

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2020

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option : chimie analytique

Epuration des eaux contaminées par la technique d'électroextraction

Presentée par: Gabli Messaouda

Devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------------|
| Mr. DELIMI Rachid | Président | Professeur | Université d'Annaba |
| Mr. SMARA Abdelaziz | Encadreur | Maitre de Conférences | Université d'Annaba |
| Mr. AFFOUNE Abed Mohamed | Examineur | Professeur | Université de Guelma |
| Mr. KAMECHE Mostefa | Examineur | Professeur | Université d'Oran |

ملخص

يتم تكثيف إزالة أيونات النيكل من المحاليل المخففة باستخدام طريقة هجينة؛ عن طريق المبادلة الكهربية التي تجمع بين التحليل الكهربائي مع التبادل الأيوني على الراتنج. ويكون ذلك بإدخال راتنج إمبيرجيت 1200 في مقصورة تغذية خلية التحليل الكهربائي.

يعمل المجال الكهربائي المطبق على تحسين تنقل الأيونات ويضمن التجديد المستمر للراتنج، وهو عيب رئيسي في عملية التبادل الأيوني على الراتنج. بالإضافة إلى ذلك، يحسن الراتنج الموجود في خلية التحليل الكهربائي من ناقلية محلول التغذية ويسمح باستعادة الأيونات من المياه المستعملة المخففة للغاية. قمنا أولاً بدراسة الخواص الفيزيوكيميائية لـ إمبيرجيت 1200، وسلوكها فيما يتعلق بأيونات النيكل الموجودة في المحلول وتأثير عوامل التشغيل على حركية التبادل. حيث أظهرت النتائج أن عوامل التشغيل تؤثر بشكل كبير على حركية التبادل

ثم درسنا بعدها آثار بعض عوامل التشغيل؛ كطبيعة محلول التجديد الكهربائي وكثافة التيار وكمية الراتنج وتركيز محلول التغذية على كفاءة عملية المبادلة الكهربية. تسمح المبادلة الكهربية بتحقيق نسبة تنقية تصل حتى 99%. كما تجدر الإشارة إلى أن تركيز أيونات النيكل المسترجعة في المقصورة المستقبلية يفوق بكثير تركيز النيكل الذي يدخل للخلية عن طريق محلول التغذية بمعامل تركيز يقدر بـ 10 مقابل 0.39 للتحليل الكهربائي.

الكلمات المفتاحية: النيكل، استعادة، التحليل الكهربائي، الراتنج، المبادلة الكهربية

Abstract:

An intensification hybrid process called continuous electropermutation (EP) issue from combined use of electrodialysis (ED) and ion-exchange resin (IE) has been employed to remove Ni²⁺ cations from water.

In this process, the applied electrical field improves the mobility of species and ensures a continuous resin regeneration, which is a main drawback in classical ions exchanger plants. Furthermore, the ions exchanger resin incorporated in the ED cell enhances the conductivity of the middle and that extends the range of ED for the recovery of ions from very low concentrations solutions.

Firstly, we studied physicochemical properties of Amberjet 1200, its behavior to Ni²⁺ ions present in solution and the influence of some operating parameters on exchange kinetics. Results show that operating conditions affect considerably kinetics exchange.

Then we have investigated the effects of some factors such as nature of regenerating electrolyte, current density, quantity of resin and concentration of Ni²⁺ at the inlet on EP process efficiency.

EP process achieves a removal rate of 99% of Ni²⁺ cations from feeds solutions. Moreover, a concentration factor of Ni²⁺ cations more than 10 was been registered for EP process against 0.39 for ED.

Keywords: Nickel; recovery; electrodialysis; ion exchange; electropermutation.

Résumé :

L'intensification de l'élimination des ions Ni^{2+} des solutions diluées a été réalisée par l'utilisation d'un procédé hybrides ; l'électropermutation EP ; qui combine l'électrodialyse ED à l'échange d'ions sur résine EIR. Dans l'EP ; le champ électrique appliqué améliore la mobilité des espèces ionique et assure une régénération continue de la résine (inconvenient majeur des échangeurs d'ions classiques). En plus, la présence de l'échangeur d'ions améliore la conductivité du milieu et permet ainsi la récupération des ions provenant des solutions très diluées.

Dans notre travail, nous avons étudié en premier temps les propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200, son comportement vis-à-vis les ions Ni^{2+} présents en solutions et l'influence de certains paramètres opératoires sur la cinétique d'échange. Les résultats montrent que la cinétique d'échange est fortement influencée par les conditions opératoires.

Nous avons ensuite étudié l'effet des paramètres opératoires tel que la nature de l'électrolyte régénérant, la densité de courant, la quantité de résine et la concentration de la solution d'alimentation sur l'efficacité de traitement.

L'EP permet d'atteindre un taux d'élimination des ions Ni^{2+} de 99% et un facteur de concentration supérieur à 10 contre 0,39 pour l'ED.

Mots clés : nickel, récupération, électrodialyse, échange d'ions, électropermutation.

Remerciements :

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVD), Université Badji Mokhtar Annaba.

Tout d'abord, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur SMARA Abdelaziz, Maître de conférences à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour le temps accordé, les conseils et sa disponibilité.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DELIMI Rachid, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba et directeur du laboratoire LTEVD, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de soutenance.

J'adresser mes vifs remerciements à Monsieur KAMECHE Mostefa (Professeur à l'université Mohamed Boudiaf Oran) et Monsieur AFFOUNE Abed Mohamed (Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma) d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LTEVD et plus particulièrement Monsieur DJELLABI Ridha pour son aide à la publication de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à ma mère et à tous les membres de ma famille pour leur amour, leur aide et leur soutien, sans oublier mon père absent que dieux l'accueil dans son vaste paradis.

Je remercie enfin, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Gabli Messaouda

Sommaire

| | |
|--|---|
| Résumés | |
| Remerciements | |
| Sommaire | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste de symboles et d'abréviations | |
| Introduction générale | 1 |
| Références bibliographiques | |
| | |
| Chapitre I : Echangeurs d'ions et procédés électromembranaires : | |
| Première partie : | |
| I.1 Généralités sur les échangeurs d'ions (EIs) | |
| I.1.1- | Qu'est-ce qu'un échangeur d'ions (EI) 7 |
| I.1.2 - | La cinétique d'échange 7 |
| I.1.3 - | Le squelette et le taux de réticulation 9 |
| I.1.4 - | La stabilité et longévité 10 |
| I.1.5- | Le taux de gonflement 10 |
| I.1.6- | La capacité d'échange 11 |
| I.1.7- | Classification des échangeurs d'ions 11 |
| I.1.8- | Les résines échangeuses d'ions (REIs) 12 |
| I.1.8.1- | La capacité utile 15 |
| I.1.8.2- | La granulométrie 16 |
| I.1.8.3- | La structure et la porosité 16 |
| I.1.8.4- | La masse volumique 17 |
| I.1.9- | Les membranes échangeuses d'ions MEIs 18 |
| I.1.9.1- | La sorption d'électrolytes et l'exclusion de Donnan..... 20 |
| I.1.9.2- | La permsélectivité 22 |
| I.1.9.3- | La diffusion et l'autodiffusion 23 |
| I.1.9.4- | L'équation de transport membranaire 23 |
| I.1.9.5- | La résistance électrique 24 |
| I.1.10- | Les textiles échangeurs d'ions (TEIs) 25 |

Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre I : Echangeurs d'ions et procédés électromembranaires :

Deuxième partie :

I. 2 – Procédés électromembranaires :

| | | |
|-------------|---|----|
| I. 2. 1 - | L'électrodialyse conventionnelle | 29 |
| I. 2.1.1 - | La polarisation de concentration et le courant limite | 30 |
| I. 2. 1.2 - | La polarisation secondaire ou le colmatage | 33 |
| I. 2.1.3 - | L'osmose et l'électroosmose | 34 |
| I. 2. 2 - | Les procédés hybrides couplant l'électrodialyse à l'échange d'ions... | 35 |
| I. 2.2.1 - | L'électrodeionisation (EDI) | 35 |
| I. 2.2.2 - | L'électropermutation (EP) ou électrorégénération | 36 |

Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre II : Le nickel

| | | |
|------------|---|----|
| II.1 - | Utilisation et sources d'émission dans l'environnement | 50 |
| II.2 – | Toxicité et exposition | 51 |
| II. 3 | Règlementation | 52 |
| II. 4 - | Analyse bibliographique | 53 |
| II.4.1- | L'extraction chimique | 53 |
| II.4.2- | La précipitation chimique | 53 |
| II. 4. 3 - | L'échange d'ions | 54 |
| II.4.4- | L'adsorption | 55 |
| II.4.5- | L'électrodéposition | 56 |
| II.4.6 - | L'électrocoagulation | 57 |
| II.4.7- | L'électrodialyse | 57 |
| II.4.8- | Les procédés couplant l'électrodialyse à l'échange d'ions | 58 |

Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre III : Matériels et protocoles expérimentaux

| | | |
|----------|---|----|
| III.1- | Présentation et traitement de matériaux échangeurs d'ions | 65 |
| III.1.1- | Les membranes échangeuses d'ions | 65 |

| | | |
|-----------------------------|---|----|
| III.1.2- | La résine échangeuse d'ions | 66 |
| III.2- | Produits chimiques | 67 |
| III. 3- | Etude des propriétés physicochimiques de l' Amberjet 1200 | 68 |
| III. 3. 1 - | Capacité d'échange | 68 |
| III. 3. 2 - | Détermination de taux d'humidité | 68 |
| III. 3. 3 - | Nombre d'ion présents dans la résine | 69 |
| III. 3. 4 - | Détermination du nombre d'ions total (Nt) | 69 |
| III. 3. 5 - | Détermination du nombre d'ions fixés (Nf) et sorbés (Ns)..... | 69 |
| III. 3. 6 - | Cinétique d'échange | 70 |
| III. 3.6.1- | Concentration de la solution externe | 70 |
| III. 3.6.2- | Agitation de la solution externe | 71 |
| III. 3.6.3- | Température du système | 71 |
| III.3. 7- | Sélectivité de la résine Amberjet 1200 vis-à-vis des cations Ni ²⁺ et Ca ²⁺ | 71 |
| III. 4- | Electropermutaion (Electroextraction) des ions Ni ²⁺ contenus dans des solutions diluées | 73 |
| III.4. 1- | Montage de l'électropermutation | 73 |
| III.4. 2- | Montage de mesure de courant limite | 74 |
| III.4.3- | Paramètres caractérisant le fonctionnement de la cellule d'électropermutation | 75 |
| III. 4.3.1- | nombre d'équivalents transférés | 75 |
| III. 4.3.2- | Taux d'épuration (TE %) | 75 |
| III. 4.3.3- | Flux de transfert moyen (J ^{moy}) | 76 |
| III. 4 3 4- | Facteur de concentration (FC) | 76 |
| III. 4 3.5- | Nombre de transport et rendement faradique (RF) | 76 |
| III.4.3. 6- | Taux de régénération (TR) | 77 |
| III. 5- | Méthodes de dosages | 77 |
| III.5.1- | Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A) | 77 |
| III. 5. 2- | Spectrophotométrie d'absorption UV-visible | 78 |
| Références bibliographiques | | |

Chapitre IV : résultats et discussions

Première partie :

V.I - Etude des propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200 et de la cinétique d'échange vis-à-vis des ions Ni^{2+} :

| | | |
|-----------|--|----|
| IV.1.1- | Capacité d'échange | 83 |
| IV.1.2- | Détermination de taux d'humidité de la résine Amberjet 1200 en présences de cations mono, bi et trivalents | 83 |
| IV.1.3- | Détermination de nombre d'ion présents dans la résine | 84 |
| IV.1.4- | Etude de la cinétique des échanges binaires du nickel sur la résine Amberjet 1200 | 85 |
| IV.1.4.1- | Effet de la concentration de la solution externe | 86 |
| IV.1.4.2- | Effet de la vitesse d'agitation | 87 |
| IV.1.4.3- | Effet de la température | 88 |
| IV.1.5- | Etude de l'échange ternaire de nickel et calcium sur la résine Amberjet 1200 | 90 |

Conclusion

Chapitre IV

Deuxième partie

IV. 2- Influence des conditions opératoires sur l'élimination et la concentration des ions de Nickel (Ni^{2+}) des solutions diluées par l'électropermutation (EP)

| | | |
|---------|--|-----|
| IV.2.1- | Densité de courant limite | 94 |
| IV.2.2- | Effet de la densité de courant | 94 |
| IV.2.3- | Effet de la masse de résine | 98 |
| IV.2.4- | Effet de la nature de l'électrolyte régénérant | 103 |
| IV.2.5- | Effet de la concentration de la solution d'alimentation..... | 113 |

Conclusion

Conclusion générale 116

Références bibliographiques

Liste des figures

| Figure | Titre | page |
|--------------|--|------|
| Chapitre I | | |
| Figure I.1 | Représentation schématique du principe des échanges ioniques dans un échangeur de cations (Brun 1989)..... | 7 |
| Figure I.2 | Isotherme d'échange d'ions..... | 9 |
| Figure I. 3 | Représentation schématique de la réaction de copolymérisation styène/DVB | 13 |
| Figure I. 4 | La réaction de sulfonation de polystyrène réticulé | 13 |
| Figure I.5 | La synthèse de la Duolite A378 | 14 |
| Figure I. 6 | Préparation d'un échangeur de cations polyacrylique | 14 |
| Figure I.7 | Préparation d'un échangeur d'anions polyacrylique | 15 |
| Figure I. 8 | Déplacement de front de saturation de REI dans une colonne en percolation | 16 |
| Figure I. 9 | Configuration des mailles des résines de type gel et type macroporeuse..... | 17 |
| Figure I. 10 | Formation d'une résine macroporeuse..... | 17 |
| Figure I. 11 | Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions..... | 18 |
| Figure I.12 | Principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire..... | 19 |
| Figure I. 13 | Différents types de membranes échangeuses d'ions | 20 |
| Figure I. 14 | Distribution des charges entre la membrane et la solution à l'équilibre..... | 21 |
| Figure I.15 | Schéma de principe de l'électrodialyse conventionnelle..... | 29 |
| Figure I.16 | Phénomène de polarisation de concentration en électrodialyse..... | 31 |
| Figure I.17 | Courbe courant – potentiel d'une MEI..... | 32 |
| Figure I. 18 | Détermination graphique de I_{lim} selon la méthode de Cowan et Brown 1959..... | 33 |
| Figure I. 19 | Principe de fonctionnement de l'électrodeionisation..... | 35 |
| Figure I. 20 | Mécanisme de transfert des ions dans le procédé EDI..... | 36 |
| Figure I.21 | Principe d'élimination des nitrates des eaux de consommation par électropermutation | 37 |
| Figure I.22 | Principe de traitement d'un effluent chargé en ions Ni^{+2} par EP..... | 38 |

| | |
|---------------|--|
| Chapitre II | |
| Figure II. 1 | Production minière de nickel dans le monde de 2006 à 2018..... 49 |
| Figure II. 2 | Minerai de nickel Nickeline ou nickel arséniure de nickel..... 50 |
| Figure II. 3 | Nodule de nickel pur (99,9 %), raffiné par électrolyse, à côté d'un cube d'1 cm ³ 50 |
| Chapitre III | |
| Figure III. 1 | Schéma d'un grain de résine échangeuse de cations..... 69 |
| Figure III. 2 | Représentation schématique de montage d'électropermutation 74 |
| Figure III. 3 | Représentation schématique de montage de mesure de courant limite..... 75 |
| Figure III. 4 | Schéma simplifié d'un spectromètre d'absorption atomique dont le dispositif d'atomisation est un four en graphite..... 78 |
| Figure III. 5 | Schéma d'une lampe à cathode creuse et son principe de fonctionnement..... 78 |
| Figure III.7 | Structure de diméthylglyoxime (H ₂ DMG) 79 |
| Chapitre IV | |
| Figure IV.1 | Variation de nombres d'ions total, fixés et sorbés (N _t , N _f et N _s) en fonction de la concentration de la solution externe..... 85 |
| Figure IV.2 | Influence de concentration de la solution externe sur la désorption des ions Ni ²⁺ 87 |
| Figure IV.3 | Influence de l'agitation de la solution sur la désorption des ions Ni ²⁺ 88 |
| Figure IV.4 | Influence de la température sur la désorption des ions Ni ²⁺ 89 |
| Figure IV. 5 | Affinité de la résine Amberjet 1200 vis-à-vis aux ions Ni ²⁺ et Ca ²⁺ présents simultanément en solution..... 90 |
| Figure IV.6 | Détermination graphique de la densité de courant limite de la cellule d'ED selon la méthode de Cowan et Brown 94 |
| Figure IV.7 | Evolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps ; 20 g Amberjet 1200 Ni ²⁺ , solution alimentation Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O à 40 mg.L ⁻¹ Ni ²⁺ pH = 5,5 et débit =1ml.min ⁻¹ , électrolyte régénérant HNO ₃ 0.1N 50 ml.min ⁻¹ 95 |

| | | |
|----------------|---|-----|
| Figure IV.8 | Concentration des ions Ni^{2+} à la sortie du compartiment diluât en fonction de temps ; 20 g Amberjet 1200 Ni^{2+} , solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ pH = 5,5 et débit = 1 ml.min^{-1} , électrolyte régénérant HNO_3 0.1N 50 ml.min^{-1} | 96 |
| Figure IV.9 | Evolution de la quantité des ions Ni^{2+} dans le receveur en fonction de temps ; 20 g Amberjet 1200 Ni^{2+} , solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ pH = 5,5 et débit = 1 ml.min^{-1} , électrolyte régénérant HNO_3 0.1N 50 ml.min^{-1} | 97 |
| Figure IV.10 | Variation de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps ; solution à traiter 1000ml $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$; débit = 1 ml.min^{-1} , $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$ électrolyte régénérant HNO_3 0.1N, débit = 50 ml.min^{-1} | 100 |
| Figure IV.11 | Concentration des ions Ni^{2+} à la sortie d'alimentation en fonction de temps ; solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ débit = 1 ml.min^{-1} , $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$, électrolyte régénérant HNO_3 0.1N, débit = 50 ml.min^{-1} | 100 |
| Figure IV.12 | Evolution de la quantité des ions nickel dans le receveur en fonction de temps ; solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ débit = 1 ml.min^{-1} , $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$, électrolyte régénérant HNO_3 0.1N, débit = 50 ml.min^{-1} | 101 |
| Figure IV.13 : | Courbes linéaire de l'évolution de la quantité de nickel dans le receveur en fonction de temps ; solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ débit = 1 ml.min^{-1} , $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$, électrolyte régénérant HNO_3 0.1N, débit = 50 ml.min^{-1} | 102 |
| Figure IV.14 | Evolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps ; solution alimentation $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ pH = 5.5 ; débit 1 ml.min^{-1} , $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$, 20g Amberjet 1200 Ni^{2+} | 104 |
| Figure IV.15 | Concentration des ions Ni^{2+} à la sortie en fonction de temps ; solution alimentation $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ pH = 5.5 ; débit = 1 ml.min^{-1} , $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$, 20g Amberjet 1200 Ni^{2+} | 105 |
| Figure IV.16 | Evolution de nombre d'équivalent des ions Ni^{2+} dans le receveur ; | |

| | | |
|---------------|---|-----|
| | solution alimentation 40 mg.L ⁻¹ Ni ²⁺ pH= 5.5 ; débit =1ml.min ⁻¹ , i= 2mA.cm ⁻² , 20g Amberjet 1200 Ni ²⁺ | 106 |
| Figure IV. 17 | Evolution de la tension en fonction de temps ; débit alimentation 1ml.min ⁻¹ , électrolyte régénérant HNO3 0.1N, i= 2mA.cm ⁻² , 20g Amberjet 1200 Ni ²⁺ | 108 |
| Figure IV.18: | Concentration des ions Ni ²⁺ à la sortie d'alimentation en fonction de temps; débit alimentation =1ml.min ⁻¹ , i= 2 mA.cm ⁻² , 20g Amberjet 1200 Ni ²⁺ , électrolyte régénérant HNO3 0.1N, débit= 50 ml.min ⁻¹ | 108 |
| Figure IV.19: | Evolution de la concentration des Ni ²⁺ dans le compartiment receveur ; débit=1ml.min ⁻¹ , i= 2mA.cm ⁻² , 20g Amberjet 1200 Ni ²⁺ , électrolyte régénérant HNO3 0.1N, débit= 50 ml.min ⁻¹ | 109 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------|---|------|
| Chapitre I | | |
| Tableau I. 1 | les principaux groupements fonctionnels utilisés pour la fabrication des EIs..... | 12 |
| Tableau I.2 | Masse volumique des REIs | 17 |
| Chapitre III | | |
| Tableau III.1 | Propriétés physicochimiques des membranes Neosepta AMX et CMX | 66 |
| Tableau III.2 | Propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200..... | 67 |
| Tableau III. 3 | Concentration des ions Ni^{2+} et Ca^{2+} dans les différents mélanges | 72 |
| Tableau III.4 | Eléments interférents de nickel et domaine de concentration..... | 79 |
| Chapitre IV | | |
| Tableau IV.1 | Influence de la nature des contre-ions sur le gonflement de la résine Amberjet 1200 | 84 |
| Tableau IV.2 | coefficient de sélectivité de l'Amberjet 1200 vis-à-vis aux ions Ni^{2+} et Ca^{2+} en fonction de la concentration | 91 |
| Tableau IV.3 | Paramètres caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction de la densité de courant appliquée | 98 |
| Tableau IV.4 | Paramètres caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction de la masse de la résine | 102 |
| Tableau IV.5 | Valeurs corrigées de flux moyens, de nombre de transport et de rendement faradique en fonction de la masse de la résine..... | 103 |
| Tableau IV.6 | Paramètres caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction d'électrolyte régénérant..... | 106 |
| Tableau IV.7 | Paramètres caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction de la concentration d'alimentation..... | 110 |

Liste des symboles et d'abréviation

| | |
|----------------|---|
| EI : | Echangeur d'ions |
| MEI | Membrane échangeuse d'ions |
| CEM | Membrane échangeuse de cations |
| AEM | Membrane échangeuse d'ions |
| REI | Résine échangeuse d'ions |
| DVB | Divinylbenzène |
| ED | Electrodialyse |
| EP : | Electropermutation |
| EDI : | Electrodéionisation |
| ER : | Electrorégénération ; |
| A | Compartiment alimentation |
| D | Compartiment donneur |
| R | Compartiment receveur |
| E | Compartiment électrode |
| TR | Taux de régénération |
| TE | Taux d'épuration |
| FC | Facteur de concentration |
| RF | Rendement faradique |
| S.A.A | Spectrophotométrie d'absorption atomique |
| CE | Capacité d'échange |
| Neq | Nombre d'équivalent gramme de l'ion échangeable en Eq.L ⁻¹ |
| m | Masse en grammes |
| m _i | Masse initiale en grammes |
| m _f | Masse finale en grammes |
| d | Densité en Kg.L ⁻¹ |
| v | Volume en L |
| H | Taux d'humidité en % |
| N _t | Nombre d'ions total en Eq.L ⁻¹ |
| N _f | Nombre d'ions fixés en Eq.L ⁻¹ |
| N _s | Nombre d'ions sorbés en Eq.L ⁻¹ |
| X _i | Fraction ionique des ions i |
| n _i | Nombre de mole de l'ion i en moles |

| | |
|--------------------|--|
| α_B^A | Coefficient de sélectivité de la REI vis-à-vis les ions A et B |
| n_{mol}^R | Nombre de mole dans le receveur en mole.L ⁻¹ |
| $n_{\acute{e}q}^R$ | Nombre d'équivalent dans le receveur Eq.L ⁻¹ |
| J | Flux de transfert en eq.s ⁻¹ |
| J^{moy} | Flux moyen de transfert en eq.s ⁻¹ |
| C^R | Concentration dans le receveur en Eq.L ⁻¹ |
| C^A | Concentration à la sortie de compartiment d'alimentation en Eq.L ⁻¹ |
| t_i | Nombre de transport de l'ion i |
| i | Densité de courant en mA.cm ⁻² |
| I | Intensité de courant mA |
| F | Constante de Faraday en C. Eq ⁻¹ |
| Z_i | Valence de l'ion i |
| A | Absorbance |
| μ_i | Potentiels électrochimiques de l'ion i en joules par moles |
| μ_i° | Potentiels électrochimiques standards de l'ion i |
| a_i | Activité de l'ion i |
| Φ_m | Potentiels électriques en Volts |
| R | Constante des gaz parfaits en Joules.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| T | Température absolue (K) |
| ϕ | Permsélectivité |
| u_i | Mobilité de l'ion i en m ² .s ⁻¹ .V ⁻¹ |
| v_i | Vitesse de l'ion i m.s ⁻¹ |
| γ_i | Coefficient d'activité de l'ion i |

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de l'industrialisation et des agglomérations urbaines ont conduit à une utilisation excessive des ressources naturelles. Parmi ces ressources, le Nickel classés comme élément indispensable à la vie moderne (Harasim 2015) est l'un des éléments naturels les plus utilisés. La quantité de nickel provenant de l'exploitation mondiale des mines a été de 1,57 millions de tonnes en 2006, 2,6 millions de tonnes en 2013 et 2,7 millions de tonnes en 2019 (Statista Research Department 2020).

A cause de ces propriétés physicochimiques, le nickel et ses alliages sont largement utilisés dans la production de l'énergie, les technologies de l'information et de la communication, la construction, le transport, les industries chimiques et pétrochimiques,etc.

Les rejets liquides, sous-produits des activités humaines, sont responsables de l'émission de divers polluants dans l'environnement et dans les eaux de surface (Waldi et al 2004 et Miquel 2001). Parmi ces polluants les métaux lourds et notamment le nickel, réputés très toxiques pour l'homme, la faune et la flore (Gouzy 2014, Pang 1996 et Saito 2016),).

Pour gérer l'utilisation des métaux lourds et limiter leurs sources d'émission, les autorités publiques ont adopté de nouvelles mesures réglementaires en faveur de l'environnement et les pollueurs sont ainsi obligés à traiter leurs effluents avant rejet.

Les méthodes de précipitation, d'extraction, d'adsorption et d'échange d'ions (Gonzalez et Munoz 2006, Kurniawan et al 2006, El Samrani 2008 ; Bouranene 2008 ; Borbely 2009 ; Dabrowski 2004 ; Fu 2011, Coman 2013, Ihsanullah 2015, Rengaraj 2003, et Dizge 2009) sont les méthodes classiques utilisées pour la décontamination des eaux usées chargés en métaux lourds. L'échange d'ions est parfaitement adapté aux effluents peu chargés (en traces) cependant la technique représente les inconvénients d'être discontinu et génère de grand volume de rejets liquides difficiles à maîtriser (phase de régénération chimique).

Le développement de nouvelles technologies de traitement et de valorisation de déchets et plus particulièrement des eaux et des eaux usées, est devenu l'enjeu environnemental majeur du 21eme siècle. Parmi les nouvelles techniques utilisées pour le traitement des effluents liquides ; nous nous sommes intéressés aux méthodes électromembranaires qualifiées de propres. L'électrodialyse (Klischenko 1999, Benvenuti 2014, Gherasim 2014) se confronte au problème de polarisation provoqué par l'appauvrissement du milieu en ions. Le problème est ainsi plus accentué dans le cas de traitement des solutions de faibles concentrations.

Des méthodes électromembranaires innovantes ; l'électrodeionisation (EDI) et l'électropermutation (EP) semblent plus adaptées aux traitements et valorisation des effluents liquides peu chargés en ions métalliques (solutions diluées). Ces méthodes qui combinent l'échange d'ions à l'électrodialyse réunissent les avantages des deux méthodes tout en évitant leurs inconvénients. La présence de l'échangeur d'ions (EI) permet d'augmenter la conductivité de milieu et d'éviter le problème de polarisation rencontré dans le cas d'électrodialyse conventionnelle. Le champ électrique assure une régénération électrochimique de l'échangeur d'ions et élimine la phase de régénération chimique considérée comme une source de pollution dans les installations classiques d'échange d'ions. L'électropermutation (Spiegler et Coryell 1952) cible un seul type d'ions (cations ou anions) et de ce fait elle utilise un seul type d'échangeur d'ions ; anionique pour extraire les anions (Danielson 2006) et cationique pour extraire les cations (Ezzahar 1996, Basta 1998, Spoor 2002, Dzyazko 2004, Smara 2005 et Mehelou 2014). L'échangeur est chargé en ions étudiés en absence de courant, il est ensuite régénéré en présence de champs électrique (Strathmann 1980).

Dans notre travail de thèse, nous nous sommes intéressé à la méthode d'électropermutation pour la concentration des ions Ni^{2+} présents dans des solutions diluées industriels en vue de les récupérer ultérieurement par électrodéposition (Robotin 2013) et de produire d'autre part un effluent exempts d'impuretés nocives qui peut être réutilisé (eaux de rinçage, eaux d'appoint, ...) ou qui peut rejoindre le milieu naturel sans aucun risque pour le milieu récepteur.

Cette thèse se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie sera dédiée aux échangeurs d'ions et au procédé d'échange d'ions. Les techniques électromembranaires ; l'électrodialyse ainsi que les techniques hybrides combinant l'échange d'ions à l'électrodialyse seront détaillées dans la deuxième partie de ce chapitre.
- Le deuxième chapitre sera consacré à un bref aperçu sur le Nickel, les sources d'émissions dans l'environnement, l'utilisation, les effets toxiques pour l'homme et l'environnement ainsi que la réglementation qui régit son utilisation. Nous présenterons ensuite une synthèse bibliographique sur les différents travaux scientifiques réalisés pour l'élimination de nickel des effluents liquides.
- Le chapitre III sera consacré à la description des matériaux échangeurs d'ions utilisés, des montages expérimentaux et des techniques d'analyse mise en œuvre ainsi qu'aux calculs réalisés pour évaluer les performances de la méthode d'EP.

- Le chapitre quatre est subdivisé en deux parties. Dans la première partie seront présentés les résultats des essais en batch concernant les propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200 vis à vis des ions Ni^{+2} . La cinétique de l'équilibre d'échange ionique en fonction des paramètres expérimentaux sera également discutée. Les résultats des essais d'élimination et de transfert des ions Ni^{2+} des solutions diluées par électropermutation ainsi que les résultats d'optimisation des paramètres opératoires de la technique seront exposés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Et nous terminerons éventuellement avec une conclusion générale qui reflète les principaux résultats de notre étude.

References bibliographiques:

- [1] Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M. (2011); removal of Cu^{+2} by microflow electrodeionization (EDI) system; *Desalination* 277: 296-300.
- [2] Benvenuti T., Krapf R.S., Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Zoppas-Ferreira J.; (2014); Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis; *Separation and Purification Technology* 129 : 106–112.
- [3] Borbely G., Nagy E. (2009); Removal of zinc and nickel ions by complexation membrane filtration process from industrial wastewater; *Desalination* 240:218 -226.
- [4] Bouranene S., Fievet P., Szymczyk A., Samar M., Vidonne A (2008); Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane; *Journal of Membrane Science* 325:150-157.
- [5] Coman V., Robotin, B., Ilea P. (2013); Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review; *Resources, Conservation and Recycling* 73 : 229-238.
- [6] Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. (2004); Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Wastewaters by Ion-exchange Method; *Chemosphere* 56 : 91-106.
- [7] Dermentzis K. (2010). ; Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization; *Journal of Hazardous Materials* 173: 647-652
- [8] Dizge N., Keskinler B., Barlas H. (2009); Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin ; *Journal of Hazardous Materials* 167 : 915–926
- [9] Dzyazko Y. S (2006).; purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization; *Desalination* 198: 47-55.

- [10] El Samrani, A.G., Lartiges B.S., Villiéras F.(2008); Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization; *Water Research* 42 (4-5): 951–960.
- [11] Fu F., Wang, Q. (2011); Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review; *Journal of Environmental Management* 92 : 407-418.
- [12] Gherasim C.V., Křivčík J., Mikulášek P.(2014); investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solution; *Chemical Engineering Journal* 256 :324–334.
- [13] González-Muñoz M. J., Rodríguez M. A., Luque S., Álvarez J. R. (2006); Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration; *Desalination*, 200 : 742–744.
- [14] Gouzy A., Ducos G. (2008) ; La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement ; *Air pur* 75: 6 - 10.
- [15] Harasim P. et Filipek T. (2015). Nickel in the environment; *Journal of Elementology* 20 (2): 525-534.
- [16] Ihsanullah Dr., Aamir A., Al-Amer A. M., Laoui T., Almarri M., Nasser M., Khraisheh M., Atieh M.A. (2016); Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes; *Separation and Purification Technology* 157: 141 – 161.
- [17] Klischenko R., Kornilovich B., Chebotaryova R., Linkov V.(1999); Purification of galvanic sewage from metals by electro dialysis ; *Desalination* 126 (1-3) : 159-162
- [18] Kurniawan T.A., Chan G. Y.S, Lo W.-H., Babel S. (2006); physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals; *Chemical Engineering Journal* 118 (1-2): 83–98
- [19] Mahmoud A., Hoadley A. F. A (2012); An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater; *Water Research* 46 (10): 3364 - 3376.
- [20] Mehellou A., Delimi R., Benredjem Z., Innocent C. (2014); Affinity of cation-exchange membranes towards metallic cations: application in continuous electropermutation; *Separation Science and Technology* 50: 718-726.
- [21] Miquel M. G. , (2001) Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement ; Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques N° 2979 (Assemblée nationale, France),n°261(Senat).

- [22] Pang D., Burges D. C., Sorahan T. (1996); Mortality study of nickel platers with special reference to cancers of the stomach and lung ; *Occupational and Environmental Medicine* 53 (10) 714 – 717.
- [23] Rengaraj S., Cheol J., Younghun K., Jongheop Y. (2003); Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500 H and IRN 97H; *Journal of Hazardous Materials* 102: 257–275.
- [24] Robotin B., Ispas A., Coman V., Bund A., Ilea P. (2013); Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni–Fe alloys from diluted sulfate solutions ; *Waste Management* 33: 2381–2389.
- [25] Saito M., Arakaki R., Yamada A., Tsunematsu T., Kudo Y., Ishimaru N. (2016); Molecular mechanisms of nickel allergy; *International Journal of Molecular Sciences* 17 (2) 202 – 300.
- [26] Smara A., Delimi R., Poincignon 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 (3) : 271-277.
- [27] Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J. (2007); Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion exchange / electro dialysis process; *Separation and Purification Technology* 7: 103–110.
- [28] Spiegler K. S., Coryell C. D. (1952); Electromigration in a cation exchange resin. II. Detailed analysis of two component systems; *Journal of Physical Chemistry* 56 : 106-113.
- [29] Spoor P.B., L. Grabovska, L. Koene, L.J.J. Janssen, W.R. ter Veen (2002); Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system ; *Chemical Engineering Journal* 89 : 193–202
- [30] Statista Research Department, 22 avril 2020; <https://fr.statista.com/statistiques/564828/nickel-production-miniére-dans-le-monde/>
- [31] Wildi W., Dominik J., Loizeau J. L., Thomas R., Favarger P.Y., Haller L., Perroud A., Peytremann C. (2004); River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas; *Lakes & Reservoirs Research and Management* 9 : 75-87
- [32] Xiao F., Zucheng W., Xuefen C. (2007); Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process; *Separation and Purification Technology* 57: 257 – 263.

CHAPITRE I

1- Les échangeurs d'ions

I.1- Les échangeurs d'ions (EIs) :

I.1.1 – Qu'est-ce qu'un échangeur d'ions (EI)

Un échangeur d'ions organique est un matériau insoluble sélectif aux espèces ioniques. Il est constitué d'une matrice polymère hydrocarbonée réticulée sur laquelle sont griffés des groupements fonctionnels fixes ionisés (ions fixes ou sites actifs) qui confèrent aux matériaux polymère la propriété d'échange d'ions. Ces groupements fonctionnels sont électriquement neutralisés d'une façon covalente par la présence d'ions mobiles de signes opposés (contre ions) échangeables avec des ions de même signe provenant de la solution en contact (figure I.1). Ces matériaux peuvent être assimilés à des électrolytes immobilisés (Brun1989 ; Mizutani1990).

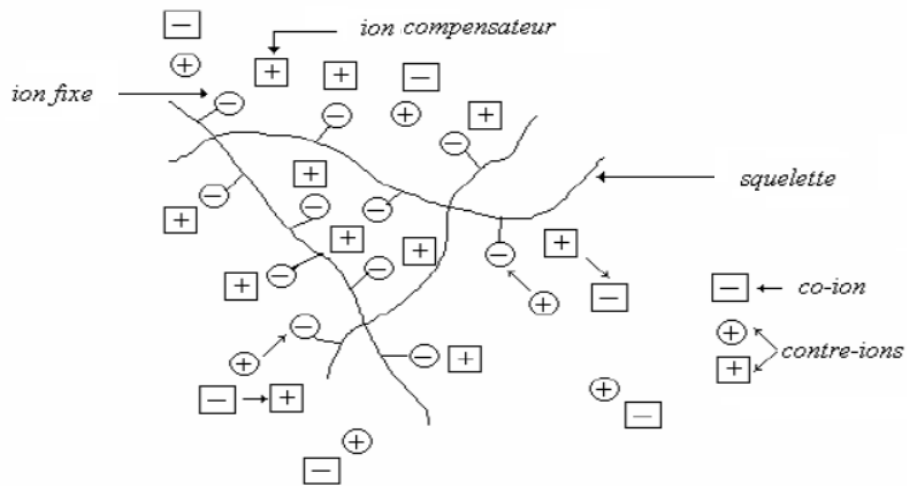


Figure I.1 : Représentation schématique du principe des échanges dans un échangeur de cations (Brun 1989)

I.1.2 – Le squelette et le taux de réticulation :

Les squelettes les plus utilisés pour l'élaboration des échangeurs d'ions sont les squelettes polystyréniques et polyacryliques. Il s'agit d'une matrice tridimensionnelle formée de chaînes macromoléculaires plus ou moins réticulées (trémillon1965). Elles sont obtenues par copolymérisation d'un monomère de synthèse et du divinylbenzène (DVB) en présence d'un catalyseur d'activation. Le monomère donne naissance aux chaînes polymères linéaires tandis que le copolymère (DVB) provoque leur réticulation et leur ramification et rend le polymère insoluble.

