs monovalents, les alginates sont solubles dans l'eau, ce qui conduit à des solutions visqueuses. Cependant, qu'en contact avec la plupart des ions bivalents, des réticulations se développent entre les groupes glucoronique des chaînes d'alginate, et un gel solide est formé (Nestle, 1974). La structure responsable de la gélification de réticulation est représentée sur la figure VI.2.

La principale propriété des alginates qui nous intéresse beaucoup, est la capacité de fixer les ions de métaux lourds à partir de solutions diluées (Ferguson et Bubela, 1974). Ce phénomène rend l'alginate, ainsi que certains autres polyélectrolytes biologiques comme le chitosan, des matériaux intéressants pour la purification des eaux usées industrielles de telles contaminations.

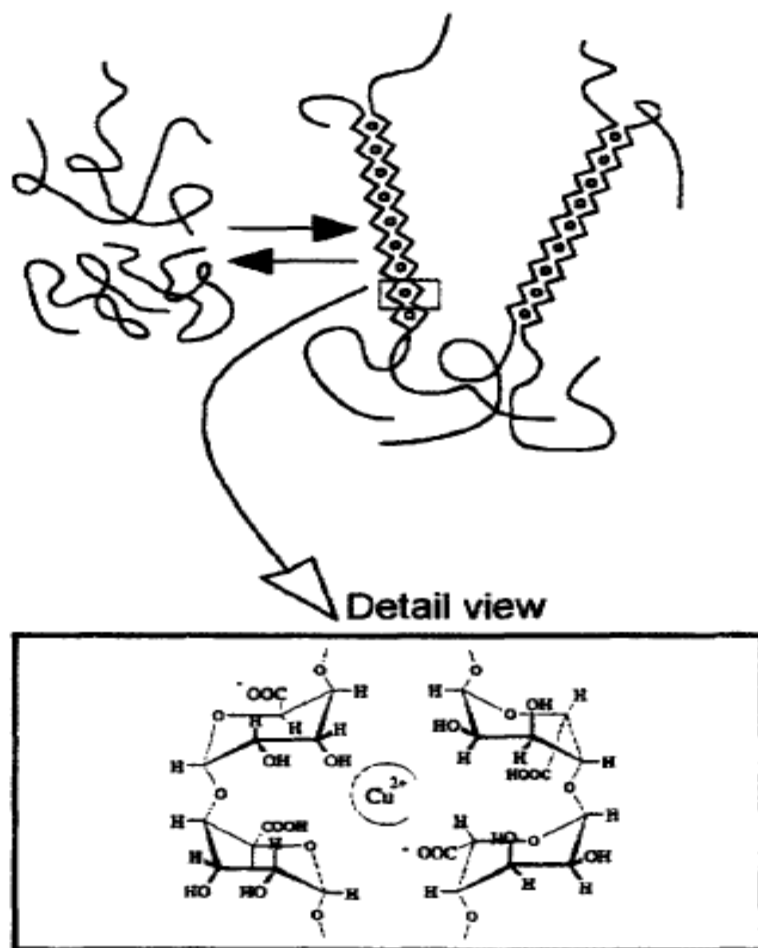


Figure VI.2: Fixation des ions divalents par l'alginate (Nestle, 1974).

Beaucoup de travaux récents ont utilisé l'AG comme polyélectrolyte de base pour la synthèse des nouvelles résines échangeuses d'ions (Maturana et al., 2011) et des résines chélatantes (Bayramoglu et Yakup, 2011), et encore pour la préparation des nouvelles membranes à base de biopolymère (Moraes et al., 2013 ; Zhang et al., 1999). Benbrahim et al. (1998) ont utilisé l'AG de sodium comme biopolymère complexant dans un procédé de complexation/ultrafiltration afin de remplacer les macro-ligands de synthèse. Ce polysaccharide porteur de groupements carboxyliques et hydroxyles est capable de complexer les cations bivalents, et les auteurs l'ont utilisé pour la rétention des cations (Cd(II), Cu(II), Mn(II) et Pb(II)) dans un procédé d'ultrafiltration. Il existe également quelques études classiques effectuées sur l'adsorption des

métaux lourds sur l'alginate de calcium ou de sodium pur ou de granulés fabriqués à partir d'algues entiers (Kuyucak et Volesky, 1989 ; Holan et al., 1993 ; Jang et al., 1991 ; Kuyucak et Volesky, 1989 ; Chen et al., 1993). Dans ces études, il a été clairement démontré que ces matières ont un potentiel intéressant pour une application technique.

A notre connaissance, jusqu'à présent aucune étude n'a été menée sur l'utilisation de l'alginate pour la modification des RECs commerciales. C'est pour cette raison, que notre objectif était essentiellement de modifier une REC commerciale utilisée dans un procédé d'EP par l'alginate de sodium afin d'augmenter sa sélectivité vis-à-vis d'un cation bivalent (Cd(II)) par rapport un monovalent (Na(I)).

VI.2 Modification et caractérisation de la résine

VI.2.1 Modification de la résine par l'alginate (AG)

La modification a été réalisée par immersion de la résine dans une solution d'AG à différentes concentrations (2, 5, 10 et 20 g.L⁻¹). Des échantillons de résine (1 g de résine sèche) ont été mis en contact avec 50 mL de différentes solutions d'AG de sodium, à différentes concentrations, sous une légère agitation pendant 24 h. Ensuite, les échantillons de résine ont été séparés à l'aide d'un filtre (pores de 250 µm) et ont été rincés doucement avec de l'eau désionisée afin d'éliminer l'excès du polyélectrolyte. Les résines séparées ont été séchées dans une étuve à air à 50 °C pendant 4 h. Enfin, ces résines ont été immergées dans une solution de mélange (50 % H₂SO₄ (0.1 M) et 50 % d'éthanol pur) pendant 24 h pour neutraliser les groupes fonctionnels du polyélectrolyte (Agostini de Moraes et al., 2013).

VI.2.2 Masse du polyélectrolyte déposé

La masse du polyélectrolyte déposé a été déterminée pour la résine modifiée avec les différentes concentrations d'AG par gramme de résine originale sèche. Les échantillons de résines modifiées ont été séchés (dans une étuve à air à 50 °C) et ensuite pesés et séchés plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La masse de l'AG déposé (m_{AG}) est la différence entre la masse de la résine avant (m_R) et après (m_{R-AG}) modification (équation VI.1).

$$m_{AG} = m_{R-AG} - m_R \quad (VI.1)$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau VI.1. Ces résultats montrent que les masses d'AG déposé sur les échantillons de résine sont assez importantes et augmentent avec l'augmentation de la concentration d'AG. On peut noter également que les plus importantes quantités déposées ont été obtenues avec les concentrations 10 et 20 g.L⁻¹ d'AG.

Tableau VI.1: Masse d'AG déposé sur la REC modifiée avec différentes concentrations d'AG.

[AG] g.L ⁻¹	2	5	10	20
m_{AG} (g/g)	0.0558	0.0865	0.1638	0.1759

Les résultats obtenus nous montrent que déjà à 10 g.L⁻¹ on est proche de la saturation, par conséquent utiliser une concentration supérieure à 20 g.L⁻¹ n'augmenterait que très faiblement la quantité déposée.

VI.2.3 Morphologie de la résine

Les images morphologiques des résines originales et modifiées ont été observées par MEB. Cette caractérisation nous permet d'avoir une information qualitative et/ou quantitative sur le matériau, et permet également de donner un aperçu général sur les propriétés physiques du polyélectrolyte telles que l'épaisseur du film déposé et sa densité ou sa porosité.

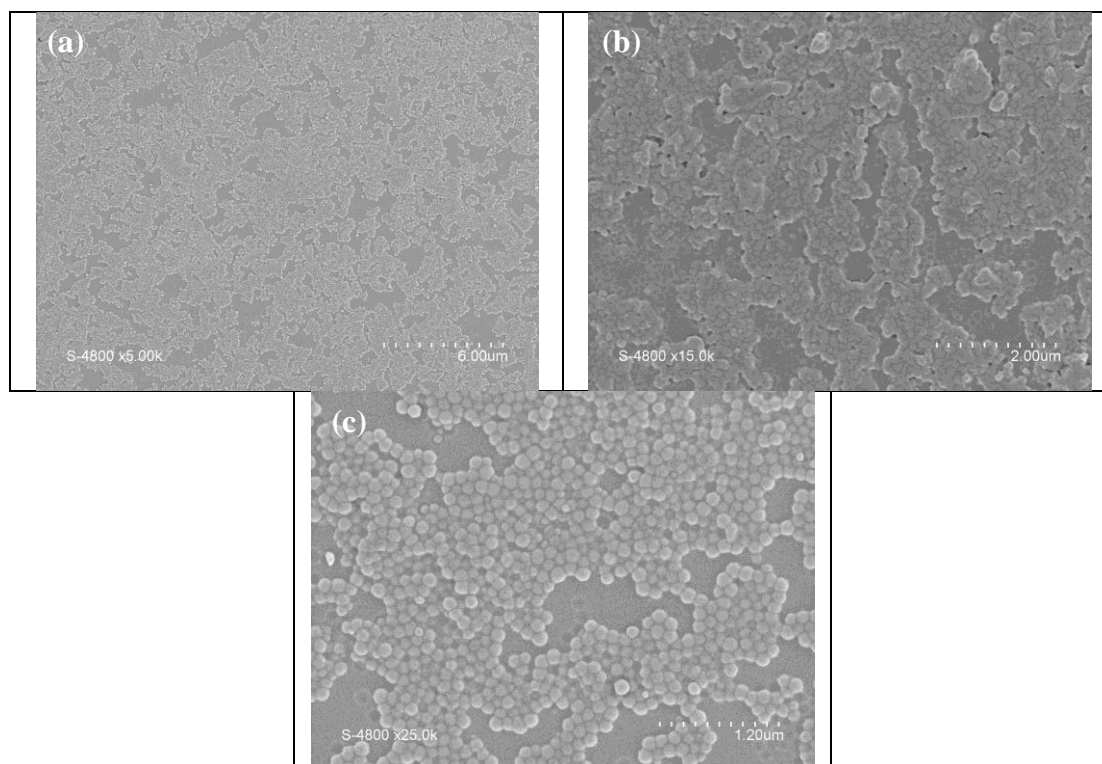


Figure VI.3: Images MEB de la résine non modifiée.

Les micrographies électroniques de la résine originale (figure VI.3) montrent une surface peu répartie de manière homogène, et n'a pas de cavités claires comme le montrent celles des images (a) et (b) de la figure VI.4 pour une résine modifiée où une faible d'homogénéité de la surface et des cavités peuvent être remarqués.

Les images (a) et (b) de la figure VI.4 montrent également que la résine modifiée présente une structure superficielle poreuse, contrairement la résine non modifiée (figure VI.3) qui a des pores internes et superficiels non visibles.

