

République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت  
Université d'Ain T'émouchent- Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Thème

## **Caractérisation voltampérométrique d'une membrane polymère avec une solution tensio- actif**

Soutenu le : 27/06/2022

Présenté par : BRAHIM SAFI Khellil

Devant le jury composé de :

Dr. A. NEBATTI

Dr. Z. FEKIH

Dr. Z. LACHACHI

Pr. M. KAMECHE

M.C. A

M.C. B

M.C. B

P

U.B.B (Ain Temouchent)

U.B.B (Ain Temouchent)

U.B.B (Ain Temouchent)

USTO-MB (Oran)

Présidente

Examineur

Encadrante

Co.Encadrante

## **Résumé :**

Les tensio-actifs sont largement utilisés dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour fixer le cation métallique, en général un métal lourd. Le TA a été donc régénéré avec l'électrodialyse en utilisant la membrane échangeuse de cations (Nfion117). En effet, pour réaliser cette régénération, nous avons éprouvé de la difficulté le transfert massif du proton à travers cette membrane échangeuse de cations. Ce transport du proton à travers la membrane a été expliqué par la caractérisation électrochimique de la membrane (courbes I-V par voltampérométrie et nombre de transport par la méthode de Hittorf). Les résultats obtenus confirment cette observation surtout en acide. Néanmoins, la régénération des deux tensio-actifs Triton x 100 et dodécylsulfate de sodium (SDS), est qualitativement possible.

**Mots Clés:** Membranes échangeuses d'ions ; Proton ; Métal lourd ; Courbes courant-Tension ; Nombre de Transport ; Régénération de tensioactif

## ملخص

تستخدم المواد الخافضة للتوتر السطحي على نطاق واسع في إجراءات استخراج السائل السائل لإصلاح الكاثيون المعدني، وهو عادة معدن ثقيل. لذلك تم تجديد TA باستخدام التحليل الكهربائي باستخدام غشاء تبادل الكاثيون (Nfion117). في الواقع، من أجل تحقيق هذا التجديد، واجهنا صعوبة في النقل الهائل للبروتون من خلال غشاء تبادل الكاثيون هذا. تم تفسير انتقال البروتون هذا عبر الغشاء من خلال التوصيف الكهروكيميائي للغشاء (المنحنيات الفولتامبيرومترية I-V ورقم نقل Hittorf). تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها هذه الملاحظة بشكل أساسي في الحمض. ومع ذلك، فإن تجديد خافضي التوتر السطحي Triton x 100 و dodecylsulfate (SDS) ممكن نوعياً.

## **ABSTRACT**

Surfactants are widely used in liquid-liquid extraction procedures to fix the metal cation, usually a heavy metal. TA was therefore regenerated with electro dialysis using the cation exchange membrane (Nfion117). Indeed, in order to achieve this regeneration, we experienced difficulty in the massive transfer of proton through this cation exchange membrane. This proton transport through the membrane was explained by the electrochemical characterization of the membrane (I-V voltamperometric curves and Hittorf transport number). The results obtained confirm this observation mainly in acid. Nevertheless, the regeneration of the two surfactants Triton x 100 and sodium dodecylsulfate (SDS) is qualitatively possible.

**DEDICACE**

Je voudrais dédier ce modeste travail à :  
Mon grand-père, ***ALAMA BRAHIM SAFI Abdel Kader***  
Mes très chers parents qui m'ont encouragé.

## Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu, le Miséricordieux, le Miséricordieux, le Très Miséricordieux, l'Unique, le Tout-Puissant, pour lui Orientation et protection.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et de l'Environnement Stimulation de l'U.S.T. O, dirigée par le Professeur **HADDOU Boumediene** que je remercie chaleureusement De m'accueillir dans le laboratoire pour mener ce travail de recherche.

Je tiens également à remercier mes superviseurs, le professeur **KAMECHE Mostafa** et le **Dr LACHACHI Zoubida**, pour m'avoir présenté le sujet abordé dans cette lettre. Je les remercie également d'avoir été là, ils ont grandement contribué par la quantité de leurs conseils et de leurs encouragements aux résultats de ce travail. Ainsi, leurs discussions savantes et critiques constructives et leurs observations pertinentes sont efficaces et très fragmentées lors de la réalisation de cette mémoire.

Je remercie chaleureusement le Dr. **NEBATTI Ech Chergui Abderkader** pour l'honneur qui m'a été fait de présider ce jury, et je remercie également le Dr. **FEKIH Zakia**, pour leur désir de se séparer, pour un temps, de leurs activités très difficiles afin d'étudier ce travail.

J'exprime particulièrement ma reconnaissance au Professeur **HADDOU Boumediene** de l'USTO-MB, de m'avoir bien aidé dans la réalisation de la partie des Tensio-Actifs.

Je salue également chaleureusement mes camarades de laboratoire qui m'ont apporté une ambiance familiale et une aide sans réserve. Je cite entre autres **Lahouaria, Hamaida, Chahrazed, Faycel, Zouhir**, .....

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette mémoire.

## Table des matières

<i>Introduction Générale</i> :.....	1
<i>Chapitre I Généralité Sur plomb et membranes et techniques membranaires et Tensio-Actifs</i>	
<i>I.1 Générales sur les métaux lourds</i> :.....	5
<i>I.1.1 Définition des métaux lourds</i> :.....	5
<i>I.2 PLOMB</i> :.....	6
<i>I.2.1 Propriétés physico-chimiques</i> :.....	6
<i>I.2.2 . Plomb et ses principaux composés [7]</i> :.....	6
<i>I.2.3 . Utilisations du plomb et ses composés</i> :.....	7
<i>I.2.4 Toxicité</i> :.....	9
<i>I.3 Les membranes échangeuses d'ions</i> .....	9
<i>I.3.1 Introduction</i> :.....	9
<i>I.3.2 Définition des Membranes Echangeuses d'Ions MEI</i> :.....	10
<i>I.3.3 . Les membranes monofonctionnelles « homopolaires » [10]</i> :.....	10
<i>I.4 Les membranes bifonctionnelles</i> :.....	12
<i>I.4.1 Membranes mosaïques</i> :.....	12
<i>I.4.2 Membranes amphotères</i> :.....	12
<i>I.4.3 Les membranes bipolaires « bifonctionnelles »</i> :.....	12
<i>I.5 Propriétés des membranes échangeuses d'ions</i> :.....	13
<i>I.5.1 . Potentiel de Donnan et exclusion ionique</i> :.....	14
<i>I.5.2 Permsélective</i> :.....	17
<i>I.5.3 Capacité d'échange</i> :.....	17
<i>I.5.4 Résistance électrique</i> :.....	17
<i>I.5.5 Stabilité chimique et thermique</i> :.....	19
<i>I.5.6 Gonflement de la membrane</i> :.....	19
<i>I.6 Les procédés électromembranaires</i> :.....	20
<i>I.6.1 Electrodialyse</i> :.....	20
<i>I.6.2 Dialyse</i> :.....	22
<i>I.7 .Membranes échangeuses d'ions en milieu hydro-organique conducteurs protoniques</i> .....	23
<i>I.8 Les limites des Procédés</i> .....	24
<i>I.8.1 Polarisation de concentration</i> :.....	24

<i>I.8.2</i>	<i>Polarisation de la concentration en électrodialyse :</i>	26
<i>I.8.3</i>	<i>Densité de courant limite :</i>	27
<i>I.9</i>	<i>Electro-électrodialyse :</i>	29
<i>I.9.1</i>	<i>. Limites de l'électro-électrodialyse :</i>	30
<i>I.10</i>	<i>Electrodialyse en milieu organique :</i>	30
<i>I.11</i>	<i>Colmatage :</i>	31
<i>I.12</i>	<i>Tensio-Actifs (TA) :</i>	31
<i>I.12.1</i>	<i>Introduction :</i>	31
<i>I.12.2</i>	<i>Définition :</i>	32
<i>I.12.3</i>	<i>Fonctions des tensioactifs :</i>	32
<i>I.12.4</i>	<i>Classification des tensioactifs :</i>	33
<i>I.12.5</i>	<i>Propriétés des tensioactifs :</i>	35
<i>I.12.6</i>	<i>Mélanges de tensioactifs :</i>	38
<i>I.13</i>	<i>Pile à combustible :</i>	40