Le pourcentage de DVB introduit dans le mélange initial est appelé taux de pontage ou taux de réticulation. C'est un facteur important qui contrôle la résistance mécanique du squelette et

la porosité. Dans la pratique le taux de DVB varie de 6 - 12%, il est de l'ordre de 8% pour les résines sulfoniques (De Dardel 2015).

A des taux de pontage élevés ;

- La taille des pores de l'EI diminue, la matrice devient compacte et moins perméable aux ions ce qui rend son activation difficile ;
- Les sites actifs sont difficilement accessibles est l'efficacité de la résine est réduite (affecte la cinétique d'échange) ;
- Des phénomènes d'exclusion stériques peuvent avoir lieu ce qui influe sur l'affinité de l'échangeur ;
- Des pressions osmotiques élevées (forces de gonflement) peuvent détruire le réseau polymère par manque d'élasticité du squelette.

Un faible taux de pontage se traduit par une faible résistance mécanique et un taux de gonflement élevé.

I.1.3 – La cinétique d'échange :

L'EI est considérée comme une solution aqueuse concentrée dans laquelle certains électrolytes sont immobiles (Helfferich 1962). Lorsqu'un EI est mise en contact avec une solution électrolytique contenant des ions de même signe que les contre ions fixés, un échange d'ions s'effectue entre l'EI (phase stationnaire) et la solution en contact (phase mobile). La réaction d'échange d'ions est une réaction de permutation covalente et réversible des ions échangeable. Dont la réaction directe correspond à la réaction d'échange ionique et la réaction inverse (réversible) correspond à la réaction de régénération de l'échangeur.

Si on considère l'échange d'un ion A fixé sur un EI par un contre ion B provenant de la solution selon la réaction suivante :



Les symboles surlignés correspondent à la phase échangeur et z_i étant la valence de l'ion i.

A l'équilibre, la réaction d'échange est caractérisée par une constante d'équilibre K_B^A définie pour une température et une pression données par la relation suivante:

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_B^{|z_A|} a_A^{|z_B|}}{a_B^{|z_A|} \bar{a}_A^{|z_B|}} \tag{I.2}$$

Dont a_A et a_B : représente l'activité des ions A et B respectivement.

Le coefficient d'affinité ou coefficient de sélectivité (défini par la relation I.4) caractérise la distribution des contre ions entre l'EI et la solution en équilibre. Il est exprimé en fonction des fractions molaires des espèces mis en jeu:

$$K_{A/B} = \frac{\bar{X}_{A^{Z_B}} + X_{B^{Z_A}}}{X_{A^{Z_B}} + \bar{X}_{B^{Z_A}}} \quad \text{I.3}$$

L'EI a souvent tendance à privilégier un ion par rapport à un autre. Généralement, l'équilibre est présenté par une isotherme d'équilibre d'échange qui représente la répartition de l'ion considéré entre la phase liquide et la phase solide à une température constante.

Il existe trois types d'isothermes d'échange d'ions (figure I.2).

- Une isotherme linéaire 1 ou l'échangeur représente la même affinité pour les deux ions échangeables.
- Une isotherme concave où l'échange est favorable 2.
- Une isotherme convexe où l'échange est défavorable 3.

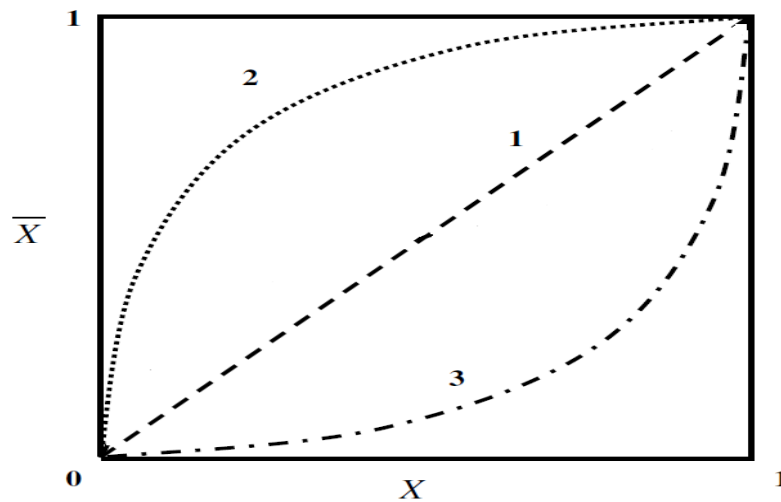


Figure I.2: Isotherme d'échange d'ions. (Helfferich 1962).

La réaction d'échange d'ions est un procédé sélectif qui dépend de plusieurs paramètres :

- De la charge, l'échangeur préfère le contre ion qui porte la charge la plus élevée ; à valence égale, l'EI préfère le contre ion ayant le diamètre solvaté le plus faible;
- De la température ; l'augmentation de la température fait diminuer la sélectivité ;
- De la réticulation ; La sélectivité augmente lorsque le degré de réticulation augmente ;
- De la concentration ; quand la concentration de la phase aqueuse externe diminue la sélectivité augmente.

La cinétique d'échange de l'ion A fixé sur l'échangeur contre l'ion B provenant de la solution se fait en sept étapes :

- Transfert de B en solution par convection ;
- Diffusion de B dans la couche limite 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.

Les étapes de diffusion de A et B dans l'échangeur d'ions (EI) sont les étapes limitantes de la cinétique d'échange (Trémillon 1965).

I.1.4 – La stabilité et la longévité :

La durée de vie d'un échangeur d'ions (EI) correspond au temps de service avant d'être remplacé. Elle est influencée par les conditions d'exploitation ; la pression, la température, la présence d'oxydant ou de réducteurs, le pH..., et la nature de l'échangeur ; la structure du squelette, la nature des groupes actifs et le taux de DVB.

Plus le polymère est réticulé plus sa résistance à l'oxydation est grande cependant, il réagit moins bien aux chocs osmotiques ce qui diminue sa durée de vie.

I.1.5 – Le taux de gonflement :

Un échangeur d'ions peut être assimilé à une éponge à l'intérieur de laquelle flottent les contre ions. Lorsque l'éponge est immergée dans une solution, la solution pénètre et le fait gonfler. Le gonflement est favorisé par :

- Le taux de réticulation faible;
- la capacité d'échange élevée ;
- La solvatation des parties ioniques ou polaires des chaînes polymère et des contre ions ;
- la faible concentration de la solution (phénomènes d'osmose);
- La polarité de solvant.

I.1.6- La capacité d'échange :

La capacité d'échange (CE) est le nombre de sites actifs où l'échange peut se produire. Elle correspond au nombre d'équivalent échangé par litre ou par gramme de matériau sec (Triméllon 1965). La CE varie en fonction de type de l'échangeur et de certains paramètres tel que :

- La taille de l'ion échangeable, le taux de gonflement et le taux de réticulation qui contrôlent l'accessibilité des sites actifs ; .
- Les conditions d'exploitation ; la température, la concentration et le débit de circulation.

La capacité d'échange des échangeurs forts est constante à cause de la dissociation complète de leurs groupements fonctionnels. Tandis qu'elle n'est pas constante pour les échangeurs faibles et varie avec le pH. Elle augmente avec l'augmentation de pH pour un échangeur cationique faible alors qu'elle diminue avec l'augmentation de pH pour un échangeur anionique faible.

I.1.7–Classification des échangeurs d'ions :

Les échangeurs d'ions sont classés en fonction de la nature de leurs groupements fonctionnels en échangeurs cationiques et en échangeurs anioniques.

Un échangeur d'ions est dit cationique ou acide s'il échange des cations avec la solution en contact, le groupement fonctionnel étant chargé négativement ; alors qu'il est dit anionique ou basique s'il échange des anions avec la solution en contact et le groupement fonctionnel étant chargé positivement.

Chaque type des échangeurs cationiques et anioniques est subdivisé en échangeurs forts et échangeurs faibles.

Un échangeur d'ions est qualifié de fort lorsque son groupement fonctionnel est dérivé d'un acide fort tel que l'acide sulfonique ou d'une base forte tel qu'un sel d'ammonium quaternaire ; alors qu'il est qualifié de faible si son groupement fonctionnel est dérivé d'un acide faible tel qu'un acide carboxylique ou d'une base faible tel qu'une amine secondaire. Les principaux groupements fonctionnels utilisés pour la fabrication des échangeurs d'ions (EIs) sont présentés au tableau I.1.

Tableau I. 1 : les principaux groupements fonctionnels utilisés pour la fabrication des EIs

| Groupement fonctionnel | Caractère de l'EI |
|--|--|
| Sulfonates $-\text{SO}_3^-$ | Cationique fort |
| Phosphates $-\text{PO}_3^{2-}$ | Cationique fort |
| Carboxylates $-\text{COO}^-$ | Cationique faible |
| Arséniates $-\text{AsO}_3^{2-}$ | Cationique faible |
| Iminodiacétate $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$ | Cationique faible |
| Les thiols $-\text{SH}$ | Cationique faible |
| Ammoniums quaternaires $-\text{R}_3\text{N}^+$, | anionique fort |
| Alkylsulfonium $-\text{SR}_2^+$ | anionique fort |
| amine tertiaires $-\text{N}(\text{R})_2$ | anionique faible (moyennement basique) |
| amine secondaire $-\text{NHR}$ | anionique faible |
| Alkylphosphonium $-\text{PR}_3^+$ | anionique faible |

Les échangeurs d'ions sont encore classés en fonction de leur forme mis en œuvre. Ils sont souvent élaborés et commercialisés sous formes de résine échangeuses d'ions (REIs), de membrane échangeuses d'ions (MEIs) ou de textiles échangeurs d'ions (TEIs).

I.1.8- Les résines échangeuses d'ions (REIs) :

Les REIs sont des matériaux échangeurs d'ions solides conditionnés sous forme de billes ou en poudre non régénérable. Elles sont principalement choisies en fonction de l'élément à séparer, de but de traitement et des contraintes de l'installation. Les résines les plus couramment utilisés sont les résines polystyréniques et polyacryliques.

- Les résines polystyréniques :

Les résines polystyréniques sont issues de la copolymérisation de styrène et de DVB par voie radicalaire. Les initiateurs de radicaux sont, en général, l'azo-bis-isobutyro-nitrile AIBN ou

les peroxydes. Le taux de réticulation (pourcentage de DVB) varie de 6 à 12% en fonction du type de la matrice recherchée (figure I.3).

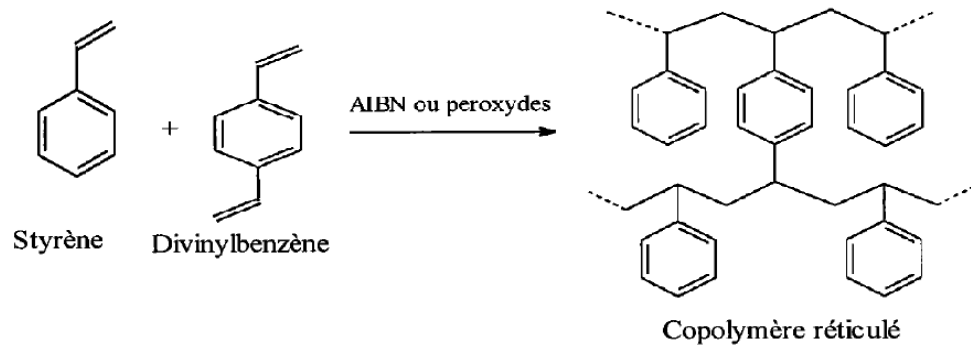


Figure I. 3 : Représentation schématique de la réaction de copolymérisation styrène/DVB

Une fois obtenu, le squelette polystyrénique est modifié chimiquement pour obtenir en fonction de réactif utilisé des copolymères échangeurs de cations ou d'anions.

La sulfonation de polystyrène conduit aux résines sulfoniques (figure I.4) tel que l'Amberjet 1200, la Duolite C 20, l'Amberlite IR120, la Lewatit 5100, etc.....

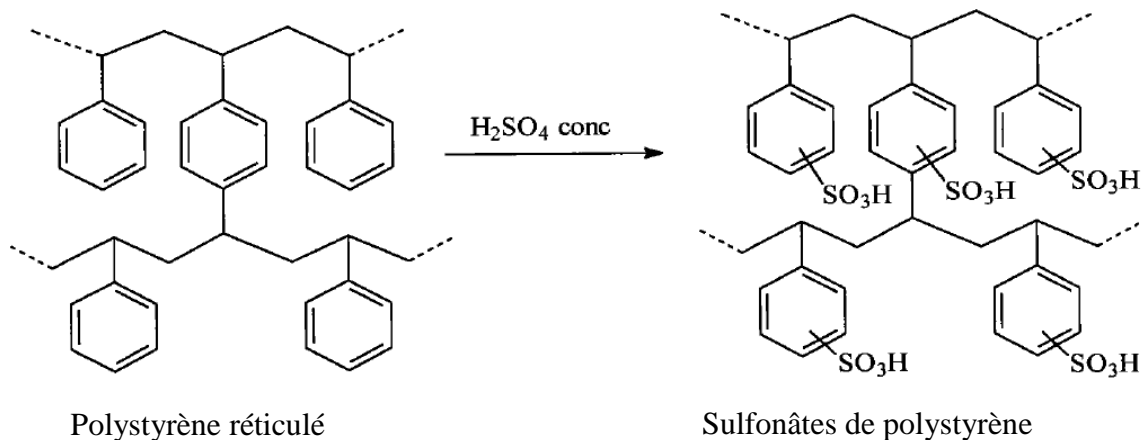


Figure I. 4 : La réaction de sulfonation de polystyrène réticulé

La fonctionnalisation des billes de polystyrène réticulé avec du chloro-méthyl méthyl éther, en milieu anhydre et en présence d'un catalyseur suivie d'une substitution du chlore du groupe chloro-méthylé par des amines ou de l'ammoniac conduit aux résines échangeuses d'anions dont la basicité est liée aux groupements " amino " qu'il porte (figure I.5). Les ammoniums quaternaires donnent à la REI un caractère fortement basique tandis que les amines donnent à la résine un caractère relativement faible.

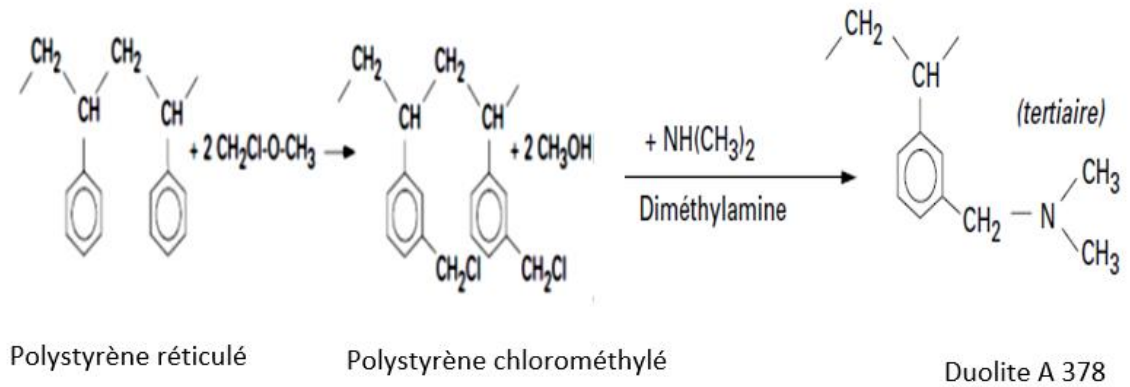


Figure I.5 : La synthèse de la résine anionique la Duolite A378

- Les résines polyacryliques :

Les résines polyacryliques sont des échangeurs de cations faiblement acides du fait qu'elles sont constituées d'acides carboxyliques. Elles sont généralement obtenues par hydrolyse de polyacrylate de méthyle ou de polyacrylonitrile tel que l'Amberlite IRC86 et la Lewatit CNP80 (figure I.6).

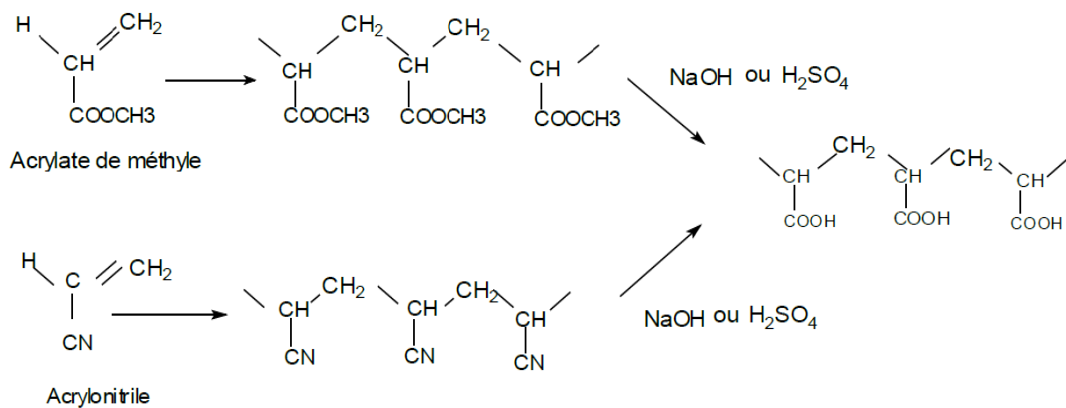


Figure I.6 : Préparation d'un échangeur de cations polyacrylique

Les échangeurs d'anions polyacryliques sont préparés par activation de polyester acrylique formé par réaction avec une polyamine. L'EI ainsi obtenu a un caractère faible (généralement amine tertiaire) qu'on peut le rendre fort (quaternaire) par l'action de chlorure de méthyle ou de sulfate de diméthyle (figure I.7).

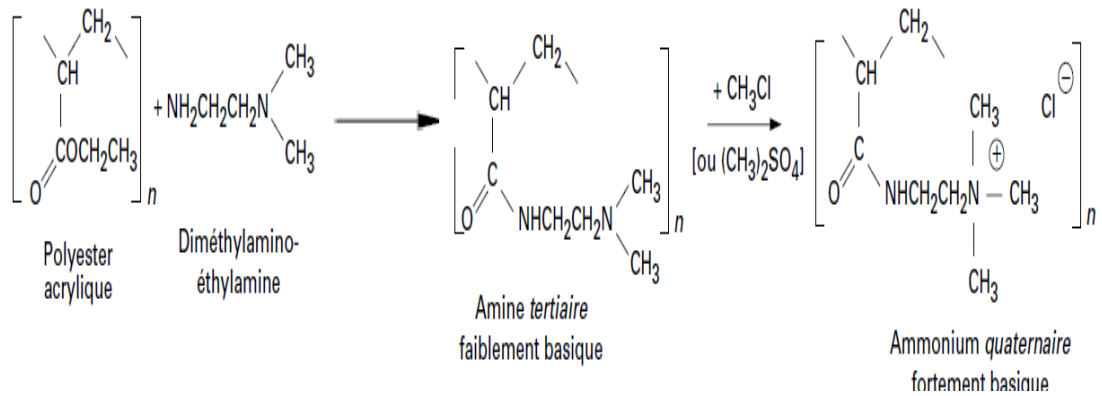


Figure I.7 : Préparation d'un échangeur d'anions polyacrylique

Les résines échangeuses (REIs) se distinguent des autres échangeurs d'ion par certaines propriétés spécifiques, les plus essentielles sont :

I.1.8.1- La capacité utile :

La capacité utile est la capacité réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. Elle correspond à la capacité d'échange de la REI disponible au début de cycle d'échange à laquelle est retranchée la capacité restante en fin d'utilisation (saturation).

Dans une colonne à percolation (système dynamique), un front d'échange se forme et se déplace vers la sortie de la colonne (figure I.8). La réaction d'échange solution/résine a lieu dans une zone bien définie appelée zone de réaction. La longueur de cette zone de réaction dépend des paramètres d'exploitation de la colonne tel que :

- La vitesse d'écoulement ;
- La température ;
- La hauteur du lit de résine ;
- L'efficacité de la régénération.

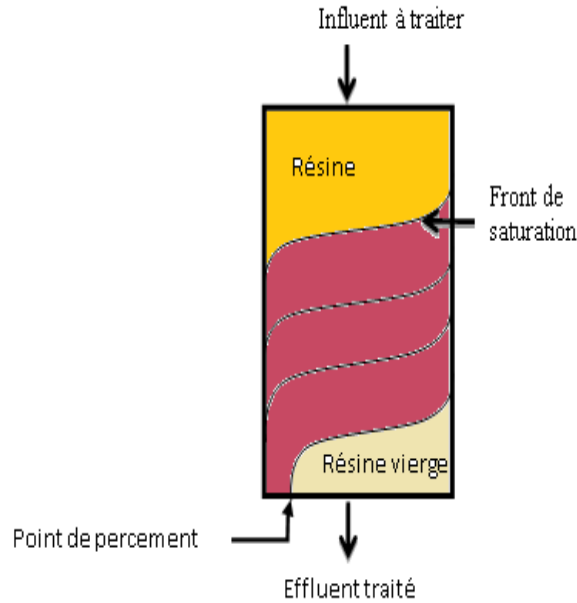


Figure I.8: Déplacement de front de saturation d'une REI dans une colonne en percolation

I.1.8.2-La granulométrie :

La granulométrie correspond à la distribution en tailles des grains de la REI. La taille ainsi que la forme des particules sont déterminées par les conditions de fabrication. Une granulométrie fine favorise l'échange mais elle présente des pertes de charge élevées et des problèmes de colmatage. En pratique, il est très important d'avoir une résine de granulométrie uniforme. Les résines courantes ont des granulométries de 0,3 à 1,2 mm

I.1.8.3- La structure et la porosité :

La porosité d'une résine est définie comme étant le rapport du volume non solide sur le volume total de la résine. En fonction de leur porosité les résines peuvent être :

- Des résines type gel ou microporeuses dont la porosité est issue de la réaction de polymérisation et dépend de polymère et de taux de DVB utilisé (figure I.9). Elles sont caractérisées par des porosités et des résistances osmotiques faibles.
- Des résines type macroporeux où le polymère est gonflé par l'addition d'une substance porogène pour créer dans la matrice des canaux ouverts (figures I.9 et I.10). Ces résines permettent l'adsorption des molécules de grande taille et s'adaptent mieux aux contraintes mécaniques de débit et de pression.

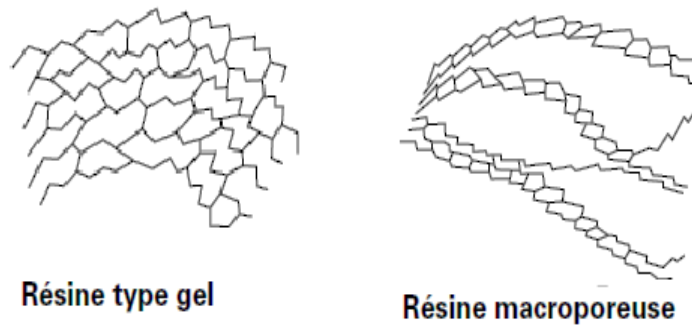


Figure I. 9 : configuration des mailles des résines type gel et type macroporeuse (De Dardel 2015)

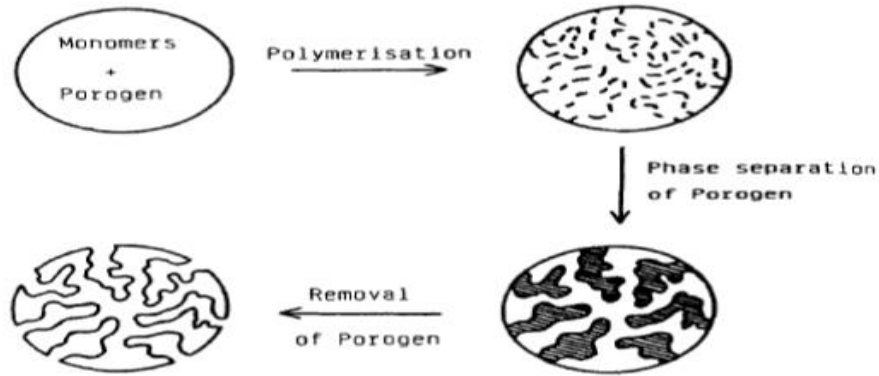


Figure I. 10 : formation d'une résine macroporeuse (Spoor 2004)

I.1.8.4- La masse volumique :

La masse volumique ou la densité des grains est un paramètre très important qui conditionne le comportement hydraulique de la résine vis-à-vis des flux ascendants. Dans la pratique, la différence de densité permet la séparation des résines dans les installations à lits multicouches (soit la même résine à des granulométries différentes ou des résines différentes).

Tableau I.2 : Masse volumique des REIs (De Dardel 2015).

| Type de résine | Densité (g.cm ⁻³) | Valeur courante (g.cm ⁻³) |
|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| Acide fort | 1,18 à 1,38 | 1,27 |
| Acide faible | 1,13 à 1,20 | 1,17 |
| Base forte | 1,07 à 1,12 | 1,09 |
| Base faible | 1,02 à 1,10 | 1,05 |

I.1.9- Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) :

Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) sont des échangeurs d'ions à exclusion ioniques fabriquées sous forme de feuilles de faible épaisseur et de structures chimiques proches de celles des résines échangeuses d'ions (Shaposhnik 1997 et Gavach 1998). Placée entre deux phases liquides de composition différentes, les MEIs permettent d'augmenter la sélectivité de transport d'une espèce chargée présente dans le milieu (figure I.11).

Les MEIs peuvent être monofonctionnelles ou bifonctionnelles.

- Les membranes monofonctionnelles ne contiennent qu'un seul type de sites échangeurs d'ions acide (cationique) ou basique (anionique) (Strathmann 1993). En ce qui concerne les membranes échangeuses de cations (MECs), elles n'assurent que le transfert sélectif des cations, tandis qu'elles bloquent le passage des anions. Leurs groupements fonctionnels sont chargés négativement. Pour les membranes échangeuses d'anions (MEAs), elles permettent le transfert sélectif des anions et excluent les cations. Leurs groupements fixes sont chargés positivement.
- Les membranes bifonctionnelles comportent à la fois des groupes fixes positifs et des groupes fixes négatifs (Mafé 1997, Strathmann, 2004). Plusieurs types existent ; bipolaire, mosaïque et amphotère dont les membranes bipolaires sont les plus utilisées.

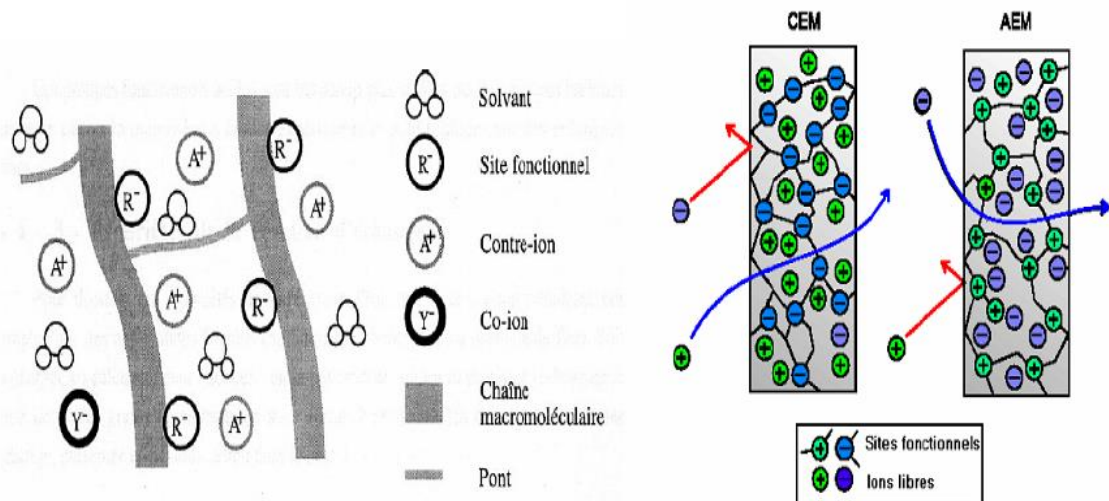


Figure I. 11 : principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions (Mehellou 2014)

- **Les membranes bipolaires :**

La membrane bipolaire est obtenue par association d'une MEC et d'une MEA. Elle est constituée de trois couches (figure I.12) :

- Une face échangeuse de cations (EC) ;
- Une face échangeuse d'anions (EA) ;
- Une interface hydrophile de jonction.

La jonction contient un catalyseur qui sous l'effet du champ électrique, assure la dissociation des molécules d'eau et produit sur la face échangeuse de cations (EC) un flux de protons et sur la face échangeuse d'anions (EA) un flux d'hydroxyles (Hanada 1991, Simons 1989, Hurwitz 1996).

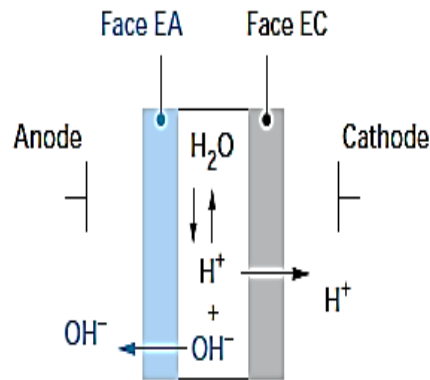


Figure I.12 : principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire (De Balmann 2006)

- **Les membranes amphotères :**

Les membranes amphotères contiennent à la fois des sites fixes positifs et des sites fixes négatifs distribués d'une façon aléatoire sur la matrice polymère (figure I.13).

- **Les membranes mosaïques :** les membranes mosaïques sont des membranes hétérogènes constituées des domaines macroscopiques des groupements fixes chargés positivement et d'autres chargés négativement, aléatoirement distribués sur la matrice polymère (figure I.13).

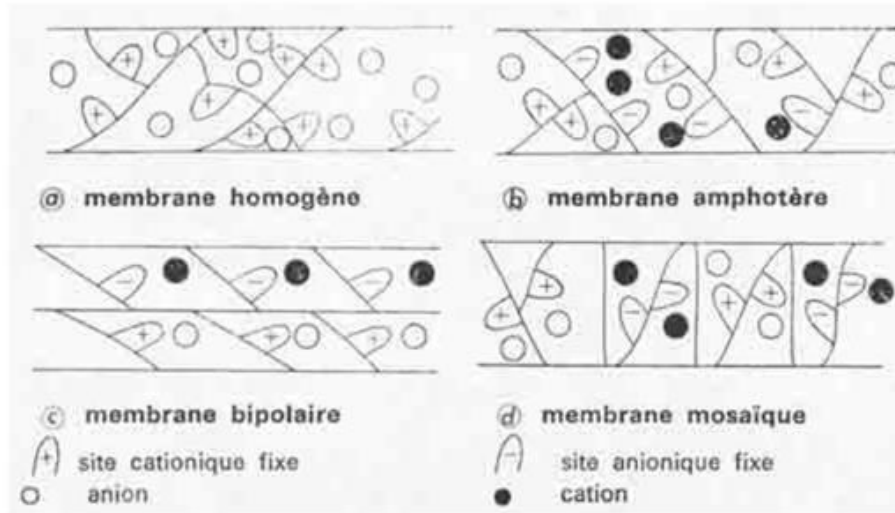


Figure I. 13 : Différents types de membranes échangeuses d'ions (Audinos 1999)

Les MEIs possèdent certaines propriétés spécifiques qui les caractérisent des autres échangeurs. Ci-dessous sont définies les propriétés les plus importantes :

I.1.9.1- La sorption d'électrolytes et l'exclusion de Donnan :

La perméabilité sélectivité d'une membrane à un type d'ions (cations ou anions) résulte de phénomène de répulsion électrostatique des ions. Pour des raisons d'électroneutralité, les ions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (en nombre équivalent) avec les ions mobiles (contre ions). Les co-ions contenus dans la solution adjacente (de même signe que les ions fixes) sont partiellement rejetés de l'EI pour préserver l'électroneutralité. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan (Donnan 1911). L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution adjacente. Ce phénomène se manifeste dans une membrane en équilibre avec une solution électrolytique et en absence de phénomène de transfert.

Si on prend le cas d'une membrane cationique plongée dans une solution électrolytique. Les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution (groupes fixes chargés négativement). Par contre la concentration des co-ions, de même signe que les sites actifs, est supérieure dans la solution que dans la membrane. Pour rétablir l'équilibre, les cations migrent de l'échangeur vers la solution, et les anions de la solution vers l'échangeur. Il en résulte une accumulation de charges à l'interface membrane – solution ; négative dans la membrane (sites actifs) et positive dans la solution (contres ions), qui se traduit par une différence de potentiel électrochimique non nul. Ce potentiel

électrochimique s'oppose à la diffusion ionique, maintient les cations dans la membrane et les anions dans la solution et limite la pénétration, ou la sorption de l'électrolyte dans la membrane (figure I.14).

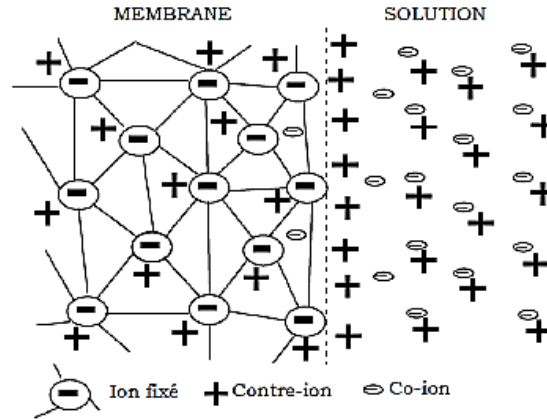


Figure I.14 : Distribution des charges entre la membrane et la solution à l'équilibre

Le potentiel de Donnan d'un ion i de valence z_i peut être évalué à partir des potentiels électrochimiques de cet ion dans la membrane $\bar{\mu}_i$ et dans la solution μ_i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + Fz_i\Phi \quad \text{I.1}$$

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln \bar{a}_i + Fz_i\bar{\Phi} \quad \text{I.2}$$

Où : les caractères simples correspondent à la phase solution et les caractères avec une barre correspondent à la phase membrane

$\bar{\mu}_i^\circ$ et μ_i° : Potentiels chimiques standards de l'ion i .

\bar{a}_i Et a_i : Activités de l'ion i .

Φ Et $\bar{\Phi}$: Potentiels électriques.

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température absolue (K),

F : Constante de Faraday (96500 C. mole⁻¹).

Si on admet que les potentiels électrochimiques standards sont identiques dans la solution et dans la membrane et que les activités des ions (a_i) sont assimilées à leurs concentrations (C_i) (Solutions suffisamment diluées). La différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution à l'équilibre est appelée Potentiel de Donnan. Elle est donnée par l'équation (I.3):

$$\Phi_{Donn} = \bar{\Phi} - \Phi = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{c_i}{\bar{c}_i} \quad \text{I.3}$$

Le potentiel de Donnan est à l'origine de la permselectivité des membranes. Il augmente avec l'augmentation de la différence de la concentration entre la solution et la membrane (Philippe et Vrij 2011). L'exclusion des co-ions est importante lorsque la concentration des sites fixes est élevée et la concentration de l'électrolyte en solution est faible (Boulehdid, 2008).

I.1.9.2- La permselectivité :

La sélectivité d'une membrane détermine son aptitude à favoriser le transfert des contre-ions et d'exclure la migration des co-ions. Une membrane est dite idéalement permselective si elle assure le passage exclusif des contres ions et empêche la migration des co-ions. La permselectivité φ est calculée par rapport au nombre de transport t de l'espèce considérée selon la relation suivante :

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t_s}{1 - t_s} \quad \text{I.4}$$

Où \bar{t} et t_s : Nombres de transport de l'espèce considérée dans la membrane et dans la solution respectivement.

Le nombre de transport t quantifie la fraction du courant transporté par une espèce ionique i ou par une famille d'espèces ioniques (cations ou anions) à travers une membrane échangeuse d'ions. Il est donné par l'expression (I.5)

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}} \quad \text{I.5}$$

Où :

i_i : est la densité de courant transportée par l'ion i , exprimée en $A.m^{-2}$

i_{tot} : est la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution.

La densité de courant i_i est reliée au flux d'ions correspondant, J_i (exprimé en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) par l'expression (I.6):

$$i_i = z_i F j_i \quad \text{I.6}$$

z_i : est la valence de l'ions i et F : le nombre de Faraday

La somme des nombres de transport de contre ions et de co-ions est toujours égale à l'unité.

$$\bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1 \quad \text{I.7}$$

Le nombre de transport \bar{t}_i d'une espèce i dans la membrane parmi un flux de i ions est peut être déduit des expressions I.5, I.6 et I.7:

$$\bar{t}_i = \frac{z_i j_i}{\sum_i (z_i j_i)} \quad \text{I.8}$$

La substitution de la densité de flux J_i ($j_i = v_i c_i$) et de la vitesse de l'ion i dans le champ électrique E ($v_i = u_i E$) dans l'expression I.8 conduit à l'expression de nombre de transport de l'ion i dans la membrane:

$$\bar{t}_i = \frac{\bar{u}_i z_i \bar{c}_i}{\sum_i \bar{u}_i z_i \bar{c}_i} \quad \text{I.9}$$

Où u_i est la mobilité de l'ion i

Pour une membrane parfaitement permselective le courant est transporté par les contre ions seulement. La permselectivité d'une membrane n'est pas constante mais elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations (Bouhidel 2008).

I.1.9.3- La diffusion et l'autodiffusion

Si une membrane échangeuse d'ions est placée entre deux solutions d'un même électrolyte de concentrations différentes. En absence de courant, Il y a diffusion ionique, le transfert s'effectue du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré de manière à équilibrer les potentiels chimiques.

A l'équilibre un phénomène d'autodiffusion des ions est constaté tandis que le bilan de transfert de matière à travers la membrane reste nul (Helfferich, 1962).

I.1.9.4- L'équation de transport membranaire :

L'étude de transfert de matière à travers une membrane est basée sur l'évaluation des flux de différentes espèces qui la traversent. Il existe plusieurs théories qui permettent de décrire ces flux. Elles sont souvent reliée aux forces de transfert (Brumleve et Buck 1978 ; Buck 1984 ; Helfferich 1995 ; Lakshminarayanaiah 1969).