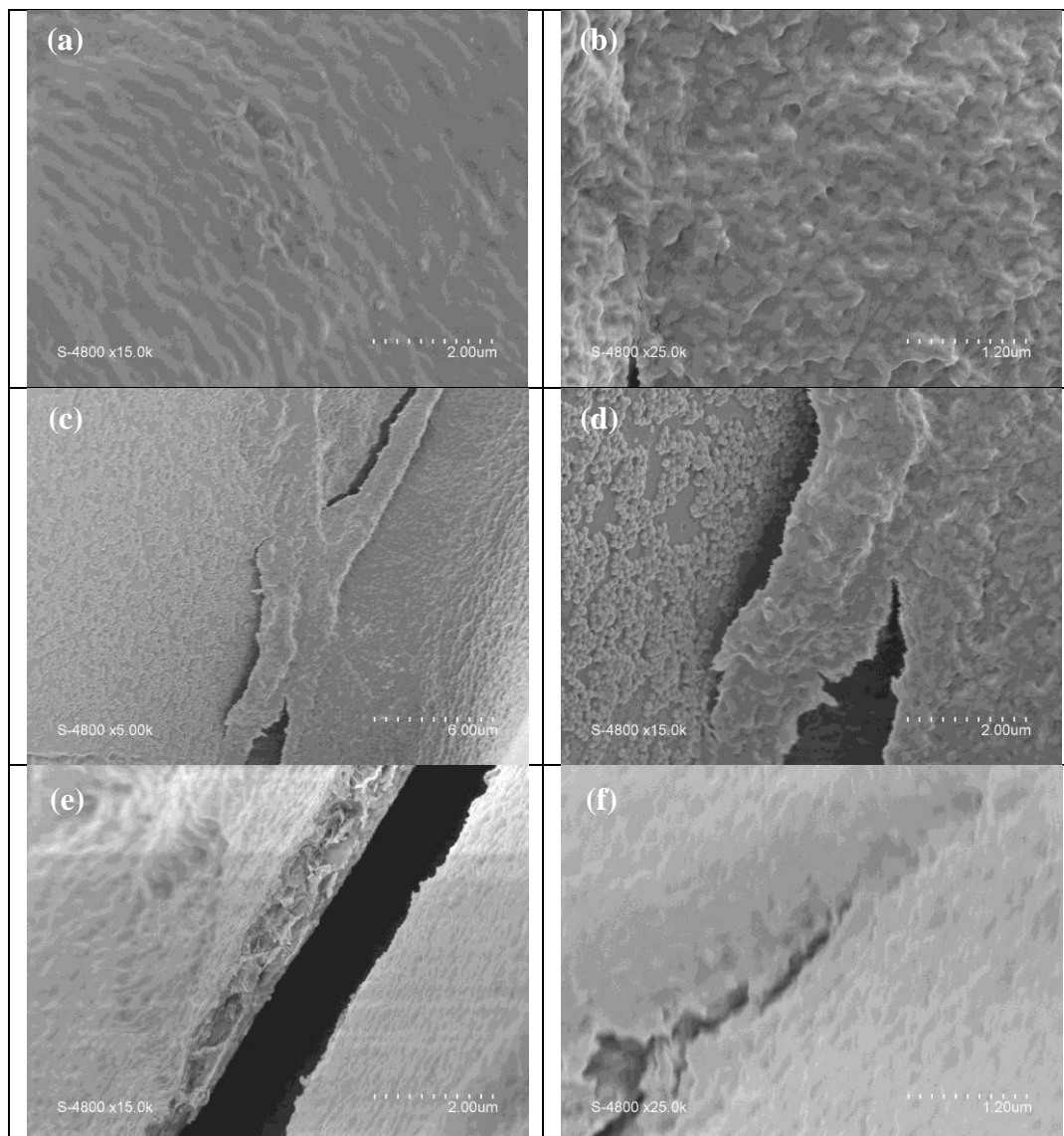


Figure VI.4: Images MEB de la résine modifiée.

Les images (c) et (d) de la figure VI.4 présentent la surface d'un grain de résine non entièrement couverte par le film d'AG. D'après ces images, nous pouvons voir clairement la différence structurale entre la surface de la résine non modifiée et celle du film d'AG déposé. En outre, ces images montrent que le film déposé a une épaisseur importante. Les images (e) et (f) de la figure VI.4 confirme l'épaisseur du film déposé, l'estimation de cette épaisseur suggère qu'elle est environ de 1 μm . En effet, les images morphologiques des résines modifiées montrent clairement

leur nature poreuse, et montrent également l'existence de deux phases représentées par AG déposé et la phase de la résine originale.

VI.2.4 Analyse de la résine par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La modification de la résine par l'AG a été suivie par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres obtenus sont présentés dans les figures VI.5, VI.6 et VI.7. Nous signalons l'existence d'une bande large d'absorption vers 3400 cm^{-1} dans tous les spectres obtenus. Cette bande est due à l'élongation du groupe OH résultante de la présence des molécules d'eau, même en travaillant avec des échantillons bien séchés.

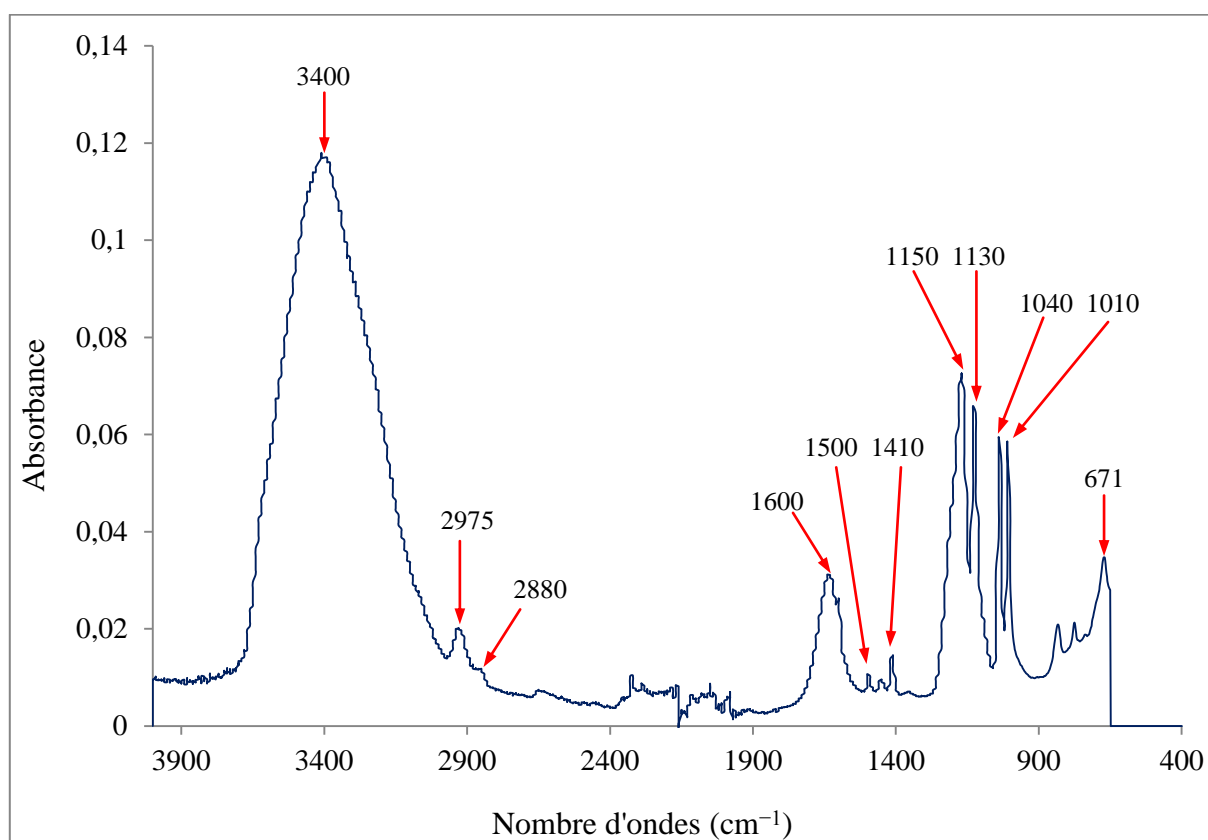


Figure VI.5: Spectre FTIR de la résine non modifiée

Sur le spectre de la résine non modifiée (figure VI.5) on constate la présence de deux pics à 2975 et 2880 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique du groupe CH_2 présent dans le polystyrène formant la structure de la résine. Ensuite, ce spectre présente également une bande moyennement faible à 1600 cm^{-1} , cette bande est due à l'élongation de la liaison insaturée $\text{C}=\text{C}$ présente dans le cycle benzénique du réticulant (DVB). Les pics qui apparaissent dans l'intervalle $1500\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la déformation de CH et de CH_2 .

Les bandes comprises entre 1150 et 1040 cm^{-1} correspondent aux élongations C–C de blocs $\text{CH}_2\text{--CH}_2$. Le pic qui apparaît à 1010 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de SO dans le groupement sulfonique (SO_3) présent sur la résine. A l'extrémité droite du spectre on observe l'existence d'un pic moyennement intense à 671 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations de C–S.

Afin de bien analyser la modification chimique de la surface de la résine modifiée avec l'AG, les spectres FTIR de la résine non modifiée et la résine modifiée ont été superposés (figure VI.6).

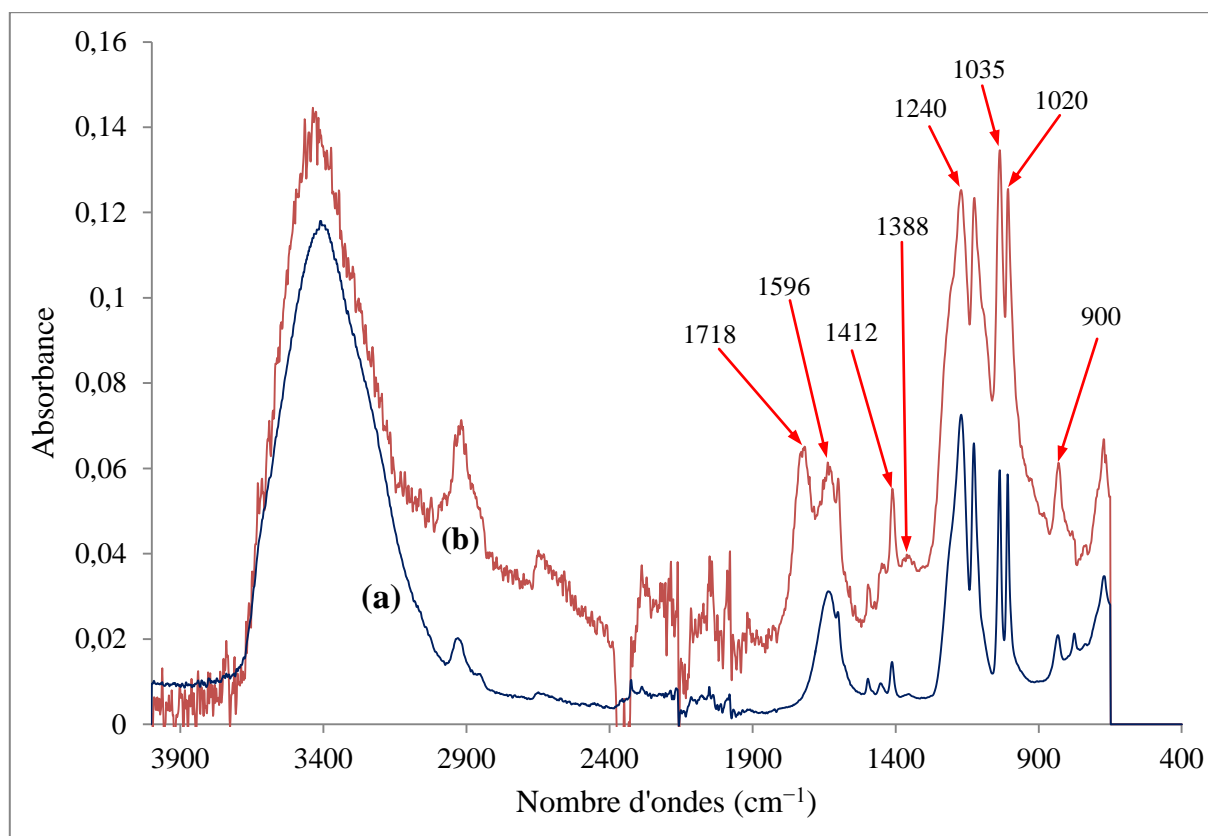


Figure VI.6: Spectres FTIR (a) de la résine non modifiée et (b) de la résine modifiée

Un certain nombre de pics et bandes observés dans le spectre de la résine non modifiée sont également existants dans le spectre de la résine modifiée. Néanmoins, la comparaison du spectre de la résine non modifiée avec celui de la résine modifiée (figure VI.6) révèle la présence des nouvelles bandes principales pour la résine modifiée par rapport à celle non modifiée.