## *Chapitre II Techniques d'analyse et de caractérisation*

<i>II.1</i>	<i>Introduction :</i>	42
<i>II.2</i>	<i>Techniques de caractérisation électro-chimiques.....</i>	42
<i>II.2.1</i>	<i>Mesure du nombre de transport par la méthode de HITTORF :</i>	42
<i>II.2.2</i>	<i>Dispositif expérimental de l'analyse voltampérométrique :</i>	43
<i>II.2.3</i>	<i>Membranes étudiées nafion 117 :</i>	44
<i>II.2.4</i>	<i>Mode opératoire :</i>	44
<i>II.2.5</i>	<i>Caractéristique courant-tension d'une électrode dans une chaîne électrochimique .....</i>	46
<i>II.2.6</i>	<i>Capacité d'échange :</i>	48
<i>II.3</i>	<i>Matériel et méthodes de caractérisation électrochimiques :</i>	48
<i>II.3.1</i>	<i>Produits chimiques :</i>	48
<i>II.3.2</i>	<i>Techniques d'analyses :</i>	52
<i>II.3.3</i>	<i>Procédure de mesure :</i>	53

## *Chapitre III Résultats et discussion*

<i>III.1</i>	<i>Capacité d'échange :</i>	55
<i>III.1.1</i>	<i>Capacité d'échange Nafion 117 :</i>	55
<i>III.1.2</i>	<i>Résultats de la capacité d'échange:</i>	55
<i>III.2</i>	<i>Caractérisation voltampérométrique de la membrane Nafion 117 en utilisant la cellule symétrique :</i>	57
<i>III.2.1</i>	<i>En présence de l'électrolyte :</i>	57
<i>III.2.2</i>	<i>Les résultats à différentes concentrations sont représentés dans les figures suivante :</i>	57



<b>III.3</b>	<b>Caractérisation du nombre de transport du proton :</b>	<b>60</b>
<b>III.3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>60</b>
<b>III.3.2</b>	<b>Résultats de nombre de transport du <math>Pb^{++}</math>:</b>	<b>60</b>
<b>III.4</b>	<b>Dialyse de la solution <math>PbCl_2</math>:</b>	<b>61</b>
<b>III.4.1</b>	<b>Introduction :</b>	<b>61</b>
<b>III.4.2</b>	<b>Configuration de la cellule :</b>	<b>61</b>
<b>III.5</b>	<b>Electrodialyse de la solution <math>PbCl_2</math> :</b>	<b>64</b>
<b>III.5.1</b>	<b>Introduction :</b>	<b>64</b>
<b>III.5.2</b>	<b>Configuration de la cellule :</b>	<b>65</b>
<b>III.5.3</b>	<b>Résultats de électrodialyse :</b>	<b>65</b>
<b>III.5.4</b>	<b>Comparaison entre les résultats d'électrodialyse pour les énergies renouvelables et les résultats d'électrodialyse pour les générateurs :</b>	<b>67</b>
<b>III.6</b>	<b>Dialyse de la solution mixte <math>PbCl_2+TA</math> :</b>	<b>68</b>
<b>III.6.1</b>	<b>Introduction:</b>	<b>68</b>
<b>III.6.2</b>	<b>Résultats de dialyse de la solution mixte <math>PbCl_2+TA</math> :</b>	<b>68</b>
<b>III.7</b>	<b>Electrodialyse de la solution mixte <math>PbCl_2+TA</math> :</b>	<b>70</b>
<b>III.7.1</b>	<b>Configuration de la cellule :</b>	<b>70</b>
<b>III.7.2</b>	<b>Résultats d'électrodialyse de la solution mixte <math>PbCl_2+TA</math> :</b>	<b>70</b>
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>73</b>

## Liste des Figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre de la figure</i>	<i>Page</i>
<i>Figure I-1</i>	<i>Schéma de principe du fonctionnement d'une membrane semi-perméable</i>	<i>10</i>
<i>Figure I-2</i>	<i>Structure d'une membrane échangeuse d'anions (MEA)</i>	<i>11</i>
<i>Figure I-3</i>	<i>Schéma générale d'une membrane bipolaire</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-4</i>	<i>Potentiel de DONNAN à l'interface membrane- solution [14]</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-5</i>	<i>Distribution des ions (cations et anions) entre la MEC et la solution</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-6</i>	<i>Représentation schématique du principe de l'électrodialyse</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-7</i>	<i>Schéma du principe de la Dialyse de Donnan</i>	<i>23</i>
<i>Figure I-8</i>	<i>Schéma du principe de la dialyse acide</i>	<i>23</i>
<i>Figure I-9</i>	<i>Séparation membranaire : concept de base</i>	<i>24</i>
<i>Figure I-10</i>	<i>Polarisation de concentration</i>	<i>25</i>
<i>Figure I-11</i>	<i>Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique</i>	<i>27</i>
<i>Figure I-12</i>	<i>Forme caractéristique des courbes intensité-ddp transmembranaire relative aux membranes échangeuses d'ions.</i>	<i>28</i>
<i>Figure I-13</i>	<i>Détermination expérimentale de la valeur de <math>\delta_{lim}</math> par la méthode de</i>	<i>29</i>
<i>Figure I-14</i>	<i>Production de NaOH et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par EED.</i>	<i>30</i>
<i>Figure I-15</i>	<i>Représentation d'un tensioactif</i>	<i>32</i>
<i>Figure I-16</i>	<i>Types de micelles</i>	<i>36</i>
<i>Figure I-17</i>	<i>Structure des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ;(e) micelles inverses ; (f) vésicules sphériques selon Evans et Wennerstrom, (1994)</i>	<i>36</i>
<i>Figure I-18</i>	<i>Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution</i>	<i>37</i>
<i>Figure I-19</i>	<i>Schéma de l'équilibre basique d'un système de tensioactifs anioniques/cationiques [57]</i>	<i>39</i>
<i>Figure II-1</i>	<i>Schéma pour la détermination du nombre de transport par la méthode de HITTORF</i>	<i>42</i>
<i>Figure II-2</i>	<i>Dispositif expérimental pour la détermination du nombre de transport</i>	<i>43</i>
<i>Figure II-3</i>	<i>Schéma de la cellule électrochimique symétrique, fabriquée en plexiglas (A) : Compartiment anodique ; (B) : Compartiment cathodique ; 1,2 : Electrodes de travail ; 3,4 : Electrodes de référence ;</i>	<i>45</i>
<i>Figure II-4</i>	<i>Dispositif expérimental pour la détermination les courbe courant-tension</i>	<i>45</i>
<i>Figure II-5</i>	<i>Préparation des électrodes de Ag/AgCl</i>	<i>47</i>
<i>Figure II-6</i>	<i>L'acide chlorhydrique</i>	<i>49</i>
<i>Figure II-7</i>	<i>La structure d'un cristal de chlorure de sodium. Légende : Bleu : Na<sup>+</sup>, Vert : Cl<sup>-</sup></i>	<i>50</i>
<i>Figure II-8</i>	<i>Structure chimique de Sodium dodecyl sulfate (SDS)</i>	<i>50</i>
<i>Figure II-9</i>	<i>Structure chimique de Triton X-100</i>	<i>51</i>
<i>Figure II-10</i>	<i>Dispositif expérimental d'absorption atomique.</i>	<i>52</i>
<i>Figure II-11</i>	<i>Spectrométrie d'absorption atomique</i>	<i>53</i>
<i>Figure II-12</i>	<i>pH-mètre</i>	<i>53</i>
<i>Figure III-1</i>	<i>Courbe Représentation de La CEC En Fonction De La Concentration De La Solution De Conditionnement De Pb<sup>2+</sup></i>	<i>56</i>
<i>Figure III-2</i>	<i>Influence de la concentration (10<sup>-1</sup>N) de PbCl<sub>2</sub>/ HCl sur les courbes I-V</i>	<i>57</i>
<i>Figure III-3</i>	<i>Influence de La Concentration (10<sup>-2</sup> N) De PbCl<sub>2</sub>/ HCl sur les courbes I-V</i>	<i>58</i>
<i>Figure III-4</i>	<i>Influence de la concentration (10<sup>-3</sup>N) de PbCl<sub>2</sub>/ HCl sur les courbes I-V</i>	<i>58</i>