Les phénomènes de transport membranaires sont traités à partir de l'équation de Nernst-Planck où la membrane est assimilée à une solution concentrée séparant deux phases aqueuses adjacentes. Le transfert de matière dépend essentiellement de la diffusion des ions et de leur migration au niveau des membranes.

Le flux de diffusion (J) des ions soumis à un gradient de concentration peut s'écrire selon la loi de Fick

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad \text{I.10}$$

La force agissante est le gradient de potentiel électrochimique de part et d'autre de la membrane.

$$J_i = -C_i u_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{I.11}$$

C_i est la concentration de l'espèce i , u_i sa mobilité dans la membrane et μ_i son potentiel chimique dans la membrane.

Nous pouvons déduire le flux de transfert ionique de l'espèce i à travers la membrane échangeuse d'ions à partir des expressions de flux ionique (I.11), de potentiel électrochimique μ_i (I.12), de coefficient de diffusion (I.13) de l'ion i de valence z_i dans la membrane et de son coefficient d'activité (I.14) :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + F z_i \Phi \quad \text{I.12}$$

$$D_i = k T u_i \quad \text{I.13}$$

$$a_i = \gamma_i C_i \quad \text{I.14}$$

Le flux de transfert ionique d'une espèce i à travers une membrane échangeuse d'ions soumise à un champ électrique et pour une solution idéale est ainsi donné par l'équation de Nernst-Planck (I.15).

$$J_i = -D_i \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d\gamma_i}{dx} + z_i \frac{F}{RT} C_i \frac{dE}{dx} \right] \quad \text{I.15}$$

L'équation de Nernst-Planck suppose que le transfert se fait à travers des systèmes isothermes. Elle décrit les principaux facteurs (convection, diffusion et électromigration) qui influencent le transfert ionique.

I.1.9.5- La résistance électrique :

La résistance électrique d'une membrane échangeuse d'ions (MEI) conditionne le transport ionique. Elle est directement liée à la nature des ions transportés, à la nature du matériau polymère (teneur en eau et degré de réticulation) et à la concentration de la solution en contact de la membrane (Lteif 1999 ; Dlugolecki 2010). Dans les procédés électromembranaires, la résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible pour limiter les besoins énergétiques de procédé.

I.1.10- Les textiles échangeurs d'ions (TEIs):

Les textiles échangeurs d'ions (TEIs) sont des matériaux échangeurs d'ions macroporeux résultant de l'association de fibres naturelles ou synthétiques sur lesquelles ont été fixés des groupements fonctionnels échangeurs d'ions. Ils se présentent sous la forme de feuilles plus épaisses que les membranes échangeurs d'ions (MEIs) dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 8 mm. A cause de leur forme ; les TEIs présentent l'avantage d'être plus facile à manipuler par rapport aux résines échangeuses d'ions (REIs). Leur structure fibreuse poreuse (structure poreuse non réticulée) offre une cinétique d'échange extrêmement rapide, permet une filtration physique associée à l'échange d'ions et donne une faible perte de charge (Danielsson 2006).

Conclusion

Les paramètres exigés pour les EIs sont liées directement à leur exploitation et à leur maintenance.

Il est difficile d'optimiser les propriétés des échangeurs d'ions (EIs) à cause des effets contraires des paramètres, par exemple un taux de DVB élevé améliore la résistance mécanique mais il augmente la résistance électrique. Une concentration élevée en sites fixes diminue la résistance électrique alors qu'elle augmente le taux de gonflement et diminue la stabilité mécanique.

Pour les MEIs, les propriétés les plus recherchées sont :

- Une permselectivité élevée ; une membrane qui a une permselectivité idéale permet le passage des contre ions seulement et exclue tous les co-ions.
- Une résistance électrique faible pour diminuer au maximum la consommation d'énergie.
- Une bonne stabilité mécanique et chimique ce qui augmente la durée d'exploitation.
- Un faible coût d'acquisition ; pour diminuer les frais d'investissement et d'exploitation (remplacement des membranes) des procédés électromembranaires.

Références bibliographiques :

- [1] Audinos R. (1999) ; membranes semi perméables, membranes échangeuses d'ions ; Technique de l'ingénieur, K361 v1.
- [2] Boulehdid H. (2008) ; Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique mono-sélective par modification chimique d'un film ETFE ; Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles.
- [3] Brumleve. T. R et Buck. R. P (1978); Numerical solution of the Nernst-Planck and Poisson equation system with application to membrane electrochemistry and solid state physics; Journal of Electroanalytical Chemistry 90: 1-31.
- [4] Brun J.P. (1989) ; Procédés de séparation par membranes : Transport, techniques membranaires, applications ; Edition Masson Paris.
- [5] Buck R. P. (1984); Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits for the Nernst-Planck equation applied to membrane systems; Journal of Membrane Science 17: 1-62.
- [6] 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.
- [7] De Balmann, H., Casademont R. E. (2006) ; Electrodialyse ; techniques de l'ingénieur ; traité génie de procédé J2840 v1.
- [8] De Dardel F. (2015) ; Echange d'ions : Principe de base ; Technique de l'ingénieur ; Traité génie de procédés J 2783 v2.
- [9] Długołęcki PE., Ogonowski, P., Metz S. J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. (2010) ; On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport; Journal of Membrane Science 349: 369-379.
- [10] Donnan F. G.(1911); The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialysing electrolyte; Zeitschrift für Elektrochemie 17: 572-581.
- [11] Gavach C., Innocent C. (1998) ; Les membranes échangeuses d'ions. Application aux milieux organiques; L'actualité Chimique 218:28-36.
- [12] Hanada F., Hiraya K., Ohmura N., Tanaka S.(1991); Bipolar membrane and method for its production; European Patent 459 820.
- [13] Helfferich F. (1962); Ion Exchange, 1st Edition: McGraw-Hill, New York.
- [14] Hurwitz H, El Moussaoui R. (1996); Bipolar membrane and method for fabricating such bipolar membrane; World Patent 96:01286.

- [15] Lakshminarayanaiah N. (1969), Transport Phenomena in Membranes; Academic Press, New York.
- [16] 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.
- [17] Mafé S. et Ramirez P. (1997); Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes; Acta Polymerica 48: 234–250.
- [18] Mehellou A. (2015); Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [19] Mizutani Y. (1990); Structure of ion exchange membranes; Journal of Membrane Sciences 49: 121-144.
- [20] Philipse A, Vrij A. (2011); The Donnan equilibrium: I. On the thermodynamic foundation of the Donnan equation of state; Journal of Physics: Condensed Matter 23: 194106 – 194116.
- [21] Shaposhnik V.A., Kesore K. (1997); An early history of electro dialysis with permselective membranes; Journal of Membrane Science 136: 35-39.
- [22] Simons R. (1989); High performance bipolar membrane; World Patent 89:01059 A1.
- [23] Spoor P. B. (2002); Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange - electro dialysis system; Technische Universiteit Eindhoven.
- [24] Strathmann H., Rapp H. J., Bauer B., Bell C.M. (1993); Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes; Desalination 90: 303–323.
- [25] Strathmann H. (2004); Ion Exchange Membrane Separation Processes; Membrane Science and Technology Series, 9; Elsevier Scientific, Amsterdam.
- [26] Trémillon B. (1965); Les séparations par les résines échangeuses d'ions; Edition Gauthier-Villars, Paris.

CHAPITRE I

2- Les procédés électromembranaires

I. 2 – Procédés électromembranaires :

I. 2. 1 – L'électrodialyse conventionnelle :

L'électrodialyse demeure la technique électromembranaire la plus utilisée (Shaposhnik 1997). Elle assure, grâce à un gradient de potentiel électrique, la purification et la concentration des solutions ioniques. La nomination d'électrodialyse a été faite par analogie à la dialyse qui assure la diffusion des solutés présents dans une solution à travers une membrane permselective sous l'effet d'un gradient de concentration (Pastor 1995).

Dans l'électrodialyse conventionnelle, les espèces ioniques (sels, acides, bases, ...) contenus dans un compartiment dit diluât sont transférés dans des compartiments dits concentrât à travers des MECs et des MEAs homopolaires, disposés parallèlement de part et d'autre du compartiment diluât.

Sous l'effet de champ électrique perpendiculaire à la membrane, les cations migrent vers la cathode en traversant la MEC et sont bloqués par la MEA dans le compartiment concentrât cations, réciproquement les anions migrent vers l'anode en traversant la MEA et sont bloqués dans le compartiment concentrât anions par la MEC. Il en résulte alors un appauvrissement en espèces ioniques dans le compartiment diluât et un enrichissement dans les compartiments concentrât (Figure I.15).

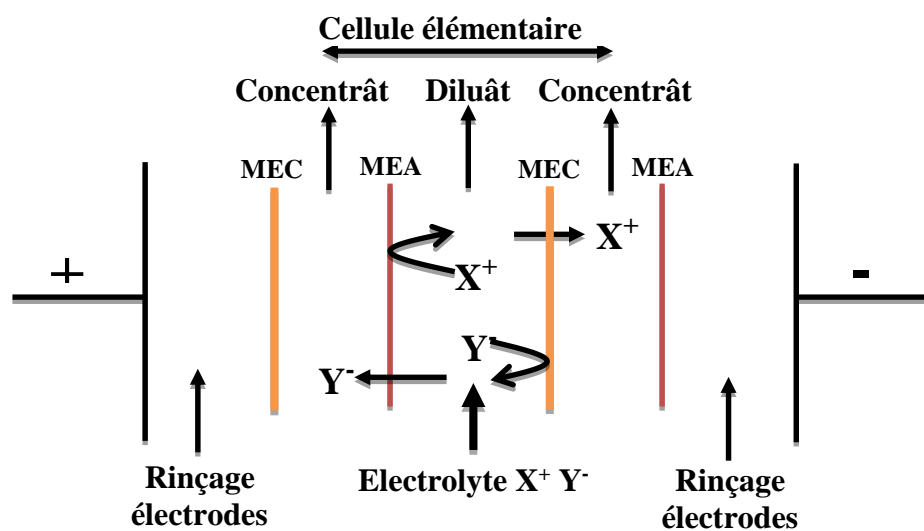


Figure I.15 : schéma de principe de l'électrodialyse conventionnelle

Dans les installations industrielles, un électrodialyseur est un empilement de cellules élémentaires situé entre les deux électrodes de passage de courant dans un assemblage de type filtre presse (Hang-Joo 2002 ; Ji-Suk 2007 ; Strathmann 2010). Les électrodes sont destinées à assurer la conduction électrique. Les compartiments sont alimentés en série du point de vue électrique et en parallèle de point de vue hydraulique (Koter 2000 ; Nagarale 2006).

Le dessalement de l'eau saumâtre et la pré-concentration du NaCl provenant de l'eau de mer restent les applications industrielles les plus importantes de l'ED conventionnelle (Firdaous 2007, Post 2010). L'ED est encore souvent utilisé pour la concentration des acides et des bases dans le domaine des industries agroalimentaires (Leiva 1988 ; Nagasubramanian 1977 ; Mani 1988, Bazinet 1998) pour réduire l'acidité des jus de fruits (Kikuchi 1995; Vera Calle 2002), pour le dessalement de lactosérum et comme base pour les préparations de laits infantiles (Reed 1984, Dykalo 1996, Casademont 2009) et dans le domaine pharmaceutique (Alvarez 1997, Rindfleisch. 1997).

De nombreuses études ont proposé l'ED pour contribuer au recyclage des effluents industriels (Klischenko 1999 ; Dalla Costa 2002 ; Santarosa 2002 ; Marder 2003 ; Mohammadi 2004 ; Mohammadia 2005 ; Chandramowleeswaran 2006 ; Nataraj 2007 ; Kabay 2008).

L'efficacité de procédé d'électrodialyse est déterminée non seulement par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par les paramètres d'exploitation du module membranaire. La densité de courant et la densité de courant limite ainsi que la vitesse d'écoulement sont les paramètres essentiels qui permet d'expliquer les phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage souvent rencontrés dans l'électrodialyse (Pabby, 2009).

I. 2. 1.1 – La polarisation de la concentration et le courant limite :

En électrodialyse, on considère que le flux de la solution à traiter est laminaire à la surface des membranes planes disposées en parallèle et turbulent au sein de la solution. La mobilité des contre-ions (cations ou anions) plus grande dans la membrane (MEC ou MEA) qu'au sein de la solution conduit à un gradient de concentration dans la couche limite laminaire aux surfaces de la membrane (les deux côtés) couramment appelée couches de Nernst ou couches limite de diffusion (figure I.16). Il en résulte un appauvrissement en contre-ions de côté diluât et un enrichissement en ces mêmes ions de côté concentrât : c'est la polarisation primaire ou la polarisation de concentration

La polarisation de concentration entraîne une limitation de la vitesse de processus de transfert de la matière. La croissance graduelle de la concentration dans la couche limite du côté concentrât génère un flux de diffusion antagoniste au flux de migration.

L'accumulation des espèces au voisinage de la membrane continue jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre le flux transféré sous l'action du gradient électrique et le flux de diffusion sous l'action du gradient de concentration. [Rubinstein, 1988 ; Helfferich 1962 et J.J. Krol 1999).

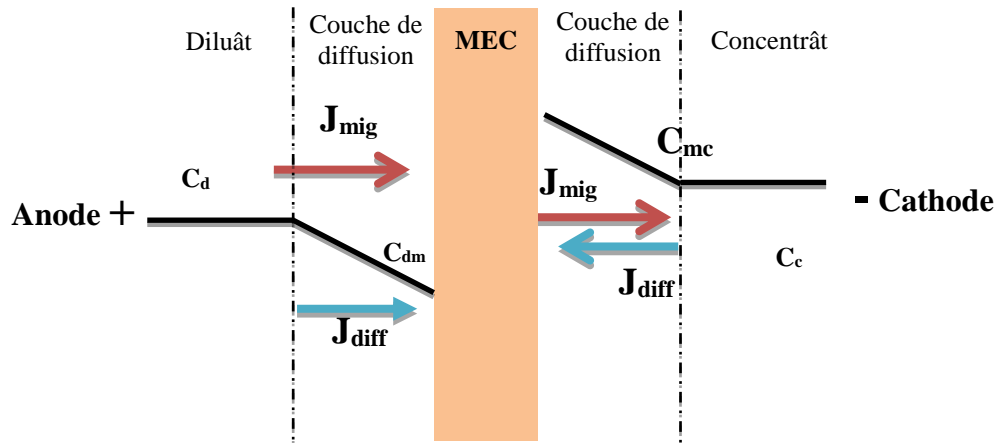


Figure I.16 : phénomène de polarisation de concentration en électrodialyse. C_d et C_c respectivement concentrations dans le diluât et le concentrât hors de la couche de diffusion et C_{dm} et C_{mc} concentrations à l'interface diluât- membrane et membrane-concentrât respectivement ; J_{mig} : flux de migration ; J_{diff} : flux de diffusion

Le flux de transfert de matière à travers la MEI augmente avec l'augmentation de courant injecté jusqu'au point où la concentration dans la couche limite côté diluât devient très faible voir nulle. La résistance de la couche de diffusion augmente ainsi fortement et la densité de courant atteint sa valeur maximale appelé densité de courant limite de polarisation donnée par l'expression (I.13) :

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_i}{\delta(\bar{t} - t)} \tag{I.13}$$

Où :

δ : l'épaisseur de la couche de diffusion,

z_i : la valence de l'espèce i ,

F : la constante de Faraday,

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i ($m^2 \cdot s^{-1}$),

C_i : concentration de l'espèce i en solution,

\bar{t} et t : Respectivement les nombres de transport de i dans la membrane et dans la couche limite.

La densité de courant limite est une grandeur expérimentale généralement déterminée par voltampérométrie (Barragan 1998 et 2002 ; Bouhidel 2000 ; Balster 2007 et Tanaka 2005 ; Aguilera 1991) à partir des tracés des courbes de densité de courant traversant la cellule en fonction de potentiel transmembranaire (Figure I.17).

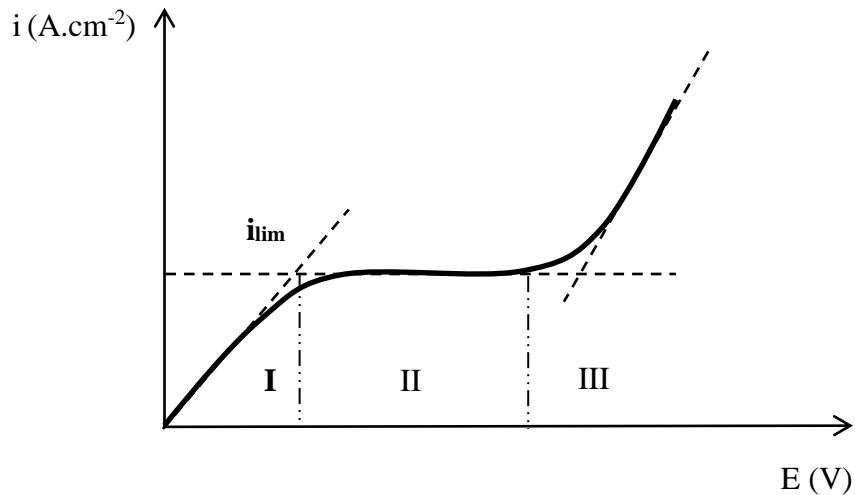


Figure I.17 : courbe courant – potentiel d'une MEI

La courbe courant-potential d'une membrane échangeuse d'ions (figure I.17) représente trois régions distinctes (Rubinstein 1984, Ramirez 1992, Maletzki 1992, Ibanez 2004) :

- La 1^{ère} région (**I**) : aux basses densités, le système suit la loi d'Ohm (système linéaire) et présente une résistance électrique constante, le passage de courant est assuré par les ions présents en solution.
- La 2^{ème} région (**II**) : la densité de courant reste constante lorsque le potentiel augmente, ce palier correspondant à la densité de courant limite.
- La 3^{ème} région (**III**) : présente une croissance de la densité de courant avec l'augmentation de potentiel. Théoriquement le courant ne devrait pas augmenter au-delà de la valeur de courant limite car la concentration à proximité de la membrane a atteint zéro. Ce dépassement en courant est attribué à des phénomènes de fuite en co-ions, de dissociation de l'eau et d'électroconvection (Nikonenko 2010 ; Maletzki 1992 ; Tannaka 2010 ; Rösler 1992 ; Han 2015).

La dissociation de l'eau produit de nouvelles espèces ioniques (protons et hydroxydes) qui transportent le courant ce qui influe négativement sur le rendement faradique et l'efficacité de procédé. Au cours de cette phase, les MEIs sont sujettes à des changements radicaux de pH et à des échauffements locaux dues à la dissociation de l'eau et à l'électroconvection (Simons 1979 et 1985 ; Strathmann 1997 ; Rubinstein 1984, Sistas 1997). Ces phénomènes peuvent altérer les structures des membranes irréversiblement.

La valeur de courant limite est peut-être déterminée par la méthode de Cowan et Brown (Cowan et Brown 1959 ; De-Leoân et Field 2000) basée sur des mesures potentiométriques ou ampérométriques. La méthode consiste à tracer la variation de la résistance de la membrane (U/I) en fonction de l'inverse de courant ($1/I$). Le point d'inflexion où la courbe change de pente correspond au point de polarisation ou à la valeur de courant limite I_{lim} (Figure I.18). Pour s'assurer de l'efficacité de courant (le courant ne permet qu'à la migration des espèces chargées à travers la MEI), l'ED est généralement réalisée à des densités de courant inférieures à 80% de la densité de courant limite (i_{lim}).

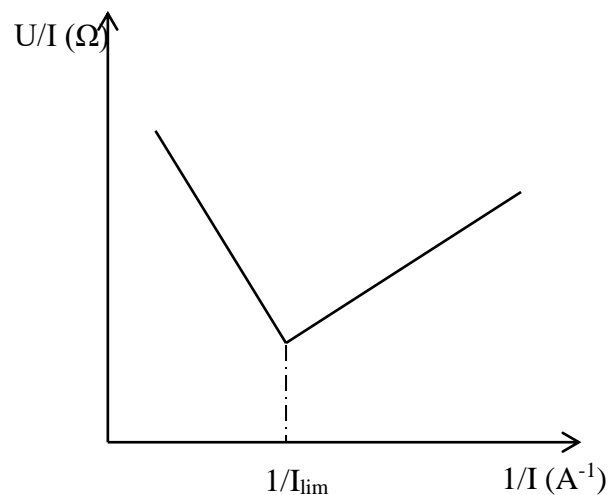


Figure I. 18 : détermination graphique de courant limite I_{lim} selon la méthode de Cowan et Brown 1959

I. 2. 1.2- La polarisation secondaire ou le colmatage :

La polarisation secondaire ou le colmatage est l'accumulation des substances non solubles (particules, colloïdes, sels et macromolécules...) à la surface ou au sein de la membrane. Ces dépôts entraînent une diminution progressive de la perméabilité membranaire suite au blocage des canaux de circulation de fluides et à un abaissement de la sélectivité membranaire par fixation irréversibles des contre ions sur les sites actifs.

Il s'agit d'un phénomène limitant du procédé car il provoque l'augmentation de la résistance électrique du module d'électrodialyse et diminue son rendement faradique.

Plusieurs types de colmatages existent.

- Entartrage par la précipitation de minéraux (Casademont 2008).
- Empoisonnement des sites actifs par fixation de contre-ions volumineux ou multivalents (Delimi 2000).
- Encrassement par des colloïdes ou des matières organiques.

En général, les MECs sont plus résistant et robuste au colmatage que les MEAs (Ghalloussi 2013 et Vasquez 2014). Les MEAs sont sensibles au colmatage par les espèces chargées négativement, tels que les colloïdes et la matière organique (Delimi 1995) et les MECs sont sensibles au colmatage de nature minérale (Araya 2012, Ibanez 2004).

Le colmatage est un phénomène difficile à contrôler, il dépend des propriétés physicochimiques des espèces présentes (charge, taille, solubilité ou hydrophobicité, ...), de la nature de la membrane et des conditions d'exploitation (pH, température, concentration, ...).

Le colmatage de la membrane se traduit principalement par une augmentation de la résistance électrique de la cellule et de l'empilement, une perte de permselectivité et une altération réversible ou irréversible de la membrane.

En plus de colmatage, le vieillissement des membranes ou du matériau polymère constitue un autre problème qui confronte les procédés membranaires. La structure du polymère n'est pas stable et peut se dégrader en contact d'électrolytes forts (Ghalloussi 2013 et Vasquez 2014)

I. 2. 1.3- L'osmose et l'électro-osmose :

Simultanément au flux de diffusion due à la différence de concentration, il s'établit un flux de solvant de compartiment le moins concentré vers le compartiment le plus concentré. Ce phénomène qui contribue au transfert de solvant, est le phénomène d'osmose (Maletzki 1992, Han 2015). En présence de champs électrique, la migration des contre ions à travers la MEI s'accompagne d'un transfert de solvant en contact (molécules de solvation) créant ainsi un flux d'électroosmose qui est en réalité un contre transport de solvant (Mishchuk, 1998).

I. 2. 2 – Les procédés hybrides couplant l'électrodialyse à l'échange d'ions :

L'hybridation entre l'électrodialyse et l'échange d'ions permet de réunir les avantages des deux procédés et de balayer leurs inconvénients. L'insertion de matériau échangeur d'ions dans le compartiment diluât augmente la conductivité du milieu ce qui améliore nettement l'efficacité du procédé pour le traitement de solutions diluées. La régénération chimique du matériau échangeur d'ions est ainsi éliminée car elle se fait électriquement. Deux procédés sont issus de ce couplage ; l'électrodéionisation et l'électropermutation.

I. 2.2.1 – L'électrodeionisation (EDI) :

Le procédé d'EDI (Strathmann 2010; Tanaka 2007 ; Dermentzis 2010) consiste à insérer dans le compartiment diluât d'un électrodialyseur un mélange de REC et de REA pour augmenter la conductivité du milieu. Sous l'effet de champ électrique, les ions contenus dans la solution à traiter migrent vers l'anode ou la cathode en traversant les MEIs cationique (MEC) et anionique (MEA). On obtient ainsi un effluent déminéralisé à la sortie du compartiment alimentation (diluât) et deux effluents concentrés de part et d'autre de celui-ci (figures I. 19). Le module d'EDI fonctionne comme étant un EI classique à lit mélangé continuellement régénéré par les ions H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau dans le compartiment diluât (Thate 1999). La présence du matériau EI offre aux ions un chemin plus conducteur. Les ions migrent vers les compartiments de concentration en passant d'une bille à une autre (figure I. 20). Comme un électrodialyseur, un module d'EDI contient souvent plusieurs compartiments de purification (diluât) et de concentration (concentrât).

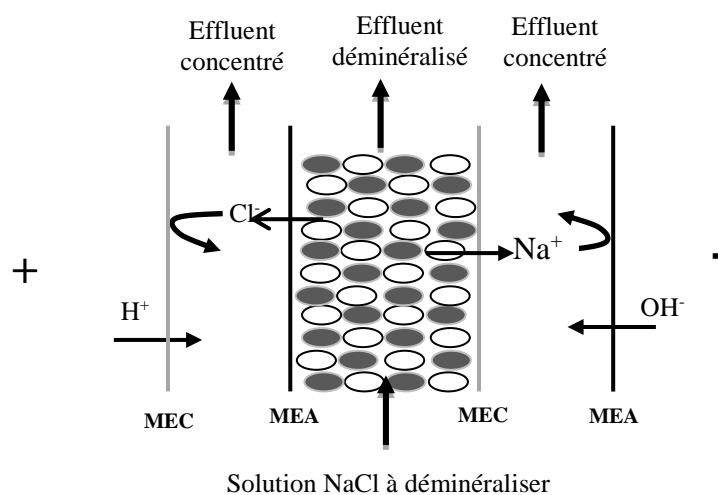


Figure I. 19: Principe de fonctionnement de l'électrodeionisation (Ganzi 1987)

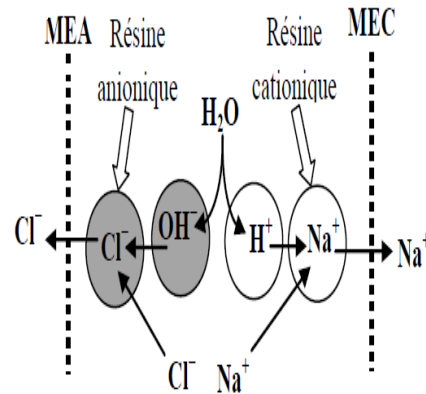


Figure I. 20 : Mécanisme de transfert des ions dans le procédé EDI (Ganzi 1987)

L'EDI est principalement utilisé pour la production de l'eau ultrapure (Ganzi 1987 et Arar 2014) et le traitement des effluents chargés en ions métalliques (Spoor 2001 ; Song 2005 ; Dzyazko 2006 ; feng 2007 et Dermentzis 2010).

I. 2.2.2 - L'électropermutation (EP):

Le procédé d'électropermutation (EP) appelé aussi électroextraction ou encore électrorégénération adoptée dans ce travail a été décrit pour la première fois par Spiegler et Coryell en 1952. Il a été utilisé en 1980 par H. Strathmann pour le traitement d'un effluent chargé en ions plomb Pb^{2+} .

L'électropermutation comme l'électrodéionisation combine l'échange d'ions à l'électrodialyse. La différence entre les deux techniques réside dans le fait que l'EDI cible la déminéralisation de flux traité (élimination des cations et des anions) alors que l'électropermutation cible le remplacement ou la permutation de l'ion indésirable (cation ou anion) par un autre ion plus acceptable. Elle consiste à insérer dans le compartiment alimentation de module d'électropermutation un seul type d'échangeur d'ions initialement chargé (en absence de courant) en ions à extraire (Strathmann et Kock 1980, Spoor 2002, Danielsson 2006). Le compartiment d'alimentation est délimité de part et d'autre par des membranes échangeuses d'ions de même type que l'échangeur d'ions.

Pour extraire les anions, la technique utilise des échangeurs d'ions anioniques (membranes et résine ou textiles). La figure I.21 représente le principe d'élimination des nitrates des eaux de consommation par électropermutation (Danielsson 2006).

Sous l'effet de champ électrique les chlorures provenant de compartiment (CC) de côté cathodique, viennent remplacés les ions nitrates contenus dans le compartiment alimentation

(FC) remplie par un textile échangeur d'ions chargé en chlorures Cl^- . Les ions nitrates séparés de flux traité sont transférés vers le compartiment concentrât (CC) de côté anodique où ils sont concentrés à cause de la présence de la membrane échangeuse de cations.

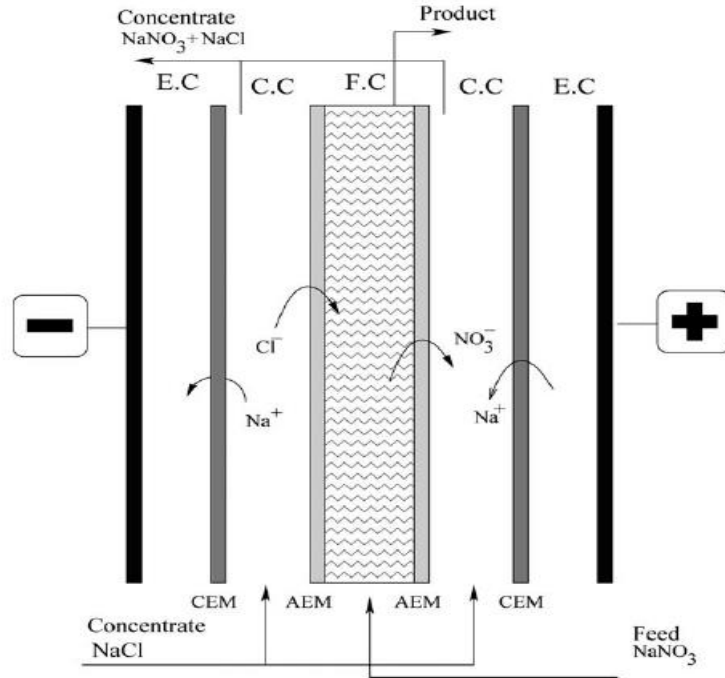


Figure I.21 : principe d'élimination des nitrates des eaux de consommation par électropermutation (Danielsson 2006).

L'élimination des cations nécessite l'utilisation des échangeurs d'ions cationiques (membranes et résines ou textiles). La figure I.22 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule d'EP pour l'extraction des ions Ni^{2+} des solutions diluées.

Sous l'effet du champ électrique, les ions H^+ provenant de compartiment donneur de protons (D) migrent vers le compartiment alimentation (A) qui contient la REC en traversant la MEC1. La résine préalablement chargée en ions Ni^{2+} libère ces ions et se trouve ainsi sous forme régénérée H^+ . Les ions Ni^{2+} libérés de la REC sont simultanément transférés vers le compartiment receveur d'ions en traversant la MEC2 où ils sont concentrés à cause de la présence de la MEA qui empêche le passage des cations Ni^{2+} vers la cathode.

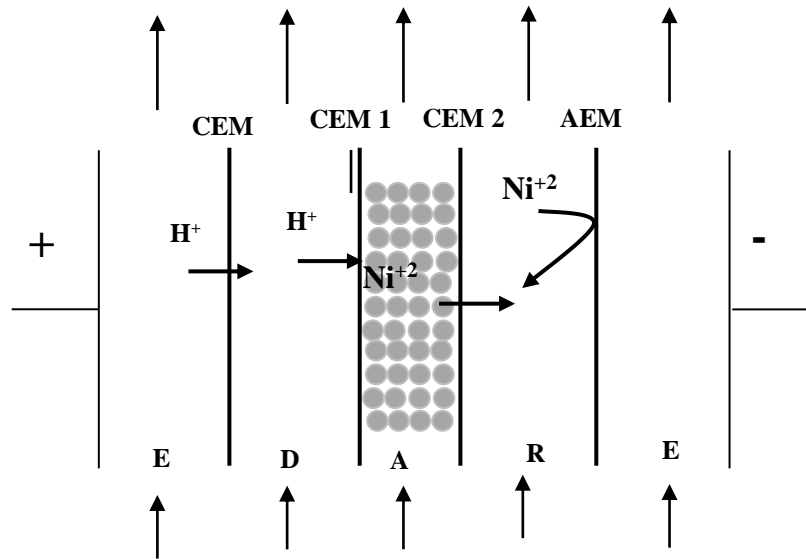


Figure I.22 : principe de traitement d'un effluent chargé en ions Ni^{+2} par EP; D : Donneur de proton A : Alimentation, R : Receveur d'ions et E : Electrodes

De nombreuses études ont montré l'efficacité de L'EP pour l'élimination des métaux lourds des solutions diluées :

Ezzahar et al en 1996 ont utilisé l'EP pour l'épuration des solutions diluées contenant des ions Na^+ et Zn^{2+} en utilisant un pilote d'ED à cinq compartiments. Ils ont constaté que la présence de matériaux textile dans le compartiment central d'alimentation améliore nettement la conductivité du milieu et n'affecte pas le taux d'élimination des impuretés qui dépasse 95%. Ils ont recommandé l'utilisation de l'électropermutation pour l'élimination et la concentration des ions métalliques contenus dans des rejets industriels très peu chargés.

Basta et al (1998) ont étudié l'efficacité de la technique d'EP pour l'élimination des ions Pb^{+2} des solutions diluées en utilisant deux types d'EI ; un textile sulfonique à caractère fort et un textile carboxylique qui a un caractère faible. Ils ont montré que l'utilisation de textile carboxylique est limitée par la forte consommation énergétique par rapport au textile sulfonique, la faible ionisation des groupements fonctionnels et les phénomènes de colmatage de la membrane suite à l'augmentation de voltage de la cellule ce qui induit la dissociation des molécules d'eaux et la précipitation des ions Pb^{2+} sous forme d'hydroxyde. Ils ont montré également que le transfert des ions Pb^{2+} de compartiment d'alimentation vers le compartiment receveur se fait en trois étapes :

Une étape de fixation des ions sur l'EI au début de l'expérience suivie d'une étape où la fixation des ions sur l'EI et le transfert de ces derniers vers le receveur se font simultanément mais le nombre des ions transféré augmente plus rapidement que le nombre des ions fixés et en fin une étape d'équilibre où le nombre d'ions fixés demeure constant et le textile est continuellement régénéré par les protons provenant de compartiment cathodique.

Smara et al ont utilisé un procédé d'EP qui combine l'ED à l'échange d'ions sur résine pour l'électroextraction des ions bivalents (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+}) des solutions diluées (2005) et le traitement d'un effluent contenant un mélange de ces ions (2007). La résine utilisée était initialement saturée avec l'ion étudié. Ils ont abouti à des taux de purification élevé (>99%) et des taux de concentration de l'ordre de 5 fois plus élevé que la concentration initiale.

Vasilyuk et al (2004) ont utilisé l'EP pour le traitement des solutions diluées contenant des ions Cu^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} en utilisant deux types de résines ; organique et inorganique. Ils ont trouvé qu'au début de l'expérience (pendant 3-4 heures) le flux de transfert des ions vers le receveur est proche de zéro. Après une période d'accumulation, les ions apparaissent dans le receveur avec un flux des ions qui varie linéairement avec le temps.

Mehelou et al. (2014) ont utilisé l'EP pour le traitement des solutions contenant un mélange de cations bivalents (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+}). Ils ont étudié l'influence de l'affinité de la membrane cationique vis-à-vis aux cations étudiés et son influence sur le transfert ionique. Ils ont trouvé que le taux de transfert suit le même ordre que l'affinité de la membrane vis-à-vis aux cations étudiés. Ils ont également constaté que l'affinité et le flux de transfert sont inversement proportionnels au rayon hydraté de l'ion considéré.

Danielsson et al (2006) ont utilisé la technique d'EP avec un textile échangeur d'anions pour l'élimination des nitrates des eaux potables. Ils ont montré que l'incorporation de textile dans le pilote d'ED accentue l'élimination des ions nitrates des solutions traitées et diminue la consommation électrique.

Dans un travail antérieur, (Gabli et al 2008), nous avons traité des solutions diluées contenant des ions Pb^{2+} par électropermutation. Parmi les électrolytes régénérants étudiés, l'acide nitrique semble le mieux adapté à l'élimination des ions Pb^{2+} , l'acide sulfurique provoque la précipitation des ions Pb^{2+} à la surface de la membrane. Nous avons atteint des taux d'épuration de l'ordre de 98% et des facteurs de concentration de 0,87.

La technique d'EP est encore utilisée pour l'épuration des acides. Boutemine et al (2009) ont utilisé l'EP pour l'épuration et la concentration de l'acide chromique contenant des impuretés métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+}). Ils ont étudié l'influence de la densité de courant, de pH de la solution à traiter et de débit de circulation de la solution d'alimentation sur l'efficacité du procédé. Ils ont conclu que pour le mode de fonctionnement en circuit ouvert avec un seul passage, les flux de transfert et les taux d'épuration augmentent avec la densité de courant appliquée et le pH de la solution alors que l'augmentation du débit entraîne une diminution des performances d'élimination des impuretés.

Conclusion :

L'EI reste un atout important pour aboutir à des concentrations résiduelles très faibles compatibles avec les exigences de la réglementation (substances dangereuses.). Cependant, il représente les inconvénients tel que : être discontinu, génère de grand volume de rejets salins, sensible à la pollution organique et n'est efficace qu'a sur des rejets peu chargés (nécessite un traitement préalable de filtration, floculation, ...).

L'électrodialyse, la technique électromembranaire la plus utilisée perd son efficacité en cas de traitement des solutions diluées à cause des phénomènes de polarisation. La sensibilité des membranes au colmatage constitue une charge supplémentaire aux installations industrielles (prétraitement et coût de remplacement).

L'association de l'électrodialyse à l'échange d'ions conduits aux procédés hybrides promoteurs ; électropermutation et électrodeionisation ; dont les quels la présence de matériau EI améliore la conductivité de milieu et élimine la phase de régénération chimique ; la régénération se fait électriquement.