La première bande est observée à 1718 cm^{-1} , cette bande correspond à l'élongation du groupe C=O de la fonction acide carboxylique (COOH) présent dans les blocs mannuronique et glucoronique de l'AG. Deux autres bandes se situant à 1596 et 1412 cm^{-1} correspondent à l'élongation asymétrique et symétrique du carboxylate (COO^-) présents dans l'AG. Toutes ces bandes ont été également observées par [Lawrie et al., \(2007\)](#) dans leur étude sur l'AG.

La déformation du carbonyle (C–O) dans le groupement acide carboxylique est produite à 1388 cm^{-1} . Le pic observé à 1240 cm^{-1} est dû à la vibration du squelette de l'alginate, et les deux autres pics observés à 1035 et 1020 cm^{-1} sont liés à l'élongation asymétrique du groupement C–O–C. La déformation de OH du groupement acide carboxylique est observée à 900 cm^{-1} . Notre analyse est également en accord avec celle donnée par [Agostini de Moraes et al., \(2013\)](#) dans leur analyse effectuée sur une membrane synthétisée à partir de l'AG.

A titre d'information, le tableau VI.2 reprend les assignations IR proposées par [Lawrie et al., \(2007\)](#) utilisées dans l'analyse d'alginate de sodium et de l'acide alginique par FTIR. Les assignations que nous avons proposées sont compatibles avec celles mentionnées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2: Bandes FTIR de l'AG de sodium et de l'acide alginique avec les assignations correspondantes ([Lawrie et al., 2007](#)).

sodium alginate vibration (cm^{-1})	alginic acid vibration (cm^{-1})	assignment
3700–3000 (broad)	3700–3000 (broad)	OH stretch
3000–2850	3000–2850	CH stretch
	1722	C=O stretch of COOH
	1635	water
1596		antisymmetric CO_2^- stretch
1412		symmetric CO_2^- stretch
	1385, 1347	O–H deformation and C–O stretch modes
1297	1237	skeletal vibration
1081–1027	1081–1027	antisymmetric stretch C–O–C

Afin de confirmer les résultats de l'analyse FTIR de la résine modifiée avec l'AG, une analyse FTIR pour un film d'AG pur a été effectuée. La figure VI.7 présente une superposition des spectres de la résine modifiée et du film d'AG pur. Cette superposition des spectres nous permettrait de confirmer la présence de l'AG sur la résine modifiée.

Sur les spectres de la figure VI.7 nous remarquons que la majorité des pics et bandes cités précédemment (figure VI.6) caractérisant la présence de l'AG sur la résine modifiée sont également présents dans le spectre de l'AG pur, avec de faibles écarts des valeurs du nombre d'ondes (tableau VI.3).

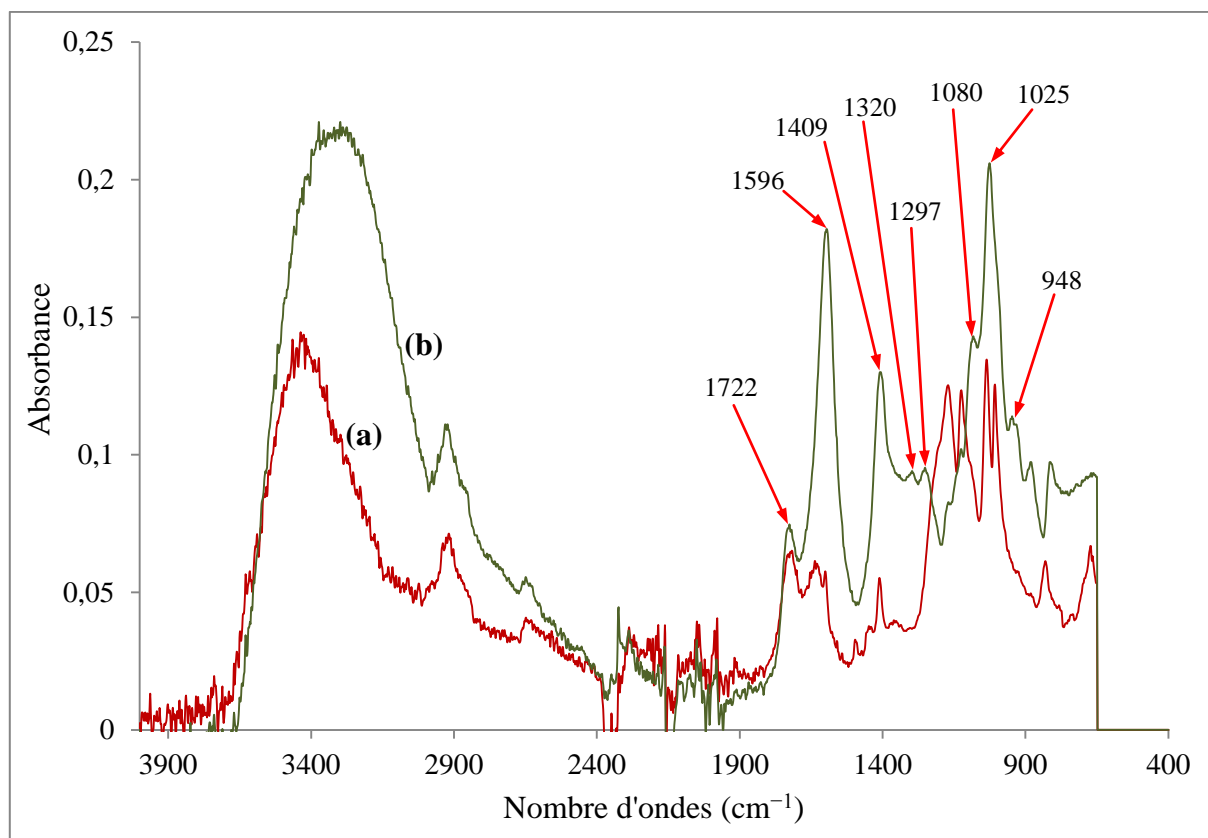


Figure VI.7: Spectre FTIR (a) de la résine modifiée et (b) du film d'AG pur.

Tableau VI.3: Assignation des bandes et des pics caractérisant la présence de l'AG pour la résine modifiée et pour le film d'AG pur.

Assignation des bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
	Résine modifiée	Film d'AG
L'élongation du groupe C=O de COOH	1718	1722
L'élongation asymétrique du carboxylate (COO ⁻)	1596	1596
L'élongation symétrique du carboxylate (COO ⁻)	1412	1409
La déformation du carbonyle (C-O) dans COOH	1388	1320
La vibration du squelette de l'AG	1240	1297
L'élongation asymétrique du groupement C-O-C	1035 et 1020	1080 et 1025
La déformation de OH du groupement acide carboxylique	900	948

En fin, cette analyse par FTIR nous permis de confirmer donc la modification chimique de la surface de la résine par déposition de l'AG.

VI.3 Fixation des cations métalliques sur les résines échangeuses d'ions

Le but de cette étude est de déterminer la sélectivité de la résine modifiée avec les différentes concentrations d'AG pour les deux cations étudiés (Cd(II) et Na(I)). Pour cela des expériences d'équilibrage en mode dynamique ont été réalisées en suivant la procédure décrite dans le chapitre III (voir § III.2.4.2). Les solutions d'équilibrage étudiées contenant les deux cations étudiés à différents rapports de concentrations ((75%/25%), (50%/50%) et (25%/75%) pour le Cd(II) et Na(I) respectivement) et avec concentration totale de 10^{-2} éq.L⁻¹ en cations.

Après leur équilibrage en dynamique, les échantillons de résine ont été utilisés pour désorber les cations fixés à l'aide d'une solution d'acide (HNO₃ à 0.5 N). Ces expériences ont été effectuées plusieurs fois et des valeurs moyennes ont été calculées. La concentration d'AG qui présente la meilleure différence de sélectivité entre le Cd(II) et le Na(I) sera utilisée pour la modification de la résine utilisée dans le procédé d'EP. Mentionnons que la concentration 0 g.L⁻¹ d'AG correspond à la résine non modifiée.

La sélectivité de la résine est analysée à l'aide du coefficient de sélectivité et du taux de fixation des cations sur la résine. La capacité totale de fixation des cations fixés sur la résine a été également déterminée, où elle représente la somme des capacités de fixation des deux cations (Cd(II) et Na(I)) (équation VI.2).

$$C_{\text{Totale}}^F = C_{\text{Cd(II)}}^F + C_{\text{Na(I)}}^F \quad (\text{VI.2})$$

Les résultats du coefficient de sélectivité des résines pour les deux cations étudiés sont regroupés dans le tableau VI.4. Rappelons que, si le coefficient de sélectivité d'un MEI pour deux ions A et B (α_B^A) est supérieur à l'unité, le MEI a donc plus d'affinité pour l'ion A, par contre s'il est inférieur à l'unité, l'ion B est le plus préféré (Helfferich, 1962). Les résultats obtenus font apparaître que le coefficient de sélectivité $\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}}$ est toujours supérieur à l'unité même pour la résine non modifiée ([AG] = 0), et pour les différents rapports de concentrations étudiés α est compris entre 1 et 1.8.

On constate que pour toutes les concentrations en AG étudiées, lorsque la concentration du Cd(II) dans le mélange augmente le coefficient de sélectivité augmente également. On remarque également que la résine non modifiée ([AG] = 0) est sélective pour le Cd(II) lorsque le rapport Cd(II)/Na(II) \geq 50%/50%. Cependant, pour la résine modifiée, cette dernière est sélective pour Cd(II) même pour le rapport Cd(II)/Na(II) = 25%/75%

Les résultats des taux de fixations des cations sur les différentes résines (tableau VI.5) montrent également une augmentation du taux de fixation du Cd(II) avec l'augmentation de la concentration d'AG, cependant qu'il diminue pour le Na(I).

En effet, l'ensemble des résultats obtenus montrent que la modification fait augmenter la sélectivité de la résine vis-à-vis du Cd(II) au détriment de celui du Na(I). Cette augmentation de la fixation des ions Cd(II) résultant de la modification, est due à la présence de nouvelles fonctions qui préfèrent plus les ions bivalents aux ions monovalents pour former des cages entre les chaînes polymériques du polyélectrolyte (figure VI.2). Ces fonctions sont représentées par les groupements hydroxyles et carboxyliques présents dans les blocs glucoroniques et mannuroniques formant la structure de l'AG.

Tableau VI.4: Coefficient de sélectivité des différentes résines modifiées pour les deux cations métalliques en fonction de la concentration d'AG.

Concentration d'AG (g.L ⁻¹)	$\alpha_{Na(I)}^{Cd(II)}$		
	Mélange Cd(II)/Na(I)		
	(25%/75%)	(50%/50%)	(75%/25%)
0	1.09	1.37	1.83
2	1.53	2.09	2.61
5	2.09	2.67	5.88
10	2.56	4.13	11.14
20	3.20	6.03	19.66

Tableau VI.5: Taux de fixation des ions métalliques sur les différentes résines modifiées en fonction de la concentration d'AG.