<i>Figure III-5</i>	<i>Schéma de principe du transfert des ions par la dialyse croisée</i>	<i>61</i>
<i>Figure III-6</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl = 0 N</i>	<i>62</i>
<i>Figure III-7</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl = <math>10^{-3}</math> N</i>	<i>62</i>
<i>Figure III-8</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl = <math>10^{-2}</math> N</i>	<i>63</i>
<i>Figure III-9</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl = <math>10^{-1}</math> N</i>	<i>63</i>
<i>Figure III-10</i>	<i>Comparaison entre les résultats de dialyse des concentrations de <math>Pb^{2+}</math></i>	<i>64</i>
<i>Figure III-11</i>	<i>Schéma de montage de l'électrodialyse de courant</i>	<i>65</i>
<i>Figure III-12</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl = <math>10^{-2}</math> N</i>	<i>65</i>
<i>Figure III-13</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl = <math>10^{-1}</math> N</i>	<i>66</i>
<i>Figure III-14</i>	<i>Comparaison entre les résultats de Electrolyse des concentrations de <math>Pb^{2+}</math></i>	<i>66</i>
<i>Figure III-15</i>	<i>Comparaison entre les résultats de Electrolyse et les résultats de dialyse pour concentration de HCl = <math>10^{-1}</math> N</i>	<i>67</i>
<i>Figure III-16</i>	<i>Comparaison entre les résultats d'électrodialyse pour la pile( PAC – <math>H^2</math>) et panneaux solaires (avec éclairage et sans éclairage) et les résultats d'électrodialyse pour le générateur</i>	<i>67</i>
<i>Figure III-17</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl pour solution mixte <math>PbCl_2+TA</math></i>	<i>68</i>
<i>Figure III-18</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour Concentration NaCl pour solution mixte <math>PbCl_2+TA</math></i>	<i>69</i>
<i>Figure III-19</i>	<i>Un graphique montrant les résultats de la courbe de la figure III-20</i>	<i>69</i>
<i>Figure III-20</i>	<i>Electrodialyse de la solution mix <math>PbCl_2+TA</math></i>	<i>70</i>
<i>Figure III-21</i>	<i>Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur de la solution mixte <math>PbCl_2+TA</math></i>	<i>70</i>

## Liste des Tableaux

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre du tableau</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau I-1</i>	<i>Propriétés physico-chimiques du plomb</i>	<i>6</i>
<i>Tableau I-2</i>	<i>Groupements fonctionnels les plus courants dans les membranes échangeuses d'ions [11]</i>	<i>11</i>
<i>Tableau I-3</i>	<i>Présentation des différents procédés membranaires</i>	<i>20</i>
<i>Tableau I-4</i>	<i>Différents types de tensioactifs anioniques [39]</i>	<i>34</i>
<i>Tableau I-5</i>	<i>Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [44]</i>	<i>35</i>
<i>Tableau II-1</i>	<i>Les propriétés électriques et physico-chimiques de membrane NAFION 117</i>	<i>44</i>
<i>Tableau II-2</i>	<i>Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de HCl (acide chlorydrique)</i>	<i>49</i>
<i>Tableau II-3</i>	<i>Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de NaCl (Chlorure de sodium)</i>	<i>50</i>
<i>Tableau II-4</i>	<i>Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de Sodium dodecyl sulfate (SDS)</i>	<i>51</i>
<i>Tableau II-5</i>	<i>Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de Triton X-100</i>	<i>51</i>
<i>Tableau III-1</i>	<i>Valeurs des capacités d'échange de Nafion 117</i>	<i>55</i>
<i>Tableau III-2</i>	<i>Comparaison entre les résultats de la capacité d'échange</i>	<i>55</i>
<i>Tableau III-3</i>	<i>Concentrations en fonction de Courant limite</i>	<i>59</i>
<i>Tableau III-4</i>	<i>Les valeurs du nombre de transport</i>	<i>60</i>

La protection de l'environnement est capitale pour la qualité de la vie des générations actuelles et des générations à venir. Elle est devenue un enjeu économique et politique majeur. Dans ce cadre, les problèmes liés à l'eau occupent une place importante. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau d'une part et les risques de pollution d'autre part, demandent d'imaginer de nouveaux acheminements et de traitement afin de multiplier les ressources. Mais la difficulté consiste à combiner cette protection avec une croissance économique continue, dans des conditions durables. Il est donc, indispensable de recycler le plus possible des eaux usées pour fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels. Des industries aussi diverses entraînent des effluents nocifs qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques. Les procédés membranaires connaissent dans ce cadre un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides en vue d'un objectif « zéro déchet ».

Parmi les techniques utilisées pour traiter les eaux et se débarrasser des métaux lourds toxiques, l'électrodialyse semble une technique prometteuse. Elle permet non seulement d'atteindre des seuils de dépollution élevés et de traiter de grands débits mais aussi de récupérer des produits valorisables initialement rejetés. Le principe de cette technique repose sur la séparation à l'aide de membranes dont la performance joue un rôle déterminant.

Lors de l'électrodialyse, les cations migrent du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, tandis que les anions migrent dans le sens opposé du champ électrique appliqué. Cependant, le défaut de la perm-sélectivité de la membrane échangeuse d'anions envers les protons, limite son application dans le cas d'un rejet acide. L'examen des différents procédés électro-membranaires permettant de traiter les acides, montre que leur limite commune est la fuite en proton. Ce défaut est observé successivement dans l'électrodialyse conventionnelle, l'électro-électrodialyse, l'électrodialyse à membranes bipolaires.

Du fait de sa mobilité très élevée, le proton sous sa forme  $H_3O^+$  se déplace par sauts successifs d'une molécule d'eau à une autre en suivant le processus diffusionnel de Grotthus. Ce dernier a proposé un mécanisme de transport du proton par sauts successifs d'une molécule d'eau à une autre, correspondant à une délocalisation des électrons. En effet, d'après ce mécanisme, le déplacement du proton de la gauche vers la droite dans un réseau à deux dimensions de molécules d'eaux, induit en même temps le déplacement d'un ion hydronium dans le même sens. Le transfert du proton d'un ion hydronium vers une molécule d'eau s'accomplit en plusieurs étapes et en se basant sur l'énergie de la liaison O-H telle que stipule l'équation de Morse.

Les tensioactifs sont des agents de surface qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Par ailleurs, les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Ils permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est-à-dire lipophile donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe ; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile. Ces propriétés physico-chimiques intéressantes, leur permettent, à titre d'exemple, d'éliminer certains métaux lourds contenus dans les sols ou en solutions par extraction moyennant des micelles mixtes (tensio-actifs non ioniques avec tensio-actif anionique) issues des unités industrielles hydro-métallurgiques.

Les procédés à membranes échangeuses d'ions telles que l'électrodialyse (ED) et l'électro-électrodialyse (EED) sont aussi utilisés pour effectuer la séparation entre cations métalliques présents dans les acides minéraux des rejets d'unités industrielles de production d'acides. Cependant, le défaut de la perm-sélectivité de la membrane échangeuse d'anions, appelée fuite en proton, réduit l'efficacité du procédé. En effet, afin d'éliminer ce défaut, des recherches dans ce domaine, ont proposé des solutions telle que la modification chimique et électrochimique de la membrane.

La fuite en proton à travers la membrane échangeuse d'anions, a été mise en évidence auparavant par la détermination du nombre de transport du proton en utilisant la méthode de Hittorf en milieu aqueux [1] et aussi en milieux organique [2, 3]. Dans la présente étude, nous étudions ce défaut de perm-sélectivité en utilisant la voltampèremètre c'est-à-dire l'application d'une différence de potentiel transmembranaire et par conséquent la mesure du courant appliqué [4]. Cette méthode permet d'obtenir la caractéristique courant-tension de la membrane, qui par conséquent conduit à la détermination du courant limite, la résistance ohmique et la résistance d'électro-convection. Tous ces paramètres sont utiles pour évaluer le coût et le rendement du procédé pour le traitement d'un effluent industriel contenant un acide. Connaissant les meilleures conditions opératoires pour le traitement d'une solution électrolytique contenant un acide, l'électrodialyse peut être utilisée pour la régénération d'un système de micelles mixtes composé de tensioactif non ionique et anionique impliqués dans l'élimination du cation métallique.

L'objectif de ce travail est la caractérisation physico-chimique de la membrane échangeuse de cations (Nafion 117) au contact de solutions de métaux lourds (plomb) à différentes concentrations.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre passe en revue des généralités sur le plomb, les membranes échangeuses d'ions et les tensioactifs. Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale, dans laquelle nous citons les produits chimiques utilisés, le matériel utilisé pour la préparation des électrodes de référence de chlorure d'argent et enfin les expériences de caractérisation électrochimique : voltampérométrie pour la détermination du courant limite et la méthode de HITTORF pour déterminer le nombre de transport du

## *Introduction Générale*

contre-ion à travers la membrane. Le troisième chapitre regroupe tous les résultats obtenus à l'issue de cette étude. Une conclusion générale qui met en relief l'importance l'étude de la régénération d'un tensioactif par procédé à membrane échangeuse d'ions.