Références bibliographiques :

- [1] Aguilera V.M., Mafé S., Manzanares J.A., Pellicer J. (1991); Current–voltage curves for ion exchange membranes. Contribution to the total potential drop ; *Journal of Membrane Science* 61 : 177–190.
- [2] Alvarez F, Alvarez R, Coca J, Sandeaux J, Sandeaux R, Gavach C (1997); Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes; *Journal of membrane science* 123: 61–69.
- [3] Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M. (2011); Removal of Cu⁺² by microflow electrodeionization (EDI) system; *Desalination* 277: 296-300.
- [4] Araya N. C. (2012) ; Etude de la formation de colmatages minéraux sur les membranes échangeuses d'ions en cours d'électrodialyse de solutions salines modèles : mécanismes de formation et contrôle par des ratios de champs électriques pulsés optimisés ; Thèse de Doctorat Université Laval Québec.
- [5] Balster.J., M. H.Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. (2007); Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current; *Journal of Physical Chemistry* 111 : 2152-2165.
- [6] Barragan V. M., Bauza C. R. (1998); Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density; *Journal Of Colloid and Interface Science* 205 : 365- 373.
- [7] Barragan V. M., Bauza C. R. (2002); Current–voltage curves for a cation-exchange membrane in methanol–water electrolyte solutions; *Journal of Colloid and Interface Science* ; 247 : 138–148.
- [8] Basta K., Aliane, A., Lounis, A., Sandeaux, R., Sandeaux J., Gavach, C., (1998); Electroextraction of Pb²⁺ ions from diluted solutions by a process combining ion exchange textiles and membranes; *Desalination*; 120 : 175-184.
- [9] Bazinet L, Lamarche F, and Ippersiel D. (1998); Bipolar-membrane electrodialysis: An application of electrodialysis for the food industry; *Trends Food Sciences and Technology* 9 : 107–113.
- [10] Bouhidel K. E., Oulmi K. (2000); Concentration polarization in electrodialysis: Buffer solutions experimental method; *Desalination* ; 132 : 199-204.
- [11] 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.

- [12] Casademont C., Farias M. A., G. Pourcelly, L. Bazinet (2008); Impact of electro dialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios; *Journal of Membrane Science* 325(2): 570 - 579.
- [13] Casademont C., Sistat P., Ruiz B., Pourcelly G., Bazinet L. (2009); Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration; *Journal of Membrane Science* 328 : 238–245.
- [14] 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.
- [15] Dermentzis K., (2010); Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization; *Journal of Hazardous Materials* 173 : 647–652.
- [16] 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.
- [17] Chandramowleeswaran M., Palanivelu K. (2006); Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electro dialysis; *Desalination* 201 : 164–174.
- [18] Dalla Costa R. F., Rodrigues M. A. S., Ferreira J. Z. (1998); Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, *Separation Science and Technology* 33 : 540-547.
- [19] De Dardel F. (2016) ; Échange d'ions : mise en œuvre ; *Technique de l'ingénieur ; Traité Génie des procédés J2784 v2.*
- [20] De Dardel F. (2016) Échange d'ions : Applications ; *Technique de l'ingénieur ; Traité Génie des procédés J2785.*
- [21] Delimi R., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C. (1995); Properties of an anion exchange membrane in contact with aqueous solutions of sodium chloride and sodium benzenecarboxylate or benzenesulfonate ; *Journal of Membrane Science* 103 : 83-94.
- [22] Delimi R., Benkada A., Sandeaux J., Sandeaux R., Pourcelly G. (2000) ; Propriétés de transport de membranes échangeuses d'anions en présence d'ions organiques. Partie II. Influence de la taille de la chaîne aromatique ; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris - Série IIc -Chimie - Chemistry* 3 (11-12) : 853–859.
- [23] Dykalo N.Y., Gavrilov G.B., Kim V.V. (1996); Controlling acidity of dairy and other products containing aqueous phase by passing product through three-chamber electro dialysis

apparatus with alternating anion- or cation-exchange and bipolar membranes; U.S.S.R. Patent no RU2 052 942-C1.

[24] Ezzahar, S., Cherif A.T., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach, C.(1996) ; Continuous electropermutation with ion exchange textiles ; *Desalination* 104 : 227-233.

[25] 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.

[26] Firdaous L., Malériat J.P., Schlumpf J.P., Quéméneur F. (2007); Transfer of monovalent and divalent cations in salt solutions by electrodialysis; *Separation Science and Technology* 42(5): 931-948.

[27] Gabli M, Smara A, Mecibah W, Benredjem Z., Delimi R. (2008) ; décontamination d'un effluent chargé en Pb (II) par électroextraction ; *Revue COST 6* : 139-143.

[28] 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.

[29] Ghalloussi R., Vasquez W.G., Chaabane L., Dammaka L., Larchet C., Deabate S.V., Nevakshenova E., Nikonenko V., Grande D. (2013); Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation ; *Journal of Membrane Science* 436 : 68–78.

[30] Guan S., Wang S. (2007); Experimental studies on electrodeionization for the removal of copper ions from dilute solutions; *Separation Science and Technology* 42 (5) 949-961

[31] Hang-Joo L., Sarfert F., Strathmann H., Moon S. H.,(2002); designing of an electrodialysis plant; *Desalination* 142 : 267-286.

[32] Han L., Galier S., de Balman H. R. (2015); Ion hydration number and electroosmosis during electrodialysis of mixed salt solution; *Desalination* 373 : 38 - 46.

[33] Helfferich F. (1995); ion exchange; McGraw-Hill, New York.

[34] Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. (2004); Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes; *Journal of Membrane Science* 239 : 119–128.

[35] Ji-Suk P., Song J.H., Yeon K. H., Moon S.H.. (2007) ; Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes; *Desalination* 202 : 1–8.

[36] Kabay N., Kahvec H., İpek Ö., Yüksel M. (2006); Separation of monovalent and divalent ions from ternary mixtures by electrodialysis; *Desalination* 198 : 74–83.

- [37] Kikuchi K-I., Gotoh T., Takahashi H., Higashino S., Dranoff J.S. (1995); Separation of amino-acids by electrodialysis with ion-exchange membranes; *Journal of Chemical Engineering* 28 : 103–109.
- [38] Klischenko R., Komilovich B., Chebotaryova R., Linkov V. (1999); Purification of galvanic sewage from metals by electrodialysis ; *Desalination* 126 : 159-162.
- [39] Koter S. (2001); Transport number of counter ions in ion-exchange membranes; *Separation and Purification Technology* 643: 22-23.
- [40] 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 (1-2): 145-154.
- [41] Leiva M. H. (1988); the use of Electrodialysis in food processing Part 1: some theoretical concepts; *Lebensmittel Wissenschaft + Technologie* 21 : 119 – 125.
- [42] Maletzki F., Rösler H.W., Staude E. (1992); Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise spectra under different conditions of free convection; *Journal of Membrane Science* 71 : 105–115.
- [43] Mani K.N., Chlanda F.P., Nagasubramanian K. (1988); Aquatech membrane technology for recovery of acid=base values from salt stream; *Desalination* 68: 149–167.
- [44] Marder L., Bernardes M.A., Ferreira J. Z. (2004); Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system, *Separation and Purification Technology* 37 : 247-255.
- [45] Mehellou A., Delimi R., Benredjem Z., Innocent C. (2015); Affinity of cation exchange membranes towards metallic cations: Application in continuous électropermutation; *Separation Science and Technology* 50 (4) : 495 - 504.
- [46] Mishchuk N. A. (1997); Nonstationary Concentration Polarization of Ion – Exchange Membranes: 2. Pulses of Electrical Potential Drop ; *Colloid Journal* 59 (2) : 202 – 205.
- [47] Mohammadi T., Moheb A., Sadrzadeh M, Razmi A (2005); Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis ; *Separation and Purification Technology* 41: 73–82.
- [48] Nagarale R.K., Gohil G.S., Vinod K S. (2006); Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes; *Advances in Colloid and Interface Science* 119 : 97 – 130.

- [49] Nagasubramanian K., Chandla F.P., Liu K.J. (1977); Use of bipolar membranes for generation of acid and base—an engineering and economic analysis; *Journal of Membrane Science* 2 : 109–124.
- [50] Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T.M., (2007); Potentiel application of an electro dialysis pilot plant containing ion exchange membrane in chromium removal; *Desalination* 217 : 181-190.
- [51] Nikonenko V. V, Pismenskaya N. D., Belova E. I., Sistas P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. (2010); Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis ; *Advances in Colloid and Interface Science* 160 : 101–123.
- [52] Oehme Lewatit Ch. (1971) ; Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie, Ed. Oberfläche-Surface, 6, 18.
- [53] Pabby A. K., Rizvi S.H., Sastre A. M. (2009); *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological* ; CRC Press Taylor & Francis Group.
- [54] Post J. W., Goeting C. H., Valk J., Goinga S., Veerman J., Hamelers H. V. M., Hack P. J. F. M. (2010); Towards implementation of reverse electro dialysis for power generation from salinity gradients; *Desalination and Water Treatment* 16 (1-3) : 182-193.
- [55] Pastor J., Pauli A.M. (1995) ; *Dialyse ; techniques de l'ingénieur P1525 v2*.
- [56] Reed P. B. (1984); Electro dialysis for the purification of protein solutions; *Chemical Engineering Progress* 12: 47–50.
- [57] Rindfleisch D., Syska B., Lazarova Z., Schugerl K. (1997); Integrated membrane extraction, enzymic conversion and electro dialysis for the synthesis of ampicillin from penicillin; *Journal of Process Biochemistry* 32(7): 605–616.
- [58] Rösler H.W., Maletzki F., Staude E. (1992); Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: chronopotentiometric studies; *Journal of Membrane Science* 72 : 171–179.
- [59] Rubinstein I., Warshawsky A., Schechtman L., Kedem O. (1984); Elimination of acid–base generation (water-splitting) in electro dialysis; *Desalination* 51: 55–60.
- [60] Rubinstein I., Staude E., Kedem O. (1988); Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane; *Desalination* 69 : 101-114.
- [61] Rubinstein I. (1990); Theory of concentration polarization effects in electro dialysis on counter-ion selectivity of ion-exchange membranes with differing counter-ion distribution coefficients; *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 86 : 1857-1861.

- [62] Santarosa V.E., Peretti F., Caldart V., Zoppas, J., Zeni M. (2002); Study of ion-selective membrane from electro dialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni; *Desalination* 149 : 389-391.
- [63] Schoeman J. J. (2008); Evaluation of electro dialysis for the treatment of a hazardous leachate; *Desalination* 224 : 178–182.
- [64] Shaposhnik V.A.; Kesore K. (1997); An early history of electro dialysis with permselective membranes; *Journal of Membrane Sciences* 136 : 35–39
- [65] Simons R. (1979) ; The origin and elimination of water splitting in ion-exchange membranes during water demineralisation by electro dialysis; *Desalination* 28 : 41–42.
- [66] Simons R. (1985); Water splitting in ion exchange membranes; *Electrochimica. Acta* 30: 275–282.
- [67] Sizat P., Pourcelly G. (1997); Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers ; *Journal of Membrane Science* 123 : 121-131.
- [68] 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.
- [69] Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J. (2007); Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electro dialysis process; *Separation and Purification Technology* 57 : 103–110.
- [70] Song J. H., Yeon K. H., Moon S.H. (2005); Transport characteristics of Co^{2+} through an ion exchange textile in a continuous electrodeionization (CEDI) system under electroregeneration; *Separation Science and Technology* 39 (15) : 3601 - 3619.
- [71] Spiegler K. S. (1971) ; Polarization at ion exchange membrane- solution interfaces ; *Desalination* 9 : 367-385.
- [72] Spoor P.B., Koene L., Janssen L.J.J (2002) ; Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electro dialysis cell ; *Journal of Applied Electrochemistry* 32 : 369–377.
- [73] Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. (2002) ; Continuous deionization of a dilute nickel solution ; *Chemical Engineering Journal* 85 : 127–135.
- [74] Spoor P.B., Grabovsk L., Koene L., Janssen L.J.J., ter Veen W.R. (2002) ; Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electro dialysis system ; *Chemical Engineering Journal* 89 : 193–202.
- [75] Strathmann H., Kock K. (1980); Effluent free regeneration of a lead-charged ion-exchange resin by electro dialysis; *Journal of the American Chemical Society* 21 (2): 105-115.

- [76] Strathmann H, Krol JJ, Rapp H-J, Eigenberger G. (1997); Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes; *Journal of Membrane Science* 125: 123–142.
- [77] Strathmann H. (2010) Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications; *Desalination* 264 : 268-288.
- [78] Tanaka Y. (2005) ; Limiting current density of an ion-exchange membrane and of an electro dialyzer ; *Journal of Membrane Science* 266 : 6–17.
- [79] Tanaka Y. (2010) ; Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane ; *Journal of Membrane Science* 350 : 347–360.
- [80] Thate S., Specogna N., Eigenberger G. (1999) ; Electrodeionisation: a comparison of different EDI concepts used for the production of high purity-water; *Ultrapure water* 16 : 42-49.
- [81] Vasquez W. G. (2013) ; Etude du comportement à long terme des membranes échangeuses d’ions utilisées dans les procédés d’électrodialyse. Thèse de doctorat ; Université Paris-Est.
- [82] 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.
- [83] Vera E, Dornier M, Sandeaux J, Pourcelly G. (2002); Deacidification of the clarified passion fruit juice using different electrodialysis configurations; *Desalination* 149: 357–361.
- [84] Vera E, Ruales J, Sandeaux J, Dornier M, Persin F, Reynes M, Pourcelly G. (2003); Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice; *Journal of Food Engineering* 59: 361–367.

CHAPITRE II

Le Nickel

Les métaux lourds sont des éléments métalliques réputés toxiques pour l'homme, la faune et la flore (Boudène 1993). Ils sont présents naturellement dans notre environnement (microorganismes vivants, végétaux et animaux) et massivement utilisés dans l'industrie. La production de nickel est présentée à titre d'exemple sur la figure II.1. Ils contaminent par conséquent les sols et les milieux aquatiques et peuvent se retrouver même dans notre chaîne alimentaire ce qui peut être à l'origine de plusieurs effets toxiques (Gouzy 2014).

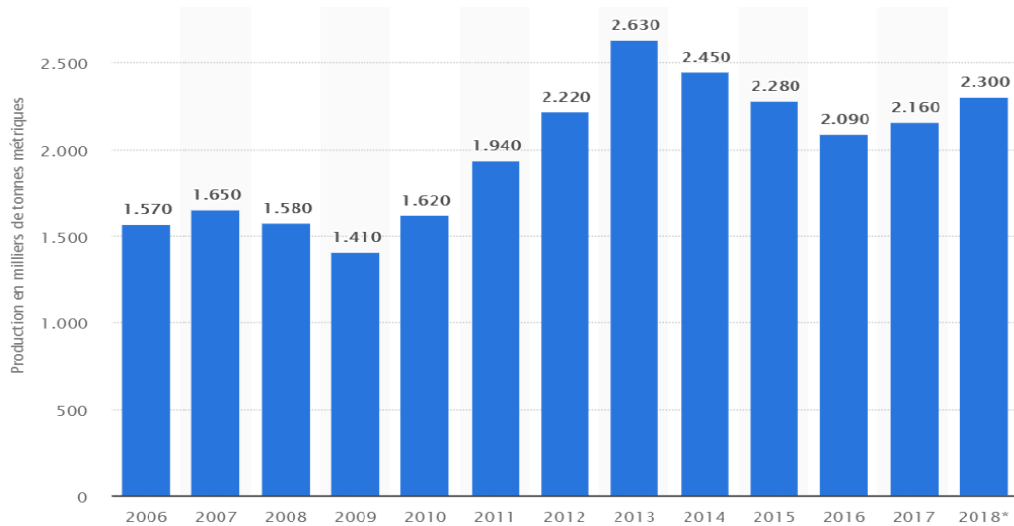


Figure II. 1 : Production minière de nickel dans le monde de 2006 à 2018
<https://fr.statista.com>

Les métaux lourds sont classés en fonction de leurs propriétés physicochimiques et leurs toxicités en éléments essentiels et éléments toxiques.

A faible concentration, certains métaux lourds appelés oligoéléments ou éléments essentiels (Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Mo, Se, Zn, As, etc.....) sont indispensables à la vie, car ils participent aux réactions biochimiques alors qu'ils deviennent toxiques à forte concentration. Les autres éléments tel que Cd, Pb, Hg qui n'ont aucune fonction biologique sont identifiés toxiques même à faible concentration (Gordan 1986).

La toxicité de métaux lourds dépend de la nature de l'élément (élément ou forme chimique) et de son concentration.

Le nickel est un élément métallique d'origine naturelle (figure II.2 et II.3). Il a été isolé pour la première fois en 1751 par le chimiste suédois Cronstedt à partir d'arséniures de nickel NiAs, Kupfernickel (Moissan 1896 et Pascal 1956). Le terme nickel provient du suédois Kopparnickel où faux cuivre.

Le Nickel est un élément indispensable à la vie moderne, c'est le cinquième élément le plus commun sur terre après le fer, l'oxygène, le silicium et le magnésium (Harasim 2015). Il existe dans l'environnement sous plusieurs formes liées à son source (naturelle ou anthropique). L'état divalent est l'état d'oxydation dominant en milieu aqueux.



Figure II. 2 : Minerai de nickel
Nickeline ou nickel arséniure de nickel
Source : <http://fr.wikipedia.org>



Figure II. 3 : Nodule de nickel pur (99,9 %),
raffiné par électrolyse, à côté d'un cube d'1 cm³
Source : <http://fr.wikipedia.org>

II.1 – Utilisation et sources d'émission dans l'environnement :

Le nickel de source naturelle provient généralement des rejets agricoles (sol et plante), de l'érosion, de la lixiviation des minerais qui contiennent du nickel et des feux de forêt, etc.....

La plus grande partie du nickel présent dans l'environnement provient des sources anthropiques. A cause de ces propriétés physicochimiques, le nickel et ces alliages sont largement utilisés :

- Dans les industries de fabrication des équipements ménagers : ustensiles de cuisine, électroménagers, outils de production de l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique et emballage.
- Dans les industries de production d'énergie : réacteurs nucléaires, turbines, oléoducs, gazoducs, équipements et catalyseurs.
- Dans le domaine de technologies de l'information et de la communication : téléviseurs, ordinateurs, téléphones portables et télécommandes.
- Dans le domaine de construction : ascenseurs, rampes, cuisine et décoration.
- Dans le domaine de transport : trains, marine, camions, aéronautique, automobiles, alliages spéciaux.
- Dans les industries chimiques et pétrochimiques : vernis, céramique, chlore, PVC, galvanoplastie, pile et batteries.

Il est également utilisé pour la fabrication des pièces de la monnaie (pièce de 1DA 1964 et 1983 et 5 DA de 1984, 100 DA et 200 DA) et des bijoux.

Le nickel dans l'atmosphère provient essentiellement de la combustion des carburants fossiles et des bitumes, de l'incinération des déchets, de la fabrication du ciment, des fours du coke et des feux de forêt.

II.2– Toxicité et exposition :

Le nickel métallique est classé par le centre international de recherche sur le cancer CIRC (International Agency for Research on Cancer IARC) en groupe 2B comme agent possiblement cancérigène pour l'homme à cause de l'insuffisance des épreuves de cancérigénicité. Suite à un contact prolongé avec la peau et les muqueuses, le nickel provoque des dermatites pour l'homme. Chez les animaux (rats et hamsters), il provoque les cancers des poumons et certains cas de sarcome.

La poudre de nickel dont le diamètre des particules est inférieur à 1 µm est classé en groupe 1A comme agent cancérigène pour l'homme.

Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé les composés de nickel dans le groupe A1 (cancérigène pour l'Homme), l'exposition à ces composés est associée à une augmentation du risque de cancer du poumon et de la cavité nasale (Errico, 2009) et à des fibroses du poumon (Pang 1996 et Bonnard 2019).

Dans le milieu professionnel, l'inhalation des particules et des vapeurs de nickel ainsi que l'absorption cutanée constituent les sources dominantes de contamination (Anttila A, 1998). La valeur limite moyenne d'exposition professionnelle VEMP au nickel élémentaire et de ses dérivés inorganiques sur 8 heures est de 1 mg.m⁻³, à l'exception de celle du sulfate qui est de 0,1 mg.m⁻³. Les cancers provoqués par les opérations de grillage des mattes de nickel ainsi que les affections dermatologiques liées à la manipulation de nickel et ses dérivés (Anttila 1998, Borba 2006, Saito 2016) sont classés dans le tableau des maladies professionnelles de la caisse nationale de l'assurance sociale CNAS (Lebouabi 2015).

La contamination orale est liée essentiellement à la consommation de certains aliments naturellement riches en nickel (cacao, soja, noix, etc.), des fruits et de légumes irrigués avec des eaux contaminées ou provenant des sols contaminés, des espèces aquatiques (poissons, crustacés, etc), des eaux contaminées (eaux souterraines et de surface), du tabac, de l'utilisation des ustensiles de cuisine à base d'alliage de nickel, des implants et des prothèses métalliques.

II. 3 - Règlementation :

Le Nickel fait partie de la liste des substances toxiques caractéristiques de l'état chimique des eaux ainsi que les éléments à contrôle obligatoire dans l'atmosphère. La législation prévient les effets néfastes des substances toxiques par des textes réglementaires. Nous citons à titre d'exemple :

- Le décret exécutif n° 2006-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 15 avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides qui fixe la valeur limite de nickel dans l'atmosphère à 5 mg.Nm^{-3}
- Le décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine qui fixe la concentration du nickel dans les eaux de consommation humaine à une valeur limite de $70 \mu\text{g.L}^{-1}$.
- Le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels qui limite la concentration du nickel dans les rejets d'effluents industriels dans l'eau à une valeur de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.
- Le décret exécutif n° 09-209 du 17 Joumada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration qui donne la valeur de 2 mg.L^{-1} de nickel comme valeur limite maximale au moment de déversement.
- L'arrêté interministériel du 8 Safar 1433 correspondant au 2 janvier 2012 fixant les spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation qui fixe la concentration du nickel dans ce type d'eau à une valeur maximale admissible de 2 mg.L^{-1} .
- L'organisation mondiale de la santé (OMS) dans ses directives de qualité pour l'eau de boisson indique une valeur seuil de nickel à $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

II.4- Analyse bibliographique

II.4.1- L'extraction chimique

L'extraction liquide-liquide est une méthode physicochimique de séparation basée sur la distribution de solutés entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre est organique. La phase organique est constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un solvant.

Kul et Oskay (2015) ont étudié l'extraction liquide – liquide de métaux (nickel, cuivre, chrome, zinc et fer) des eaux usées de la galvanoplastie en utilisant plusieurs extractants (DEHPA, TBP, LIX 984N-C, Cyanex 272 et Aliquat 336). L'utilisation de 15% LIX 984N-C dans le kérosène, un pH de 5.25 et un rapport phase organique/ phase aqueuse de 1 a permis une élimination de 99.9% de nickel avec une sélectivité de 100%.

L'extraction à membrane liquide où une phase organique non miscible à l'eau sépare deux milieux aqueux et joue le rôle d'une barrière sélective (Koros et al 1996) et l'extraction à membrane liquide supportée où la phase organique est immobilisée physiquement par des forces capillaires dans les pores d'un support solide poreux (Parhi et al 2013) sont des méthodes efficaces pour la séparation et la concentration sélectives de diverses espèces tel que : ions métalliques, hydrocarbures, acides bases faibles,... (Juang et Wang 2002).

Mondal et al 2019 ont mis en œuvre une méthode combinée qui associe l'extraction liquide à l'électrodéposition pour la séparation et la récupération des ions nickel et zinc des eaux usées. Le montage expérimental est formé de la membrane liquide supportée connectée à une unité d'électrodéposition qui permet la récupération de nickel et de zinc par déposition sur la cathode. L'intégration du module d'électrodéposition dans la phase de dés-extraction de la membrane liquide supportée a contribué à augmenter l'efficacité de la séparation et de générer un produit à valeur ajoutée. L'électrodéposition de nickel sur une cathode en cuivre permet le maintien d'un gradient de concentration entre la phase d'alimentation et la phase de dés-extraction ce qui facilite d'avantage le transporter à travers la membrane liquide supportée.

II.4.2- La précipitation chimique :

La précipitation correspond à la formation d'un composé solide ; le précipité, à partir d'une ou plusieurs espèces chimiques (ions ou molécules) initialement dissoutes dans la solution. L'élimination des ions métalliques des eaux usées est souvent réalisée par formation de précipité ionique d'hydroxydes ou de carbonates (Brooks 1991, Mc Faddene 1985, Dean 1972 et Patterson 1977).

Salcedo et al (2016) ont étudié la possibilité de l'élimination de Nickel des eaux usées d'un procédé de nickelage chimique par précipitation dans un réacteur à lit fluidisé. Ils ont étudié l'influence de la concentration de nickel, le rapport nickel/carbonate et le pH pour l'élimination et la précipitation des ions Nickel. Ils ont constaté qu'une concentration de 300 mg· L⁻¹ de nickel, un rapport molaire CO₃²⁻/ Ni²⁺ de 1,5 et un pH de 10,8, donnent des résultats promoteurs et que l'ajout de calcium favorise la formation des cristaux alors qu'il diminue le taux d'élimination de nickel.

Shih et al 2013 ont utilisé une oxydation avancée combinée à une précipitation chimique pour l'élimination des citrates, d'hypophosphite et des ions nickel des eaux usées d'une installation de nickelage autocatalytique. Le procédé a permis d'éliminer plus de 95% de la demande chimique de l'acide citrique et la récupération de 99,9% de nickel libéré de la forme chélate par précipitation alcaline. Ils ont également constaté que la présence d'hypophosphite qui est un piègeur de radicaux n'a pas d'influence sur l'efficacité du système d'oxydation avancée.

Papadopoulos et al 2004 ont combiné l'échange d'ions sur une zéolite naturelle ;Clinoptilolite à la précipitation chimique pour le traitement des eaux usées contenant des fortes concentrations en Nickel. Le procédé consiste en un ajustement de pH de la solution à 10.5 (initialement 5.8) ce qui entraîne la précipitation d'une quantité importante de nickel ionique, suivit d'une étape d'échange d'ions en utilisant la clinoptilolite prétraité. Ils ont enregistré une nette amélioration de l'élimination des ions Nickels (98.3%) avec le procédé combiné précipitation - échange d'ions par rapport à l'utilisation de l'échangeur naturel seul (74.8%).

II. 4. 3 – L'échange d'ions :

Un échangeur d'ions industriel est une colonne métallique dans laquelle est emprisonnée la résine échangeuse d'ions (REI). Le lit de résine est maintenu dans la colonne par un support inerte. Dans un échangeur d'ions classique dit à co-courant, l'effluent à traiter est introduit dans la colonne par le haut à l'aide d'un distributeur, la solution percole au travers de la résine et sort en bas à travers un collecteur. L'échangeur fonctionne de façon similaire à une colonne d'adsorption ou un filtre, la résine se sature progressivement avec le passage de l'effluent à traiter. Après saturation de tous les sites actifs ; fuite des ions dans l'effluent traité le breakthrough, un cycle de régénération est donc nécessaire pour rétablir la capacité initiale d'échange (De Dardel 2016). L'échange d'ions est utilisé à des fins de substitution, de séparation ou d'élimination des espèces ioniques. Dans le domaine industriel ; l'échange d'ions est adopté pour :

- L'adoucissement et la production de l'eau ultrapure (centrales nucléaires, industries pharmaceutiques et industries électroniques)
- Le recyclage des eaux de rinçages et le maintien de la qualité des bains de traitement dans les industries de traitement de surface (Njau 2000, Eom et 2005),
- Le traitement des effluents toxiques avant rejet dans les industries de fabrication d'accumulateurs et de piles, de raffinage de pétrole, de la pétrochimie et de l'industrie chimique.

Dizge et al en 2009 ont étudié l'efficacité de l'élimination des ions nickel Ni^{2+} des solutions diluées avec la résine Lewatit MonoPlus SP112 ; résine cationique de type macroporeuse. Les résultats expérimentaux ont montré que le processus d'échange est rapide (l'équilibre est atteint au bout de 90 min) avec des taux d'élimination des ions nickel allant de 95 à 100%. Les conditions optimales de fonctionnement étaient : $\text{pH} = 6$, dose de résine = $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ et une température de 298 K. Ils ont également montré à travers des calculs thermodynamiques que la réaction de sorption des ions Nickel sur la résine Lewatit MonoPlus SP112 est une réaction spontanée et endothermique. Ils ont conclu que la résine Lewatit MonoPlus SP 112 pourrait être utilisée efficacement pour éliminer les ions nickel (II) des solutions diluées.

Rengaraj et al (2001) ont étudié l'adsorption sélective des ions Cr^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} des solutions aqueuses sur la résine cationique IRN77. Le pourcentage d'élimination des trois cations atteint 95% sous conditions optimales de : temps de contact, dose de la résine, et pH de la solution. Ils ont montré que l'INR77 est plus sélective aux ions Cr^{3+} .

Ismail et al (2014) ont comparé l'EI classique à l'EI assisté électriquement pour l'élimination de nickel des solutions acides similaires aux eaux usées de la galvanoplastie en utilisant une résine cationique forte. Les essais en colonne montrent que la Purolite C150S est mieux adaptée à l'élimination de nickel des solutions étudiées avec $91 \text{ mg Ni}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de résine contre $68 \text{ mg Ni}^{2+}.\text{g}^{-1}$ de résine pour l'AG MP-50. Pour les essais modulés électriquement, l'application du potentiel électrique a amélioré l'élimination du nickel de 12,7% au débit de 240 ml / h et de 2,5% au débit de 500 ml / h .

II.4.4- L'adsorption

L'adsorption est une méthode physicochimique basée sur la rétention ou l'adsorption des molécules et des ions dissous dans l'eau par des solides poreux mis en contact. La nature et la porosité de l'adsorbant et l'adsorbat sont des caractéristiques importantes. Les relations qui existent entre le mécanisme d'équilibration et la cinétique d'adsorption permet de comprendre le déroulement et l'intensité du processus.

Sivakumar et al (2018) ont étudié la possibilité de l'élimination de nickel des eaux usées de l'industrie de la galvanoplastie par biosorption en utilisant un charbon actif fabriqué à partir de bambou. Ils ont étudié l'influence de la dose et la granulométrie de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et la concentration de la solution traitée sur l'élimination de nickel d'un échantillon réel collecté sur un site industriel. Les résultats de caractérisation de charbon actif fabriqué montrent que les groupements fonctionnels contribuant à l'élimination des ions nickel des eaux traitées étaient : les alcanes, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les amines, les composés aromatiques, les halogénures d'alkyl, les éthers, les alcools et les aldéhydes.

Keraënen et al 2013 ont comparé l'efficacité des techniques d'adsorption sur charbon actif et l'adsorbant AquaSorb 2000 et l'échange d'ions sur Amberjet 1200 et Amberjet 4200 pour l'élimination simultanée de Nickel et de vanadium des eaux usées ammoniacal. Ils ont constaté que le charbon actif donne de bons résultats pour l'élimination de Nickel et que son efficacité sur l'élimination de vanadium reste faible. L'étude montre que l'échange d'ions sur l'Amberjet 4200 s'avère la méthode la plus efficace pour l'élimination simultanée de nickel et de vanadium des eaux traitées.

II.4.5- L'électrodéposition :

L'électrodéposition de métaux est une technique très utilisée dans les industries de traitements de surface et de corrosion. Dans le domaine de traitement des eaux usées l'électrodéposition est adaptée lorsqu'un recyclage de métal est souhaitable. Un courant électrique est établi entre l'anode et la cathode, à travers une solution électrolytique contenant les cations de métal à déposer (étain, chrome, cuivre, nickel, zinc....). Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur la cathode polarisée négativement et forment une pellicule métallique. La vitesse et l'uniformité de dépôt dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte.

Guan et al (2017) ont traité des eaux usées contenant des complexes nickel-ammoniac pour l'élimination et la récupération simultanée de Nickel et des eaux en utilisant un procédé combiné d'électrooxydation et d'électrodéposition. Dans ce procédé, les complexes nickel-ammoniac sont détruits par oxydation à l'anode donnant ainsi des ions Ni^{2+} et de NH_3 libre. Ensuite, les ions Ni^{2+} sont réduits à la cathode et le NH_3 libre est oxydé chimiquement par le HOCl généré dans le milieu. Les résultats qui ont obtenu montrent que l'augmentation de la densité de courant favorise l'oxydation à l'anode et que la température et le pH influencent la forme d'existence de l'ammoniac dans le milieu.

Robotin et al (2013) ont étudié l'influence des paramètres opératoires tel que : le pH, la concentration, la température, le rapport Ni^{2+}/Fe^{2+} et la densité de courant sur l'électrodéposition de nickel contenu dans des solutions synthétiques d'industries électroniques. Ils estiment que le nickel peut être récupéré de ce type de rejet sous forme de nickel pur après précipitation de fer ou sous forme d'alliage Ni-Fe en présence de fer.

II.4.6 – L'électrocoagulation :

L'électrocoagulation permet de coaguler les polluants existant dans l'eau usée grâce à une électrolyse à anode consommable. Les cations métalliques quittent l'anode et réagit avec les contaminants de l'eau pour former des floccs. L'électrolyse de l'eau à la cathode génère des microbulles d'hydrogène qui en montant à la surface ramènent avec elles les floccs.

Sun et al (2009) ont utilisé un procédé combiné d'électrocoagulation-filtration pour l'élimination des ions Ni^{2+} des eaux en utilisant une anode en fer. La précipitation des ions Ni^{2+} présent dans l'eau à traiter est sensiblement liée au pH de milieu. Un $pH \geq 9,5$ est favorable pour la formation d'hydroxyde de nickel. Les eaux provenant de l'électrocoagulation subissent ensuite une filtration (sur papier, microfiltration et ultrafiltration) pour séparer les agrégats formés de l'eau traitée. La combinaison de l'électrofloculation à la microfiltration suffit pour avoir une bonne épuration.

Dermentzis et al (2011) ont utilisé l'électrocoagulation pour l'élimination simultanée de nickel, cuivre, zinc et chrome des eaux usées de la galvanoplastie. Ils ont étudié l'influence des paramètres opératoires tels que le pH, la densité de courant, la concentration en ions métalliques et le temps de contact sur l'épuration des eaux traitées. Le meilleur taux d'élimination des cations étudiés a été obtenu dans le domaine de pH allant de 4 à 8. L'augmentation de la densité de courant a accéléré l'élimination. Après optimisation des paramètres, l'électrocoagulation a été appliquée avec succès pour le traitement d'un échantillon réel avec un temps de contact très réduit.

II.4.7- Electrodialyse :

Chaudhary et al (2000) ont déterminé les conditions optimales pour l'élimination de nickel des solutions de cobalt par électrodialyse en exploitant la grande stabilité de complexe EDTA-nickel. Le complexe $Ni[EDTA]^{2-}$ et les ions Co^{2+} (hydratés) sont transférées de la solution d'alimentation aux compartiments anodique et cathodique respectivement. Le complexe de nickel est ensuite détruit par oxydation à l'anode. Les résultats obtenus montrent que la séparation des ions nickel de la solution d'alimentation est possible en utilisant une cellule d'électrodialyse à trois compartiments ; les ions Ni^{2+} libérés ne peuvent pas traverser la

membrane échangeuse d'anions pour retourner dans le compartiment d'alimentation. Les conditions optimales pour l'élimination des ions Ni^{2+} étaient : un rapport molaire EDTA: Ni de 1: 0,85, une concentration d'acide dans le compartiment d'alimentation comprise entre 0,03- 0,05 mol.L⁻¹ et une densité de courant de 41,5 A.m⁻².

Benvenuti et al (2014) ont étudié la possibilité de traitement des eaux de rinçage des industries de nickelage chimique par électrodialyse. Leur étude vise à recycler le flux concentré vers le bain de nickelage et l'effluent dilué vers les baigns de rinçage réduisant ainsi les dépenses de l'entreprise en matière de produits chimique et d'eau et de réduire les émissions de polluants vers l'environnement. Leurs résultats montrent que l'électrodialyse est efficace pour l'élimination des impuretés tant minérales qu'organiques existants dans les eaux traitées avec un taux de déminéralisation supérieur à 94%. Le pourcentage d'extraction de nickel dépasse 97%. La réutilisation des flux récupérés (concentrat et diluat) n'affecte pas les propriétés des pièces revêtues.

Dydo et al (2018) ont étudié la faisabilité de l'élimination et de la concentration de nickel à partir des échantillons réels des eaux usées de la galvanoplastie en utilisant une unité de laboratoire. Les résultats ont montré que l'ED permet la concentration de nickel des eaux usées avec un taux de récupération de 85%. Et que le transport des ions nickel à travers la membrane cationique et la densité du courant électrique augmentaient avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution d'alimentation. L'efficacité en courant pour le transfert de nickel se situait entre 52,3 et 70,6%. Une partie de courant électrique a été utilisé pour le transport des protons et d'autres impuretés existant dans l'échantillon.

II.4.8- Procédés couplant l'électrodialyse à l'échange d'ions :

Lu et al (2010) ont utilisé l'EDI pour l'épuration et la concentration d'une solution contenant de nickel à faible concentration. Le pilote d'EDI utilisé est un module de production d'eaux ultrapure modifié par l'ajout des compartiments de protection de côté cathodique et anodique dont le but est d'éviter la réduction des ions Ni^{2+} à la cathode, le passage des ions OH^- vers le compartiment concentrat et le passage des cations vers le compartiment diluat. Le pilote fonctionne en mode deux passe avec l'utilisation d'un lit mixte de résine macroporeuse (la résine cationique forte D072 conditionné sous forme Ni^{2+} et la résine anionique forte D296 convertie en SO_4^{2-}). Une concentration initiale en nickel dans la solution d'alimentation de 50 mg. L⁻¹ et une tension de courant de 12V, ont permis d'atteindre un taux d'épuration de 99.8%, un facteur de concentration de 31.7 et un rendement en courant de 40%.

Dans leur étude, Taghdirian et al (2010) ont utilisé l'EDI en présence de l'EDTA comme agent complexant pour la séparation sélective des ions Ni^{2+} et Co^{2+} des solutions aqueuses diluées. L'influence de paramètres opératoires : débit d'alimentation, pH de la solution d'alimentation, tension, rapport molaire Ni/Co et fraction molaire EDTA/Ni sur le facteur de séparation ont été étudiés. Ils ont montré qu'en absence d'agent complexant, la séparation de la mixture Ni/Co demeure impossible et que les facteurs limitant la séparation étaient le rapport EDTA:Ni et le débit d'alimentation.