Concentration d'AG (g.L ⁻¹)	T^F (%)					
	Mélange Cd(II)/Na(I)					
	(75%/25%)		(50%/50%)		(25%/75%)	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
0	52.28	47.71	57.97	42.02	64.70	35.29
2	60.58	39.41	67.72	32.27	72.33	27.66
5	67.69	32.30	72.81	27.18	85.47	14.52
10	71.94	28.05	80.51	19.48	91.76	8.23
20	76.20	23.79	85.78	14.21	95.16	4.83

Les résultats de détermination des capacités totales de fixation (tableau VI.6) des résines non modifiées et modifiées avec différentes concentrations d'AG montrent que cette modification entraîne une diminution de la capacité de fixation de la résine. On constate également que cette diminution de la capacité est une fonction de la concentration de l'agent de modification (AG), où elle diminue avec l'augmentation de sa concentration du modifiant. Par exemple, pour la résine modifiée avec l'AG à 20 g.L^{-1} , sa capacité de fixation a été diminuée avec des pourcentages compris entre 17 et 26 % environ par rapport à la résine non modifiée. La diminution de la capacité de fixation de la résine modifiée s'interprète par la déposition du film d'AG qui permet probablement de couvrir la surface et les pores des grains de la résine. Ce film déposé pourrait contenir moins de sites actifs et une plus faible surface spécifique que la résine non modifiée.

Tableau VI.6: Capacité de fixation totale des cations métalliques sur les différentes résines modifiées.

Concentration d'AG (g.L^{-1})	$C_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ ($10^{-3} \text{ éq.g}^{-1}$)		
	Mélange Cd(II)/Na(I)		
	(75%/25%)	(50%/50%)	(25%/75%)
0	4.68	4.10	4.28
2	4.27	3.94	4.19
5	3.91	3.88	3.75
10	3.73	3.72	3.83
20	3.45	3.38	3.53

VI.4 Electropermutation de la solution du mélange Cd(II)/Na(I) sur résine modifiée

Afin d'examiner l'amélioration de l'élimination sélective du Cd(II) d'un mélange Cd(II)/Na(I), des expériences d'EP avec résine modifiée par l'AG (à 20 g.L^{-1}) ont été réalisées. Cette étude a été réalisée sur la solution de rapport (50%/50%), c'est-à-dire $5 \times 10^{-3} \text{ éq.L}^{-1}$ pour chaque cation métallique, dont les concentrations massiques sont 281.02 et 114.9 mg.L^{-1} pour le Cd(II) et le Na(I) respectivement. La durée de traitement était de 6 h pour toutes les expériences d'EP. Le débit de circulation de la solution à étudier a été fixé à la valeur optimisée dans le chapitre IV (3 mL.min^{-1}).

Quand une résine sous forme de H^+ est utilisée en EP, les cations contenus dans la solution à traiter qui percole la résine se fixent sur cette dernière. Au fur et à mesure que le processus d'EP

se déroule, la quantité des cations fixés augmente jusqu'à atteindre un état stationnaire. Afin d'éviter cet état transitoire qui après une période de temps conduit à un état stationnaire, nous procédons à l'équilibrage préalable de la résine avec la solution étudiée.

Quelques paramètres physico-chimiques, qui peuvent influencer le processus d'ER de la résine modifiée ont été étudiés telles que la densité du courant électrique appliqué et la concentration de l'acide d'ER. Pour déterminer la quantité de cations métalliques fixés sur la résine après le procédé d'EP, la résine est lavée avec de l'eau bidistillée, et ensuite mise en contact avec une solution de désorption (HNO_3 à 0.5 M).

Les valeurs des taux d'élimination des cations étudiés sont présentées dans la figure VI.8. Sur cette figure nous constatons que, pour la résine non modifiée, l'écart entre les taux d'élimination des deux cations est faible (88.46 % pour le Cd(II) et 81.41 % pour le Na(I)). Cependant, pour la résine modifiée, l'écart est important (96.98 % pour le Cd(II) et 51.47 % pour le Na(II)). On déduit que, c'est la résine modifiée qui assure la meilleure séparation entre les deux cations (Cd(II) et Na(II)).

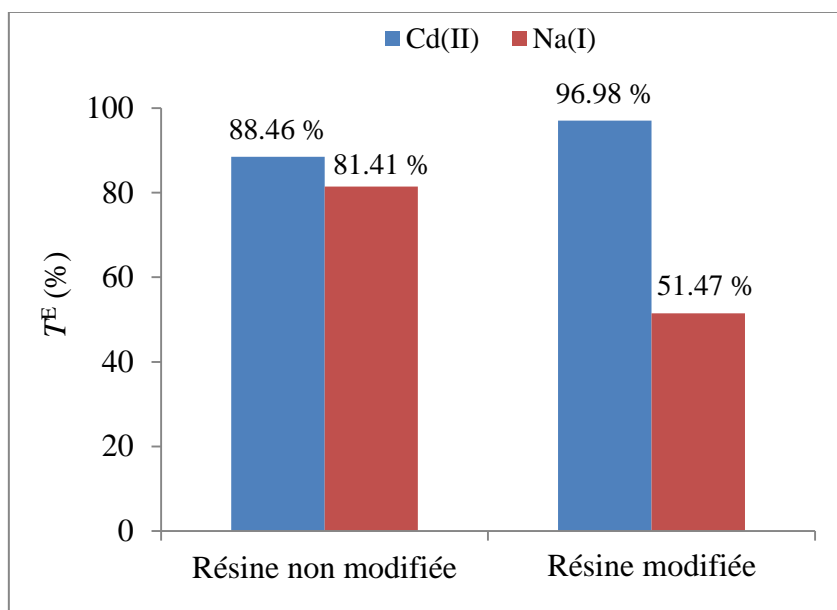


Figure VI.8: Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) obtenus avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Le transfert des cations au cours de l'EP avec résine non modifiée et modifiée est exprimé par le nombre d'équivalents transférés et le facteur de concentration des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât.

Le tableau VI.7 permet de comparer entre les résultats obtenus avec la résine non modifiée et la résine modifiée. On remarque que la modification de la résine renforce l'écart entre les quantités des cations transférés dans le concentrât. Ce résultat est également interprété par les valeurs des facteurs de concentration obtenus. Les valeurs des rapports de quantités (tableau VI.8) de Cd(II) et Na(I) fixées sur la résine et déterminées à la fin du traitement par EP confirment l'amélioration de la sélectivité de la résine par la modification.

Tableau VI.7: Variation du nombre d'équivalents transférés et du facteur de concentration des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Résine	Non modifiée		Modifiée	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
n^T (10^{-3} éq)	4.10	3.78	2.71	2.40
F^C	1.64	1.51	1.08	0.96

Tableau VI.8: Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Résine	Non modifiée		Modifiée	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
Q^F (10^{-3} éq.g $^{-1}$)	0.55	0.36	1.37	0.16
$Q_{\text{Cd(II)}}^F / Q_{\text{Na(I)}}^F$	1.52		8.56	

L'évolution de la tension a été également suivie au cours de l'EP avec la résine non modifiée et la résine modifiée en appliquant la même densité de courant (10 mA.cm^{-2}) (figure VI.9). La figure VI.9 montre une différence entre la résine non modifiée et la résine modifiée de point de vue tension à appliquer pour assurer la même valeur de densité de courant. En effet, la résine modifiée nécessite l'application d'une tension plus élevée. Ce résultat s'explique par la capacité d'échange de la résine modifiée qui est plus faible que celle de la résine non modifiée.

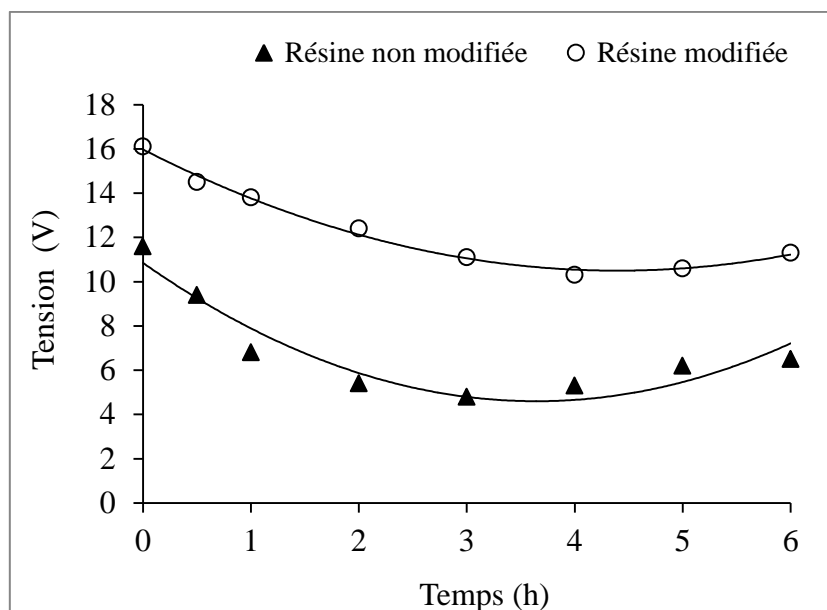


Figure VI.9: Variation de la tension aux bornes de la cellule durant l'EP avec résine non modifiée et modifiée. ($i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\text{Cd(II)/Na(I)} = 50\%/50\%$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Les résultats de cette étude nous ont montré que la modification de la résine permet d'améliorer nettement le taux d'élimination du Cd(II) et diminuer celui du Na(I). Le transfert dans le concentrât est amélioré également en faveur de Cd(II). Cependant, la modification de la résine engendre une augmentation de la résistance et par conséquent celle de la tension.

VI.5 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le procédé

VI.5.1 Influence de la densité du courant

Dans le but de favoriser le processus d'ER continue de la résine modifiée et par conséquent favoriser le transfert du Cd(II) dans le concentrât, une augmentation de la densité du courant a été effectuée, où les valeurs appliquées sont les suivantes: 10, 15, 20 et $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les valeurs de quantités des cations transférés (n^T) dans le concentrât sont présentées dans le tableau VI.9. Ces résultats montrent que la quantité transférée augmente avec l'augmentation de la densité du courant. Cependant, la quantité (Q^F) des cations fixés sur la résine et déterminée à la fin du traitement par EP (tableau VI.10) diminue avec cette augmentation de la densité de courant. Nous remarquons également que les quantités de cations transférés et celles des cations fixés sont en corrélation, c'est-à-dire que l'augmentation de la densité du courant favorise la désorption des cations de la résine et ces cations seront ensuite transférés dans le concentrât.

Tableau VI.9: Variation du nombre d'équivalents transférés des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât en EP avec différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO₃ à 0.1 N)

i (mA.cm ⁻²)	10		15		20		30	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
n^T (10 ⁻³ éq)	2.71	2.40	3.07	3.05	4.17	3.22	4.55	3.49

Tableau VI.10: Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO₃ à 0.1N)

i (mA.cm ⁻²)	10		15		20		30	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
Q^F (10 ⁻³ éq.g ⁻¹)	1.37	0.16	0.97	0.07	0.80	0.05	0.73	0.04

D'après les résultats présentés dans la figure VI.10, nous remarquons que l'augmentation de la densité de courant de 10 à 30 mA.cm⁻² entraîne une amélioration de l'élimination du Cd(II) de 96.9 % à 99.5 % environ et une augmentation du taux d'élimination de Na(I) de 22 % environ (de 51.47 % à 73.89 %).