**Chapitre I Généralité Sur plomb et membranes et techniques  
membranaires et Tensio-Actifs**



## I.1 Généralité sur les métaux lourds :

La contamination des eaux et des sols par les métaux lourds est le plus souvent imputable à l'action de l'homme. Leur origine est multiple : retombées atmosphériques, dépôt de déchets, engrais, lisiers, produits phytosanitaires. Des apports très importants en cadmium proviennent des engrais phosphatés. Les activités industrielles et urbaines ainsi que le transport peuvent être l'origine de fortes concentrations de plomb. Ainsi, dans les eaux et les sols se trouvant autour d'implantations industrielles ou minières [5], la teneur en métaux lourds peut atteindre vingt fois la teneur habituelle. À proximité des axes routiers ou des zones urbaines, les eaux et les sols montrent un enrichissement considérable en métaux lourds. L'utilisation des boues d'épuration contribue également à la pollution des eaux et par conséquent des sols.

La toxicité par les métaux lourds a conduit le législateur à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller, car elle varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Les atteintes à redouter des métaux lourds notamment le cadmium et le plomb sont en général, sévères ; pour cette raison, les efforts de recherche sur l'impact de ces métaux dans les domaines de l'environnement et des expositions professionnelles sont suivies avec opiniâtreté depuis quelques années avec des programmes bien définis et moyens technologiques et scientifiques accrus, notamment sous l'égide de l'organisation mondiale de la santé, des organismes nationaux de l'hygiène et de la santé et des laboratoires universitaires et industriels.

### I.1.1 Définition des métaux lourds :

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [6].

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5 g/cm<sup>3</sup>. On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant ». Les métaux lourds se trouvent dans les différentes catégories d'effluents : industriels évidemment et ménagers.

Parmi les métaux lourds, on distingue principalement deux d'entre eux : le cadmium et le plomb. Pourquoi distinguer ces deux métaux ? Il y a, d'une part, une raison historique. Les premiers biochimistes ont distingué ces deux métaux en raison de leur affinité avec le soufre qui permettait

d'identifier les protéines « qui précipitent lourdement » ou donnent facilement des sels (sels de plomb et sels de cadmium). D'autre part, ces deux métaux ont aussi quelques caractéristiques physico-chimiques communes :

- Ils se transportent, changent de formes chimiques, mais ne se détruisent pas.
- Ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.

## I.2 PLOMB :

### I.2.1 Propriétés physico-chimiques :

Quelques propriétés physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau suivant :

*Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du plomb*

Propriété	Plomb
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 4d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Rayon atomique	1,81 Å
Masse molaire	207,2 g/mol
Densité à 20 °C	11,35
Point de fusion	327,5 °C
Point d'ébullition	1739 °C
Forme	Mou
Odeur	Inodore
Couleur	Gris terne
Solubilité à 20 °C	Insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide nitrique

### I.2.2 . Plomb et ses principaux composés [7] :

Le **plomb** est présent dans divers minéraux dont les plus importants sont la galène (PbS), la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>). La galène est de loin la première source de production de plomb. Elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium. En général, le minerai de plomb broyé est enrichi par flottation.

Le plomb métallique est obtenu après fusion et purification. Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb. En particulier les batteries mises en rebut sont converties en plomb ou en alliage de plomb par des procédés pyrométallurgiques adaptés.

- **L'acétate de plomb ( $PbC_2H_3O_2$ )** est obtenu en solvant du monoxyde de plomb ou du carbonate de plomb dans de l'acide acétique concentré.
- **Le carbonate de plomb ( $PbCO_3$ )** est présent à l'état naturel dans le sol. Il peut être également obtenu :

- ✓ Par action du dioxyde de carbone sur une solution d'acétate ou de nitrate de plomb en présence de carbonate d'ammonium ;
- ✓ Par agitation d'une suspension d'un sel moins soluble que le carbonate avec du carbonate de sodium ou du carbonate d'ammonium.

- **L'oxyde de plomb ( $PbO$ )** est présent dans certains minéraux.

Le plomb et ses composés peuvent donner naissance à de l'oxyde de plomb dans l'atmosphère ou dans le sol. L'oxydation de plomb fondu dans l'air peut également produire de l'oxyde de plomb.

- **Le dioxyde de plomb ( $PbO_2$ )** existe à l'état naturel ou peut être formé par hydrolyse d'acétate de plomb ou à partir d'acétate de plomb et d'hypochlorite de calcium.
- **Le tétraoxyde de plomb** est formé par calcination d'un mélange d'oxyde de plomb et plomb finement broyé à  $470^\circ$ .
- **Le sulfure de plomb ( $PbS$ )** existe à l'état naturel mais peut aussi être formé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de plomb ou par chauffage de sel de plomb dans une atmosphère de soufre.
- **Le sulfate de plomb ( $PbSO_4$ )** est l'un des trois minerais plombifères. Il peut être présent dans les minerais de plomb comme une altération de la galène. On peut d'autre part l'obtenir par action de l'acide sulfurique chaud sur l'oxyde, l'hydroxyde ou le carbonate de plomb ou par action de l'acide sulfurique sur un sel soluble de plomb.

### I.2.3 . Utilisations du plomb et ses composés :

- **Le plomb métallique** est utilisé pour la fabrication des batteries électriques de démarrage pour automobile qui représentent à elles seules 65 70 % des utilisations du plomb dans le monde occidental. Il a d'autres usages : radiateurs d'automobiles, munitions, alliages, enrobage de câbles, produits extrudés, feuilles de plomb (protection contre les rayonnements), soudure, céramique, masses de lestage, tuyaux, réservoirs... Il est utilisé également comme :
  - ✓ Moyens de protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, des techniques de radiothérapie, de la technologie nucléaire utilisée des fins médicales et militaires ;
  - ✓ Supraconducteurs permettant le développement de calculateurs hyper-rapides et d'équipements de diagnostic médical plus sensible.
- **L'acétate de plomb** est utilisé dans la teinture du coton, les peintures, l'industrie cosmétique, notamment comme colorant capillaire, et comme siccatif pour les vernis, les peintures et les encres.
- **Le carbonate de plomb** entre dans la composition de ciments, mastic et céramiques.
- **Le carbonate basique de plomb** est utilisé comme catalyseur dans la préparation de polyesters, comme constituant de céramique vitreuse, comme pigment pour la fabrication des encres thermo-sensibles, comme constituant de graisses lubrifiantes. Il entre dans la composition de peintures réfléchissant la lumière ultraviolette. Il est également utilisé pour stabiliser les polymères PVC et pour renforcer le nylon des filets de pêche.
- **L'oxyde de plomb** est utilisé en grande partie dans la fabrication des batteries électriques mais également dans la verrerie technique, principalement dans la fabrication des tubes cathodiques pour téléviseurs et moniteurs informatiques. Il est également utilisé en cristallerie. Il est employé dans la fabrication de céramiques, de pigments et de produits chimiques. L'oxyde de plomb à haute pureté est utilisé dans les verres optiques de précision (lasers, rayons X, fibres optiques, dispositifs de vision de nuit...)
- **Le dioxyde de plomb** comme l'oxyde de plomb, est utilisé dans le domaine de la verrerie technique, principalement dans la fabrication de tubes cathodiques pour téléviseurs et moniteurs informatiques. Il est largement utilisé en cristallerie. A un niveau moindre il est employé dans les peintures anticorrosion pour le fer et l'acier et dans la fabrication des plaques de batteries électriques. Ses autres domaines d'utilisation sont très divers :

lubrifiants, pigments pour caoutchouc, vernis pour faïence, peinture pour porcelaine, stylos pour écrire sur le verre, allumettes et production de dioxyde et de tétra acétate de plomb.

- **Le sulfure de plomb** est essentiellement utilisé pour produire le plomb métallique.
- **Le sulfate de plomb** n'a aucune application significative, même ancienne.

### I.2.4 Toxicité :

**Le plomb** inhibe les différentes enzymes du métabolisme de l'hémoglobine, ce qui a pour effet de réduire le bilan d'oxygène et le volume respiratoire. Des lésions se produisent en cas d'absorption prolongée d'au moins de 1mg/jour. Les symptômes de l'intoxication chronique sont des dépôts de plomb sur la gencive au niveau de la racine des dents, des coliques et convulsions.

Le plomb est toxique pour les organismes vivants. Il perturbe la photosynthèse et d'autres mécanismes du métabolisme.

Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles de : croissance, développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement). Chez les adultes, à fortes doses, celui-ci peut induire des troubles de la reproduction, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies [8].

## I.3 Les membranes échangeuses d'ions

### I.3.1 Introduction:

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force d'entraînement. Elle diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration ou un champ électrique[9].