Spoor et al (2002) ont étudié les effets de la température, de la concentration de nickel dans la solution d'alimentation et le débit de la solution à traiter sur l'élimination des ions nickel des solutions diluées en utilisant une cellule de laboratoire de trois compartiments. Le compartiment central rempli en résine Dowex 50X-2 H^+ a été séparé des compartiments anodique et cathodique par deux membranes cationiques Nafion 117. Leurs résultats ont montré que le flux de nickel vers le compartiment cathodique augmente lorsque le débit de la solution d'alimentation augmente et que la concentration des H^+ à la sortie de compartiment d'alimentation a diminué de façon exponentielle avec l'augmentation du débit. Les ions nickel ont également été transportés vers le compartiment anodique par diffusion. Le transport dû à la diffusion était le plus élevé à la température de 25 °C. Une augmentation de la température du système à 30 °C augmente le flux de nickel vers le catholyte et diminue le flux de diffusion vers l'anolyte. Dans un autre travail (Spor et al 2002) ont appliqué avec succès cette technique pour le traitement des échantillons réels des eaux de rinçage de bains de nickelage chimique dans un site industriel pendant trois mois. Ils ont constaté que la concentration de nickel dans la solution traitée passe d'environ 5 ppm à une valeur inférieure à 20 ppb et que le flux de nickel dans la cellule, le débit de la solution d'alimentation et la concentration des H^+ dans la solution traitée affecte d'une manière significative l'efficacité de l'échange ionique. A un pH inférieur à 2, la fraction de Ni^{2+} sorbés par la résine diminue en diminuant ainsi le taux d'élimination.

Dzyazko et Belyakov (2004) ont utilisé une cellule d'électrodialyse dans laquelle le compartiment central a été rempli de résine échangeuse d'ions pour la purification des solutions diluées contenant de nickel. Ils ont constaté qu'une augmentation de l'acidité des effluents due à une fuite des protons à travers la membrane échangeuse d'anions provoque une diminution de la quantité de Ni déposée sur la membrane cationique et par conséquent, une augmentation de flux de nickel vers le compartiment cathodique. La mobilité des ions détermine l'efficacité de processus de purification. L'efficacité de transport des ions nickel vers le compartiment cathodique atteint 14% avec la résine Dowex HCR-S sous forme H^+ .

Dzyazko (2006) a constaté que le coefficient de diffusion des ions Ni^{2+} dans la résine Dowex MSC-1 dépend de l'acidité et de débit de la solution, que l'acidification de la solution empêche la formation de composés de nickel insolubles aux surfaces des particules de résine et des membranes et qu'une augmentation du débit à travers l'échangeur d'ions entraîne une augmentation du transport ionique. Il a estimé que l'élimination du nickel des solutions diluées à l'aide de la résine Dowex MSC-1 précédemment chargé en Ni^{2+} demeure possible en opérant dans les conditions optimales.

Peng et al 2014 ont étudié la possibilité de la récupération de nickel et le recyclage des eaux à partir des eaux usées contenant de faibles concentrations en nickel ($< 500 \text{ mg. L}^{-1}$) et de fortes concentrations ($> 500 \text{ mg. L}^{-1}$) simultanément. La combinaison de l'électrolyse, l'électrodialyse et l'électrodeionisation ont permis de récupérer 99,8% du Nickel avec une grande pureté de 93,9% et la réutilisation totale des eaux traitées comme eaux de rinçage.

Conclusion :

A cause de ces propriétés physicochimiques, le nickel et ces alliages sont largement utilisés dans différents domaines de l'activité humaine. Il est classé comme un élément indispensable à la vie moderne. Néanmoins son utilisation reste limitée par ces effets toxiques reconnus pour l'homme, la faune et la flore et l'existence de moyen de dépollution réalisables à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques :

- [1] Anttila A., Pukkala E., Aitio A., Rantanen T., Karjalainen S. (1998); Update of cancer incidence among workers at a copper-nickel smelter and nickel refinery ; *International Archives of Occupational and Environment Health* 71 (4) :245-250
- [2] Benvenuti T., Krapf R.S, Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Zoppas-Ferreira J. (2014); Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis; *Separation and Purification Technology* 129 : 106–112.
- [3] Bonnard N., Brondeau M.T., Falcy M., Jargot D., Serre P., De-Lentdecker C. (2019); Nickel et ses oxydes Fiche toxicologique n°68 Base de données Fiches Toxicologiques INRS.
- [4] Boudene C.(1993) ; Ces métaux lourds en question, *Pollution Atmosphérique* 139 : 56-62.
- [5] Buch A. (2001) ; Étude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) par la 2 ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime ; thèse de doctorat à l'Université Paris 6.
- [6] ChagnesA., Cote G. (2010) ; Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide ; *L'Actualité Chimique* 346 : 29-34.
- [7] Chaudhary A.J., Donaldson J.D, Grimes S.M. Yasri N.G. (2000); Separation of nickel from cobalt using electrodialysis in the presence of EDTA; *Journal of Applied Electrochemistry* 30: 439445.
- [8] Dermentzis K., Christoforidis A., Valsamidou E.(2011); Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation; *International Journal of Environmental Sciences* 1 (5) : 697 – 710.
- [9] Dizge N., Keskinlera B., Barlas H. (2009); Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin; *Journal of Hazardous Materials* 167: 915–926.
- [10] Dydo P., Babilas D., Jakóbi-Kolon A., Franczak A., Nycz R. (2018) ; Study on the electrodialytic nickel concentration from electroplating industry waste; *Separation Science and Technology* 53 (8) : 1241 – 1248.
- [11] Dzyazko Y. S., Belyakov V.N. (2004); Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electrodialysis; *Desalination* 162 : 179-189.
- [12] Dzyazko Y.S. (2006); Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization; *Desalination* 198 : 47–55.
- [13] Eom T.H, Lee C.H, Kim J.H, Lee C. H.(2005); Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment; *Desalination* 180 : 163-172.

- [14] Errico A. (2009) : A case control study on occupational risk factors for sinonasal cancer ; Occupational Environment Medecine 66 (7) : 448-55.
- [15] 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.
- [16] Frances A., Salcedo M., Ballesteros F. C., Vilando A. C., Lu M.C. (2016); Nickel recovery from synthetic Watts bath electroplating wastewater by homogeneous fluidized bed granulation process; Separation and Purification Technology 169: 128–136.
- [17] Gouzy A., Ducos G. (2008) ; La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement ; Air Pur 6-10.
- [18] Guan W., Tian S., Cao D., Chen Y., Zhao X. (2017); Electrooxidation of nickel-ammonia complexes and simultaneous electrodeposition recovery of nickel from a practical nickel-electroplating rinse wastewater; Electrochimica Acta 246 : 1230 -1236.
- [19] Harasim P., Filipek T. (2015); Nickel in the environment; Journal of Elementology 20 (2): 525-534.
- [20] Ismail I., Soliman A., Abdel-Monem N., Ahmed H. S., Sorour M. H. (2014); Nickel removal from electroplating waste water using stand-alone and electrically assisted ion exchange processes; International Journal of Environmental Sciences and Technology 11:199–206.
- [21] Juang R.S., Wang Y.Y. (2002); Amino acid separation with D2EHPA by solvent extraction and liquid surfactant membranes; Journal of Membrane Science 207: 241–252.
- [22] Koros W. J., MAY. H., Shimidzu T. (1996); Terminology for membranes and membrane processes; Pure and Applied Chemistry 68(7) :1479-1489.
- [23] Lamprea K. (2009) ; Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement ; Ingénierie de l'environnement, Ecole Centrale de Nantes (ECN).
- [24] Lebouabi S., HadeF F., Haddar M (2015); Tableaux des maladies professionnelles en algerie ; journées nationale de médecine de travail.
- [25] Lu H., Wang J., Yan B., Bu S. (2010); Recovery of nickel ions from simulated electroplating rinse water by electrodeionization process; Water Science & Technology 61 (3) : 729-735.
- [26] Moissan H., Victor L., Ouvrard R. (1986) ; Le nickel ; Gauthiers Villars et fils ; Moisson, Paris.

- [27] Mondal S. K., Beriya M. K., Saha P. (2019); Separation and recovery of nickel and zinc from synthetic wastewater using supported liquid membranes with in situ electrodeposition; *Industrial and Engineering Chemistry Research* 58 : 9970–9987.
- [28] Njau K.N., Woude M., Visser G.J., Janssen L.J.J. (2000) ; Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater; *Chemical Engineering Journal* 79 : 187–195.
- [29] Pang D, Burges D. C. L., Sorahan T. (1996); Mortality study of nickel platers with special reference to cancers of the stomach and lung 1945–93; *Occupational and Environmental Medicine* 53 : 714 – 717.
- [30] Parhi P. K. (2013); Supported liquid membrane principle and its practices: a short review, *Journal of Chemistry* 11-23, ID 618236.
- [31] Pascal P. (1966) ; *Nouveau traité de chimie minérale* ; volume 32, Edition Masson ; Paris.
- [31] Peng C., Jin R., Li G., Li F., Gu Q. (2014); Recovery of nickel and water from wastewater with electrochemical combination process; *Separation and Purification Technology* 136: 42–49.
- [32] Robotin B., Ispas A., Coman V., Bund A., Ilea P. (2013); Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni–Fe alloys from diluted sulfate solutions; *Waste Management* 33 : 2381–2389.
- [33] Saito M., Arakaki R., Yamada A., Tsunematsu T., Kudo Y., Ishimaru N.(2016); Molecular Mechanisms of nickel allergy, *International Journal of Molecular Sciences* 17 (2) 202 – 300.
- [34] Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R, Janssen L.J.J.(2002); Continuous deionization of a dilute nickel solution; *Chemical Engineering Journal* 85 : 127–135.
- [35] Spoor P.B., Grabovska L., Koene L., Janssen L.J.J., ter Veen W.R. (2002); Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system; *Chemical Engineering Journal* 89 : 193–202
- [36] Taghdirian H., Moheb A., Mehdipourghazi M. (2010); Selective separation of Ni(II)/Co(II) ions from dilute aqueous solutions using continuous electrodeionization in the presence of EDTA; *Journal of Membrane Science* 362 : 68–75
- [37] Xing Y., Chen X., Wang D. (2007); Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater; *Environmental Sciences and Technology* 41: 1439-1443.

Chapitre III

Matériels et protocoles expérimentaux

Dans ce chapitre nous représentons les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude. En premier lieu nous présentons, les matériaux échangeurs d'ions, les réactifs et le matériel utilisés ainsi que les montages expérimentaux. Ensuite, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour la détermination des différents paramètres étudiés tels que la détermination des propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200, la cinétique d'échange et la sélectivité ainsi que la préparation de la résine aux essais d'électropermutation. Puis nous définissons les différents facteurs calculés pour l'exploitation des résultats obtenus. Et enfin, nous donnons un bref aperçu théorique sur les différentes techniques de dosages utilisées.

III.1- Présentation et traitement des matériaux échangeurs d'ions

III.1.1- Les membranes échangeuses d'ions :

Nous avons utilisé deux types de membranes échangeuses d'ions, Neosepta CMX (Tokuyama Soda Co., Japan) ; membrane échangeuse de cations (CEM) et Neosepta AMX (Tokuyama Soda Co, Japan) ; membrane échangeuse d'anions (AEM) dont les caractéristiques physicochimiques sont présentées dans le tableau III.1.

Avant leur utilisation, tous les MEIs utilisés 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 HNO₃ (1 N) pendant la même durée. En fin ces MEIs ont été bien lavées et conditionnées dans de l'eau bi-distillée.

Tableau III.1 : propriétés physicochimiques des membranes Neosepta AMX et CMX (Chaabouni 2015, Hannachi 2009).

| | Neosepta AMX | Neosepta CMX |
|---|------------------|------------------|
| Groupe fonctionnel | $-\text{NR}_3^+$ | $-\text{SO}_3^-$ |
| Capacité d'échange (méq.g ⁻¹) | 1.4 - 1.7 | 1.5 - 1.8 |
| Nombre de transport | > 0.98 | > 0.98 |
| Teneur en eau (%) | 25-30 | 25-30 |
| Épaisseur (mm) | 0.12 - 0.18 | 0.14 - 0.20 |
| Résistance électrique ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) | 2.0-3.5 | 2.0-3.5 |

III.1.2- La résine échangeuse d'ions :

La résine Amberjet 1200 est un échangeur de cations de type acide fort produite par Rohm & Haas, le tableau III.2 représente les propriétés essentielles de cette résine.

Afin de garantir un état initial sous forme H^+ , la résine Amberjet 1200 (Na) livrée sous forme Na^+ est rincée et régénérée avant utilisation pour la débarrasser d'éventuels produits de dégradation et des composants préalablement retenus. Pour ce faire, une quantité de résine est placée dans un béccher contenant de l'eau bi-distillée maintenu sous agitation pendant 2 heures. Après filtration, la résine est mise en contact avec 300 ml d'acide nitrique (0.5N) sous agitation pendant 24h. La résine est ensuite filtrée et rincée trois fois pendant 30 min avec un grand volume d'eau bi-distillée afin d'éliminer toute trace d'acide résiduel.

Pour la conditionnée sous forme de cation considéré, la résine est de nouveau mise en contact avec 300 ml d'une solution de sel de ce cation à 0.3N et maintenue sous agitation non abrasive pendant 24H. La résine est ensuite filtrée et bien rincée à l'eau bi-distillée (3 fois) avant utilisation.

Tableau III.2 : Propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200 (Khawassek 2018 ; Rengaraj 2004).

| Amberjet 1200 | |
|--|---|
| Forme physique | Billes sphériques |
| Matrice | Styrène DVB 8% |
| Description | Acide fort |
| Groupement fonctionnel | -SO ₃ ⁻ |
| Forme ionique | Na ⁺ |
| Capacité d'échange (éq.L ⁻¹) | ≥ 2.00 (Na ⁺ forme) |
| Gamme de pH | 1 – 14 |
| Température opératoire maximale (°C) | 80 |
| Teneur en eau (%) | 49 – 55 H ⁺ |
| Densité (Kg.L ⁻¹) | 0.8 |
| Taille des particules (mm) | 0.58 – 0.68 |
| Coefficient d'uniformité | 1.2 |
| Gonflement % | Na ⁺ → H ⁺ : 10 % |

Les concentrations des solutions externes sont choisies de telle sorte que la concentration de l'ion échangeable provenant de la solution soit en excès (5 fois en plus) par rapport à la concentration de l'ion échangeable provenant de la résine pour favoriser l'échange.

De plus, tous les essais en batch sont réalisés sous agitation ainsi, les solutions externes sont considérées comme vigoureusement agitées et par conséquent les concentrations dans ces solutions sont considérées comme homogènes.

III.2- Produits chimiques

Tous les produits et les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont de grade analytique. Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau bi-distillée. Le travail a été réalisé avec des solutions synthétiques préparées à partir de sels métalliques correspondants dont la composition et les concentrations sont proches de celles des effluents industriels.

III. 3- Etude des propriétés physicochimiques de la résine Amberjet 1200

III. 3. 1 - Capacité d'échange

La capacité d'échange (CE) est le nombre d'équivalent ionique par unité de masse de résine. Chaque groupement fonctionnel comptant un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé.

5 g de la résine Amberjet 1200 Ni (§III.1.2) sont mise en contact avec 300 ml d'acide nitrique (0.5N) sous agitation non abrasive pendant 24h. Un échantillon de la solution externe est analysé par absorption atomique pour déterminé la concentration des ions Ni²⁺ libérés dans la solution. La capacité d'échange est calculée selon l'expression suivante :

$$CE = \frac{N_{eq}}{m} = \frac{N_{eq}}{d*V} \quad \text{III.1}$$

Où :

CE : Capacité d'échange de la résine en Eq.L⁻¹.

N_{eq}: Nombre d'équivalent gramme de l'ion échangeable.

m : Masse de la résine en gramme.

d : densité de la résine

V : Volume de la résine en L

III. 3. 2 - Détermination de taux d'humidité

Le séchage de la résine à l'air libre, par simple évaporation ne permet pas d'éliminer la totalité de l'eau contenue dans les interstices de chaque grain. Cette quantité utile est mesurée par séchage à l'étuve.

Pour déterminer le taux d'humidité de la résine Amberjet 1200. 5,0 gr de résine sont immergés dans 300 ml de la solution de l'élément étudié à 0,3 M pendant 24 heures sous agitation non abrasive. La résine est ensuite filtrée et rincée à l'eau distillée. Après filtration et égouttement la résine est séchée à l'étuve à une température de 30 C° pendant 15 min pour éliminer l'eau superficielle, puis pesée (*m_i*). La résine est séchée de nouveau dans l'étuve à une température 40°C et pesée tous les 15 min jusqu'à stabilisation de sa masse (*m_f*). Le taux d'humidité H exprimé en % est donné par la relation III.3.

$$H = 100 * \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad \text{III.2}$$

Dont :

m_i : exprime la masse de la résine avant séchage en gramme.

m_f : exprime la masse de la résine après séchage en gramme.

III. 3. 3 - Nombre d'ion présents dans la résine

Le nombre d'ions total (N_t) représente le nombre d'ion que renferme une résine lorsqu'elle est mise en équilibre avec une solution de l'ion considéré. Il représente la somme du nombre d'ion fixés (N_f) et de nombre d'ion sorbés (N_s). Les ions fixés sont les ions fixés par les groupements fonctionnels de la résine par les forces électrostatiques. Par contre, les ions sorbés sont des ions qui pénètrent et s'accumulent dans les interstices des grains de la résine (figure III.1)

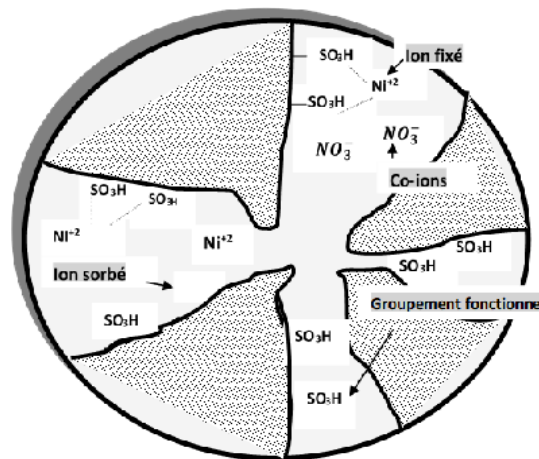


Figure III. 1 : Schéma d'un grain de résine échangeuse de cation (MEC)

III. 3. 4 - Détermination du nombre d'ions total (N_t) :

Le nombre d'ions total (N_t) est déterminé par la désorption des ions déjà retenus sur la résine. Cinq échantillons de 5 g chacun de la résine Amberjet 1200 conditionnée sous forme Ni^{2+} selon le protocole déjà décrit au paragraphe (§ III.1.2) sont introduits dans des béchers contenant 300 ml de HNO_3 à différentes concentrations : 0,05N ; 0,1N ; 0,4N ; 0,8N ; 1,2N. Les mélanges sont maintenus sous agitation non abrasive pendant 24H. À la fin, on prélève un échantillon de chaque solution pour déterminer la quantité des ions Ni^{+2} libéré par la résine.

III. 3. 5 - Détermination de nombres d'ions fixés (N_f) et sorbés (N_s):

Le nombre d'ions fixés est déterminé après élimination des ions sorbés dans la résine en équilibre ionique avec la solution étudiée.

Cinq échantillons de 5 g de la résine Amberjet 1200 conditionnée sous forme Ni^{2+} selon le protocole déjà décrit au paragraphe (§ III.1.2) sont introduits dans des béchers contenant 300 ml d'eau bi-distillée chacun pendant 24 heures sous agitation non abrasive.

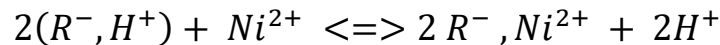
La résine est ensuite filtrée et de nouveau mise en contact avec des solutions d'acide nitrique HNO_3 à différentes concentrations : 0,05N ; 0,1N ; 0,4N ; 0,8N ; 1,2N. Les mélanges sont maintenus sous agitation non abrasive pendant 24H. À la fin, des échantillons des mélanges sont prélevés pour déterminer la quantité des ions Ni^{2+} libérés par la résine.

Le nombre des ions sorbés est peut évaluer à partir de la différence entre le nombre des ions total (N_t) et le nombre des ions fixés (N_f).

$$N_s = N_t - N_f \quad \text{III. 3}$$

III. 3. 6 – Cinétique d'échange

L'échange d'ions est assimilé à une réaction chimique classique entre deux espèces ioniques [Helfferich 1962]. Pour un échangeur cationique, si on désigne par R^- le groupement fonctionnel fixé sur la matrice polymère, la réaction se résume de la façon suivante :



La réaction d'échange d'ions est généralement un processus de diffusion qui dépend de la vitesse de pénétration des ions à l'intérieur de la résine (cinétique interne) et de la vitesse de diffusion des ions dans le film liquide à l'interface résine-solution, (cinétique externe). Il convient ainsi de bien identifier les paramètres opératoires qui influencent cette cinétique.

Dans cette partie, nous allons essayer d'identifier l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'échange, à savoir :

- L'agitation de la solution externe ;
- La concentration de la solution externe ;
- La température du milieu.

III.3. 6.1- La concentration de la solution externe :

Quatre échantillons (de 5g chacun) de la résine Amberjet 1200 saturée en ions Ni^{2+} selon (§III.1.2) sont introduits dans des béchers contenant 300 ml de l'acide nitrique HNO_3 à différentes concentrations : 0.08 M, 0.12 M, 0.25 M et 0.5 M. Les mélanges sont maintenus sous agitation non abrasive pendant 120 minutes à une vitesse de 300 tr.min^{-1} . Des prélèvements des mélanges sont effectués à des intervalles de temps bien déterminés pour quantifier les ions Ni^{2+} libérés dans la solution en fonction de l'évolution de la cinétique d'échange. L'expérience est réalisée à la température ambiante.

III. 3. 6.2- Agitation de la solution externe :

Quatre échantillons (de 5g chacun) de la résine Amberjet 1200 saturée en ions Ni^{2+} selon (§III.1.2) sont introduit dans des béchers contenant 300 ml de l'acide nitrique HNO_3 à 0.25 M. Les mélanges sont maintenus sous agitation pendant 120 minutes avec différentes vitesses : 0 tr.min^{-1} (sans agitation), 100 tr.min^{-1} , 300 tr.min^{-1} et 500 tr.min^{-1} . Des prélèvements des mélanges sont effectués à des intervalles de temps bien déterminer pour quantifier les ions Ni^{2+} libérer dans la solution en fonction de l'évolution de la cinétique d'échange. L'expérience est réalisée à la température ambiante.

III.3. 6. 3 - Température du système :

Quatre échantillons (de 5g chacun) de la résine Amberjet 1200 saturée en ions Ni^{2+} selon (§ III.1.2) sont introduits dans des béchers contenant 300 ml de l'acide nitrique HNO_3 à 0.25 M. Les mélanges sont maintenus sous agitation à 100 tr.min^{-1} pendant 120 minutes et à différentes températures : 20, 30, 40 et 50 $^{\circ}\text{C}$. Des prélèvements des mélanges sont effectués à des intervalles de temps bien déterminer pour quantifier les ions Ni^{2+} libérer dans la solution en fonction de l'évolution de la cinétique d'échange.

III.3. 7 - Sélectivité de la résine Amberjet 1200 vis-à-vis des cations Ni^{2+} et Ca^{2+} .

La sélectivité des résines vis-à-vis deux ions présents simultanément en solution a été étudiée selon le protocole décrit ci-après : Six échantillons de 5 g chacun de la résine Amberjet 1200 conditionnés sous forme H^+ sont mises en contact avec des solutions contenant un mélange des ions Ni^{2+} et Ca^{2+} à différentes concentrations (Tableau III.3). Les mélanges sont maintenus sous agitation de 100 tr.min^{-1} , pendant 24 heures ensuite les solutions sont séparées des résines par filtration et lavés 3 fois avec un grand volume d'eau bidistillée.

Les échantillons sont ensuite mis en contact avec des solutions d'acide nitrique 0.25 N sous agitation de 100 tr.min^{-1} pendant 24 heures. Des échantillons de ces solutions sont analysés pour déterminer les quantités des ions Ni^{2+} et Ca^{2+} libérés.

Tableau III. 3 : concentration des ions Ni²⁺ et Ca²⁺ dans les différents mélanges.

| Echantillons (Eq.L ⁻¹) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ni ²⁺ | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0 |
| Ca ²⁺ | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |

Les résultats sont exprimés en fonction des fractions ioniques des deux ions dans la résine et dans la solution selon les expressions suivantes (Spoor 2001) :

$$X_{Ni^{2+}} = \frac{n_{Ni^{2+}}}{n_{Ni^{2+}} + n_{Ca^{2+}}} \quad \text{III. 4}$$

$$\bar{X}_{Ni^{2+}} = \frac{\bar{n}_{Ni^{2+}}}{\bar{n}_{Ni^{2+}} + \bar{n}_{Ca^{2+}}} \quad \text{III. 5}$$

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{n_{Ca^{2+}}}{n_{Ni^{2+}} + n_{Ca^{2+}}} \quad \text{III. 6}$$

$$\bar{X}_{Ca^{2+}} = \frac{\bar{n}_{Ca^{2+}}}{\bar{n}_{Ni^{2+}} + \bar{n}_{Ca^{2+}}} \quad \text{III. 7}$$

Les symboles simples correspondent à la phase solution tandis que les symboles avec une barre correspondent à la phase résine ;

X_i : fraction ionique de l'espèce considérée

n_i : nombre d'équivalent de l'espèce considérée.

Les coefficients de sélectivité $\alpha_{Ca^{2+}}^{Ni^{2+}}$ et $\alpha_{Ni^{2+}}^{Ca^{2+}}$ de la résine Amberjet 1200 vis-à-vis aux ions Ni²⁺ et Ca²⁺ ont été respectivement calculés selon les expressions III.9 et III.10 :

$$\alpha_{Ca^{2+}}^{Ni^{2+}} = \frac{\bar{X}_{Ni^{2+}} X_{Ca^{2+}}}{\bar{X}_{Ca^{2+}} X_{Ni^{2+}}} \quad \text{III. 8}$$

$$\alpha_{Ni^{2+}}^{Ca^{2+}} = \frac{\bar{X}_{Ca^{2+}} X_{Ni^{2+}}}{\bar{X}_{Ni^{2+}} X_{Ca^{2+}}} \quad \text{III. 9}$$

III. 4- Essais d'électropermutation (électroextraction) des ions Ni²⁺ des solutions diluées :**III.4. 1 - Montage de l'électropermutation :**

Les expériences d'électroextraction ont été réalisées avec une cellule de laboratoire de forme cylindrique. La cellule est composée de cinq compartiments (figure III.2) ; un compartiment central ; alimentation (A), un compartiment receveur de cations (R) et un compartiment donneur de proton (D). De part et d'autre des compartiments R et D les compartiments anodique et cathodique (E).

- Le compartiment (A) est délimité par deux membranes échangeuses de cations CEM de type CMX. Il renferme une masse de la résine Amberjet 1200 préalablement saturée aux cations Ni²⁺.

- De part et d'autre de compartiment (A), les compartiments, donneur de protons (D) du côté anodique et receveur de cations (R) du côté cathodique.

Aux extrémités de la cellule, les compartiments électrodes (E) qui communiquent entre eux et forment le circuit de rinçage électrodes.

- La cathode est en platine et l'anode en carbone vitreux. Les surfaces effectives des membranes et des électrodes sont de 27 cm².

- Le diamètre de la cellule est 60 mm et l'épaisseur en mm des différents compartiments sont respectivement 10, 15, 15 et 12 pour A, R, D et E respectivement.

- L'application du champ électrique aux bornes de la cellule est assurée avec une alimentation stabilisée de marque Aplab (0-2 A, 0-30 V). L'intensité du courant électrique appliquée et la tension aux bornes de la cellule sont contrôlées à l'aide de multimètres de marque Métrix MX 24B.

- La circulation des solutions dans les différents compartiments est assurée par des pompes péristaltiques de marque Masterflex L/S et l'agitation des solutions dans les récipients est assurée par des agitateurs magnétiques de marque IKA Labortechnik.

La recirculation des solutions dans les compartiments anodique et cathodique assure l'élimination des bulles d'air ; générées hydrauliquement dans le système, responsable des perturbations de la distribution de courant en cas d'accumulation.

- La solution à traiter qui contient une concentration connue de nickel circule en continu à travers le compartiment alimentation (A) de la cellule avec un débit de 1 ml.min⁻¹ en circuit ouvert tandis que les autres circuits ; circuit concentration 500 ml HNO₃ (0.1 N), circuit régénérant 500 ml d'électrolyte régénérant (0.1 N) et circuit rinçage électrodes 1000 ml HNO₃ (0.1 N), fonctionnent en mode fermé avec un débit de 50 ml.min⁻¹.

- Le temps de chaque manipulation a été fixé à 360 min.
- La solution traitée est collectée à la sortie du compartiment (A) où des prélèvements sont effectués pour suivre l'évolution de la concentration en fonction de temps. Des prélèvements de la solution circulant dans le circuit receveur R sont également réalisés à des intervalles de temps bien déterminés.

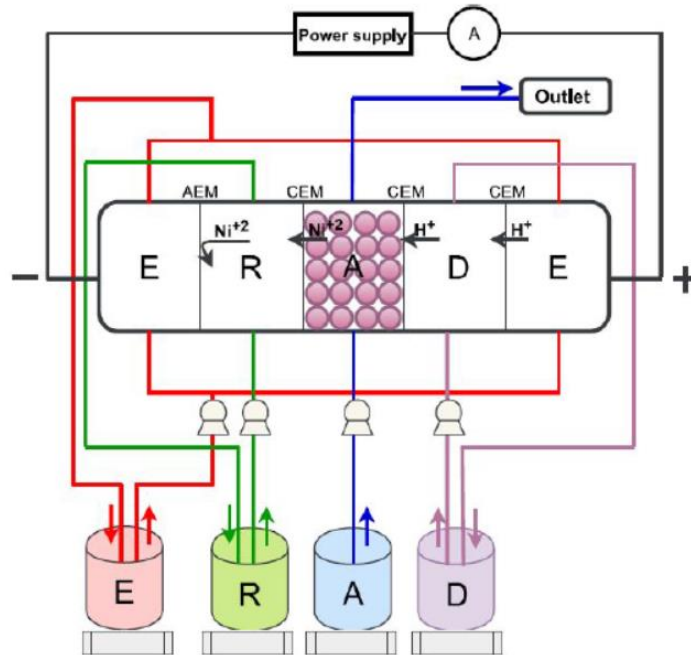


Figure III. 2 : représentation schématique de montage d'électropermutation

III.4. 2- Montage de mesure de courant limite :

Les essais de détermination du courant limite ont été réalisés à l'aide de la cellule décrite au paragraphe § III. 1. 2 avec une configuration à trois compartiments. Le compartiment central (A) est délimité avec deux CEM de côté cathodique et de côté anodique et alimenté avec une solution Ni^{2+} à 40 ppm à un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Les deux compartiments (E) alimentés chacun en 500 ml HNO_3 0.1 M avec un débit de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. La cellule est munie de deux électrodes supplémentaires en titane plaqué qui assurent une mesure précise de la tension transmembranaire (figure III. 3). La procédure consiste à varier l'intensité de courant qui traverse l'empilement et d'enregistrer la tension transmembranaire.

Le courant limite qui caractérise notre cellule a été déterminé par la méthode de Cowan et Brown (Cowan et Brown 1951). Le tracé de la courbe $\frac{V}{I} = f\left(\frac{1}{I}\right)$ permet de mettre en œuvre la valeur de courant limite i_{lim} .

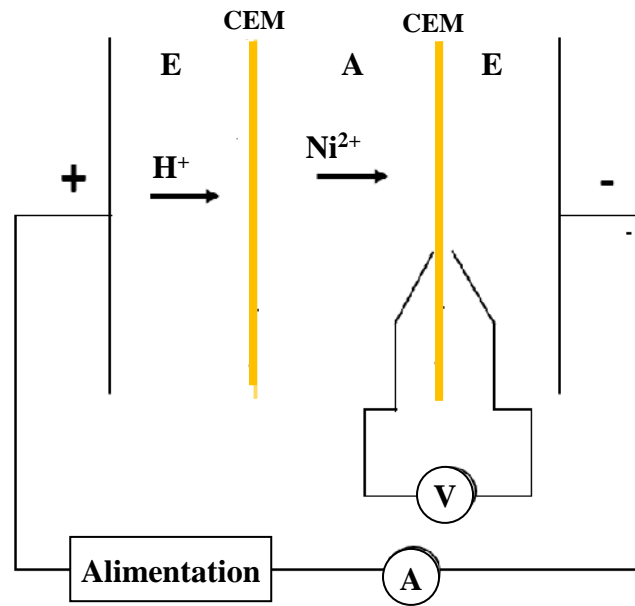


Figure III. 3: Représentation schématique de montage de mesure de courant limite

III.4.3-Paramètres caractérisant le fonctionnement de la cellule d'électropermutation :

III. 4. 3. 1 – nombre d'équivalents transférés

Les dosages des ions nickel dans les échantillons prélevés de compartiment receveur (R) nous ont permis de calculer les nombres de moles et le nombre d'équivalent des ions Ni^{2+} transférés. Les formules de calcul sont données par les expressions suivantes :

$$n_{mol}^R = C^R * V^R \quad \text{III.10}$$

$$n_{\text{eq}}^R = n_{mol}^R * Z \quad \text{III.11}$$

Où C^R : Concentration de cation métallique dans le receveur (R) et V^R : Volume de la solution qui circule dans le compartiment receveur de cations (R).

III. 4. 3. 2 - Taux d'épuration TE %

Le taux d'épuration de la solution traitée correspond à la quantité de l'ion i extraite par rapport à sa quantité initiale dans la solution traitée.

$$TE (\%) = \frac{c^i - c^f}{c^i} * 100 \quad \text{III.12}$$

Dont :

C^i : la concentration initiale de l'ion à l'entrée de compartiment (A).

C^f : la concentration moyenne de l'ion dans la solution collectée à la sortie de (A).

III. 4. 3. 3 - Flux de transfert moyen J^{moy} :

Les flux moyens de transfert des cations métalliques à travers la membrane CEM ont été calculés par l'expression suivante :

$$J_i^{moy} \text{ (} \text{} \text{) } = \frac{\Delta n_i}{\Delta t} \quad \text{III. 13}$$

Où :

Δn_i ; représente la variation du nombre d'équivalents de cation i dans le compartiment receveur entre l'instant initial et final (Δt).

III. 4. 3. 4 - Facteur de concentration (FC) :

Le facteur de concentration d'un ion est le rapport entre sa concentration dans le receveur C^R et sa concentration dans la solution à l'entrée de compartiment alimentation C^A .

$$FC = \frac{C^R}{C^A} \quad \text{III.14}$$

III. 4. 3. 5 - Nombre de transport et rendement faradique (RF) :

Le nombre de transport t_i d'un ion i représente la fraction du courant électrique transporté par cet ion. Il est donné par l'expression III.16

$$t_i = \frac{F |Z_i| J_i}{I} \quad \text{III.15}$$

Le rendement faradique est défini comme étant le rapport entre le courant transporté par l'espèce considérée (nombre d'équivalents transférés) et le courant total traversant la cellule (quantité théorique des équivalents) :

$$RF = \frac{F |Z_i| J_i}{I} * 100 \quad \text{III. 16}$$

Où :

Z_i est la valence de l'ion i ; J_i son flux en $\text{} \text{}$; F constante de Faraday en $\text{C} \cdot \text{}^{-1}$ et I intensité de courant électrique

III. 4. 3. 6- Taux de régénération (TR) :

Le taux de régénération de lit de résine est le rapport entre la quantité de l'ion récupérée et la capacité totale du lit. L'installation d'électropermutation fonctionne en mode électro-régénération et la quantité de nickel dans le receveur provient majoritairement de la résine.

Le taux de régénération est calculé selon l'expression III. 18.

$$TR = \frac{n^R}{C^T} * 100 \quad \text{III.17}$$

n^R : la quantité de l'ion dans le receveur en (éq) et C^T la capacité totale du lit de résine en (éq).

III. 5 - Méthodes de dosages :**III.5.1 - Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A) :**

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode de dosage élémentaire. Pour un atome à l'état libre, le passage de l'état fondamental à l'état excité est conditionné par la fourniture d'un quantum d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental. Le nombre de photons absorbés est proportionnel à la concentration selon la relation suivante :

$$A = k C \quad \text{III.18}$$

Où :

A : représente l'absorbance de l'élément considéré,

C : concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser,

k : coefficient spécifique à chaque élément.

Le dispositif expérimental utilisé est principalement composé de (figure III.4):

- Une source lumineuse dont la fréquence est spécifique à l'élément à doser (longueur d'onde), la lampe à cathode creuse (figure III.5),
- Un dispositif d'atomisation, flamme, qui permet d'obtenir un gaz atomique à partir d'un échantillon nébulisé en un aérosol très fin.
- Un monochromateur
- Un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

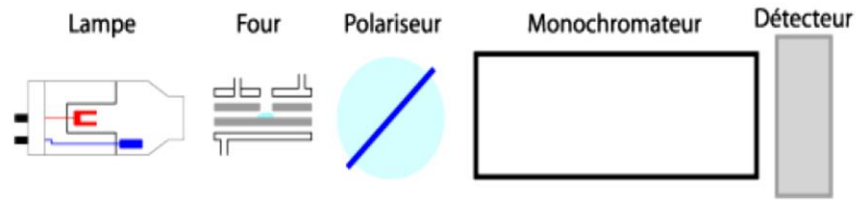


Figure III. 4 : Schéma simplifié d'un spectromètre d'absorption atomique dont le dispositif d'atomisation est un four en graphite (Rouessac 2004).