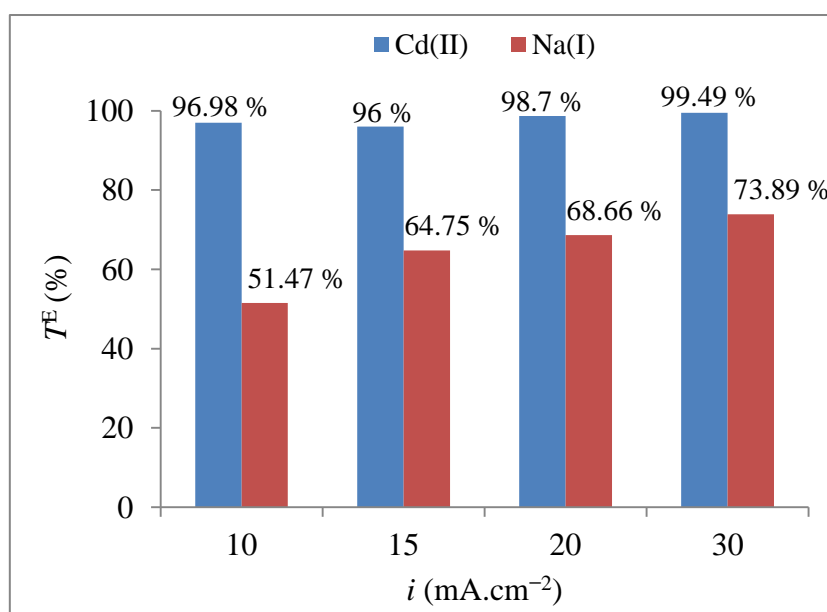


Figure VI.10: Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) pour les différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO₃ à 0.1 N)

En effet, l'augmentation de la densité du courant favorise le processus d'ER sur la résine modifiée, et permet également d'améliorer le taux d'élimination du Cd(II). Cependant, cette augmentation de la densité diminue l'écart entre les taux d'élimination des deux cations (Cd(II) et Na(I)), c'est-à-dire elle réduit la tendance à la séparation entre le Cd(II) et le Na(I).

VI.5.2 Influence de la concentration de l'acide d'électrorégénération (ER)

Pour voir l'effet de la concentration de l'acide d'ER sur la régénération continue de la résine modifiée, des expériences d'EP avec différentes concentrations (0.1, 0.2, 0.4 et 0.8 N) de l'acide (HNO₃) circulant dans le compartiment donneur, ont été réalisées.

Les quantités (n^T) des cations transférés en fonction de la concentration de l'acide d'ER sont données dans le tableau VI.11. L'augmentation de la concentration de l'acide d'ER favorise d'une façon remarquable le transfert du Cd(II) vers le concentrât. En effet, l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER de 0.1 à 0.8 N entraîne une augmentation de la quantité du Cd(II) transféré de $2.71 \cdot 10^{-3}$ à $3.98 \cdot 10^{-3}$ éq. Cependant, cette même augmentation de la concentration conduit à la diminution de la quantité de Na(I) transféré de $2.4 \cdot 10^{-3}$ à $1.97 \cdot 10^{-3}$ éq.

La diminution de la quantité (Q^F) des cations fixés, autrement dit la quantité retenue sur la résine en EP avec l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER (tableau VI.12), confirme l'apport de l'augmentation du flux des protons à l'amélioration du déplacement des cations de la résine modifiée.

Tableau VI.11: Variation du nombre d'équivalents transférés dans le concentrât en EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

[HNO ₃] (M)	0.1		0.2		0.4		0.8	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
n^T (10^{-3} éq)	2.71	2.40	2.91	2.29	3.75	2.29	3.98	1.97

Tableau VI.12: Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

[HNO ₃] (N)	0.1		0.2		0.4		0.8	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
Q^F (10^{-3} éq.g ⁻¹)	1.37	0.16	1.01	0.13	0.94	0.11	0.77	0.09

Cependant, l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER a un effet négatif sur l'élimination des cations. Sur la figure VI.11 on remarque que lorsque la concentration de l'acide d'ER augmente, les taux d'élimination des deux cations diminuent. Nous interprétons ce résultat par l'augmentation de la quantité de protons entrant dans le compartiment diluât résultante de l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER. En effet, plus la quantité de protons est grande plus la quantité des cations déplacés de la résine est grande. Cette quantité déplacée se partage en deux parties: une partie de cations est transférée dans le compartiment concentrât et l'autre partie se retrouve entraînée par le mouvement de circulation de la solution vers la sortie du compartiment diluât. Donc plus la quantité déplacée est grande plus la quantité des cations transférée est grande et plus la quantité sortant du compartiment diluât est encore grande.

Nous remarquons également qu'à la concentration 0.8 M en acide d'ER malgré que les taux d'élimination de Cd(II) et Na(I) sont plus faible, il existe une meilleure séparation entre Cd(II) et Na(I) dans la solution traitée.

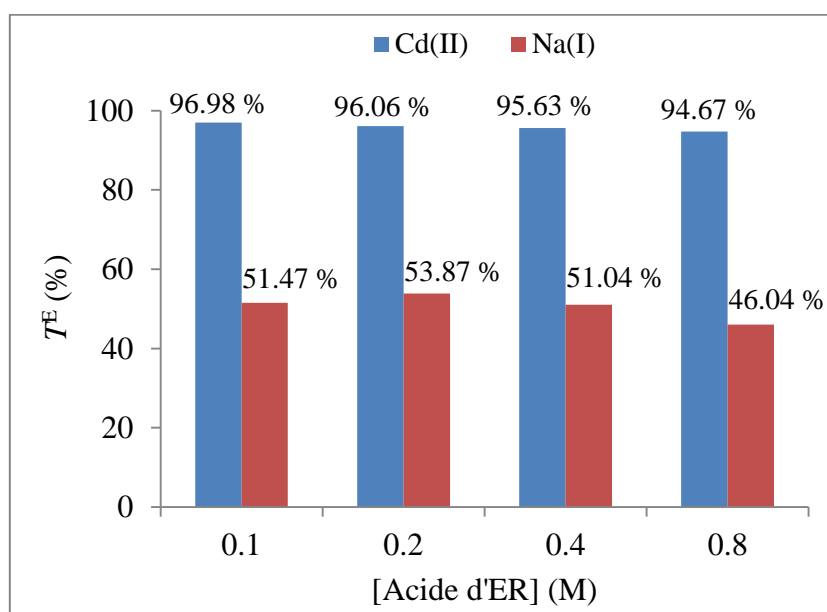


Figure VI.11: Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) par EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

VI.6 Réutilisation de la résine modifiée

Afin d'étudier la possibilité de réutiliser les résines modifiées pendant plusieurs cycles, et d'examiner également leur stabilité chimique et physique, les mêmes échantillons de résines modifiées ont été lavés avec de l'eau bidistillée, et réutilisés à nouveau dans le processus fixation/désorption pendant cinq fois. Dans le processus d'EP, la résine modifiée a été testée cinq

fois consécutives. Toutes ces études ont été effectuées sur la résine modifiée par AG à 20 g/L^{-1} , et un rapport de concentration Cd(II)/Na(I) = 50%/50% correspondant à une concentration totale de $10^{-2} \text{ éq.L}^{-1}$ en cations.

VI.6.1 Réutilisation en fixation

Les résultats obtenus (tableaux VI.13) montrent qu'après trois cycles d'utilisation de la résine, la sélectivité de cette résine exprimée par le coefficient de sélectivité n'a pas changé. Cependant, au terme du quatrième cycle d'utilisation, la sélectivité de la résine est fortement altérée ($\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}} = 6.01$ à $\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}} = 3.36$). Ce résultat est également confirmé par les valeurs du taux de fixation (figure V.12) qui changent seulement à partir du quatrième cycle de réutilisation. En effet, la diminution significative du coefficient de sélectivité et l'augmentation du taux de fixation du Na(I) au détriment de celui du Cd(II) à partir du quatrième cycle d'utilisation, signifient que la résine commence à perdre les nouvelles caractéristiques obtenues par modification chimique.

Tableau VI.13: Coefficient de sélectivité de la résine modifiée pour les deux cations étudiés en fonction du nombre de cycles de réutilisation.

Nombre de cycles	1	2	3	4	5
$\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}}$	5.98	6.35	6.01	3.36	2.02

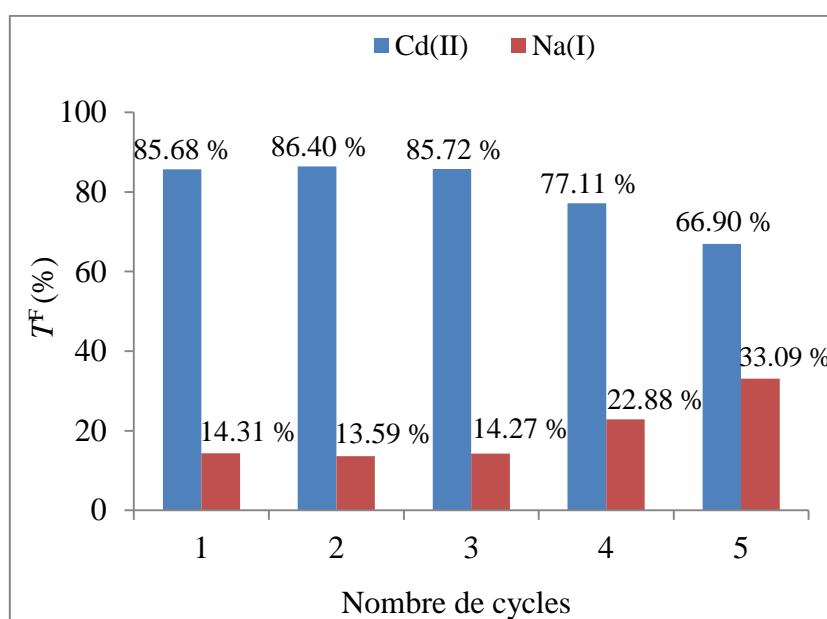


Figure VI.12: Taux de fixation des deux cations étudiés sur la résine modifiée en fonction du nombre de cycles de réutilisation.

VI.6.2 Réutilisation en électroperméation

Le principal obstacle des performances des procédés utilisant des MEIs modifiés est l'instabilité des caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux. De ce fait, il est intéressant d'examiner la stabilité de la résine modifiée en la réutilisation plusieurs fois en EP.

Afin d'examiner la stabilité de la résine modifiée, les résultats des cinq utilisations successives de la même résine dans l'EP ont été analysés en termes de taux d'élimination et de nombre d'équivalents transférés dans le concentrât (figure VI.13 et tableau VI.14).

La figure VI.13 montre que c'est à partir du quatrième cycle d'utilisation que les valeurs des taux d'élimination commencent à être perturbées conduisant à la réduction de l'écart entre les taux d'élimination des cations Cd(II) et Na(I). Cependant, pour les trois premiers cycles, l'efficacité d'élimination est intacte. Les résultats présentés dans le tableau VI.14 montrent que pour le Cd(II), la quantité transférée dans le concentrât commence à diminuer également à partir du quatrième cycle d'utilisation. Cependant, pour le Na(I) on enregistre une tendance à l'augmentation de la quantité transférée à partir du troisième cycle.

Cette étude montre que les résultats de la réutilisation de la résine modifiée en EP sont presque en accord avec ceux obtenus dans l'étude de réutilisation en fixation, où aucun changement significatif n'est observé dans les propriétés de la résine pendant les trois premiers cycles d'utilisation.