La séparation par membrane est fondée sur le concept du déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, dans lequel il faut appliquer une force qui favorise leur déplacement à travers la surface de cette membrane. Les composants du flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "perméat". Le fluide retenu, appelé "rétentat" constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la. Les procédés de séparation par membranes peuvent être utilisés pour clarifier, purifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide (suspension, couleur, bactéries...) concentrer, fractionner ou séparer plusieurs constituants.

Les procédés à membranes sont largement utilisés par l'ensemble des industries chimiques, pharmaceutiques, agro-alimentaires et dans le traitement des eaux et des effluents, pour séparer ou récupérer des molécules ou des espèces ioniques en solution. Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre de membranes semi-perméables. Une membrane semi-perméable est une barrière mince permettant, sous l'effet d'une force motrice, l'arrêt ou le passage de substances entre les deux milieux qu'elle sépare, les substances pouvant être des ions, des molécules ou des particules (Figure I-1).

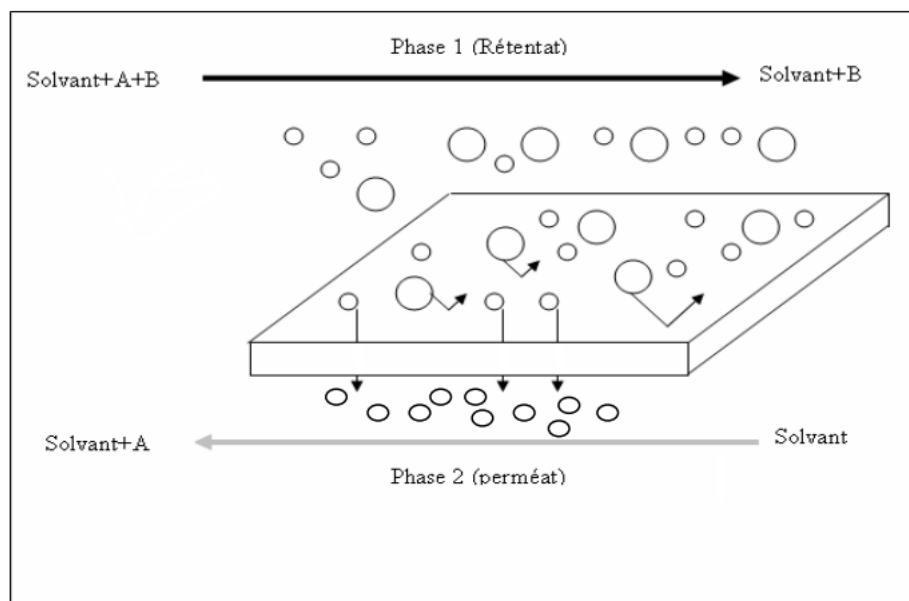


Figure I-1 : Schéma de principe du fonctionnement d'une membrane semi-perméable

### I.3.2 Définition des Membranes Echangeuses d'Ions MEI :

Une membrane échangeuse d'ions est composée d'un ensemble de chaînes macromoléculaires plus ou moins réticulées pour former un réseau tridimensionnel insoluble, sur lesquelles sont fixés des groupements fonctionnels ionisables qui lui confèrent sa spécificité (figure I.1).

Elles sont classées en deux catégories : homopolaires et bipolaires.

### I.3.3 . Les membranes monofonctionnelles « homopolaires » [10] :

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions ; elles peuvent être cationiques ou anioniques. Les membranes échangeuses de cations ou cationiques (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $COO^-$ ,  $AsO_3^-$ ,  $HPO_2^-$  et  $AsSO_3^{2-}$ . Tandis que les membranes échangeuses d'anions ou anioniques (MEA), ne portent que des sites chargés positivement tels que  $NH_3^+$ ,  $RNH_2^+$ ,  $R_3N^+$ ,  $R_3P^+$ , et  $R_2S^+$

- ❖ Les ions échangeables, appelés contre-ions, sont de signe opposé aux groupes fonctionnels fixés sur le matériau et peuvent circuler de site en site.

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

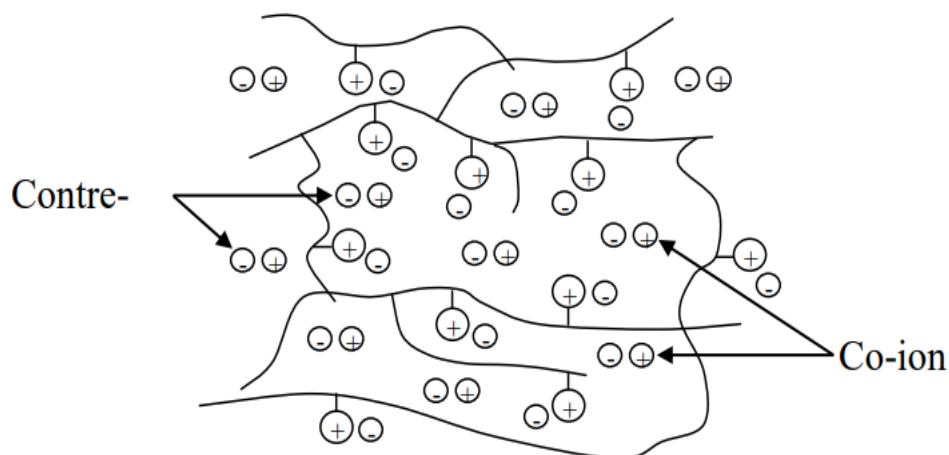


Figure I-2 : Structure d'une membrane échangeuse d'anions (MEA)

Les groupements échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont répertoriés dans le tableau I-2 :

Tableau I-2: : Groupements fonctionnels les plus courants dans les membranes échangeuses d'ions [11]

Type de membrane	Nature de groupement ionique	Caractère confère à la membrane
MEC	Sulfonique: $-SO_3^-$ Carboxylique : $-CO_2^-$ Phosphorique : $-PO_3^{2-}$ Arsénique : $-AsO_3^{2-}$	Acide fort Acide faible Acide faible Acide faible
MEA	Alkyl ammonium: $-NR_3^+$ $-NHR_2^+, NH_2R^+$ Vinyl pyridinium: $-C_5H_4NH^+$ Alkyl phosphonium: $-PR_3^+$ Alkyl sulphonium: $-SR_2^+$	Base forte Base faible Base faible Base faible Base faible

Les membranes homopolaires appartiennent à deux grandes catégories, selon le procédé de leur synthèse : les membranes hétérogènes et les membranes homogènes.

### **I.4 Les membranes bifonctionnelles :**

Ceux sont les membranes qui portent à la fois des sites échangeurs chargés positivement et négativement ; on distingue :

#### **I.4.1 Membranes mosaïques :**

Ce sont des échangeurs hétérogènes constitués d'une juxtaposition de sites chargés positivement et négativement perpendiculaire au plan de la membrane.

#### **I.4.2 Membranes amphotères :**

Pour lesquelles les groupements fonctionnels positifs et négatifs sont entremêlés à l'échelle moléculaire.

#### **I.4.3 Les membranes bipolaires « bifonctionnelles » :**

Les membranes bipolaires résultent de l'accolement de deux membranes échangeuses d'ions de perméabilité opposée. Leur description ne peut être dissociée de l'application à laquelle sont employées : la dissociation des molécules d'eau en protons ( $H^+$ ) et ions hydroxydes ( $OH^-$ ) sous l'effet d'un champ électrique dans le but de leur recombinaison avec les anions et les cations pour obtenir les acides et les bases à partir d'un sel. La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par la figure I-3.



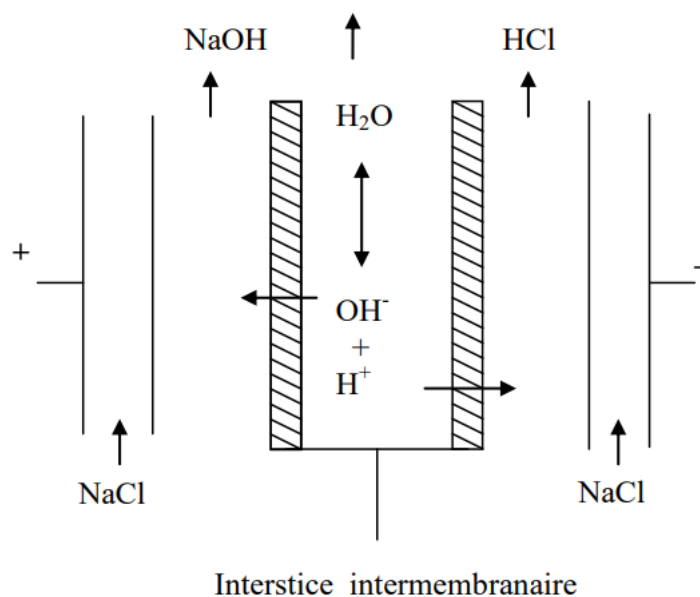


Figure I-3 : Schéma générale d'une membrane bipolaire

## I.5 Propriétés des membranes échangeuses d'ions :

L'utilisation des MEI dans les procédés électro membranaires nécessite une très bonne connaissance de toutes leurs propriétés qui sont classées en trois catégories : structurales, mécaniques et physico-chimiques [12].