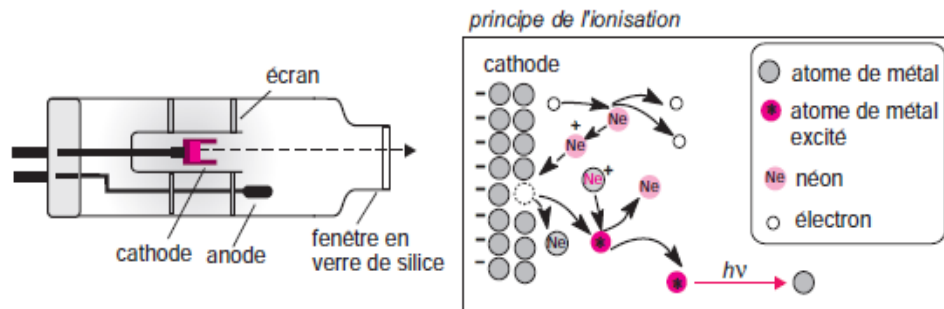


Figure III. 5 : schéma d'une lampe à cathode creuse et son principe de fonctionnement (Rouessac 2004)

Plusieurs systèmes d'atomisation sont utilisés (Vandegans 1997) ; l'atomisation la plus simple repose sur l'utilisation d'une flamme ou d'un brûleur alimenté par un mélange combustible/comburant qui produit une flamme dans laquelle les échantillons sont atomisés. C'est la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (SAAF)

La spectrophotométrie d'absorption atomique présente l'avantage d'être rapide et offre plusieurs possibilités de dosage des ions rencontrés dans les eaux.

Dans ce travail, les ions nickel à la sortie de compartiment d'alimentation (très faible concentration) sont analysés par absorption atomique (Rodier 2009) avec un spectrophotomètre à flamme SAAF de marque SHIMADZU model A 6200 avec un domaine de linéarité de $0 - 2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$.

III. 5. 2- Spectrophotométrie UV-visible

La détermination de la concentration des ions Nickel Ni^{+2} dans le receveur (partie d'électropermutation) a été effectuée par dosage spectrophotométrique en utilisant la diméthylglyoxime DMG comme agent de chélation (Charlot, 1961, Sandell, 1952).

Avec les deux azotes de la fonction oxime la diméthylglyoxime peut chélater les cations métalliques (Ni^{2+} , Cu^{2+} ,...) dans la stœchiométrie 2 :1 pour former des complexes de structure stables (Coropceanu 2009).

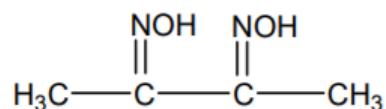


Figure III.6 : Structure de la diméthylglyoxime (H_2DMG)

Le nickel forme avec la diméthylglyoxime, en milieu oxydant fort et à un pH basique un complexe rouge-brun. L'absorbance de composé formé est ensuite déterminée à la longueur d'onde de 466 nm.

La réaction est précise à cause de l'absence d'élément interférents (tableau III.4), le composé formé à une bonne stabilité et le domaine de linéarité est plus large ($0.01 - 6$) mg. L^{-1} Ni^{+2} que celui de la méthode SAAF ce qui permet d'éviter les dilutions excessives des solutions analysées (échantillons provenant de circuit receveur de cations) ; source probable des erreurs dans les analyses. L'utilisation d'un spectrophotomètre à double faisceaux lumineux ; spectrophotomètre Hach DR5000 permet également de donner des résultats plus fiables.

Tableau III.4 : Eléments interférents et domaine de concentration (Hach 2005).

| Eléments interférents | Concentrations mg. L^{-1} |
|---|------------------------------------|
| K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{-2} | 1000 |
| NH_4^+ , NO_3^- , Ca^{2+} , PO_4^{-2} , CO_3^{-2} | 500 |
| Cr^{+6} , Zn^{+2} ; F^- , NO^{2-} | 50 |
| Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ; Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} | 10 |
| Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} | 5 |
| Ag^+ | 1 |

Mode opératoire : (0.1 - 6.0 mg. L⁻¹ Ni²⁺)

- transvaser 10 ml de l'échantillon à analyser dans une fiole jaugée de 25 ml.
- Ajouter ensuite 2,5 ml de solution tampon de citrate ammonium préparée par mélange de 400 ml d'une solution contenant 100 g de citrate d'ammonium et 500 ml d'ammoniaque NH₄OH 1 :1.
- Puis, ajouter 5 ml d'eau de brome saturée et laisser reposer pendant 30 minutes.
- Ajouter ensuite 2 ml de diméthylglyoxime (solution 1 % dans l'alcool éthylique).
- Après 10 minutes, mettre au trait, mélanger et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde de 466 nm. La coloration est stable et suit la loi de Beer-Lambert.
- les échantillons contenant plus de 6 mg.L⁻¹ doivent être dilués avec de l'eau déionisée avant dosage ; une forte concentration provoque la précipitation de nickel dans la fiole.

Références bibliographiques :

- [1] Chaabouni A. , Guesmi F., Louati I., Hannachi C, Hamrouni B. (2015); temperature effect on ion exchange equilibrium between CMX membrane and electrolytes solutions ; journal of water reuse and desalination ; 5(4) : 535 – 541.
- [2] Charlot G. (1961) ; Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Masson et Cie.
- [3] Coropceanu E., Croitor L. , Gdaniec M., Wicher B., Fonari M. (2009) ; Preparation spectroscopic and X-ray study of [Cu₂(Hdmg)]; Inorganica Chimica Acta 362 (7) : 2151-2158.
- [4] Hach Company (2005); DR5000 Spectrophotometer, procedures manual; Catalog Number DOC082.98.00670; 2nd Edition.
- [5] Hannachi C., Guesmi F., Hamrouni B. (2013); study of the ion exchange equilibrium of Cl⁻¹, NO₃⁻ and SO₃⁻² ions on the AMX membrane; Ionics 19(2):329-334.
- [6] Khawassek Y., Masoud A. M., Taha M. H. (2018); Kinetics and thermodynamics of uranium ion adsorption from waste solution using Amberjet 1200 H as cation exchanger; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 315 : 493–502.
- [7] Rengaraj S., Kim Y., Joo Ck, Choi k. (2004); Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and INR97H; Korean Journal of Chemical Engineering 21: 187 – 194.
- [8] Rodier J., Legube B., Merlet N. et coll (2009) ; l'analyse de l'eau. 9^e Edition, Dunod, Paris.
- [9] Rouessac F., Rouessac A. , Cruché D. (2004) ; Analyse Chimique, Methodes et Techniques Instrumentales Modernes ; 6^e édition, Dunod, Paris.
- [10] Sandell E. B. (1959); Colorimetric Determination of traces of Metals. 3rd Edition, Interscience Publishers Inc. New York.
- [11] Vandegans J., de Kersabiec A.M, Hoenig M. (1997); Spectrométrie d'absorption atomique, traité Analyse et Caractérisation ; techniques de l'ingénieur, P 2825 v2.

CHAPITRE IV

1- Etude des propriétés physicochimiques de l'Amberjet 1200 et de la cinétique d'échange

IV.1- Etude des propriétés physicochimiques de l'Amberjet 1200 et de la cinétique d'échange vis-à-vis des ions Ni²⁺ :

Dans un premier temps, les propriétés physico chimiques de la résine Amberjet 1200 en contact de solutions des ions Ni²⁺ ont été déterminées et la cinétique de l'équilibre d'échange ionique en fonction des paramètres expérimentales a été également étudiées.

IV.1.1- La capacité d'échange :

La capacité d'échange de l'Amberjet 1200 en contact des ions Ni²⁺ est déterminée à l'aide de la formule (III. 1). La valeur obtenue est 1.76 éq. L⁻¹. La valeur mesurée est plus faible que celle fournit par le fabricant ; ≥ 2.00 éq. L⁻¹ Na⁺ forme (Tableau III. 2). La capacité d'échange des résines fortes complètement dissociés en solution aqueuse tel que l'Amberjet 1200, est directement liée aux nombres de groupements fonctionnels greffés sur les chaînes polystyréniques de la résine. En pratique, cette valeur est influencée par certains paramètres qui contrôlent l'accessibilité aux sites actifs tel que : la taille de l'ion échangeable.

IV.1.2- Détermination de taux d'humidité de la résine Amberjet 1200 en présence de cations mono, bi et trivalents :

Lorsque la résine est plongée dans une solution aqueuse, l'eau pénètre à l'intérieur des billes et les fait gonfler. Le taux de gonflement est un paramètre important qui conditionne l'utilisation industriels des résines et le bon fonctionnement des échangeurs ioniques.

La détermination des taux de gonflement de la résine Amberjet 1200 est effectuée par comparaison des masses de la résine à l'état sec ; saturée avec différents cations étudiés : Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Co²⁺ et Fe³⁺, à celle des états hydratés (Expression III.2). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1

Les résultats montrent que les ions bivalent Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ et Ni²⁺ ont des taux de gonflement plus élevés que les ions Fe³⁺ et Na⁺.

L'Amberjet 1200 est une résine forte qui possède des groupes fonctionnels sulfonés. L'eau pénètre dans les pores et ionise les groupements fonctionnels en provoquant leurs dissociations (dissociations analogues à celles des acides forts en milieu aqueux). Les électrolytes fixes et mobiles vont s'hydrater. Le diamètre de solvation de l'espèce ionique échangeable, qui entoure l'ion, augmente lorsque la charge de l'ion augmente (augmentation de la force ionique) et la taille de son rayon atomique diminue (r).

La charge ionique de la résine a également une influence sur le gonflement puisque sur un même nombre de groupements fonctionnels, on fixe n fois moins d'ions de charge n que

d'ions monovalents. Donc, pour un taux de réticulation donné, plus la charge de l'ion fixé est élevée, moins le gonflement de la résine est important (Lafond, 2013 et Helfferich, 1962).

Tableau IV.1 : Influence de la nature des contre ions sur le gonflement de la résine Amberjet 1200

| Contre ion | Taux de Gonflement % | masse atomique |
|------------------|----------------------|----------------|
| Ni ⁺² | 34,25 | 58.69 |
| Na ⁺ | 29,35 | 22.99 |
| Cu ⁺² | 36,55 | 63.55 |
| Mn ²⁺ | 33,68 | 54.94 |
| Co ⁺² | 34,47 | 58.93 |
| Fe ⁺³ | 23,19 | 55.85 |

On peut remarquer que l'ordre du gonflement de la résine Amberjet 1200 par rapport aux différents ions étudiés est donné comme suit : **Fe³⁺ < Na⁺ < Mn²⁺ < Ni⁺ < Co⁺² < Cu⁺²**

IV.1.3- Détermination de nombre d'ion présents dans la résine (Nt, Nf et Ns) :

Le nombre d'ions Ni²⁺ présent dans la résine (nombre d'ions total Nt, nombre d'ions fixés Nf et nombre d'ions sorbés Ns) a été déterminé par désorption des ions Ni²⁺ fixés sur la résine. Celle-ci est mise en contact avec des solutions d'acide nitrique HNO₃ à différentes concentrations (figure IV.1).

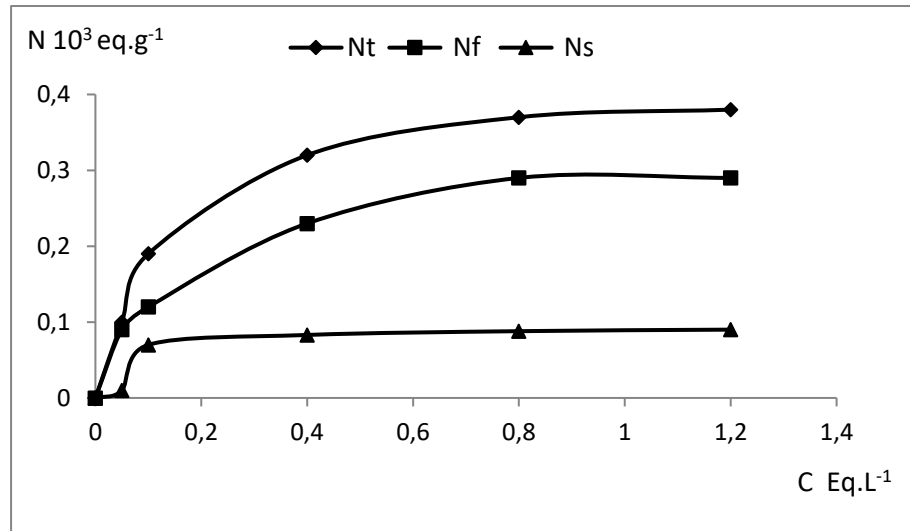


Figure IV.1 : Variation de nombres d'ions total, fixés et sorbés (Nt, Nf et Ns) en fonction de la concentration de la solution externe

D'après la figure (VI.1) ; nous constatons que le nombre d'ions fixés et le nombre d'ions total augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution externe jusqu'à la concentration de 0,8N au-delà de cette valeur la courbe prend la forme d'un palier qui signifie que l'équilibre dynamique est atteint. Aux concentrations relativement faible 0,2 N et 0,4 N, la quantité des ions Ni⁺² évolue progressivement. Par ailleurs, aux concentrations élevées 0,8 N et 1,2N ; la vitesse de fixation des ions de nickel diminue ce qui peut être expliqué par la saturation des sites fixes de la résine.

En générale ; lorsqu'on augmente la concentration de la solution extérieure, il se produit des variations de la constante apparente d'échange provenant des variations des coefficients d'activité de la solution.

A partir de nombre d'ions total et de nombre d'ions fixés, nous avons procédé à l'évaluation de nombre d'ions sorbes (Ns) dans la résine (expression III. 4). La courbe établie (figure IV.1) montre une importante augmentation de nombre d'ion sorbes pour les concentrations allant de 0,05 N à 0,1 N. Au-delà de la concentration 0,1N, le nombre d'ions sorbés demeure constant.

La résine Amberjet 1200 est constituée d'un squelette en polystyrène réticulé qui présente un pourcentage de vide (volume des trous). Cet espace se remplit d'eau provenant du milieu externe (sorption d'électrolyte), ce qui permet aux ions de pénétrer dans la résine par diffusion.

A l'intérieure du grain de résine l'électroneutralité est assurée par les contre ions Ni⁺², et les co-ions (NO₃⁻) dont leur présence est liée à la sorption de l'électrolyte. L'existence de

potentiel de Donnan limite la pénétration, ou la sorption de l'électrolyte dans les grains de résine.

IV.1.4- Etude de la cinétique des échanges binaires du nickel sur la résine Amberjet 1200 :

L'échange du nickel sur la résine Amberjet 1200 répond à la réaction :



La désorption des ions Ni^{2+} de la résine se fait selon la réaction suivante



D'une manière générale, la vitesse d'échange dépend des paramètres opératoires (même échangeur et même ions) tel que :

- La concentration de la solution externe
- La vitesse de diffusion à travers le film liquide autour de chaque grain (interface résine-solution) contrôlée principalement par l'agitation, et la température du milieu.

IV.1.4.1- Effet de la concentration de la solution externe :

La détermination de nombre d'ions présent dans la résine en fonction de la concentration a été faite par désorption des ions Ni^{2+} préalablement fixés sur la résine avec des solutions d'acide nitrique HNO_3 à différentes concentrations, à savoir : 0,08N ; 0,12N ; 0,25N ; 0,5N. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de graphes (figure IV.2).

La figure (IV.2) montre que plus concentration de la solution externe est élevée, plus la cinétique d'échange est rapide. La vitesse de la réaction est plus rapide lorsque l'état initial est loin de l'équilibre. Pour les concentrations 0.5 N et 0.25 N, l'équilibre est atteint au bout de 40 minutes de réaction. Pour les concentrations de 0.08 N et 0.12 N où l'équilibre a été atteint après 60 minutes d'agitation et la réaction d'échange est ainsi plus lente.

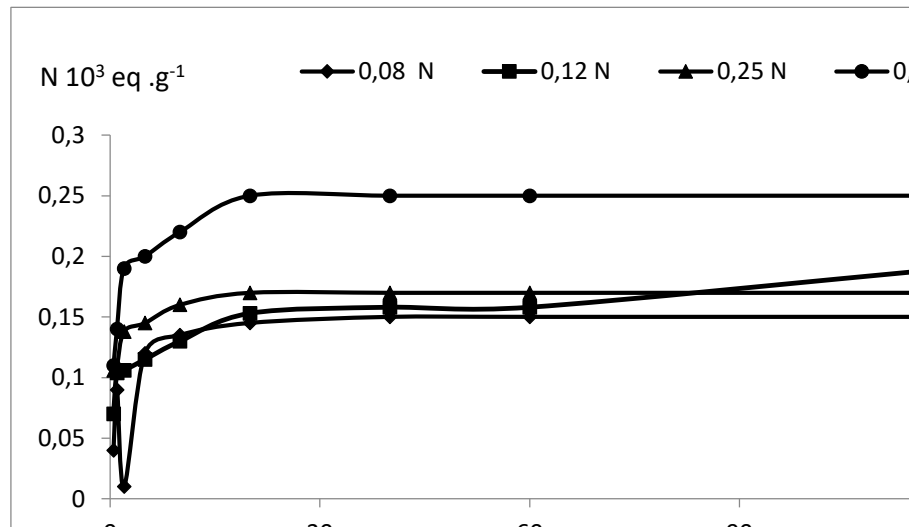


Figure IV.2 : Influence de concentration de la solution externe sur l'échange des ions Ni^{2+} ; Masse résine : 5g ; temps de contact 24h ; pH initial 5.5 ; température ambiante

Il est à noter également qu'aux concentrations 0.08 N et 1.2 N la quantité des ions Ni^{2+} déplacée ne correspond pas à la quantité des ions Ni^{2+} qui doit être déplacée à l'équilibre. Par ailleurs aux concentrations 0.25 N et 0.5 N l'échange est considéré comme total.

Nous avons retenu la valeur de 0.25N comme concentration optimale.

IV.1.4.2- Effet de la vitesse d'agitation :

D'une façon similaire, nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'échange binaire des ions H^+ provenant de la solution et des contre ions Ni^{2+} fixés sur la résine. Plusieurs vitesses ont été considérées : 0, 100, 300 et 500 tr.min^{-1} .

Les résultats (figure IV.3) montrent que la concentration en ions Ni^{2+} déplacés est fortement influencée par la vitesse d'agitation. Au début de la réaction ; le nombre d'ions déplacés était proportionnel à la vitesse d'agitation.

Aux vitesses d'agitation 300 et 500 tr.min^{-1} ; l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes. Pour la vitesse de 100 tr.min^{-1} l'équilibre est atteint après 20 min d'agitation mais avec une quantité des ions Ni^{2+} déplacée plus importante.

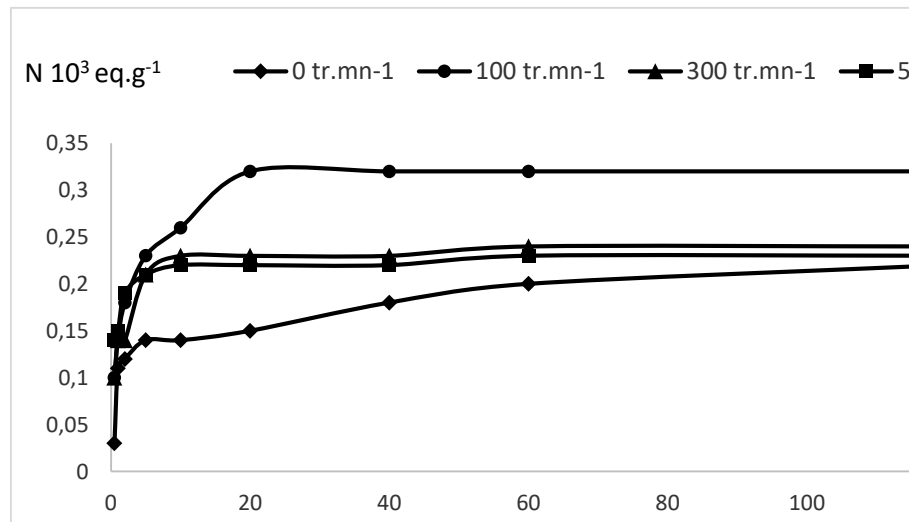


Figure IV.3 : Influence de l'agitation de la solution sur l'échange des ions Ni^{2+} . Masse résine : 5g ; concentration 0.25 M, temps de contact 24h ; pH initial 5.5 ; température ambiante

La vitesse de la réaction ne dépend pas seulement de la diffusion des ions à l'intérieur des grains de résine mais également de la diffusion des ions dans la couche limite qui entoure chaque grain. L'épaisseur de ce film liquide est contrôlée principalement par l'agitation de la solution. Néanmoins, une agitation violente peut provoquer la désorption des ions et peut même conduire à la dégradation des grains par frottement contre les parois de l'erenmeyer et le barreau magnétique.

La vitesse de 100 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ qui donne le meilleur taux de déplacement des ions Ni^{2+} est retenue comme vitesse optimale pour la suite de l'étude.

IV.1.4.3- Effet de la température :

La température est un facteur important dans les réactions d'échange ionique. L'état d'équilibre entre la résine et la solution dépend de celle-ci. Pour étudier l'influence de la température sur la cinétique d'échange des ions Ni^{2+} sur la résine Amberjet 1200, nous avons procédé à la désorption des ions Ni^{2+} de matériau chargée à différentes températures (20, 30, 40 et 50) $^{\circ}\text{C}$.

Les résultats obtenus présentés dans la figure (IV.4) montrent que la vitesse d'échange augmente considérablement avec l'augmentation de la température et par conséquent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diminue. Il est de l'ordre de 10 min pour les températures de (40 et 50) $^{\circ}\text{C}$.

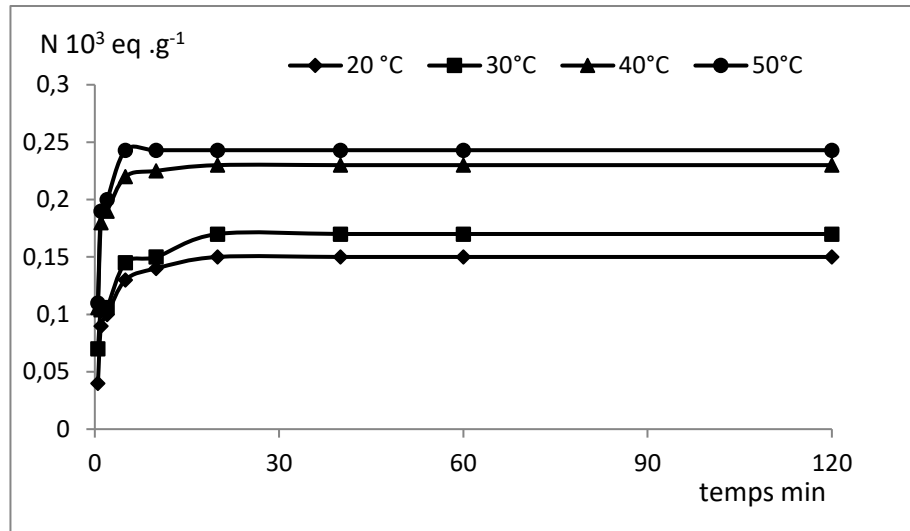


Figure IV.4 : Influence de la température sur l'échange des ions Ni^{2+} . Masse résine :5g ; vitesse d'agitation 100 tr.min^{-1} , temps 24h ; concentration 0.25 M ; pH 5.5

La constante d'équilibre de la réaction d'échange, comme toute constante thermodynamique dépend de la température. Selon l'équation de Stokes Einstein (IV.3) (Cussler, 1984). La diffusion des espèces ioniques est proportionnelle à la température est inversement proportionnelle à la viscosité. L'augmentation de la température du milieu diminue la viscosité ce qui améliore d'avantage la diffusion et par conséquent augmente la vitesse d'échange.

$$D = \frac{\text{Constant.T}}{\eta} \quad \text{IV. 3}$$

Où :

D : coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$);

T : température ($^{\circ}\text{C}$),

η : viscosité dynamique ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

IV.1.5- Etude de l'échange ternaire de Nickel et de Calcium sur la résine l'Amberjet 1200 :

Pour étudier l'affinité de la résine Amberjet 1200 aux cations Ca^{+2} et Ni^{+2} , nous avons équilibré la résine avec des solutions contenant ces deux cations à différentes concentrations (tableau III.2). Les réactions de sorption et de désorption des ions Calcium et Nickel sur la résine sont données par les expressions suivantes :



Les résultats établis (figure IV.5) montrent que la résine Amberjet 1200 a plus d'affinité aux ions Ni^{+2} qu'aux ions Ca^{2+} . En générale, la sélectivité des REC est plus marquée vis à vis du cation qui a la charge la plus élevée. A valence égale, la résine préfère le cation ayant le nombre atomique le plus élevé et donc qui a le rayon hydraté le plus faible.

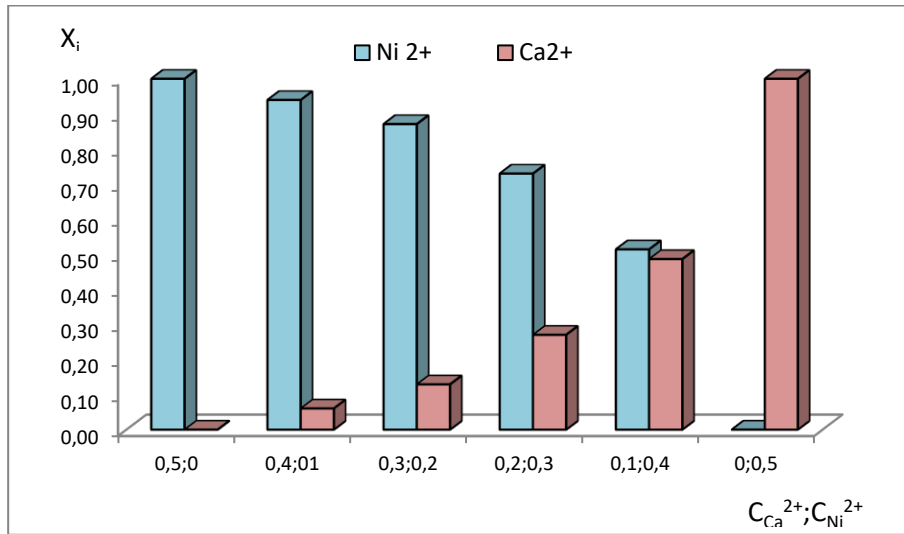


Figure IV. 5 : Affinité de la résine échangeuse d'ions vis-à-vis des ions Ni^{2+} et Ca^{2+} présents simultanément en solution ; Masse résine :5 g ; vitesse d'agitation 100 $tr.min^{-1}$, temps de contact 24h ; concentrations (0.5 :0, 0.4 :0,1, 0.3:0,2, 0.2 :0,3, 0.1 :0,4, 0 :0,5) N ; température ambiante.

A partir des résultats obtenus, nous avons calculé les coefficients de sélectivité ($\alpha_{Ca^{2+}}^{Ni^{2+}}$ et $\alpha_{Ni^{2+}}^{Ca^{2+}}$) de la résine l'Amberjet 1200 vis à vis des ions Ni^{2+} et Ca^{2+} selon les expressions (III. 5, III. 6, III. 7, III. 8, III. 9 et III. 10), les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2:

Tableau IV.2 : coefficient de sélectivité de l'Amberjet 1200 vis-à-vis aux ions Ni^{2+} et Ca^{2+} en fonction de la concentration.

| $C_{\text{Ni}} ; C_{\text{Ca}}$ | 0,4 ; 0,1 | 0,3 ; 0,2 | 0,2 ; 0,3 | 0,1 ; 0,4 |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\alpha_{\text{Ca}}^{\text{Ni}}$ | 1,96 | 1,82 | 1,17 | 0,55 |
| $\alpha_{\text{Ni}}^{\text{Ca}}$ | 0,01 | 0,04 | 0,16 | 0,49 |

Les coefficients de sélectivité de la résine Amberjet 1200 vis-à-vis aux ions Ni^{2+} sont plus importants que ceux obtenus pour les ions Ca^{2+} ce qui montre que la résine étudiée est plus sélective aux ions Ni^{2+} qu'aux ions Ca^{2+} .

Conclusion :

L'étude des propriétés physicochimiques du matériau échangeur d'ions, l'Amberjet 1200 (résine cationique forte) et son comportement vis-à-vis les ions Ni^{2+} présents en solution ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires sur la cinétique d'échange montrent que :

- Plus la concentration de la solution externe est grande plus la cinétique d'échange est rapide.

Nous avons retenu la concentration 0.25 N comme valeur optimale.

- La vitesse de la réaction dépend de la diffusion des ions dans la couche limite qui entoure chaque grain de résine. L'épaisseur de ce film liquide est contrôlée par l'agitation de la solution. Néanmoins ; une agitation violente peut provoquer la désorption des ions en solution. La vitesse de 100 $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ donne le meilleur taux de déplacement des ions Ni^{2+} , c'est pourquoi elle a été retenue comme vitesse optimale.

- La température est un facteur important pour la cinétique d'échange, la vitesse d'échange augmente considérablement avec la température. L'augmentation de la température de la solution influe sur la viscosité de la solution ce qui améliore d'avantage la diffusion et par conséquent augmente la vitesse d'échange.

- La résine Amberjet 1200 a plus d'affinité aux ions Ni^{2+} qu'aux ions Ca^{2+} . A valence égale, la résine préfère le cation qui a le nombre atomique le plus élevé et par conséquent l'ion qui possède le diamètre hydraté le plus faible.

Chapitre IV

2- Elimination et concentration des ions Ni^{2+} des solutions diluées par l'électropermutation

IV. 2- Elimination et concentration des ions Ni²⁺ des solutions diluées par l'électropermutation (EP) :

L'association de l'échange d'ions (EI) à l'électrodialyse (ED) dans le but de l'élimination et de la concentration des ions métalliques, a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche (§ II.2.2). Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au procédé d'électropermutation (EP) qui est un procédé hybride qui combine l'échange d'ions à l'électrodialyse pour l'élimination et la concentration des ions Nickel (Ni²⁺) des solutions diluées, en vue de les récupérer ultérieurement par électrodéposition.

L'efficacité de procédé d'électropermutation est fortement influencée par les conditions opératoires, c'est pourquoi nous avons procédé à l'optimisation de ces derniers pour l'élimination et la concentration des ions Ni²⁺ des solutions diluées. Les paramètres qui ont été étudiés sont cités ci-après :

- La densité de courant : dans un premier temps, nous avons procédé à la détermination de la densité de courant limite qui constitue un paramètre important qui caractérise la cellule de travail, ensuite nous avons étudiés l'influence de la densité de courant sur le procédé d'EP. Les densités étudiées sont données dans l'intervalle (1,3 - 2,7) mA.cm⁻²
- La masse de la résine : les masses testées étaient 0, 5, 10, 20 et 40 grammes
- La nature de l'électrolyte régénérant comme l'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO₃, l'acide sulfurique H₂SO₄ et le chlorure de sodium NaCl.
- Et la concentration de la solution d'alimentation à savoir : (20, 40, 80 et 160) ppm.

Les essais d'électropermutation (EP), ont été réalisés avec le montage décrit en (§III.4).

Les compartiments du pilote ont été alimentés par les solutions suivantes :

- Compartiment (A) : solution de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O avec un débit de 1ml.min⁻¹.
- Compartiment (D) : 500 ml d'électrolyte régénérant 0.1M.
- Compartiment (R) : 500 ml d'acide nitrique 0.1M.
- Circuit de rinçage électrodes (E) : 1000 ml d'acide nitrique 0.1M ;

Le compartiment A contient une quantité de résine saturée préalablement aux cations Ni²⁺.

Le temps de toutes les manipulations est de 360 minutes.

IV.2.1- Détermination de la densité de courant limite :

Dans les procédés électromembranaires, le flux de transfert de la matière à travers les matériaux échangeurs est proportionnel à la densité de courant appliqué. Il est donc préférable de travailler à des flux de courant important. Par ailleurs le courant est limité par les phénomènes de polarisation de la MEI associée à la dissociation de l'eau et à des changements radicaux de pH qui peuvent endommager la membrane irréversiblement.

Pour s'assurer de l'efficacité de courant, nous avons commencé notre étude par la détermination de la valeur de courant limite qui caractérise notre pilote d'EP. Nous avons utilisé la cellule décrite au (§ III.4.2).

La détermination de courant limite est basée sur la mesure de l'évolution de la tension transmembranaire en fonction de l'intensité de courant traversant la cellule.

Le tracé de la courbe $V/I = f(1/I)$ (Cowan et Brown 1959) nous a permis de mettre en évidence la valeur du courant limite. La valeur obtenue est de l'ordre de 80 mA qui correspond à une densité de courant de 2.96 mA.cm^{-2} (figure IV.6).

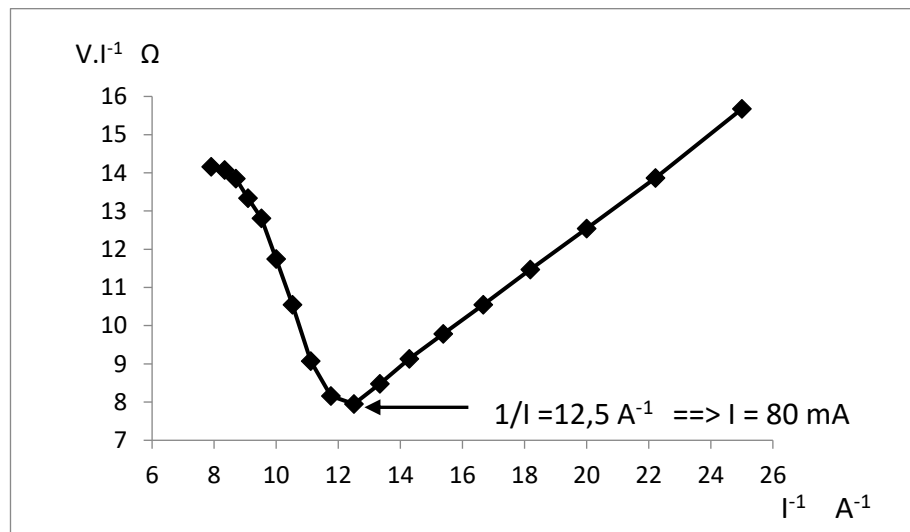


Figure VI.6 : Détermination graphique de la densité de courant limite selon la méthode de Cowan et Brown

IV.2.2- Effet de la densité de courant :

Une fois la densité de courant limite est déterminée, nous avons procédé à l'étude de l'influence de la densité de courant sur l'élimination et la concentration des ions Ni^{2+} des solutions diluées par EP. Des essais d'EP à différentes densités de courant ont été réalisés à $1,3 \text{ mA.cm}^{-2}$; 2 mA.cm^{-2} et $2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Ces densités représentent respectivement 40%, 65%

et 90% de la densité de courant limite i_{lim} . Les expériences ont été effectuées sous les conditions suivantes :

- Electrolyte régénérant HNO_3 0.1 N, débit 50 ml.min^{-1}
- 20g de la résine Amberjet 1200 préalablement conditionné sous forme Ni^{+2} .
- Solution alimentation : $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ à 40 ppm Ni^{+2} , pH 5.5 et débit 1 ml.min^{-1} .

L'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps pour les densités étudiées est représentée dans la figure IV.7. Pour les densités 1.3 mA.cm^{-2} et 2 mA.cm^{-2} , nous constatons que la tension de la cellule diminue au début de la manipulation puis elle se stabilise avec le temps. Alors que pour la densité 2.7 mA.cm^{-2} supérieure à 80% de la densité limite (i_{limi}), la tension augmente légèrement avec le temps. Nous remarquons également que la tension aux bornes de la cellule demeure proportionnelle à la densité de courant appliquée, elle est d'autant plus élevée que la densité de courant traversant la cellule est élevée.

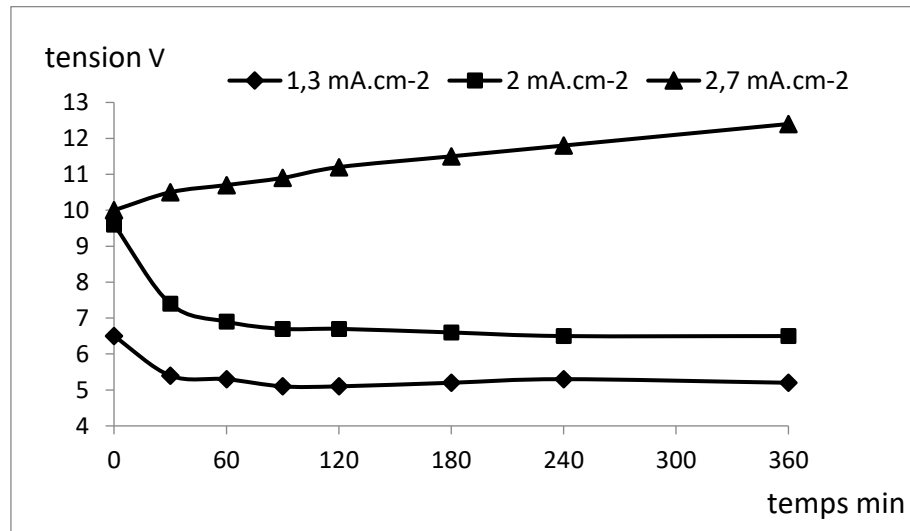


Figure IV.7 : Evolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps ; 20 g Amberjet (Ni^{2+}), solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ pH = 5,5 et débit = 1 ml.min^{-1} , électrolyte régénérant HNO_3 0.1N 50 ml.min^{-1} .

La concentration des ions Ni^{2+} à la sortie du compartiment alimentation a été suivie en fonction de temps (figure IV.8). Nous avons remarqué que la concentration des ions Ni^{2+} à la sortie de la cellule d'électropermutation (EP) est très faible pour les densités 1.3 mA.cm^{-2} et 2 mA.cm^{-2} . Par ailleurs une fuite croissante en ions Ni^{2+} a été enregistré avec la densité 2.7 mA.cm^{-2} à partir de 180 min d'expérience.

En électropermutation, la régénération de la résine se fait électriquement, plus on augmente la densité de courant plus la quantité des ions H^+ provenant du compartiment donneur de proton

augmente. Au fur et à mesure que la résine est régénérée le compartiment alimentation devient de plus en plus riche en ions Ni^{2+} ce qui conduit à une fuite de ces derniers dans le flux traité.