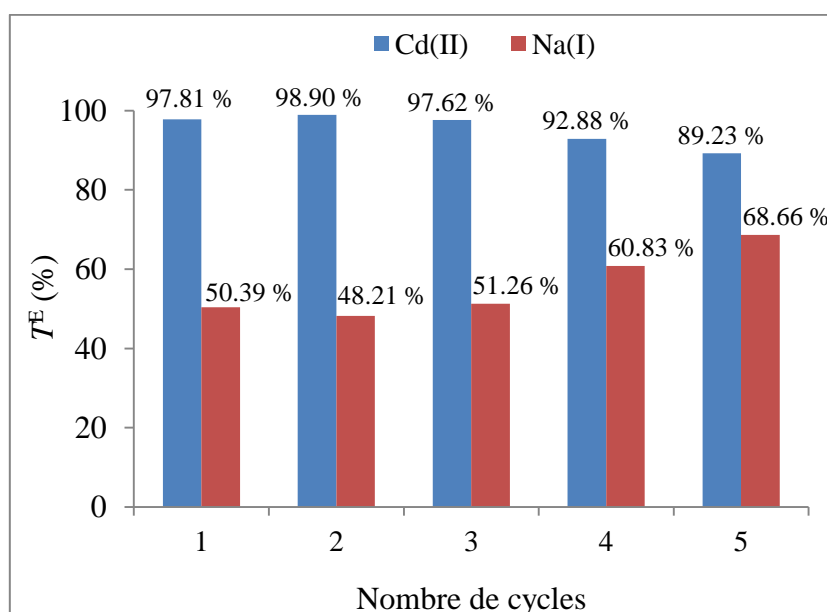


Figure VI.13: Taux d'élimination des cations étudiés par EP en fonction du nombre de cycles d'utilisation de la résine modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Tableau VI.14: Nombre d'équivalents transférés des cations dans le concentrât en fonction du nombre de cycles d'utilisation de la résine modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Nombre de cycles	1		2		3		4		5	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
$n^T(10^{-3}\text{éq})$	3.13	2.60	3.01	2.50	3.07	2.93	2.93	2.82	2.82	3.15

Par ailleurs, aucun changement physique apparent n'a été observé sur les grains de résine modifiée après cinq cycles d'utilisation que ce soit en fixation ou en EP, nous attribuons la dégradation de ses caractéristiques de sélectivité et de fixation après trois cycles d'utilisation à l'enlèvement partiel du film d'AG déposé. Cette altération du film d'AG déposé est probablement due à deux effets: (i) un effet physique résultant du frottement des grains de résine en mouvement dans la solution de désorption dû à l'agitation magnétique; (ii) un effet chimique résultat de l'attaque acide pendant la désorption.

Conclusion

Cette étude a mis en évidence la faisabilité d'utilisation d'une résine commerciale modifiée par déposition d'un polyélectrolyte naturel (AG), pour améliorer la séparation sélective entre le Cd(II) et le Na(I) par EP d'un mélange Cd(II)/Na(I).

Les caractérisations morphologiques (MEB) et spectroscopiques (FTIR) des résines nous ont permis de confirmer la modification de la structure physique et chimique de la surface des résines modifiées par rapport à celle de la résine non modifiée.

L'étude de fixation des cations Cd(II) et Na(I) sur les différentes résines montre clairement que la modification fait augmenter efficacement la sélectivité de la résine pour le Cd(II). Cependant, cette modification entraîne également une diminution des capacités totales de fixation des résines.

L'application de l'EP utilisant la résine modifiée avec l'AG, nous a permis de conclure que :

- L'EP avec résine modifiée permet d'augmenter efficacement l'écart entre les éliminations des deux cations Cd(II) et Na(I) (jusqu'à un écart de 45 % environ).
- L'augmentation de la densité de courant a conduit à une intensification du transfert des cations, à une diminution de la fixation des cations sur la résine et à une diminution de l'écart entre les taux d'élimination de Cd(II) et Na(I).

- Pour la gamme de concentration étudiée, l'effet de la concentration de l'acide d'ER sur les taux d'élimination est perceptible qu'à la concentration relativement élevée (0.8 M). Cependant, la séparation sélective est meilleure à 0.8 M en acide d'ER.

L'étude de la stabilité chimique et physique de la résine modifiée, en fonction du nombre de cycles d'utilisation a montré que :

- La sélectivité de la résine modifiée est intacte pendant les trois cycles d'utilisation.
- Les taux d'élimination des cations (Cd(II) et Na(I)) obtenus avec la résine modifiée pour les cycles consécutifs sont pratiquement les mêmes.

Conclusion générale

Les résultats essentiels de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- Dans l'étude d'électropermutation (EP) d'une solution monocationique, on a montré les avantages et l'efficacité qui résultent de l'association de l'EI à l'ED. En effet, l'introduction de la résine dans la cellule d'électrodialyse a permis de diminuer la tension à appliquer, d'augmenter la conductivité du compartiment diluât et d'améliorer le taux d'élimination du Cd (II). Par ailleurs, l'étude de l'influence de certains paramètres sur l'efficacité de l'EP nous a permis de déterminer le matériau échangeur d'ions et le mode de fonctionnement les plus efficaces et d'optimiser également quelques paramètres opératoires (débit, densité de courant, pH et concentration). Le taux d'élimination du cadmium par EP a dépassé les 90 %.
 - L'étude des processus de fixation, de transfert et d'élimination des cations métalliques en utilisant différents matériaux échangeurs d'ions a fait ressortir que :
 - L'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques suit l'ordre suivant : $Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mg(II)$ et varie dans le sens inverse des rayons ioniques d'hydratation de ces cations : $r_{Mg(II)} > r_{Zn(II)} \geq r_{Cd(II)} > r_{Pb(II)}$.
 - L'importance du transfert des cations métalliques s'effectue selon le même ordre de leur affinité pour les MEIs: $J_{Pb(II)} > J_{Cd(II)} \geq J_{Zn(II)} > J_{Mg(II)}$. Cependant, l'ordre des flux de transfert des cations métalliques en fonction de la nature de la MEC est comme suit : $J_{M(II)}(CMX) > J_{M(II)}(CDS) > J_{M(II)}(N-117)$.
 - L'importance du transfert et le taux d'élimination sont effectivement influencés par la nature des cations d'ER et suivent l'ordre: $(H^+) > (NH_4^+) > (Na^+)$.
- Cette étude a permis de conclure que les ordres d'affinité des MEIs et de transfert sont principalement déterminés par les propriétés des cations métalliques tels que la mobilité et le rayon ionique hydratation. Par contre, l'importance de l'affinité et du transfert est une fonction de la nature des MEIs.
- L'étude de la modification de surface d'une résine commerciale par déposition d'un polyélectrolyte naturel (AG) a montré que :
 - Les caractérisations morphologiques (MEB) et spectroscopiques (FTIR) des résines nous ont permis de confirmer la modification de la structure physique et chimique de la surface des résines modifiées par rapport à celle de la résine non modifiée.
 - La modification de la résine a permis d'améliorer la séparation sélective entre le Cd(II) et le Na(I) par EP d'un mélange Cd(II)/Na(I).

Conclusion générale

- La modification de surface a augmenté efficacement la sélectivité de la résine pour le Cd(II). Cependant, cette modification a entraîné également une diminution de la capacité totale de fixation de la résine.
- L'EP avec la résine modifiée a permis d'augmenter efficacement l'écart entre les éliminations des deux cations Cd(II) et Na(I) (jusqu'à un écart de 45 % environ).
- L'augmentation de la densité de courant a conduit à une intensification du transfert des cations et à une diminution de la fixation des cations sur la résine.
- La séparation sélective est meilleure à 0.8 M en acide d'ER.

Comme perspective nous projetons de réaliser des études sur des mélanges de cations métalliques de différentes charges, notamment la charge +3.

Références bibliographiques

- Abo-Farha S.A.**, Abdel-Aal A.Y., Ashour I.A., Garamon S.E. (2009) Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100, *Journal of Hazardous Materials*, 169: 190-194.
- Abou-Shady A.**, Peng Ch., Almeria O.J., Xu H. (2012) Effect of pH on separation of Pb(II) and NO_3^- from aqueous solutions using electrodialysis, *Desalination*, 285: 46-53.
- Ademe.**, (1995) Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, ADEME Editions, Paris.
- Agostini de Moraes M.**, Cocenza D.S., Vasconcellos F.C., Fraceto L.F., Beppu M.M., (2013) Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides, *Journal of Environmental Management*, 131: 222-227.
- Akrama M.**, Andrew F.A.H. (2012) An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater, *Water Research*, 46: 3364-3376.
- Alcaraz A.**, Ramirez P., Manzanares J.A., Mafe S. (2001) Conductive and capacitive properties of bipolar membrane junction studied AC impedance spectroscopy, *Journal of Physical and Chemistry*, 105: 11669-11677.
- Almela A.**, Elizalde M.P., Gomez J.M. (1998) Cadmium (II) extraction from phosphoric media by bis (2,4,4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex 302), *Fluid Phase Equilibria*, 145: 301-310.
- Amara M.**, Kerdjoudj H. (2003) Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions: Application to the separation of metallic ions, *Talanta*, 60(5): 991-1001.
- Amara M.**, Kerdjoudj H. (a2002) Modified cation exchange resin applied to demineralisation of a liquid industrial waste: Comparison to a classical treatment and electrodialysis, *Hydrometallurgy*, 65(1): 59-68.
- Amara M.**, Kerdjoudj H. (b2002) Modified membranes applied to metallic ion separation and mineral acid concentration by electrodialysis, *Separation and Purification Technology*, 29(1): 79-87.
- Atteia O.** (2005) *Chimie et pollutions des eaux souterraines*, Edi: Tec & Doc, Paris.
- Audinos R.** (1997) *Membrane semi-perméables*, Techniques de l'ingénieur, Procédés de séparation par membranes, J 2 790.
- Baize D.**, Sterckeman T. (2001) Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements, *The Science of The Total Environment* 264(1-2): 127-139.
- Baker R.W.** (2004) *Membrane technology and applications*, 2ndEdi: Wiley, California.
- Balakrishnan B.**, Kumar D.S., Yoshida Y., Jayakrishnan A. (2005) Chemical modification of poly(vinyl chloride) resin using poly(ethylene glycol) to improve blood compatibility, *Biomaterials*, 26(17): 3495-3500.

- Barakat M.A.** (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 361-377.
- Basta K.**, Aliane A., Lounis A., Sandeaux R., Sandeaux J., Gavach C. (1998) Electroextraction of Pb^{2+} ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes, *Desalination*, 120: 175-184.
- Bayramoglu G.**, Yakup A.M. (2011) Preparation of a Composite Biosorbent Using *Scenedesmus quadricauda* Biomass and Alginate/Polyvinyl Alcohol for Removal of Cu(II) and Cd(II) Ions: Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Studies, *Water Air Soil Pollution*, 221: 391-403.
- Benbrahim S.**, Taha S., Cabon J., Dorange G. (1998) Elimination des cations métalliques divalent: complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration, *Revue des sciences de l'eau*, 4: 497-516.
- Berdous D.**, Akretche D.E. (2002) Recovery of metals by Donnan dialysis with ion exchange textiles, *Desalination*, 144: 213-218.
- Berezina N.P.**, Kononenko N.A., Dyomina O.A. Gnusin N.P. (2008) Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure, *Advances in Colloid and Interface Science*, 139: 3-28.
- Biesuz R.**, Pesavento M., Alberti G., Riva F.D. (2001) Investigation on sorption equilibria of Mn(II), Cu(II) and Cd(II) on a carboxylic resin by the Gibbs-Donnan model, *Talanta*, 55(3): 541-550.
- Blöcher C.**, Dorda J., Mavrov V., Chmiel H., Lazaridis N.K. (2003) Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Research*, 37(16): 4018-4026.
- Boeglin J.C.**, (1998) Traitements physico-chimiques de la pollution soluble, *Technique de l'ingénieur, Traité Environnement*, G1 271.
- Bolto B.A.**, Pawlowski L. (1986) Waste Water Treatment by Ion Exchange, *Environmental Science*, 29: 495-515.
- Bougen A.**, Rabiller-Baudry M., Chaufer B., Michel F. (2001) Retention of heavy metal ions with nanofiltration inorganic membranes by grafting chelating groups, *Separation and Purification Technology*, 25: 219-227.
- Bouhidel K.E.**, Oulmi K. (2000) Concentration polarization in electrodialysis: Buffer solutions experimental method, *Desalination*, 132: 199-204.
- Boulehdid H.** (2008) Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles.
- Boutemine N.** (2009) Epuration et reconcentration de l'acide chromique contenant des impuretés métalliques par un procédé associant l'électrodialyse à l'échange d'ions, Thèse de doctorat, Université Badji-Mokhtar, Annaba.