### ❖ Les propriétés structurales comprennent :

- La texture (homogène, hétérogène)
- Le type de membrane (MEA et MEI) associé à la nature du groupe échangeur (fort ou faible).
- La présence ou non d'une trame armant la membrane.
- La nature chimique de la matrice organique qui porte les groupements fonctionnels (polyéthylène, poly (éthylène-tétrafluoroéthylène), polybutadiène, ...).

### ❖ Les propriétés mécaniques comprennent :

L'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu où la membrane se trouve immergée.

### ❖ Les propriétés physico-chimiques:

- Que les MEI doivent présenter sont essentiellement : Une capacité d'échange suffisamment élevée.
- Une résistance électrique faible.
- Une bonne perm sélectivité ionique : la membrane idéale doit être perméable aux contre-ions, et totalement imperméable aux Co-ions et au solvant (l'eau dans notre cas).
- Une stabilité chimique et thermique : les membranes doivent être inertes vis à vis des réactifs chimiques à traiter notamment, dans le domaine de pH compris entre 0 et 14 et en présence d'agent oxydant. Elles doivent également, dans certains cas résistés aux hautes températures.
- Ces propriétés physico-chimiques sont détaillées ci-dessous :

#### **I.5.1 . Potentiel de Donnan et exclusion ionique :**

Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliciter le phénomène d'exclusion ionique.

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan [13]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre la concentration des co-ions est supérieure dans la solution que dans la membrane (exclusion de Donnan). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en cations) et la solution adjacente (riche en anions). Puisque l'électroneutralité est requise à tous points de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient contrecarrer le gradient de concentration : un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre.

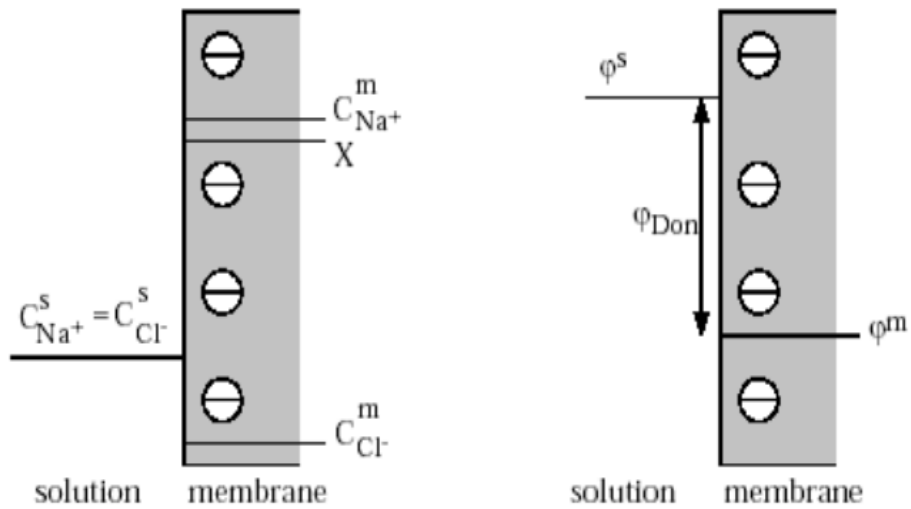


Figure I-4 : Potentiel de DONNAN à l'interface membrane- solution [14]

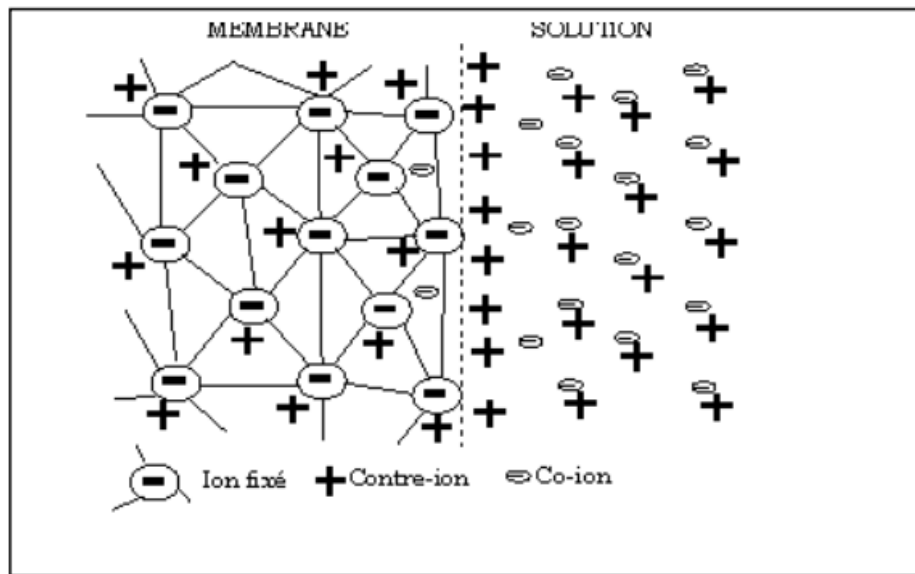


Figure I-5 : Distribution des ions (cations et anions) entre la MEC et la solution

Le potentiel de Donnan ne peut pas être directement mesuré. Il peut être seulement évalué en faisant intervenir la thermodynamique.

Les potentiels électrochimiques du cation « c » de valence  $z_c$  dans la membrane,  $\bar{\mu}_c^m$  et dans la solution  $\bar{\mu}_c^s$  s'écrivent :

$$\bar{\mu}_c = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a}_c + F\bar{\phi} \quad (1)$$

$$\tilde{\mu} = \mu_0 + RT \ln \tilde{a}_c + F\tilde{\phi} \quad (2)$$

Où  $\bar{\mu}^0$  et  $\mu^0$  représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion dans la membrane et dans la solution. Les activités du cation dans la membrane et en solution sont notées respectivement  $\bar{a}_c$ .

Et.  $a_c \cdot \tilde{\phi}$  et  $\phi$  et  $\square$  sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution. R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue (K) et F est la constante de Faraday (96500Cb.eq<sup>-1</sup>).

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration (car nous sommes dans un milieu dilué, l'expression du potentiel de Donnan s'écrit :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_c F} \cdot \ln \frac{C_c}{C_c} \quad (3)$$

Ce potentiel peut aussi s'écrire pour l'anion, par analogie, tel que :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_a F} \cdot \ln \frac{\bar{C}_a}{C_a} \quad (4)$$

Ainsi, on a :

$$\frac{1}{z_a} \cdot \ln \frac{\bar{C}_a}{C_a} = \frac{1}{z_c} \cdot \ln \frac{C_c}{C_c} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\bar{C}_a}{C_a}\right)^{\frac{1}{z_a}} = \left(\frac{C_c}{C_c}\right)^{\frac{1}{z_c}} \quad (6)$$

Lorsque la concentration est faible en solution,  $\frac{C_c}{C_c}$  tend vers 0.

D'après (6),  $\frac{\bar{C}_a}{C_a}$  tend aussi vers zéro. Donc, la concentration en anion dans la membrane

$\bar{C}_a$  tend elle aussi vers zéro. Le co-ion « a » ne peut pratiquement pas pénétrer dans la membrane ; c'est la traduction mathématique du principe de l'exclusion de Donnan.

Ce phénomène d'exclusion est à l'origine de la permselectivité. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (MEC) ou aux anions (MEA).

### I.5.2 Permsélective :

La sélectivité d'une membrane est une propriété très importante. Elle est définie à partir du nombre de transport du contre-ion.

- La membrane doit être perméable aux contre-ions mais aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau).
- Il faut bien noter que la permsélectivité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des contre-ions et des co-ions ainsi que de la concentration de la solution.

Elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante :

$$P = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad (7)$$

$t$  et  $\bar{t}$  sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Dans une membrane idéalement permsélective, en application du principe de Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a  $P=1$ .

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

$$P = \frac{i_i}{\sum_i i_i} \quad (8)$$

### I.5.3 Capacité d'échange :

Selon M. TAKY [15] la capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels fixés que contient un échangeur par unité de masse ou de volume.

Et d'autre : Considère que la capacité d'échange représente le nombre de milli-équivalents d'un ion donné échangés par gramme d'échangeur déshydraté.