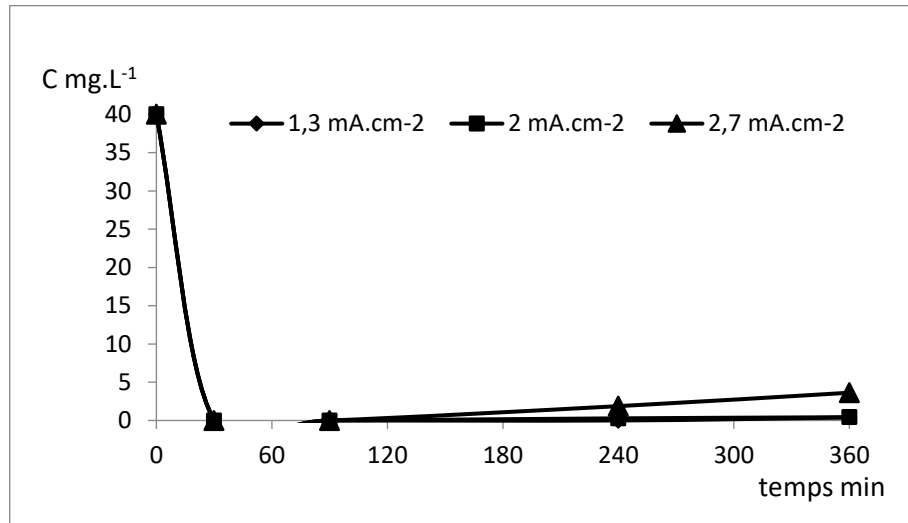


Figure IV.8: concentration des ions Ni^{2+} à la sortie de compartiment alimentation ; 20 g Amberjet 1200 Ni^{2+} , solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg. L}^{-1} Ni^{2+}$ pH 5,5 et débit 1 ml. min^{-1} , électrolyte régénérant HNO_3 0.1N, 50 ml. min^{-1} .

Les résultats de suivi de la concentration des ions Ni^{2+} dans le compartiment receveur figure (IV.9) montrent que le nombre d'équivalents des ions Ni^{2+} transféré vers le compartiment receveur est proportionnel à la densité de courant traversant la cellule. Plus la densité de courant, traversant la cellule est élevée plus le transfert des ions Ni^{2+} est important. La densité de $2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ donne le meilleur résultat avec $6,45 \cdot 10^{-3} \text{ Eq}$ contre $3,62 \cdot 10^{-3} \text{ Eq}$ et $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ Eq}$ pour les densités 2 mA.cm^{-2} et $1,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement.

Nous avons également constaté que la quantité totale des ions Ni^{2+} transférés vers le compartiment receveur est largement supérieure à celle provenant de la solution alimentation 40 mg.L^{-1} , soit $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ Eq}$ (quantité qui correspond au volume traité par le pilote 360 ml à raison de $1,0 \text{ ml. min}^{-1}$). L'écart provient de la résine, sous l'effet du champ électrique, la résine saturée en ion Ni^{2+} fixe les ions H^+ provenant du compartiment donneur de proton et libère les ions Ni^{2+} qui sont ensuite transférés vers le compartiment receveur sous l'effet de champs électrique.

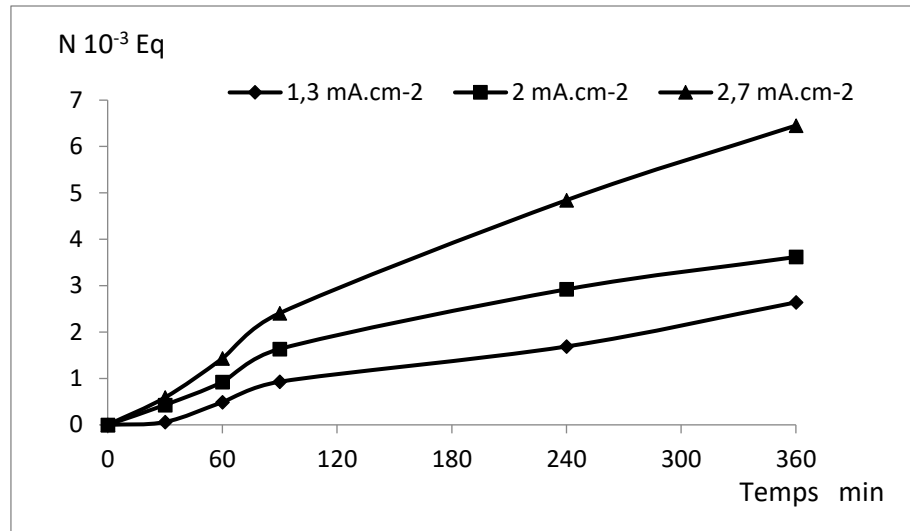


Figure IV.9 :Evolution de la quantité des ions Ni^{2+} dans le receveur ; 20g Amberjet 1200 Ni^{2+} , solution alimentation $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ à $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$, $pH = 5,5$ et débit = 1 ml.min^{-1} , électrolyte régénérant $HNO_3 0.1N$ 50 ml.min^{-1} .

Le tableau IV.3 représente les taux d'épuration, les flux moyens de transfert ionique, les facteurs de concentration, le nombre de transport, les rendements faradiques et les taux de régénération de lit de résine pour trois densités de courant considérées, calculés respectivement selon les équations (III. 13, III.14, III. 15, III. 16, III. 17 et III. 18).

L'analyse des résultats montre que :

- L'augmentation de la densité de courant influe négativement sur le taux d'épuration de la solution traitée. Une augmentation de la densité de courant de 1.3 mA.cm^{-2} à 2.7 mA.cm^{-2} entraîne un abaissement de taux d'épuration de presque 10% (de 99.80 % au 90.93%).
- Le flux ionique des ions Ni^{2+} vers le receveur et le facteur de concentration sont proportionnels à la densité de courant. La densité de 2.7 mA.cm^{-2} donne les meilleurs résultats avec un flux de 3.39 Eq.s^{-1} et un facteur de concentration de 18.94.
- Le nombre de transport et le rendement faradique (RF) sont proportionnels à la densité de courant. Nous avons enregistré une nette amélioration de nombre de transport et de rendement faradique en passant de 1.3 mA.cm^{-2} ($t_{Ni^{2+}} = 0.59$ et $RF = 59\%$) à 2.7 mA.cm^{-2} ($t_{Ni^{2+}} = 0.87$ et $RF = 87\%$).
- Le rendement faradique (RF) représente la quantité de courant transporté par les ions Ni^{2+} . Il est proportionnel au taux de régénération de lit de résine (TR) qui traduit la quantité des ions Ni^{2+} libéré de la résine. Ce qui mit en évidence l'importance de l'étape de saturation de la résine en ions Nickel pour favoriser le transfert ionique et améliorer le rendement en courant.

La densité de $2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ donne le rendement faradique le plus élevé de 87 % et le taux de régénération de lit de résine le plus grand de 21 % suivi par la densité de 2 mA.cm^{-2} avec un rendement faradique égale à 78 % et un taux de régénération égale à 11.82 %. La densité 1.3 mA.cm^{-2} donne un rendement faradique de 59% et un taux de régénération de 8.63%.

- Néanmoins, le taux d'épuration de la solution traitée pour la densité $2,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ est de 91% celui-ci correspond à une fuite moyenne en ions Ni^{2+} de 1.2 mg. L^{-1} , cette valeur est supérieure à la valeur limite des rejets industriels fixée par la réglementation Algérienne à 0.5 mg. L^{-1} (Décret 06-141). Cette constatation, nous a conduits à retenir la valeur de 2 mA.cm^{-2} comme valeur optimale pour la suite de notre étude.

Tableau IV.3 : paramètre caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction de la densité de courant :

| Densité de courant mA.cm^{-2} | 1,3 | 2 | 2,7 |
|--|-------|-------|-------|
| TE % | 99,80 | 99.01 | 90,93 |
| $J^{moy} 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ | 1.08 | 2.18 | 3.39 |
| FC | 7,56 | 10,62 | 18.94 |
| $t_{Ni^{2+}}$ | 0.59 | 0.78 | 0.87 |
| RF % | 59.48 | 78.67 | 87.23 |
| TR% | 8.63 | 11.82 | 21.08 |

IV.2.3- Effet de la masse de la résine :

Pour étudier l'influence de la masse de la résine sur l'électroextraction et la concentration des ions Nickel, nous avons utilisé différentes masses de la résine Amberjet1200 : 0 g (électrodialyse), 5g, 10g, 20g et 40 g.

Les expériences ont été effectuées sous les conditions suivantes :

- Densité de courant 2 mA.cm^{-2}
- Solution alimentation : $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ à 40 ppm Ni^{2+} , pH de 5.5 et débit de 1 ml.min^{-1}
- Electrolyte régénérant HNO_3 0,1N, débit 50 ml.min^{-1} .

Les résultats de l'évolution de la tension en fonction de temps montrent que la tension de la cellule en présence de la résine est beaucoup plus faible qu'en cas d'électrodialyse 0 g (figure IV.10).

En présence de la résine, la tension aux bornes de la cellule diminue au fur à mesure que le temps évolue pour se stabiliser à la fin de l'expérience. Il est évident qu'une concentration plus faible conduit à une conductivité inférieure ou une résistivité plus élevée (cas d'électrodialyse) or, dans le cas d'électropermutation la présence de la résine rend le milieu plus conducteur. Sous l'effet du champ électrique, les protons provenant du compartiment donneur viennent remplacer les ions Ni^{2+} fixés sur la résine. Ces derniers sont transférés vers le compartiment receveur où ils se cumulent à cause de la présence de la membrane échangeuses d'anions MEA du côté cathodique.

La concentration des ions Nickel à la sortie du compartiment Alimentation (A) a été suivie au cours du temps (figure IV.11). Les résultats montrent que la concentration des ions Ni^{2+} dans l'effluent est très faible pour les expériences dont la masse de la résine est égale à 5 g, 10 g, et 20 g. Alors que les concentrations en ions Ni^{2+} à la sortie de compartiment alimentation sont plus élevées pour les expériences 0 g et 40 g de la résine.

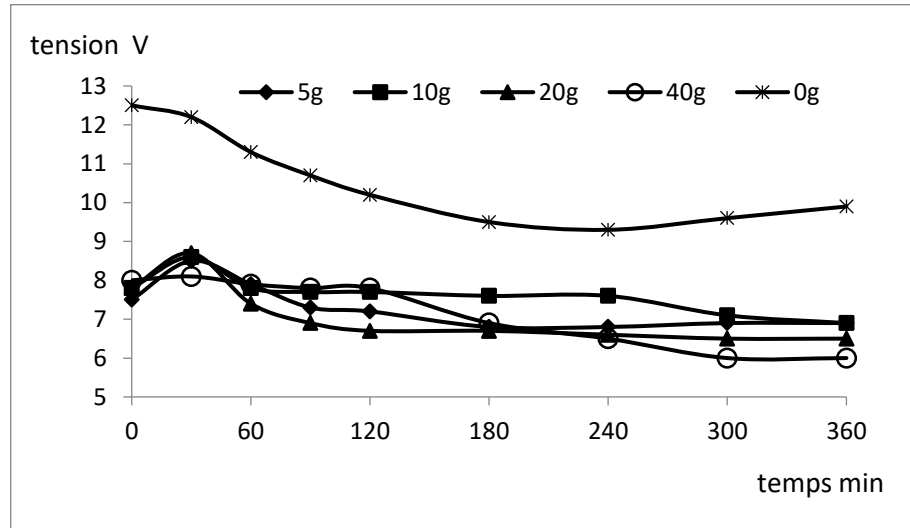


Figure IV.10: Evolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps ; solution alimentation $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Ni^{2+}$; débit = $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $i = 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ électrolyte régénérant HNO_3 0.1 N , débit = $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

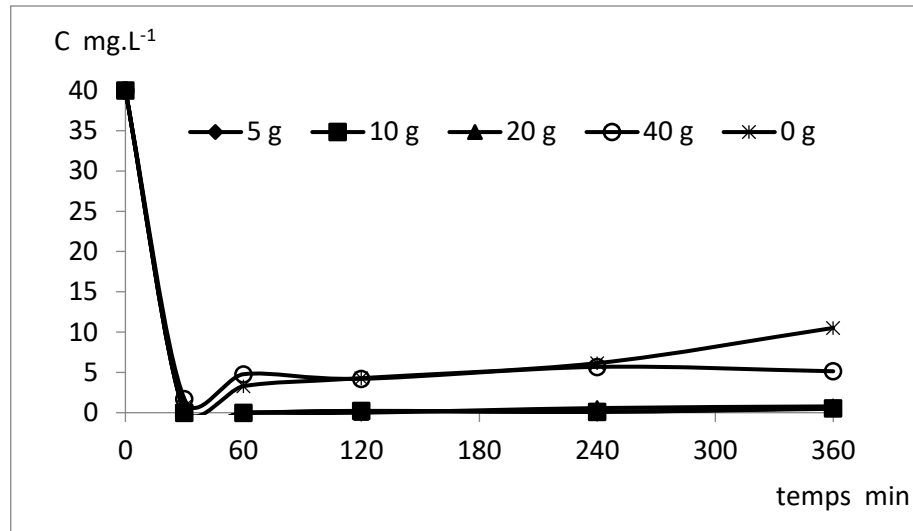


Figure IV.11: Concentration des ions Ni^{2+} à la sortie de du compartiment alimentation ; solution alimentation $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ à $40 mg.L^{-1} Ni^{2+}$, débit= $1ml.min^{-1}$; $i= 2mA.cm^{-2}$, électrolyte régénérant $HNO_3 0.1N$, débit= $50 ml.min^{-1}$.

La figure (IV.12) présente la variation de la quantité des ions nickel dans le compartiment receveur (R) en fonction de temps. Nous avons remarqué que le cumul des ions Ni^{2+} dans le compartiment receveur est proportionnel à la masse de la résine utilisée étant donné que celle-ci est préalablement saturée en ions Ni^{2+} . Le transfert le plus faible a été obtenu avec l'essai en absence de la résine Amberjet 1200.

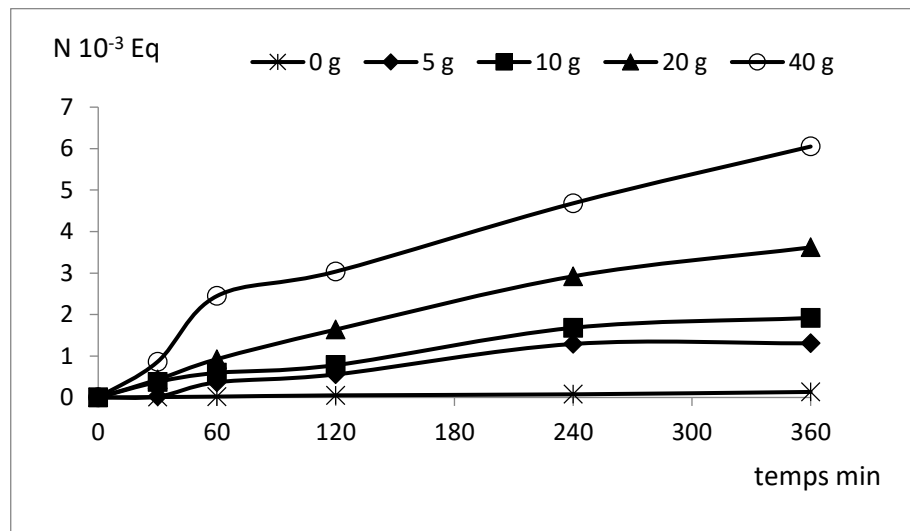


Figure IV.12: Evolution de la quantité des ions nickel dans le receveur ; solution alimentation $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ à $40 mg.L^{-1} Ni^{2+}$ débit= $1ml.min^{-1}$, $i= 2mA.cm^{-2}$, électrolyte régénérant $HNO_3 0.1N$, débit= $50 ml.min^{-1}$.

L'augmentation de la masse de la résine de 0 g à 40 g provoque une augmentation du nombre d'équivalent des ions Ni²⁺ transféré vers le receveur de 45 fois soit de $0.13 \cdot 10^{-3} \text{Eq}$ pour la manipulation dont la masse de la résine est égal à zéro (0 g) à $6.05 \cdot 10^{-3} \text{Eq}$ pour la manipulation de 40 g.

Les résultats obtenus ont été analysés en terme de taux d'épuration, flux moyen de transfert ionique, facteur de concentration, nombre de transport, rendement faradique et taux de régénération de lit de résine en fonction de la masse de la résine utilisée (tableau IV.4).

Le tableau IV.4 nous conduit aux constatations suivantes :

- L'introduction d'une quantité adaptée de la résine dans le compartiment alimentation de pilote d'électropermutation permet d'améliorer le taux d'épuration de la solution traitée, il passe de 87% pour l'essai qui correspond à zéro gramme de résine (électrodialyse ED) à 99 % pour les essais d'électropermutation (EP) où la masse de la résine utilisée est égale à 10 grammes et 20 grammes. Néanmoins ce taux chute à 87% quand on utilise une masse importante de la résine cas de 40 grammes de résine.
- Les flux moyens de transfert des ions nickel vers le compartiment receveur et les facteurs de concentration de ces derniers sont proportionnel à la masse de la résine. Nous avons enregistré des facteurs de concentration de 10.62 et 13.74 pour les masses 20 g et 40 g respectivement.
- L'augmentation de la masse de la résine introduite dans le compartiment alimentation conduit à une nette amélioration des nombres de transport des ions Ni²⁺ et par conséquence des rendements faradiques de la technique.
- Le nombre de transport et le rendement faradique calculés pour la masse de 40 g de résine sont respectivement 1.23 et 123 % qui sont des valeurs non logiques. Ils ne doivent pas dépasser 1 et 100 % pour un transfert total des ions Ni²⁺ existant dans le milieu. En fait pour calculer le rendement faradique, on estime que le flux de diffusion est négligeable devant le flux de migration (Spoor 2001 et 2002 et Dzyazko 2004). Dans le cas de manipulation de grande masse de résine initialement saturée en ions Ni²⁺, la quantité des ions Ni²⁺ dans le milieu est importante et le flux de diffusion est considérable (Grebenyuk 1998, Spoor 2002, Xing et al 2007) et ne peut être négligé devant le flux de migration.

Tableau IV.4 : paramètre caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction de la masse de la résine :

| Masse résine g | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 |
|------------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|
| TE % | 73,7 | 99.97 | 99.58 | 98,93 | 87.15 |
| $J^{moy} 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ | 0,13 | 1.3 | 1.92 | 3.62 | 6.05 |
| FC | 0,39 | 3,83 | 5,62 | 10.62 | 13,74 |
| $t_{Ni^{2+}}$ | 0.02 | 0.24 | 0.49 | 0.78 | 1.23 |
| RF% | 2.16 | 24.35 | 49.05 | 78.17 | 123.77 |
| TR % | -- | 17.06 | 12.53 | 11.82 | 9.82 |

- La quantité des ions nickel Ni²⁺ transférée vers le compartiment receveur par diffusion est peut-être obtenue par extrapolation de la courbe linéaire (figure IV.13) pour t = 0 (Basta 1998). Par soustraction des flux de diffusion des flux totaux, nous obtenons ainsi les flux de migration réels. Les valeurs corrigées sont reportées au tableau IV.5.

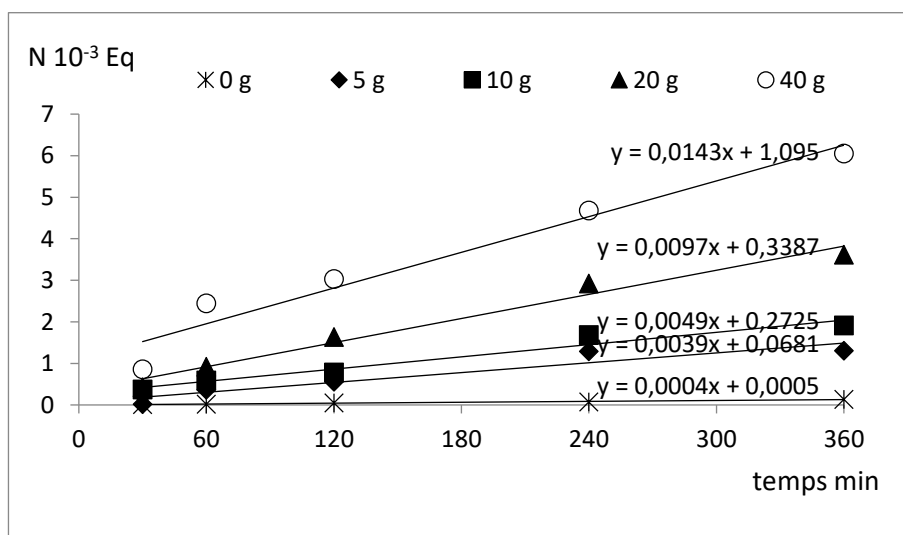


Figure IV. 13 : courbes linéaires de l'évolution de la quantité de nickel dans le compartiment receveur ; solution alimentation Ni(NO₃)₂.6H₂O à 40 mg.L⁻¹ Ni²⁺ débit=1ml.min⁻¹, i= 2mA.cm⁻², électrolyte régénérant HNO₃ 0.1N, débit=50 ml.min⁻¹.

Tableau IV.5 : valeurs corrigées des flux moyens de transfert, des nombres de transport et des rendements faradiques en fonction de la masse de la résine.

| Masse g | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 |
|------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| $J^{moy} 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ | 0,13 | 1.3 | 1.92 | 3.50 | 4.23 |
| $t_{Ni^{2+}}$ | 0.02 | 0.24 | 0.46 | 0.75 | 0.86 |
| RF% | 2.16 | 24.35 | 46.71 | 75.05 | 86.02 |

- les résultats obtenus (tableau IV.5) montrent que pour la masse de 5 g de résine le flux de diffusion est négligeable devant le flux de migration. Pour les masses de 10 g et 20 g de résine les flux de migration ; $1.92 \cdot 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ et $3.50 \cdot 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ respectivement sont légèrement différents des flux totaux ; $1.92 \cdot 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ et $3.62 \cdot 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$ respectivement (tableaux IV.4). Pour la masse de 40 g de résine la différence entre le flux de migration ($4.23 \cdot 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$) et le flux total ($6.05 \cdot 10^{-7} \text{Eq.s}^{-1}$) qui représente le flux de diffusion est importante et doit être pris en considération.

- Le taux de régénération de lit de résine est inversement proportionnel à la masse de la résine. Quand on travaille à des densités de courant constantes, on fixe la quantité des H^+ provenant de compartiment donneur de proton ce qui explique la diminution de taux de régénération avec l'augmentation de la masse de la résine dans le compartiment alimentation.

IV.2.4- Effet de la nature de l'électrolyte régénérant :

D'après la littérature, les électrolytes forts sont les électrolytes utilisés pour la régénération des échangeurs d'ions forts. Les acides forts et les sels comme NaCl sont les plus utilisés pour la régénération des résines cationiques fortes dans les installations d'échange d'ions (EI) classique (F De Dardel 2016).

En électropermutation, la régénération continue de la résine est assurée par le transfert des ions régénérateurs du compartiment donneur vers le compartiment receveur (Sthrahtman 1980), ceci améliore nettement les taux de transfert par rapport au procédé d'électrodialyse.

Afin de déterminer l'influence de la nature de l'électrolyte régénérant sur le transfert ionique et par conséquent sur les performances de procédé d'électropermutation étudié, nous avons

réalisé une série d'expérience en utilisant des électrolytes forts ; l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et le chlorure de sodium à la concentration de 0.1 N

Les expériences ont été effectuées en respectant les conditions suivantes :

- 20 grammes de la résine Amberjet 1200 préalablement conditionné sous forme Ni^{2+} .
- Densité de courant 2 mA.cm^{-2}
- Solution alimentation : $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ 40 ppm Ni^{2+} , pH de 5.5 et débit de 1 ml.min^{-1} .

Les variations de la tension aux bornes de la cellule d'électropermutation sont présentées dans la figure (IV.14). La tension aux bornes de la cellule diminue au fur à mesure que le temps évolue pour se stabiliser à 240 min d'expérience. Les tensions enregistrées pour le chlorure de sodium sont plus élevées que celles obtenues avec les électrolytes acides et cela est dû probablement à la forte mobilité des ions H^+ (la mobilité des ions H^+ est de l'ordre de $4.763 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ alors que celle des ions Na^+ est de l'ordre de $0.682 \cdot \text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (Vanysek 2002) et au caractère fort de la résine qui a plus d'affinité aux ions Na^+ qu'aux ions H^+ .

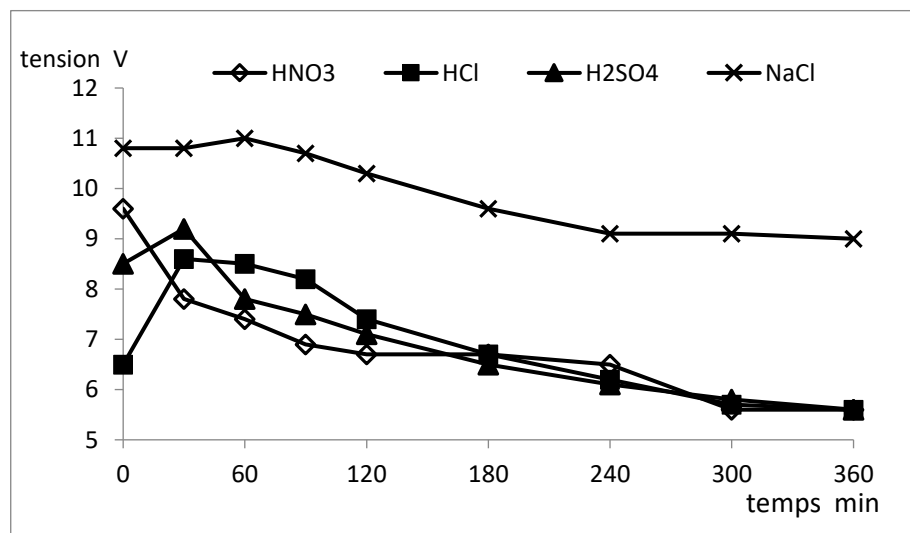


Figure IV. 14 : Evolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction de temps ; solution alimentation $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ pH= 5.5 , débit 1 ml.min^{-1} ; $i = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$; 20g Amberjet 1200 Ni^{2+} .

La figure (IV.15) illustre l'évolution de la concentration des ions Ni^{2+} à la sortie du compartiment alimentation. Nous remarquons que la concentration des ions nickel à la sortie du compartiment alimentation est très faible (inférieure à 1 mg.L^{-1}) au début des expériences pour les quatre électrolytes étudiés (HCl, HNO₃, H₂SO₄ et NaCl). Au bout de 240 min, une fuite en ions Ni^{2+} est constatée pour l'électrolyte NaCl.

L'utilisation des acides forts comme électrolyte régénérant conduit à des très bon taux d'élimination des ions Ni^{2+} des solutions diluées. Les trois électrolytes acides étudiés donnent des taux d'épuration proches (tableau IV.3).

Les résultats obtenus pour la variation de nombre d'équivalents des ions Ni^{2+} dans le compartiment receveur en fonction de temps (figure IV.16) montrent que le transfert des ions Ni^{2+} vers le receveur est plus élevé avec les électrolytes acides qu'avec le chlorure de sodium. Cela est peut-être expliqué par le fait que la régénération de la résine dans le cas des acides forts (ions oxonium H^+) est plus efficace que celle quand on utilise les sels (Na^+). D'autre part, les coefficients de mobilités des ions Na^+ et Ni^{2+} en milieu aqueux sont relativement proches ; 52 et 56 respectivement, ce qui conduit probablement à une compétition entre ces deux ions.

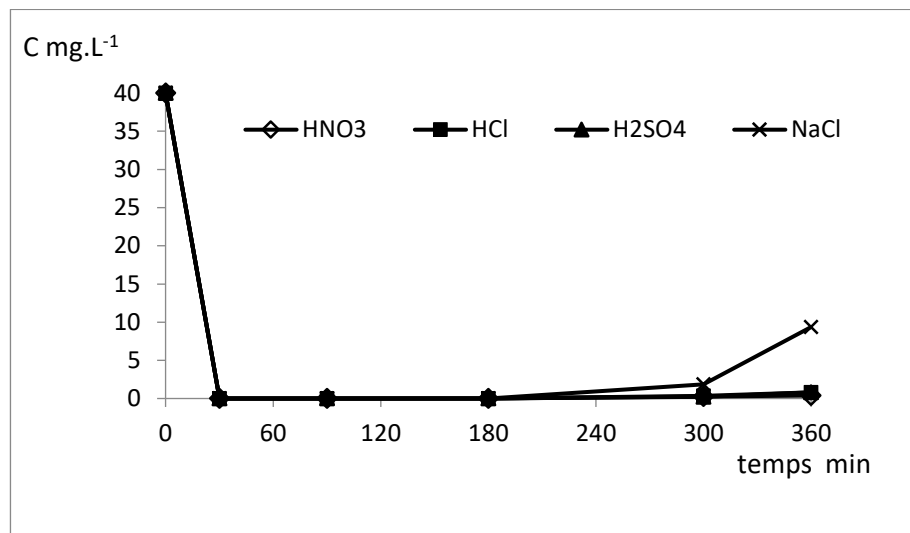


Figure IV. 15 : Concentration des ions Ni^{2+} à la sortie de compartiment alimentation ; solution alimentation $40 \text{ mg. L}^{-1} Ni^{2+}$ $pH= 5.5$; débit= 1 ml. min^{-1} , $i= 2 \text{ mA. cm}^{-2}$, 20g Amberjet 1200 Ni^{2+} .

L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique donnent des résultats proches tandis que l'acide sulfurique donne un transfert relativement plus faible que ces deux acides (HCl et HNO_3) cela est peut-être affecté au caractère plus faible de la deuxième acidité de l'acide sulfurique (F De Darel 2015).

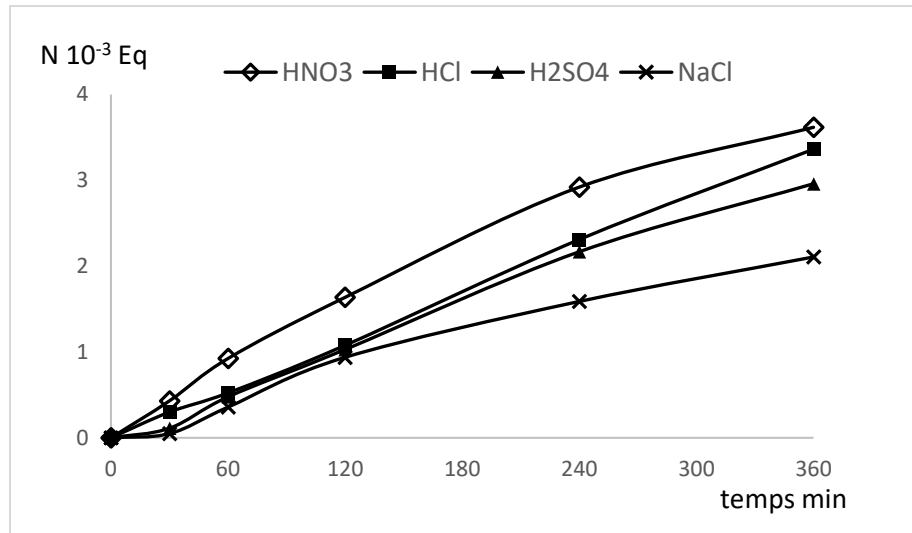


Figure IV.16: Evolution de nombre d'équivalent des ions Ni^{2+} dans le receveur ; solution alimentation $40 \text{ mg.L}^{-1} Ni^{2+}$ $pH= 5.5$; débit $=1\text{ml.min}^{-1}$, $i= 2\text{mA.cm}^{-2}$, 20g Amberjet 1200 Ni^{2+} .

A partir des résultats obtenus, nous avons calculé le taux d'épuration, le facteur de concentration, le flux de transfert ionique, le taux de régénération de la résine et le rendement faradique (selon les équations citées ci-dessus) pour les quatre électrolytes étudiés Tableau (IV.6).

Tableau IV.6 : paramètre caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction d'électrolyte régénérant :

| Electrolyte régénérant | HNO ₃ | HCl | H ₂ SO ₄ | NaCl |
|-------------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|
| TE % | 99.01 | 98,00 | 97,96 | 76,61 |
| $J^{moy} 10^{-7} \text{ Eq.s}^{-1}$ | 2.18 | 1.56 | 1.25 | 0.93 |
| FC | 10,62 | 9,87 | 8,69 | 6,18 |
| t_{moy} | 0.78 | 0.55 | 0.45 | 0.33 |
| RF % | 78.17 | 55.59 | 44.66 | 33.20 |
| TR | 11.82 | 10.99 | 9.68 | 6.87 |

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- L'acide nitrique utilisé comme électrolyte régénérant donne les meilleurs résultats pour tous les paramètres étudiés avec un taux d'élimination des ions Ni²⁺ de 99%, un facteur de concentration supérieur à 10, un taux de régénération de 11.82 % et un rendement faradique de 78.17 % c'est pourquoi nous l'avons retenu comme électrolyte régénérant pour la suite de l'étude.
- Nous avons constaté que la régénération du lit de résine est partielle, elle ne dépasse pas la valeur de 11.82 dans le meilleur cas et cela est peut-être attribuer d'une part à la mobilité élevée des ions H⁺ et au caractère fort de la résine qui présente une faible affinité aux protons d'autre part.
- Le taux de régénération de la résine est proportionnel au flux de transfert des ions Ni²⁺ et par conséquent au rendement faradique. Il est à noter que les rendements faradiques sont faibles, cela est probablement dû à la compétition des ions H⁺, plus mobiles avec les ions Ni²⁺ ce qui diminue le rendement faradique de procédé.
- L'efficacité des électrolytes acides en matière de transfert des ions Ni²⁺ dans le compartiment receveur, est très marquée par rapport à celle de NaCl.
- La quantité des ions nickel transférés dans le compartiment receveur est supérieure à celle introduite dans le compartiment alimentation ceci s'explique par l'apport de l'électrorégénération de la résine en cations Ni²⁺.

IV.2.5- Effet de la concentration de la solution d'alimentation :

Pour étudier l'influence de la concentration de la solution d'alimentation sur le procédé l'électropermutation des ions Ni²⁺ des solutions diluées, nous avons réalisé plusieurs expériences en utilisant différentes concentrations à savoir 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 80 mg.L⁻¹ et 160 mg.L⁻¹. Les expériences ont été effectuées sous les conditions suivantes :

- Densité de courant 2 mA.cm⁻²
- Masse de la résine 20 g
- Electrolyte régénérant HNO₃ 0,1N à 50 ml.min⁻¹.
- Débit Solution alimentation de 1 ml.min⁻¹.

L'évolution de la tension en fonction de temps a été suivie pour les différentes concentrations (figure IV.17). La tension de la cellule la plus faible a été enregistrée pour la concentration de 160 mg. L⁻¹. Comme indiqué dans la littérature la conductivité du milieu est d'autant plus importante que la concentration de milieu est plus élevée.

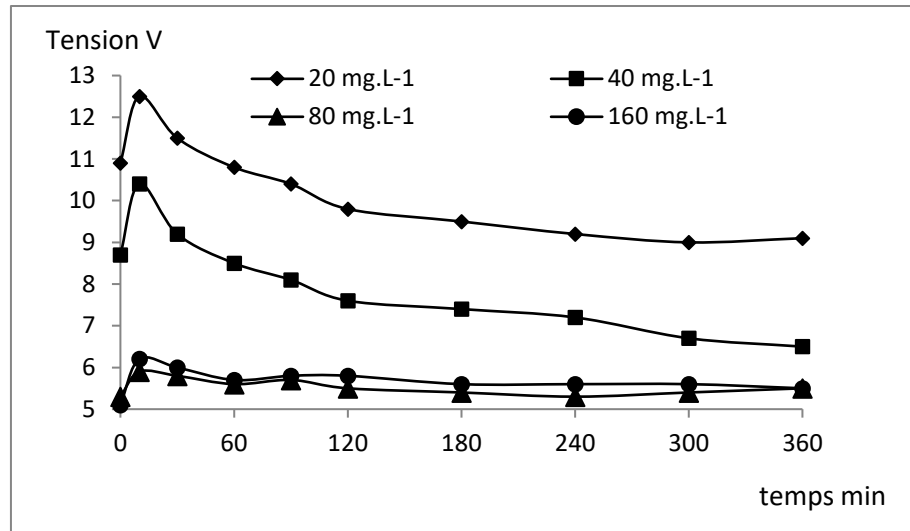


Figure IV. 17 : Evolution de la tension en fonction de temps ; débit alimentation $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, électrolyte régénérant HNO_3 0.1N , $i = 2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $20\text{g Amberjet } 1200 \text{ Ni}^{2+}$.

La figure IV.18 représente la variation de la concentration à la sortie de compartiment alimentation. La concentration des ions Ni^{2+} à la sortie est d'autant plus faible que la concentration initiale de la solution alimentation est faible. Les deux concentrations de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ donnent des rejets de bonne qualité, avec des fuites en ions Ni^{2+} inférieures à la valeur limite fixée par la réglementation (Décret 06-141). Quant aux concentrations $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, les fuites en ions Ni^{2+} sont importantes et dépassent largement la valeur limite fixée par la réglementation ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

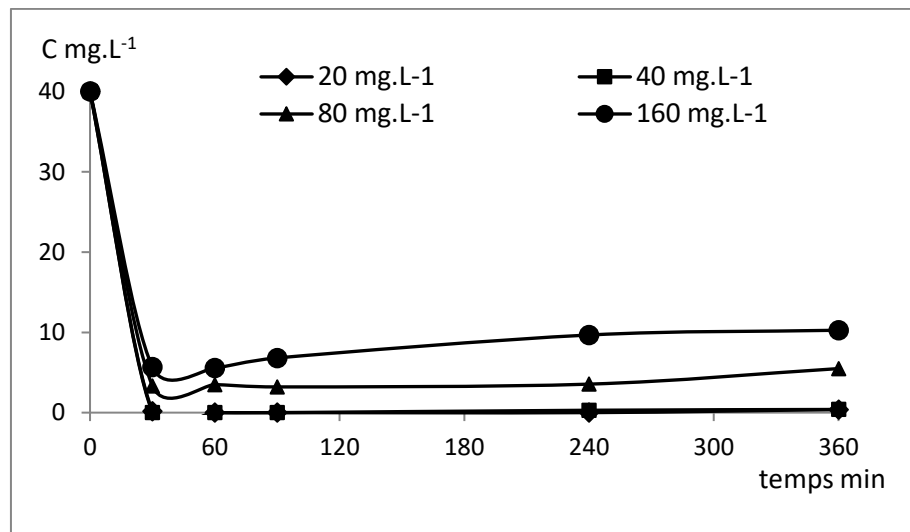


Figure IV.18 : Concentration des ions Ni^{2+} à la sortie de compartiment alimentation ; débit alimentation $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $i = 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $20\text{g Amberjet } 1200 \text{ Ni}^{2+}$, électrolyte régénérant HNO_3 0.1N , débit= $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les calculs de nombre d'équivalents des ions Ni^{2+} transféré vers le compartiment receveur (figure IV.19) montrent que le transfert des ions Ni^{2+} dans le receveur est proportionnel à la concentration de la solution d'alimentation. Plus la concentration d'alimentation est élevée plus est important le transfert ionique.