- Braungardt C.B.**, Achterberg E.P., Elbaz-Poulichet F., Morley N.H. (2003) Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain, *Applied Geochemistry*, 18(11): 1757-1771.
- Bribiesca E.A.** (2005) Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, Mémoire en Maîtrise en Science et technologie des Aliments, Université Laval, Canada.
- Brun J.P.** (1989) Procédés de séparation par membranes, Ed: Masson, Paris.
- Buck P.** (1984) Microscopic base and limits for Nernst-Planck equation applied to membrane systems, *Journal of Membrane Science*, 17: 1-62.
- Buzier R.**, Tusseau-Vuillemin M.H., Mouchel J.M. (2006) Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater, *Science of the Total Environment*, 358: 277-285.
- Canizares P.**, Pérez A., Camirillo R., Linares J.J. (2004) A semi continuous laboratory scale polymer enhanced ultrafiltration process for the recovery of Cadmium and Lead from aqueous effluents, *Journal of Membrane Science*, 240: 197-209.
- Chapotot A.**, Pourcelly G., Gavach C., Lebon F. (1995) Electrotransport of proton and divalent through modified cation-exchange membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386: 25-37.
- Chatelin R.**, Gavet L., Wattiez D. (1987) Le textile sort ses greffes, *Sciences et Avenir*, 73-76.
- Chen D.**, Lewandowski Z., Roe F., Surapaneni P. (1993) Diffusivity of Cu^{+2} in Calcium Alginate Gel Beads, *Biotechnology and Bioengineering*, 41: 755-760.
- Chen S.**, Li C., Hsu H., Lee P., Chang Y., Yang C. (2009) Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 1075-1080.
- Combes J.F.** (1980) Applications des celluloses greffées à l'épuration des eaux: traitement des effluents de galvanoplastie, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Montpellier II, Montpellier.
- Cortina J.L.**, Miralles N., Sastre A.M., Aguilar M. (1997) Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus extractants, *Reactive and Functional Polymers*, 32(3): 221-229.
- Costa R.** (1952) Régénération des solutions d'acide chromique par échange de cations, *Industrial & Engineering Chemistry*.
- Cowan D.**, Brown J. (1959) Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cell, *Industrial & Engineering Chemistry*, 51: 1445-1448.
- Danielsson C.O.**, Dahlkild A., Velin A., Behm M. (2006) Nitrate removal by continuous electropermutation using ion-exchange textile: II. Experimental Investigation, *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4): D62-D67.
- De Dardel F.** (1998) Echange d'ions: Principe de base, *Technique de l'ingénieur, Traité génie de procédés J 2 783*.

- De Dardel F.** (1998) Échange d'ions: Technologies d'applications, Technique de l'ingénieur, Traité Génie des procédés, J2 784.
- Dejean E.** (1997) Informations Chimie n°392 – Octobre 1997.
- Dejean E.,** Laktionov E., Sandeaux J., Sandeaux R., Pourcelly G., Gavach C. (1997) Electrodeionization with ion-exchange textile for the production of high resistivity water: Influence of the nature of the textile, *Desalination*, 114: 165-173.
- Dejean E.,** Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C. (1998) Water demineralization by electrodeionization with ion-exchange textiles. Comparison with conventional electro dialysis, *Separation Science and Technology*, 33(6): 801-818.
- Dermentzis K.** (2010) Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization, *Journal of Hazardous Materials*, 173: 647-652.
- Donnan F.G.** (1911) The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 17(10): 572-581.
- Dzyazko Y.S.,** Belyakov V.N. (2004) Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electro dialysis, *Desalination*, 162: 179-189.
- Elleuch M.,** Ben Amor M., Pourcelly G. (2006) Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles, *Separation and Purification Technology*, 51: 285-290.
- Ezzahar S.,** Cherif A.T., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C. (a1996) Continuous electropermutation with ion-exchange textiles, *Desalination*, 104: 227-233.
- Ezzahar S.** (b1996) Electroextraction des cations en solution diluée par l'association de membranes et textiles échangeurs d'ions, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier.
- FAO** (2003) L'irrigation avec des eaux usées traitées: Manuel d'utilisation, 73.
- Feng X.,** Wu Z., Chen X., (2007) Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water, *Separation and Purification Technology*, 57: 257-263.
- Ferguson J.,** Bubela B. (1974) The concentration of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions by particulate algal matter, *Chemical Geology*, 13(3): 163-186.
- Fergusson J.E.,** Hayes R.W., Yong T.S., Thiew S.H., (1980) Heavy metal pollution by traffic in Christchurch. New Zealand: lead and cadmium content of dust, soil, and plant samples, *New Zealand Journal of Sciences*, 23: 293-310.
- Figueira R.,** Ribeiro T. (2005) Transplants of aquatic mosses as biomonitors of metals released by a mine effluent, *Environmental Pollution* 136(2): 293-301.
- Flacy M.,** Hesbert A., Jargot D., Protois J.C., Reynier M., Schneider O., Serre P. (1996) Plombs et ses composés, Fiche technique N° 59, Edition 1996.
- Fu F.L.,** Wang Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92(3): 407-418.

- Gagnon C.**, Saulnier I. (2003) Distribution and fate of metals in the dispersion plume of a major municipal effluent, *Environmental Pollution*, 124(1): 47-55.
- Gaujous D.** (1995) La pollution des milieux aquatiques, 2^{ème}Edi: TEC & DOC Lavoisier, Paris.
- Ganzi G.C.**, Egozy Y., Guiffrada A., Jha A.D. (1987) High purity water by electrodeionisation: performance of the ion pure continuous deionization systems., *Ultrapure Water*, 4(3): 43-50.
- Gavach C.** (2000) Les utilisations des membranes échangeuses d'ions, Dossier d'actualisation CFE (Centre Français de l'Electricité), 34.
- Grebenyuk V.D.**, Sorokin G.V., Verbich S.V., Zhiginas L.H., Linkov V.M., Linkov N.A., Smit J.J. (1996) Combined sorption technology of heavy metal regeneration from electroplating rinse water, *Water SA*, 22(4): 381-384.
- Grebenyuk V.D.**, Linkov N.A., Linkov V.M. (1998) Removal of Ni and Cu ions from aqueous solutions by means of a hybrid electrosorption/electrodialysis process, *Water SA*, 24(2): 123-127.
- George J.H.B.**, Courant R.A. (1967) Conductance and water transfer in a leached cation-exchange membrane, *The Journal of Physical Chemistry*, 71(2): 246-254.
- Giokas D.L.**, Antelo J., Paleologos E.K., Arce F., Karayannis M.I., (2002) Copper fractionation with dissolved organic matter in natural waters and wastewater-a mixed micelle mediated methodology (cloud point extraction) employing flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 505-510.
- Glueckauf E.** (1959) Electro-deionization through a packed bed, *British Chemical Engineering*, 4: 646-651.
- Graeme K.A.**, Pollack C.V. (a1998) Heavy metal toxicity. Part I: Arsenic and mercury, *The Journal of Emergency Medicine*, 16: 45-56.
- Graeme K.A.**, Pollack C.V. (b1998) Heavy metal toxicity. Part II: Lead and metal fume fever, *The Journal of Emergency Medicine*, 16: 171-177.
- Grebenyuk V.D.**, Sorokin G.V., Verbich S.V., Zhiginas L.H., Linkov V.M., Linkov N.A., Smit J.J. (1996) Combined sorption technology of heavy metal regeneration from electroplating rinse water, *Water SA*, 22(4): 381-384.
- Grebenyuk V.D.**, Linkov N.A., Linkov V.M. (1998) Removal of Ni and Cu ions from aqueous solutions by means of a hybrid electrosorption/electrodialysis process, *Water SA*, 24(2): 123-127.
- Hamani H.** (2012) Electrochimie des membranes échangeuses d'ions modifiées à conduction mixte ionique et électronique. Thèse de doctorat, Université USTO d'Oran, Oran.
- Hamdaoui O.** (2009) Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 737-746.

- Hamon R.E.**, McLaughlin M.J., Gilkes R.J., Rate A.W., Zarcinas B., Robertson A., Cozens G., Radford N., Bettenay L. (2004) Geochemical indices allow estimation of heavy metal background concentrations in soils, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB1014,
- Helferich F.** (1962) *Ion Exchange*, 1stEdi: McGraw-Hill, New York.
- Holan Z. R.**, Volesky B., Prasetyo I. (1993) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, 41(8): 819-825.
- Horckmans L.**, Swennen R., Deckers J., Maquil R. (2005) Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg, *Catena*, 59(3): 279-304.
- Jang L.K.**, Lopez S.L., Eastman S.L. (1991) Recovery of copper and cobalt by biopolymer gels, *Biotechnology and Bioengineering*. 37(3): 266-273.
- Kabay N.**, Yüksel M., Samatya S., Arar Ö., Yüksel Ü. (2007) Removal of Nitrate from Ground Water by a Hybrid Process Combining Electrodialysis and Ion Exchange Processes, *Separation and Purification Technology*, 42(12): 2615-2627.
- Kariduraganavar M.Y.**, Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S.S. (2006) Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications, *Desalination*, 197: 225-246.
- Karvelas M.**, Katsoyiannis A., Samara C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, *Chemosphere*, 53(10): 1201-1210.
- Kesore K.**, Janowski F., Shaposhnik V.A. (1997) Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water, *Journal of Membrane Science*, 127: 17-24.
- Khezami L.**, Capart R., (2005) Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3): 223-231.
- Kielland J.** (1937) Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, *Journal of the American Chemical Society*, 59: 1675-1678.
- Kneifel K.**, Hattenbach K. (1980) Properties and long-term behavior of ion exchange membranes, *Desalination*, 34(1-2): 77-95.
- Koller E.** (2005) *Traitement des pollutions industrielles*, 2^{ème}Edi: Dunod, Paris.
- Kollsman P.** (1957) Method and apparatus for treating ionic fluids by dialysis, U.S. Patent N° 2815320.
- Korngold E.**, Aronov L., Kedem O. (1998) Novel ion-exchange spacer for improving electrodialysis: I. Reacted spacer, *Separation and Purification Technology*, 138: 165-170.
- Koter S.** (2001) Transport number of counter ions in ion-exchange membranes, *Separation and Purification Technology*, 643: 22-23.
- Kourda N.** (2000) *Electropermutation sur textiles échangeurs de cations*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier.