Cette grandeur dépend des conditions dans lesquelles on la réalise car l'accessibilité aux sites peut être modifiée par le taux de réticulation et la nature de l'ion échangé (taille ; petite ou grande, et valence ; monovalents tel que  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$  ou bivalents tel que  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_3^{2-}$ ).

### I.5.4 Résistance électrique :

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuse d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utiliser dans un procédé

membranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique sachant que la conductivité de plusieurs membranes ne peut être comparée que si elle est mesurée dans des conditions exactement identiques (température, électrolyte, concentration, etc.) [16]. Il y a plusieurs facteurs qui ont une influence plus ou moins importante sur la résistance de la membrane :

- **Taille des ions :**

Une faible taille des ions hydratés facilite leur mobilité et favorise ainsi la conductivité dans la phase membranaire

- **Température :**

Il est bien connu que la mobilité des porteurs de charges est fortement influencée par la température

- **La valence du contre-ion :**

L'existence de forces électrostatiques entre les contre-ions et les sites fonctionnels influe considérablement sur la mobilité des contre-ions. Plus l'affinité entre les deux espèces est marquée, plus la résistance augmente

- **Le phénomène d'électro-osmose :**

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un échangeur, les contre-ions et les co-ions migrent dans la direction des lignes de champ, mais en sens inverses. Comme les contre-ions ont une concentration supérieure à celle des co-ions le solvant est entraîné dans le sens de migration des contre-ions.

Les interactions entre les contre-ions et co-ions migrant en sens inverses sont surtout observables aux concentrations internes élevées. Ces interactions sont du même ordre de grandeur que celles observées pour des électrolytes de même concentration.

- **Gonflement et largeur de maille :**

Un ralentissement des ions est aussi observé lorsque la fraction volumique de la phase mobile diminue (membrane déshydratée), ou quand on resserre la maille de la matrice

### ▪ Répartition des sites et la nature de la matrice :

Ces paramètres jouent un rôle très important dans les phénomènes membranaires. Certains auteurs font remarquer qu'il est difficile de dégager une règle générale. Ils interprètent ces phénomènes en découpant la membrane en différentes zones macroscopiques :

- ✓ Le polyélectrolyte ou partie active contenant les contre-ions équilibrant les sites fixes.
- ✓ Le polymère inerte, formant la matrice de la membrane,
- ✓ Les domaines non sélectifs et les pores contenant l'électrolyte d'équilibrage sorbé.

### I.5.5 Stabilité chimique et thermique :

Les membranes doivent fonctionner dans un domaine de pH allant de 1 à 14, en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques ou biochimiques et à des températures de l'ordre de 50°C

### I.5.6 Gonflement de la membrane :

Un gonflement des membranes est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane par le solvant [17]. En particulier, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane. Le gonflement est favorisé par [18]:

- ❖ La polarité du solvant.
- ❖ Une forte capacité d'échange.
- ❖ Une forte tendance à la solvataion des sites fixes ionisés.
- ❖ Une dissociation complète de l'échangeur.
- ❖ Une forte solvataion des contre-ions.
- ❖ Une faible valence des contre-ions.

## I.6 Les procédés électromembranaires :

Les différents procédés membranaires se distinguent par le type de la membrane utilisée et la nature de la force motrice [19].

Tableau I-3: Présentation des différents procédés membranaires

Procédés	Type de membrane	Force motrice	Principe application actuelles
Electrodialyse	M.E.C et M.E.A Membrane Bipolaire	Différence de Potentiel Electrique	-concentration ou déminéralisations d'un électrolyte. -Production d'acide et de bases Par électrohydrolyse. -Double décomposition du sel. -Récupération des métaux Précieux.
Electro-électrodialyse	M.E.C et M.E.A	Différence de Potentiel Electrique	Récupération des acides et des Métaux par dépôt en galvanoplastie Et en hydrométallurgie
Dialyse acide	M.E.A	Différence de Potentiel chimique	Séparation acide-sel Pour Récupérer l'acide
Dialyse de Donnan	M.E.C en général	Différence de potentiel électrochimique de $H^+$	Récupération des ions à l'état de trace

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique.

### I.6.1 Electrodialyse :

Dans cette technique séparative, les espèces ionisées minérales ou organique dissoutes, telle que les sels, acides ou bases, sont transportées à travers des MEI sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes. Grâce à une disposition alternée de MEC et MEA, les cations



migrent vers la cathode en traversant les MEC et sont arrêtés par les MEA. De même, les anions migrent vers l'anode, en traversant les MEA et sont arrêtés par les MEC (II.2). Il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments de même parité appelée compartiments de concentration ou concentrat, et une diminution dans les compartiments adjacents appelés compartiments de dilution ou diluât (Figure I-6).

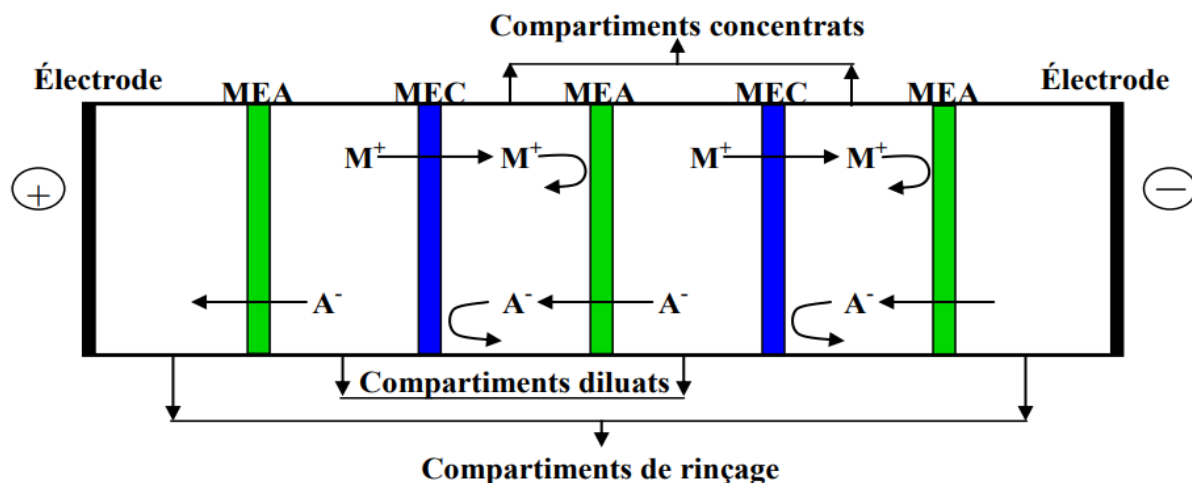


Figure I-6 Représentation schématique du principe de l'électrodialyse

#### I.6.1.1 . Applications de l'électrodialyse :

Le dessalement d'eau saumâtre pour produire de l'eau potable et le dessalement de l'eau de mer pour la production de sel représentent les principales applications industrielles de l'électrodialyse au niveau mondial [20, 21]

Parmi les secteurs utilisant le plus couramment cette technique, nous pouvons citer :

##### La métallurgie:

- Régénération des bains de décapage ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ,...)
- Récupération de métaux dans les industries de traitement de surface (Au, Cu, Ag, Sn,...)

##### La chimie pharmaceutique :

- Purification de produits de base.
- Déminéralisation des eaux mères de cristallisation.
- Désacidification
- Concentration d'acides.

### La biotechnologie :

- Traitement de jus de fermentation.
- Standardisation ionique d'un mélange réactionnel.
- Déminéralisation d'hydrolysats de protéines.

### L'agroalimentaire :

- Déminéralisation et désacidification des lactosérums, des jus de fruits, des mouts de raisin et des solutions sucrées.
- Stabilisation tartrique des vins

### La dépollution des eaux et le traitement des effluents :

- Dénitratation des eaux
- Production d'eau ultra-pure.

## I.6.2 Dialyse :

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

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

### I.6.2.1 Principe de la dialyse de Donnan et dialyse acide et basique :

Considérons une membrane échangeuse d'anions séparant deux solutions de compositions différentes. Le compartiment d'alimentation (A) contient une solution d'électrolyte  $M_nX$ , l'autre compartiment appelé receveur (R) contient une solution d'électrolyte  $M_mY$ . Les cations étant pratiquement exclus de la membrane selon le principe d'exclusion de donnan, seuls les anions vont diffuser à travers la membrane sous l'influence de la différence de leurs potentiels électrochimique ; Il apparaît alors deux flux transmembranaires d'anions de même valeur mais de signe opposé (figure I-7).

Rappelons le principe de ce type de dialyse qui est fondé sur le défaut de permselectivité des membranes échangeuses d'ions.