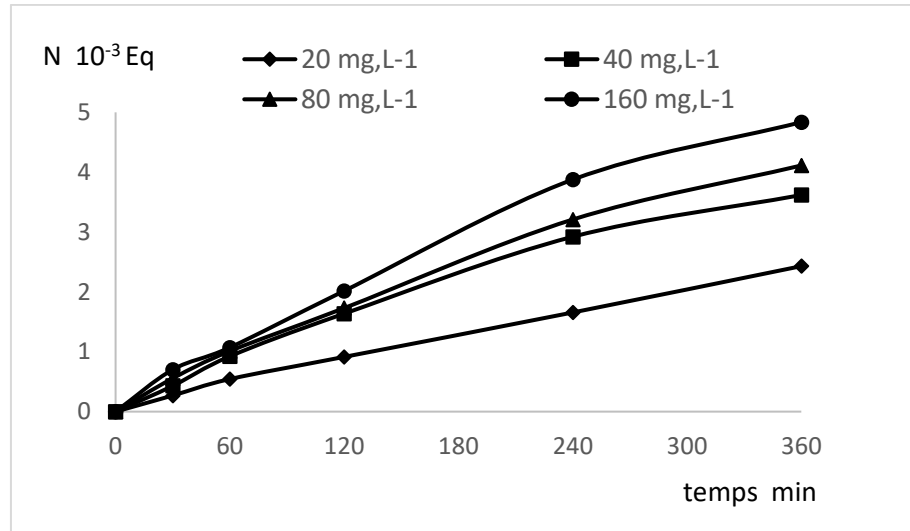


Figure IV.19 : Evolution de la quantité des ions Ni^{2+} dans le receveur ; débit alimentation $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $i = 2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $20\text{g Amberjet } 1200\ Ni^{2+}$, électrolyte régénérant $\text{HNO}_3\ 0.1\text{N}$, débit= $50\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les valeurs de taux d'épuration, de facteur de concentration, de flux de transfert ionique, de taux de régénération de la résine et de rendement faradique pour les concentrations étudiées sont représentées dans le tableau (IV.7).

L'analyse des résultats obtenus montrent que :

- L'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation influe négativement sur le taux d'épuration de la solution traitée ; le taux d'épuration chute de 99% pour la concentration $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 74 % pour la concentration de $160\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Le flux moyen de transfert des ions nickel vers le compartiment receveur et le facteur de concentration sont proportionnel à la concentration de la solution d'alimentation. Le facteur de concentration passe de 7 pour la concentration $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 14 pour la concentration de $160\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Les rendements faradiques et les nombres de transport augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation. Ils atteignent 0.9 et 90.43% respectivement pour la concentration $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $160\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tableau IV.7 : paramètre caractérisant le fonctionnement de la cellule d'EP en fonction de la concentration d'alimentation :

| C ppm | 20 | 40 | 80 | 160 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| TE % | 99.23 | 99 | 86.28 | 74.34 |
| $J^{moy} 10^{-7} \text{ Eq.s}^{-1}$ | 1.31 | 2.10 | 2.48 | 2.92 |
| FC | 7,13 | 10,62 | 12,07 | 14,19 |
| t_{Ni} | 0.45 | 0.75 | 0.82 | 0.9 |
| RF % | 45.83 | 75.07 | 82.02 | 90.43 |
| TR % | 7.94 | 11.82 | 13.44 | 15.80 |

- Le taux de régénération de lit de résine augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation. La régénération de la résine se fait électriquement, le taux de régénération ne doit pas être affecté par la concentration de la solution d'alimentation. Or, pour calculer le taux de régénération (TR) (expression III. 18), on estime que tous les ions transférés vers le compartiment receveur proviennent de l'électrorégénération de la résine et que la quantité des ions provenant de la solution est négligeable (à faible concentration de la solution traitée). Cependant, quand on augmente la concentration de la solution d'alimentation, le nombre des ions transférés provenant de la solution alimentation augmente et affecte les calculs des TR.

Conclusion :

L'association de procédé d'électrodialyse à l'échange d'ions, permet d'améliorer nettement la purification et la concentration des ions Ni²⁺ présent en solution et de réduire la consommation d'énergie à cause de l'augmentation de la conductivité de la solution dans le compartiment d'alimentation. Les résultats obtenus montrent que :

- Le flux ionique des ions Ni²⁺ vers le receveur et le facteur de concentration sont proportionnels à la densité de courant. Néanmoins, l'augmentation de la densité de courant influe négativement sur le taux d'épuration de la solution traitée. Le taux d'épuration pour la densité 2,7 mA.cm⁻² est de 91% ce qui correspond à une fuite moyenne en ions Ni²⁺ de 1.2 mg. L⁻¹, cette valeur est supérieure à la valeur limite des rejets industriels fixée par la réglementation algérienne à 0.5 mg. L⁻¹ (Décret 06-141). Cette constatation, nous a conduits à retenir la valeur de 2 mA.cm⁻² comme valeur optimale.
- L'introduction d'une quantité adaptée de la résine dans le compartiment alimentation permet d'améliorer le taux d'épuration de la solution traitée, d'augmenter considérablement le transfert des ions Ni²⁺ présent en solution et de réduire la consommation d'énergie. Le taux d'épuration atteint 99 % pour la masse de 20 g et il chute pour la masse de 40 g.
- La manipulation de grande masse de résine (40 g) conduit à des flux diffusifs importants. Ces flux ne sont pas négligeables devant les flux de migration et doivent être pris en considération.
- Les électrolytes régénérant acides (H⁺) sont plus efficaces que le sel (Na⁺). L'acide nitrique donne les meilleurs résultats avec un taux d'élimination des ions Ni²⁺ de 99%, un facteur de concentration supérieur à 10 et un taux de régénération égal à 11,82.
- L'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation influe négativement sur le taux d'épuration ; il passe de 99% pour la concentration 20 mg. L⁻¹ à 74 % pour la concentration 160 mg. L⁻¹.
- Le flux moyen de transfert des ions nickel vers le receveur est proportionnel à la concentration de la solution d'alimentation. Nous avons enregistré une nette amélioration de facteur de concentration qui passe de 7 pour 20 mg. L⁻¹ à 14 pour 160 mg. L⁻¹. La concentration de 40 mg. L⁻¹ a été retenue comme valeur optimale.
- Le mode circuit ouvert avec un seul passage de l'effluent sur le lit de résine n'est pas efficace en terme de purification en présence de forte concentration en ions Ni²⁺ (manipulations : concentration solution d'alimentation 80 mg. L⁻¹ et 160 mg. L⁻¹ et 40g de résine).

Références bibliographiques :

- [1] Cowan D. A. and Brown J. H. (1959) ; Effect of turbulence on limiting current in Electrolysis cell ; *Industrial & Engineering Chemistry* 51 (12) :1445-1448.
- [2] Dzyazko Y. S. and Belyakov V.N (2004) ; Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electrolysis, *Desalination* 162 : 179-189.
- [3] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels; *Journal Officiel de la République Algérienne* n° 26 ; 24 Rabie El Aouel 1427 ; 23 avril 2006.
- [4] F De Dardel (2016) ; Échange d'ions – Applications ; techniques de l'ingénieur Réf : J2785 v1
- [5] Grebenyuk V.D., Linkov N.A., Linkov V (1998) ; Removal of Ni and Cu ions from aqueous solutions by means of a hybrid electrosorption/electrolysis process
- [6] Spoor, P.B, Veen, W.T. , Janssen, L. (2001) ; Electrodeionization 1: Migration of Nickel ions absorbed in a rigid, Macroporous Cation-exchange Resin. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 523–530.
- [7] Spoor P.B., Grabovsk L., Koene L., Janssen L.J.J., ter Veen W.R. (2002) ; Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrolysis system ; *Chemical Engineering Journal* 89 : 193–202.
- [8] Strathmann H., Kock K. (1980); Effluent free regeneration of a lead-charged ion-exchange resin by electrolysis; *Journal of the American Chemical Society* 21 (2): 105-115.
- [9] Vanysek P (2002) ; Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution. In: Lide DR, editor. *CRC handbook of chemistry and physics*, 83rd ed. Boca Raton: CRC Pres
- [10] Xing Y., Chen X., Wang D. (2007); Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (vi) from wastewater; *Environmental Sciences and Technology* 41: 1439-1443.

CONCLUSION
GENERALE

Le but de notre travail de recherche a été d'étudier l'élimination et la concentration des ions Ni^{2+} à partir des solutions diluées, par la technique d'électropermutation. La combinaison de l'EI sur résine à l'électrodialyse permet de réunir les avantages des deux techniques tout en évitant leurs inconvénients.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés physicochimiques de résine Amberjet 1200 et son comportement vis-à-vis des solutions diluées contenant des ions Ni^{2+} ainsi que l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'échange. Les résultats qui ont été obtenus montre que :

- Plus la concentration de la solution externe est grande plus est rapide la cinétique d'échange.

Nous avons retenu la concentration 0.25 N comme valeur optimale.

- La vitesse de la réaction ne dépend pas seulement de la diffusion des ions à l'intérieur des grains de résine mais également de la diffusion dans la couche limite qui entoure chaque grain. L'épaisseur de ce film liquide est contrôlée par l'agitation de la solution. Une agitation violente peut provoquer la désorption des ions en solution. La vitesse de 100 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ donne le meilleur taux de déplacement des ions Ni^{2+} , cette valeur a été retenue comme vitesse optimale d'agitation.

- La température est un facteur important qui contrôle la cinétique d'échange, la vitesse d'échange augmente considérablement avec l'augmentation de la température et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diminue ainsi. L'augmentation de la température de la solution influe sur la viscosité de la solution ce qui améliore d'avantage la diffusion et par conséquence augmente la vitesse d'échange.

- La résine Amberjet 1200 a plus d'affinité aux ions Ni^{+2} qu'aux ions Ca^{2+} . A valence égalé, la résine préfère le cation qui a le nombre atomique le plus élevé et par conséquence le cation qui possède le rayon hydraté le plus faible.

Nous avons ensuite procédé à l'optimisation des conditions opératoires de procédé d'électropermutation (EP) pour l'élimination et la concentration des ions Ni^{2+} des solutions diluées. L'analyse des résultats obtenus a permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le flux ionique des ions Ni^{2+} vers le receveur et le facteur de concentration sont proportionnels à la densité de courant. Néanmoins, l'augmentation de la densité de courant influe négativement sur le taux d'épuration de la solution traitée. Le taux d'épuration pour la densité $2,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ est de 91% ce qui correspond à une fuite moyenne en ions Ni^{2+} de $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, cette valeur est supérieure à la valeur limite des rejets industriels fixée par la

réglementation algérienne à 0.5 mg. L⁻¹ (Décret 06-141). Cette constatation, nous a conduits à retenir la valeur de 2 mA.cm⁻² comme valeur optimale.

- L'introduction d'une quantité adaptée de la résine dans le compartiment alimentation permet d'améliorer le taux d'épuration de la solution traitée, d'augmenter considérablement le transfert des ions Ni²⁺ présent en solution et de réduire la consommation d'énergie. Le taux d'épuration atteint 99 % pour la masse de 20 g et il chute pour la masse de 40 g.

- La manipulation de grande masse de résine (40 g) conduit à des flux diffusifs importants. Ces flux ne sont pas négligeables devant les flux de migration et doivent être pris en considération.

- Les électrolytes régénérant acides (H⁺) sont plus efficaces que le sel (Na⁺). L'acide nitrique donne les meilleurs résultats avec un taux d'élimination des ions Ni²⁺ de 99%, un facteur de concentration supérieur à 10 et un taux de régénération égal à 11,82.

- L'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation influe négativement sur le taux d'épuration ; il passe de 99% pour la concentration 20 mg. L⁻¹ à 74 % pour la concentration 160 mg. L⁻¹.

- Le flux moyen de transfert des ions nickel vers le receveur est proportionnel à la concentration de la solution d'alimentation. Nous avons enregistré une nette amélioration de facteur de concentration qui passe de 7 pour 20 mg. L⁻¹ à 14 pour 160 mg. L⁻¹. La concentration de 40 mg. L⁻¹ a été retenue comme valeur optimale.

- Le mode circuit ouvert avec un seul passage de l'effluent sur le lit de résine n'est pas efficace en terme de purification en présence de forte concentration en ions Ni²⁺ (manipulations : concentration solution d'alimentation 80 mg. L⁻¹ et 160 mg. L⁻¹ et 40g de résine).

Et enfin, nous signalons que cette étude est un travail préliminaire qui vise la concentration des cations Ni²⁺ des solutions diluées dont le but est de les récupérer ultérieurement par électrodéposition. Elle doit être complétée par l'étude de l'influence de toutes les conditions opératoires sur le procédé ainsi que l'étude des solutions contenant un mélange de cations (rejet simulé) et l'application à un échantillon réel.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- [1] Aguilera V.M., Mafé S., Manzanares J.A., Pellicer J. (1991); Current–voltage curves for ion exchange membranes. Contribution to the total potential drop ; *Journal of Membrane Science* 61 : 177–190.
- [2] Alvarez F, Alvarez R, Coca J, Sandeaux J, Sandeaux R, Gavach C (1997); Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes; *Journal of membrane science* 123: 61–69.
- [2] Anttila A., Pukkala E., Aitio A., Rantanen T., Karjalainen S. (1998); Update of cancer incidence among workers at a copper-nickel smelter and nickel refinery ; *International Archives of Occupational and Environment Health* 71 (4) :245-250
- [3] Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M. (2011); Removal of Cu²⁺ by microflow electrodeionization (EDI) system; *Desalination* 277: 296-300.
- [4] Araya N. C. (2012) ; Etude de la formation de colmatages minéraux sur les membranes échangeuses d'ions en cours d'électrodialyse de solutions salines modèles : mécanismes de formation et contrôle par des ratios de champs électriques pulsés optimisés ; Thèse de Doctorat Université Laval Québec.
- [5] Audinos R. (1999) ; membranes semi perméables, membranes échangeuses d'ions ; *Technique de l'ingénieur*, K361 v1.
- [6] Balster.J., M. H.Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. (2007); Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current; *Journal of Physical Chemistry* 111 : 2152-2165.
- [7] Barragan V. M., Bauza C. R. (1998); Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density; *Journal Of Colloid and Interface Science* 205 : 365- 373.
- [8] Barragan V. M., Bauza C. R. (2002); Current–voltage curves for a cation-exchange membrane in methanol–water electrolyte solutions; *Journal of Colloid and Interface Science* ; 247 : 138–148.
- [9] Basta K., Aliane, A., Lounis, A., Sandeaux, R., Sandeaux J., Gavach, C., (1998); Electroextraction of Pb²⁺ ions from diluted solutions by a process combining ion exchange textiles and membranes; *Desalination*; 120 : 175-184.
- [10] Bazinet L, Lamarche F, and Ippersiel D. (1998); Bipolar-membrane electrodialysis: An application of electrodialysis for the food industry; *Trends Food Sciences and Technology* 9 : 107–113.

- [11] Benvenuti T., Krapf R.S, Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Zoppas-Ferreira J. (2014); Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis; Separation and Purification Technology 129 : 106–112.
- [12] Bonnard N., Brondeau M.T., Falcy M., Jargot D., Serre P., De-Lentdecker C. (2019); Nickel et ses oxydes Fiche toxicologique n°68 Base de données Fiches Toxicologiques INRS.
- [13] Boudene C. (1993) ; Ces métaux lourds en question, Pollution Atmosphérique 139 : 56-62.
- [14] Bouhidel K. E., Oulmi K. (2000); Concentration polarization in electrodialysis: Buffer solutions experimental method; Desalination ; 132 : 199-204.
- [15] Boulehdid H. (2008) ; Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique mono-sélective par modification chimique d'un film ETFE ; Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles.
- [16] 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.
- [17] Brumleve. T. R et Buck. R. P (1978); Numerical solution of the Nernst-Planck and Poisson equation system with application to membrane electrochemistry and solid state physics; Journal of Electroanalytical Chemistry 90: 1-31.
- [18] Brun J.P. (1989) ; Procédés de séparation par membranes : Transport, techniques membranaires, applications ; Edition Masson Paris.
- [19] Buch A. (2001) ; Étude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) par la 2 ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime ; thèse de doctorat à l'Université Paris 6.
- [20] Buck R. P. (1984); Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits for the Nernst-Planck equation applied to membrane systems; Journal of Membrane Science 17: 1-62.
- [21] Casademont C., Farias M. A., G. Pourcelly, L. Bazinet (2008); Impact of electro-dialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios; Journal of Membrane Science 325(2): 570 - 579.
- [22] Casademont C., Sistat P., Ruiz B., Pourcelly G., Bazinet L. (2009); Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration; Journal of Membrane Science 328 : 238–245.

- [23] Chaabouni A., Guesmi F., Louati I., Hannachi C, Hamrouni B. (2015) ; temperature effect on ion exchange equilibrium between CMX membrane and electrolytes solutions ; journal of water reuse and desalination ; 5(4) : 535 – 541.
- [24] Chagnes A., Cote G. (2010) ; Séparation du cobalt et du nickel à l'aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide ; L'Actualité Chimique 346 : 29-34.
- [25] Chandramowleeswaran M., Palanivelu K. (2006); Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electrodialysis; Desalination 201 : 164–174.
- [26] Charlot G. (1961) ; Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Masson et Cie.
- [27] Chaudhary A.J., Donaldson J.D, Grimes S.M. Yasri N.G. (2000); Separation of nickel from cobalt using electrodialysis in the presence of EDTA; Journal of Applied Electrochemistry 30: 439-445.
- [28] Coropceanu E., Croitor L. , Gdaniec M., Wicher B., Fonari M. (2009) ; Preparation spectroscopic and X-ray study of [Cu₂(Hdmg)]; Inorganica Chimica Acta 362 (7) : 2151-2158.
- [29] Dalla Costa R. F., Rodrigues M. A. S., Ferreira J. Z. (1998); Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, Separation Science and Technology 33 : 540-547.
- [30] 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.
- [31] De Balmann, H., Casademont R. E. (2006) ; Electrodialyse ; techniques de l'ingénieur ; traité génie de procédé J2840 v1.
- [32] De Dardel F. (2015) ; Echange d'ions : Principe de base ; Technique de l'ingénieur ; Traité génie de procédés J 2783 v2.
- [33] De Dardel F. (2016) ; Échange d'ions : mise en œuvre ; Technique de l'ingénieur ; Traité Génie des procédés J2784 v2.
- [34] Delimi R., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C. (1995); Properties of an anion exchange membrane in contact with aqueous solutions of sodium chloride and sodium benzenecarboxylate or benzenesulfonate ; Journal of Membrane Science 103 : 83-94.
- [35] Delimi R., Benkada A., Sandeaux J., Sandeaux R., Pourcelly G. (2000) ; Propriétés de transport de membranes échangeuses d'anions en présence d'ions organiques. Partie II. Influence de la taille de la chaîne aromatique ; Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris - Série IIc - Chimie - Chemistry 3 (11-12) : 853–859.

- [36] Dermentzis K., (2010); Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization; *Journal of Hazardous Materials* 173 : 647–652.
- [37] Dermentzis K., Christoforidis A., Valsamidou E.(2011); Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation; *International Journal of Environmental Sciences* 1 (5) : 697 – 710.
- [38] Dizge N., Keskinlera B., Barlas H. (2009); Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin; *Journal of Hazardous Materials* 167: 915–926.
- [39] Długołęcki PE., Ogonowski, P., Metz S. J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. (2010) ; On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport; *Journal of Membrane Science* 349: 369-379.
- [40] Donnan F. G.(1911); The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialysing electrolyte; *Zeitschrift für Elektrochemie* 17: 572-581.
- [41] Dydo P., Babilas D., Jakóbi-Kolon A., Franczak A., Nycz R. (2018) ; Study on the electro dialytic nickel concentration from electroplating industry waste; *Separation Science and Technology* 53 (8) : 1241 – 1248.
- [42] Dykalo N.Y., Gavrilov G.B., Kim V.V. (1996); Controlling acidity of dairy and other products containing aqueous phase by passing product through three-chamber electro dialysis apparatus with alternating anion- or cation-exchange and bipolar membranes; U.S.S.R. Patent no RU2 052 942-C1.
- [43] 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.
- [44] Dzyazko Y.S. (2006); Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization; *Desalination* 198 : 47–55.
- [45] Eom T.H, Lee C.H, Kim J.H, Lee C. H.(2005); Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment; *Desalination* 180 : 163-172.
- [46] Errico A. (2009) : A case control study on occupational risk factors for sinonasal cancer ; *Occupational Environment Medecine* 66 (7) : 448-55.
- [47] Ezzahar, S., Cherif A.T., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach, C.(1996) ; Continuous electropermutation with ion exchange textiles ; *Desalination* 104 : 227-233.
- [48] 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.

- [49] Firdaous L., Malériat J.P., Schlumpf J.P., Quéméneur F. (2007); Transfer of monovalent and divalent cations in salt solutions by electrodialysis; *Separation Science and Technology* 42(5): 931-948.
- [50] Frances A., Salcedo M., Ballesteros F. C., Vilando A. C., Lu M.C. (2016); Nickel recovery from synthetic Watts bath electroplating wastewater by homogeneous fluidized bed granulation process; *Separation and Purification Technology* 169: 128–136.
- [51] Gabli M, Smara A, Mecibah W, Benredjem Z., Delimi R. (2008) ; décontamination d'un effluent chargé en Pb (II) par électroextraction ; *Revue COST 6* : 139-143.
- [52] 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.
- [53] Gavach C., Innocent C. (1998) ; Les membranes échangeuses d'ions. Application aux milieux organiques; *L'actualité Chimique* 218:28-36.
- [54] Ghalloussi R., Vasquez W.G., Chaabane L., Dammaka L., Larchet C., Deabate S.V., Nevakshenova E., Nikonenko V., Grande D. (2013); Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation ; *Journal of Membrane Science* 436 : 68–78.
- [55] Gouzy A., Ducos G. (2008) ; La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement ; *Air Pur* 6-10.
- [56] Guan S., Wang S. (2007); Experimental studies on electrodeionization for the removal of copper ions from dilute solutions; *Separation Science and Technology* 42 (5) 949-961.
- [57] Guan W., Tian S., Cao D., Chen Y., Zhao X. (2017); Electrooxidation of nickel-ammonia complexes and simultaneous electrodeposition recovery of nickel from a practical nickel-electroplating rinse wastewater; *Electrochimica Acta* 246 : 1230 -1236.
- [58] Hach Company (2005); DR5000 Spectrophotometer, procedures manual; Catalog Number DOC082.98.00670; 2nd Edition.
- [59] Hanada F., Hiraya K., Ohmura N., Tanaka S.(1991); Bipolar membrane and method for its production; *European Patent* 459 820.
- [60] Hang-Joo L., Sarfert F., Strathmann H., Moon S. H.,(2002); designing of an electrodialysis plant; *Desalination* 142 : 267-286.
- [61] Han L., Galier S., de Balmann H. R. (2015); Ion hydration number and electroosmosis during electrodialysis of mixed salt solution; *Desalination* 373 : 38 - 46.
- [62] Hannachi C., Guesmi F., Hamrouni B. (2013); study of the ion exchange equilibrium of Cl⁻¹, NO₃⁻ and SO₃⁻² ions on the AMX membrane; *Ionic* 19(2):329-334.

- [63] Harasim P., Filipek T. (2015); Nickel in the environment; *Journal of Elementology* 20 (2): 525-534.
- [64] Helfferich F. (1995); ion exchange; McGraw-Hill, New York.
- [65] Helfferich F. (1962); Ion Exchange, 1st Edition: McGraw-Hill, New York.
- [66] Hurwitz H, El Moussaoui R. (1996); Bipolar membrane and method for fabricating such bipolar membrane; World Patent 96:01286.
- [67] Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. (2004); Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes; *Journal of Membrane Science* 239 : 119–128.
- [68] Ismail I., Soliman A., Abdel-Monem N., Ahmed H. S., Sorour M. H. (2014); Nickel removal from electroplating waste water using stand-alone and electrically assisted ion exchange processes; *International Journal of Environmental Sciences and Technology* 11:199–206.
- [69] Ji-Suk P., Song J.H., Yeon K. H., Moon S.H.. (2007) ; Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes; *Desalination* 202 : 1–8.
- [70] Juang R.S., Wang Y.Y. (2002); Amino acid separation with D2EHPA by solvent extraction and liquid surfactant membranes; *Journal of Membrane Science* 207: 241–252.
- [71] Kabay N., Kahvec H., İpek Ö., Yüksel M. (2006); Separation of monovalent and divalent ions from ternary mixtures by electrodialysis; *Desalination* 198 : 74–83.
- [72] Khawassek Y., Masoud A. M., Taha M. H. (2018); Kinetics and thermodynamics of uranium ion adsorption from waste solution using Amberjet 1200 H as cation exchanger; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 315 : 493–502.
- [73] Kikuchi K-I., Gotoh T., Takahashi H., Higashino S., Dranoff J.S. (1995); Separation of amino-acids by electrodialysis with ion-exchange membranes; *Journal of Chemical Engineering* 28 : 103–109.
- [74] Klischenko R., Komilovich B., Chebotaryova R., Linkov V. (1999); Purification of galvanic sewage from metals by electrodialysis ; *Desalination* 126 : 159-162.
- [75] Koros W. J., MAY. H., Shimidzu T. (1996); Terminology for membranes and membrane processes; *Pure and Applied Chemistry* 68(7) :1479-1489.
- [76] Koter S. (2001); Transport number of counter ions in ion-exchange membranes; *Separation and Purification Technology* 643: 22-23.
- [77] 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 (1-2): 145-154.

- [78] Lakshminarayanaiah N. (1969), Transport Phenomena in Membranes; Academic Press, New York.
- [79] Lamprea K. (2009); Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement ; Ingénierie de l'environnement, Ecole Centrale de Nantes (ECN).
- [80] Lebouabi S., Hadeff F., Haddar M (2015); Tableaux des maladies professionnelles en algérie ; journées nationale de médecine de travail.
- [81] Leiva M. H. (1988); the use of Electrodialysis in food processing Part 1: some theoretical concepts; Lebensmittel Wissenschaft + Technologie 21 : 119 – 125.
- [82] 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.
- [83] Lu H., Wang J., Yan B., Bu S. (2010); Recovery of nickel ions from simulated electroplating rinse water by electrodeionization process; Water Science & Technology 61 (3) : 729-735.
- [84] Mafé S. et Ramirez P. (1997); Electrochemical characterization of polymer ion-exchange bipolar membranes; Acta Polymerica 48: 234–250.
- [85] Maletzki F., Rösler H.W., Staude E. (1992); Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise spectra under different conditions of free convection; Journal of Membrane Science 71 : 105–115.
- [86] Mani K.N., Chlanda F.P., Nagasubramanian K. (1988); Aquatech membrane technology for recovery of acid-base values from salt stream; Desalination 68: 149–167.
- [87] Marder L., Bernardes M.A., Ferreira J. Z. (2004); Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system, Separation and Purification Technology 37 : 247-255.
- [88] Mehellou A., Delimi R., Benredjem Z., Innocent C. (2015); Affinity of cation exchange membranes towards metallic cations: Application in continuous électropermutation; Separation Science and Technology 50 (4) : 495 - 504.
- [89] Mehellou A. (2015); Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [90] Mishchuk N. A. (1997); Nonstationary Concentration Polarization of Ion – Exchange Membranes: 2. Pulses of Electrical Potential Drop ; Colloid Journal 59 (2) : 202 – 205.

- [91] Mizutani Y. (1990); Structure of ion exchange membranes; *Journal of Membrane Sciences* 49: 121-144.
- [92] Mohammadi T., Moheb A., Sadrzadeh M, Razmi A (2005); Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis ; *Separation and Purification Technology* 41: 73–82.
- [93] Moissan H., Victor L., Ouvrard R. (1986) ; *Le nickel* ; Gauthiers Villars et fils ; Moisson, Paris.
- [94] Mondal S. K., Beriya M. K., Saha P. (2019); Separation and recovery of nickel and zinc from synthetic wastewater using supported liquid membranes with in situ electrodeposition; *Industrial and Engineering Chemistry Reserch* 58 : 9970–9987.
- [95] Nagarale R.K., Gohil G.S., Vinod K S. (2006); Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes; *Advances in Colloid and Interface Science* 119 : 97 – 130.
- [96] Nagasubramanian K., Chandla F.P., Liu K.J. (1977); Use of bipolar membranes for generation of acid and base—an engineering and economic analysis; *Journal of Membrane Science* 2 : 109–124.
- [97] Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T.M., (2007); Potentiel application of an electrodialysis pilot plant containing ion exchange membrane in chromium removal; *Desalination* 217 : 181-190.
- [98] Njau K.N., Woude M., Visser G.J., Janssen L.J.J. (2000) ; Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater; *Chemical Engineering Journal* 79 : 187–195.
- [99] Nikonenko V. V, Pismenskaya N. D., Belova E. I., Sizat P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. (2010); Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis ; *Advances in Colloid and Interface Science* 160 : 101–123.
- [100] Oehme Lewatit Ch. (1971) ; *Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie*, Ed. Oberfläche-Surface, 6, 18.
- [101] Pabby A. K., Rizvi S.H., Sastre A. M. (2009); *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological* ; CRC Press Taylor & Francis Group.
- [102] Pang D, Burges D. C. L., Sorahan T. (1996); Mortality study of nickel platers with special reference to cancers of the stomach and lung 1945–93; *Occupational and Environmental Medecine* 53 : 714 – 717.
- [103] Parhi P. K. (2013); Supported liquid membrane principle and its practices: a short review, *Journal of Chemistry* 11-23, ID 618236.

- [104] Pascal P. (1966) ; Nouveau traité de chimie minérale ; volume 32, Edition Masson ; Paris.
- [105] Pastor J., Pauli A.M. (1995) ; Dialyse ; techniques de l'ingénieur P1525 v2.
- [106] Peng C., Jin R., Li G., Li F., Gu Q. (2014); Recovery of nickel and water from wastewater with electrochemical combination process; Separation and Purification Technology 136: 42–49.
- [107] Philipse A, Vrij A. (2011); The Donnan equilibrium: I. On the thermodynamic foundation of the Donnan equation of state; Journal of Physics: Condensed Matter 23: 194106 – 194116.
- [108] Post J. W., Goeting C. H., Valk J., Goinga S., Veerman J., Hamelers H. V. M., Hack P. J. F. M. (2010); Towards implementation of reverse electrodialysis for power generation from salinity gradients; Desalination and Water Treatment 16 (1-3) : 182-193.
- [109] Reed P. B. (1984); Electrodialysis for the purification of protein solutions; Chemical Engineering Progress 12: 47–50.
- [110] Rengaraj S., Kim Y., Joo Ck, Choi k. (2004); Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and INR97H; Korean Journal of Chemical Engineering 21: 187 – 194.
- [111] Rindfleisch D., Syska B., Lazarova Z., Schugerl K. (1997); Integrated membrane extraction, enzymic conversion and electrodialysis for the synthesis of ampicillin from penicillin; Journal of Process Biochemistry 32(7): 605–616.
- [112] Robotin B., Ispas A., Coman V., Bund A., Ilea P. (2013); Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni–Fe alloys from diluted sulfate solutions; Waste Management 33 : 2381–2389.
- [113] Rodier J., Legube B., Merlet N. et coll (2009) ; l'analyse de l'eau. 9^e Edition, Dunod, Paris.
- [114] Rösler H.W., Maletzki F., Staude E. (1992); Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: chronopotentiometric studies; Journal of Membrane Science 72 : 171–179.
- [115] Rouessac F., Rouessac A. , Cruché D. (2004) ; Analyse Chimique, Methodes et Techniques Instrumentales Modernes ; 6^e édition, Dunod, Paris.
- [116] Rubinstein I., Warshawsky A., Schechtman L., Kedem O. (1984); Elimination of acid–base generation (water-splitting) in electrodialysis; Desalination 51: 55–60.
- [117] Rubinstein I., Staude E., Kedem O. (1988); Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane; Desalination 69 : 101-114.

- [118] Rubinstein I. (1990); Theory of concentration polarization effects in electro dialysis on counter-ion selectivity of ion-exchange membranes with differing counter-ion distribution coefficients; *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 86 : 1857-1861.
- [119] Saito M., Arakaki R., Yamada A., Tsunematsu T., Kudo Y., Ishimaru N.(2016); Molecular Mechanisms of nickel allergy, *International Journal of Molecular Sciences* 17 (2) 202 – 300.
- [120] Sandell E. B. (1959); *Colorimetric Determination of traces of Metals*. 3rd Edition, Interscience Publishers Inc. New York.
- [121] Santarosa V.E., Peretti F., Caldart V., Zoppas, J., Zeni M. (2002); Study of ion-selective membrane from electro dialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni; *Desalination* 149 : 389-391.
- [122] Schoeman J. J. (2008); Evaluation of electro dialysis for the treatment of a hazardous leachate; *Desalination* 224 : 178–182.
- [123] Shaposhnik V.A.; Kesore K. (1997); An early history of electro dialysis with permselective membranes; *Journal of Membrane Sciences* 136 : 35–39
- [124] Simons R. (1979) ; The origin and elimination of water splitting in ion-exchange membranes during water demineralisation by electro dialysis; *Desalination* 28 : 41–42.
- [125] Simons R. (1985); Water splitting in ion exchange membranes; *Electrochimica. Acta* 30: 275–282.
- [126] Simons R. (1989); High performance bipolar membrane; World Patent 89:01059 A1.
- [127] Sizat P., Pourcelly G. (1997); Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers ; *Journal of Membrane Science* 123 : 121-131.
- [128] Smara A., Delimi R., Poinson 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.
- [129] Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J. (2007); Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electro dialysis process; *Separation and Purification Technology* 57: 103–110.
- [130] Song J. H., Yeon K. H., Moon S.H. (2005); Transport characteristics of Co²⁺ through an ion exchange textile in a continuous electrodeionization (CEDI) system under electroregeneration; *Separation Science and Technology* 39 (15) : 3601 - 3619.
- [131] Spiegler K. S. (1971); Polarization at ion exchange membrane- solution interfaces; *Desalination* 9 : 367-385.

- [132] Spoor P.B., Koene L., Janssen L.J.J (2002); Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell; *Journal of Applied Electrochemistry* 32 : 369–377.
- [133] Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. (2002) ; Continuous deionization of a dilute nickel solution ; *Chemical Engineering Journal* 85 : 127–135.
- [134] Spoor P.B., Grabovsk L., Koene L., Janssen L.J.J., ter Veen W.R. (2002) ; Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system ; *Chemical Engineering Journal* 89 : 193–202.
- [135] Spoor P. B. (2002); Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange - electrodialysis system; Technische Universiteit Eindhoven.
- [136] 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.
- [137] Strathmann H., Rapp H. J., Bauer B., Bell C.M. (1993); Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes; *Desalination* 90: 303–323.
- [138] Strathmann H, Krol JJ, Rapp H-J, Eigenberger G. (1997); Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes; *Journal of Membrane Science* 125: 123–142.
- [139] Strathmann H. (2004); Ion Exchange Membrane Separation Processes ; *Membrane Science and Technology Series*, 9 ; Elsevier Scientific, Amsterdam.
- [140] Strathmann H. (2010) Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications; *Desalination* 264 : 268-288.
- [141] Taghdirian H., Moheb A., Mehdipourghazi M. (2010); Selective separation of Ni(II)/Co(II) ions from dilute aqueous solutions using continuous electrodeionization in the presence of EDTA; *Journal of Membrane Science* 362 : 68–75
- [142] Tanaka Y. (2005); Limiting current density of an ion-exchange membrane and of an electrodialyzer ; *Journal of Membrane Science* 266 : 6–17.
- [143] Tanaka Y. (2010); Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane; *Journal of Membrane Science* 350 : 347–360.
- [144] Thate S., Specogna N., Eigenberger G. (1999) ; Electrodeionisation: a comparison of different EDI concepts used for the production of high purity-water; *Ultrapure water* 16 : 42-49.
- [145] Trémillon B. (1965) ; Les séparations par les résines échangeuses d'ions ; Edition Gauthier-Villars, Paris.
- [146] Vandegans J., de Kersabiec A.M, Hoenig M. (1997); Spectrométrie d'absorption atomique, traité Analyse et Caractérisation ; techniques de l'ingénieur, P 2825 v2.

- [147] Vasquez W. G. (2013); Etude du comportement à long terme des membranes échangeuses d'ions utilisées dans les procédés d'électrodialyse. Thèse de doctorat ; Université Paris-Est.
- [148] 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.
- [149] Vera E, Dornier M, Sandeaux J, Pourcelly G. (2002); Deacidification of the clarified passion fruit juice using different electrodialysis configurations; *Desalination* 149: 357–361.
- [150] Vera E, Ruales J, Sandeaux J, Dornier M, Persin F, Reynes M, Pourcelly G. (2003); Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice; *Journal of Food Engineering* 59: 361–367.
- [151] Xing Y., Chen X., Wang D. (2007); Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater; *Environmental Sciences and Technology* 41: 1439-1443.