- Krol J.J.**, Wessling M., Strathmann H. (1999) Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation, *Journal of Membrane Science*, 162: 145-154.
- Kunz A.**, Jardim W.F. (2000) Complexation and adsorption of copper in raw sewage, *Water Research*, 34: 2061-2068
- Kurniawan T.A.**, Chana G.Y.S., Lo W.H., Babel S. (2006) Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118: 83-98.
- Kuyucak N.**, Volesky B. (1989) Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*, 33(7): 809-814.
- Kuyucak N.**, Volesky B. (1989) The mechanism of cobalt biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*. 33(7): 823-831.
- Lacour S.**, Sandeaux J. (2006) Enhancing mass transfer in multi-electroextraction technique using ion exchange grafted textiles, *Desalination*, 199: 57-58.
- Ladjama S.** (2007) Elimination des ions nitrates par une résine échangeuse d'anions Amberlite IRA 420, Mémoire de Magister, Université Badji-Mokhtar de Annaba, Annaba.
- Lambert J.**, Rakib M., Durand G., Avila-Rodríguez M. (2006) Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis, *Desalination*, 191: 100-110.
- Lawrie G.**, Keen I., Drew B., Chandler-Temple A., Rintoul L., Fredericks P., Grøndahl L. (2007) Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS, *Biomacromolecules*, 8: 2533-2541.
- Leitz F.B.** (1976) Electrodialysis for industrial water cleanup, *Environmental Science and Technology*, 10(2): 136-139.
- Lide D.R.** (2002-2003) *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rdEdi: CRC Press LLC, California, USA.
- Linkov N.A.**, Smit J.J., Linkov V.M., Grebenyuk V.D. (1998) Electroadsorption of Ni²⁺ ions in an electrodialysis chamber containing granulated ion-exchange resin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: 1189-1193.
- Logan T.J.**, Traina S.J. (1993) Trace metals in agricultural soils. In *Metals in groundwater*, Edition Lewis Publishers, Boca Raton, 309-347.
- Lteif R.**, Dammak L., Larchet C., Auclair B. (2000) Determination of the counter-ion transport number in an ion exchange membrane using the concentration cell method, *European Polymer Journal*, 37(4): 627-639.
- Mahendra Ch.**, Bera S., Aanad Babu C., Rajan K.K. (2013) Separation of Cesium by Electro Dialysis Ion Exchange using AMP-PAN, *Separation Science and Technology*, 48: 2473-2478.
- Mahmoud A.**, Muhr L., Vasiluk S., Aleynikoff A., Lapique F. (2003) Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33: 875-884.

- Marcus Y.** (1988) Ionic Radii in Aqueous Solutions, *Chemical Reviews*, 88(8): 1475-1498.
- Marder L.**, Guitherme O.S., Andréa M.B., Jane Z.F. (2003) Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(4), Sao Paulo.
- Matejka Z.** (1971) Continuous production of high purity water by electrodeionization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 21(4): 117-120.
- Mathur A.**, Prasad G., Rupainwar D.C. (1988) Removal of Lead from Polluted Waters by Adsorption on Fly Ash, *Asian Environment*, 10(3): 19-25.
- Maturana H.A.**, Peric I.M., Rivas B.L., Pooley A.S. (2011) Interaction of heavy metal ions with an ion exchange resin obtained from a natural polyelectrolyte, *Polymer Bulletin*, 67: 669-676.
- Maurel A.** (2006) Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, 2^{ème}Ed: TEC & DOC Lavoisier, Paris.
- Maurel A.** (1985) Dessalement des eaux par électrodialyse, *Techniques de l'ingénieur*, J2 850.
- Mecibah W.** (2013) Elimination des métaux lourds de l'acide phosphorique par un procédé membranaire, Thèse de Doctorat, Université Badji-Mokhtar d'Annaba, Annaba.
- Melnyk L.**, Goncharuk V. (2009) Electrodialysis of solutions containing Mn(II) ions, *Desalination*, 241: 49-56.
- Mohammadi T.**, Razmi A., Sadrzadeh M. (2004) Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis, *Desalination*, 167: 379-385.
- Mohammadi T.**, Moheb A., Sadrzadeh M., Razmi A. (2005) Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis, *Separation and Purification Technology*, 41(1): 73-82
- Mokrani S.** (1999) Etudes théorique et expérimentale du transfert de matières à travers une membrane échangeuse d'ions. Application à la dialyse ionique croisée, Thèse de l'Université Paris XII-Val de Marne, Paris.
- Nasef M.M.**, Yahaya A.H. (2009) Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion117 membrane, *Desalination*, 249: 677-681.
- Nestle N.**, Kimmich R. (1974) NMR Microscopy of Heavy Metal Absorption in Calcium Alginate Beads, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 56: 9-17.
- Nordberg G.F.**, Fowler B.A., Nordberg M., Friberg L. (2007) Handbook on the toxicology of metals, 3rdEd: Elsevier, New York.
- Ocio A.**, Almala A., Elizalde M.P. (2004) Cadmium (II) extraction from phosphoric acid by bis (2,4,4-trimethyl pentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex 301), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22: 961-977.
- Ouejhani A.**, Dachraoui M., Lalleve G., Fauvarque J.F. (2003) Hexavalent chromium recovery by liquid-liquid extraction with Tributylphosphate from acidic chloride media, *Analytical Sciences*, 19: 1499-1504.

- Petrov S., Nenov V.** (2004) Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process. *Desalination*, 162: 201-209.
- Pichard A.** (2004) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Version n° 2-1.
- Pison P.** (1983) Régénération électrolytique des bains sulfochromiques, *Galvano-Organotraitement de surface*, 538: 839-840.
- Qdais H.A., Moussa H.** (2004) Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, 164: 105-110.
- René P.** (2006) Spectroscopies infrarouge et Raman, EDP Sciences.
- Serarols J., Poch J., Villaescusa I.** (2001) Determination of the effective diffusion coefficient of Zn(II) on a macroporous resin XAD-2 impregnated with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA): Influence of metal concentration and particle size, *Reactive and Functional Polymers*, 48(1-3): 53-63.
- Robert L., De Dardel F.** (1988) Adsorption, *Traité Génie des procédés*, J 2 730.
- Rodier J.** (2009) L'analyse de l'eau, 9^{ème}Edi: Dunod, Paris.
- Rouessac F., Rouessac A.** (2004) Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème}Edi: Dunod, Paris.
- Santarosa V.E., Peretti F., Caldart V., Zoppas J., Zeni M.** (2002) Study of ion-selective membrane from electrodialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni, *Desalination*, 149: 389-391.
- Sata T.** (1973) Modification of properties of ion exchange membranes. II. Transport properties of cation exchange membranes in the presence of water-soluble polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 44(3): 393-406.
- Sata T.** (1978) Modification of properties of ion-exchange membranes. IV. Change of transport properties of cation-exchange membranes by various polyélectrolytes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 16(5): 1063-1080.
- Sata T., Yamane R., Mizutani Y.** (1979) Modification of properties of ion exchange membranes. VII. Relative transport number between various cations of cation exchange membrane having cationic polyelectrolyte layer and mechanism of selective permeation of particular cations, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 17(7): 2071-2085.
- Savidan L.** (1965) Les résines échangeuses d'ions, 2^{ème}Edi, Paris.
- Smara A.** (2005) Electroextraction de métaux lourds en solution diluée par un procédé combinant résines et membranes échangeuses d'ions, Thèse de doctorat, Université Badji-Mokhtar d'Annaba, Annaba.
- Smara A., Delimi R., Poinsignon C., Sandeaux J.** (2005) Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes, *Separation and Purification Technology*, 44: 271-277.

- Smara A.**, Delimi R., Chainet E., Sandeaux J. (2007) Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process, *Separation and Purification Technology*, 57: 103-110.
- Song J.H.**, Yeon K.H., Moon S.H. (2007) Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI), *Journal of Membrane Science*, 291: 165-171.
- Sörme L.**, Lagerkvist R. (2002) Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *Science of the Total Environment*, 298(1-3): 131-145.
- Sörme L.**, Lindqvist A., Söderberg H. (2003) Capacity to influence sources of heavy metals to wastewater treatment sludge, *Environmental Management*, 31(3): 421-428.
- Souillah O.**, Akretche D.E., Amar M. (2004) Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation, *Desalination*, 167: 49-54.
- Spiegler K.S.**, Coryell C.D. (1951) Electromigration in a cation exchange resin, *Journal of Physical Chemistry*, 113: 546-547.
- Spoor P.B.**, Koene L., Ter Veen W.R., Janssen L.J.J. (2002) Electrodeionisation 3: The removal of nickel ions from diluted solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32: 1-10.
- Spoor P.B.**, Ter Veen W.R., Janssen L.J.J. (2001) Electrodeionisation 2: The migration of nickel ions absorbed in a flexible ion-exchange resin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 1071-1077.
- Stenstrom S.** (1987) Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with Amines. Part III. A thermodynamic extraction model, *Hydrometallurgy*, 18: 1-20.
- Strathmann H.** (1985) Electrodialysis and its application in the chemical process industry, *Separation and Purification methods*, 14(1): 41-66
- Strathmann H.** (2004) Ion Exchange Membrane Separation Processes, *Membrane Science and Technology*, series 9, Elsevier.
- Strathmann H.**, Kock K. (1980) Effluent free regeneration of a lead-charged ion-exchange resin by electrodialysis, *Journal of the American Chemical Society*, 21(2): 105-115.
- Suëtaka W.** (1995) Surface infrared and Raman spectroscopy: Methods and Applications, Vol 3 XIV: Plenum, New York.
- Sugo T.**, Fujiwara K., Sekiguchi H. (1994) Purification of very slightly contaminated air water a clean room, European patent 0596441A2.
- Tchobanoglous G.**, Burton F.L., Stensel H.D. (2003) Wastewater engineering: treatment & reuse, 4th Ed: Wakefield, Metcalf & Eddy, USA.
- Thate S.**, Specogna N., Eigenberger G. (1999) Electrodeionisation: a comparison of different EDI concepts used for the production of high purity water, *Ultrapure water*, 42-49.
- Tishchenko G.** (1991) Limiting factors in electrodialysis of whey, *Membrany i membrannyye tekhnologii*, 117: 210-212.

- Tourreuil V.** (1997) Contribution à l'étude de la diffusion d'un électrolyte fort à travers une membrane échangeuses d'ions. Application à la caractérisation de ces membranes, Thèse de doctorat, Université Paris XII-Val de Marne, Paris.
- Toze S.** (2006) Reuse of effluent water-benefits and risks, *Agricultural Water Management*, 80: 147-159
- Trémillon B.** (1965) Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Ed: Gauthier-Villars, Paris.
- Vasilyuk S.L.,** Maltseva T.V., Belyakov V.N. (2004) Influence of water hardness on removal of copper ions by ion-exchange-assisted electrodialysis, *Desalination*, 162: 249-254.
- Violleau V.J.** (1999) Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant: Application au lactosérum. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, Toulouse.
- Walters W.R.,** Weiser D.W., Marek L.J. (1955) Concentration of radioactive aqueous wastes: Electromigration through ion-exchange membranes, *Industrial and Engineering Chemistry*, 47(1): 61-67.
- Wang X.,** Nie Y., Zhang X., Zhang S., Li L. (2012) Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis, *Desalination*, 285: 205-212
- Wei L.** (2010) Etude de l'échange d'ions modulé électriquement: Application du couplage échange d'ions électrodialyse à la séparation de biomolécules, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine.
- Weng C.H.,** Sharma Y.C., Chu S.H., (2008) Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, 155: 65-75.
- Xu T.W.** (2005) Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science*, 263: 1-29.
- Yeon, K-H.,** Song, J-H. & Moon, S-H. (2004) A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant, *Water Research*, 38(7): 1911-1921.
- Zhang L.,** Zhou J., Zhou D., Tang Y. (1999) Adsorption of cadmium and strontium on cellulose/alginate ion-exchange membrane, *Journal of Membrane Science*, 162: 103-109.