Selon la figure I-8 , considérons une membrane échangeuse d'anions interposée entre d'un coté, une solution contenant un mélange d'acide et d'un de ses sels métalliques (divalent ou trivalent), et de l'autre coté, de l'eau pure ou une solution très diluée. Il apparait sous l'influence d'un gradient de concentration, un flux d'acide du compartiment concentré vers le compartiment dilué. Ce résultat est

dû à une sorption beaucoup plus grande de l'acide dans la membrane et à la grande mobilité des protons, environ 100 fois supérieure à celle des ions métallique [21].

De même, la dialyse basique utilise le défaut de permselectivité des MEC vis-à-vis des ions hydroxyde pour extraire la soude à partir d'effluents industriels

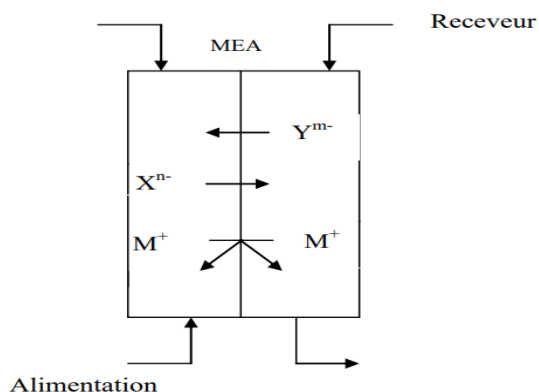


Figure I-7 : Schéma du principe de la Dialyse de Donnan

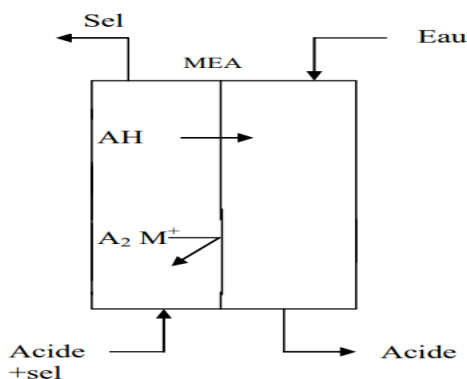


Figure I-8 : Schéma du principe de la dialyse acide

## I.7 .Membranes échangeuses d'ions en milieu hydro-organique conducteurs protoniques

Les membranes échangeuses d'ions (MEI), employées généralement dans les procédés de filtration en milieu aqueux, ont été étudiées en milieu non conventionnel afin de développer leur utilisation vers d'autres applications telles que l'électro synthèse assistée par membrane ou l'électrodialyse (ED), en milieu organique ou hydro-organique. La faisabilité de l'ED en milieu hydro-organique a tout d'abord été envisagée avant d'aboutir à un concept d'ED appelée ED mixte (compartiments avec ou sans solvant). Ce concept a été adapté pour la conversion de sels d'acides gras

à longue chaîne carbonée en milieu organique, ainsi que pour la synthèse du méthylpalmitate assistée par membrane à partir du chlorure de palmitoylé.

Mais la perméabilité du solvant à travers la membrane reste un souci pour l'utilisation des MEI dans les milieux organiques. Afin d'obtenir une membrane imperméable aux solvants tout en préservant sa bonne propriété de conduction, le travail de recherche s'est orienté vers la modification chimique par le pyrrole ou ses dérivés pyrroliques en milieu hydro-organique. L'étude a été menée avec une membrane modèle, qui est la Nafion® de Dupont (USA). L'optimisation de la méthode de modification a permis de limiter la perméabilité au solvant. Une collaboration avec le Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI) de Montpellier et en particulier le Dr. D. JONES et le Pr. J. ROZIERE a été initiée sur ce sujet et a permis le test en conditions réelles de nos matériaux modifiés comme électrolyte de pile à combustibles. Ces essais ont permis d'étudier l'efficacité et la stabilité de la modification. Nous avons pu montrer que dans les conditions de fonctionnement de la pile, une destruction du polymère imprégné dans la membrane prenait place. Cette dégradation est identique à celle qui serait observée en présence d'espèces radicalaires (test de Fenton) [22].

## I.8 Les limites des Procédés

### I.8.1 Polarisation de concentration :

Les procédés membranaires sont utilisés pour accomplir une séparation : la concentration dans le perméat ( $C_p$ ) est plus faible que dans l'alimentation ( $C_a$ ) : c'est le concept de base (figure I-9).

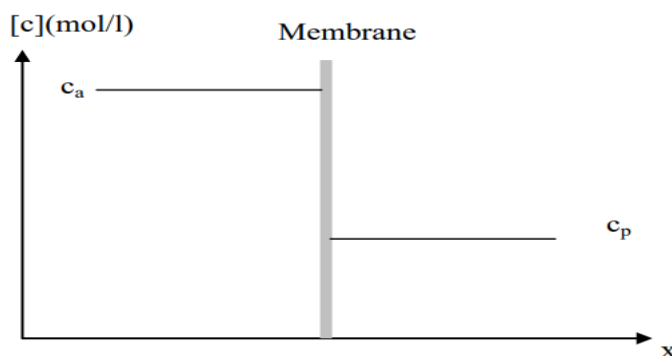


Figure I-9: Séparation membranaire : concept de base

Les solutés retenus s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet du flux de convection normale à la membrane  $J_c$ . La concentration croît graduellement dans la zone interfaciale entre la membrane et la veine liquide : c'est la polarisation de concentration. Une telle croissance génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution, qui assure l'évacuation du flux de solutés en excès. A l'état stationnaire, le flux de soluté dans le sens solution interface ( $J_c$ ) est en équilibre avec le flux de soluté à travers la membrane ( $J_p$ ) et le flux diffusionnel ( $J_d$ ) dans le sens interface membranaire vers la solution (figure I-10)

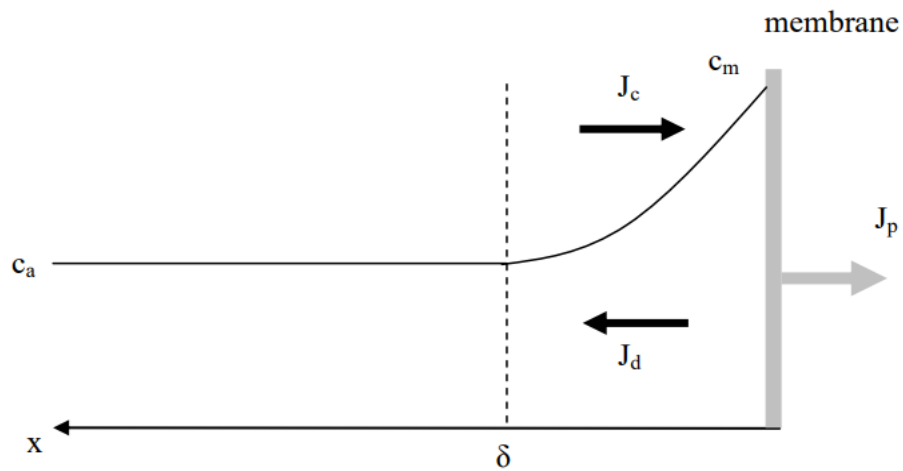


Figure I-10 : Polarisation de concentration

$\delta$  : Epaisseur de la couche limite (m)

L'équation s'écrit :

$$\begin{aligned}
 J_c &= J_p + J_d \\
 J \cdot C_x &= J \cdot C_p - D \frac{dC_x}{dx} \\
 J \cdot C_p &= J \cdot C_x + D \frac{dC_x}{dx}
 \end{aligned} \tag{9}$$

D Coefficient de diffusion ( $m^{-2}.s^{-1}$ )

J Densité de flux de solvant ( $m^3.m^{-2}.s^{-1}$ )

$C_p$  Concentration du perméat ( $mol.m^{-3}$ )

$C_x$  Concentration dans la solution d'alimentation (sa valeur varie avec la distance x par rapport à l'interface dans l'épaisseur de la couche limite  $\delta$ ).

Les conditions aux limites s'établissent comme suit :

Pour  $x = 0$ ,  $C_x = C_m$  et pour  $x = \delta$ ,  $C_x = C_a$ , concentration au sein de la solution. En intégrant l'équation (1), on obtient la relation dite du "modèle du film" telle que :

$$\ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} \right) = \frac{J \cdot \delta}{D} \tag{10}$$

$$\Leftrightarrow \left( \frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} \right) = \exp \frac{J \cdot \delta}{D} \tag{11}$$

On appelle  $k$  le coefficient de transfert massique (exprimé en  $m.s^{-1}$ ), rapport du coefficient de diffusion  $D$  du soluté à l'épaisseur de la couche limite  $\delta$  tel que :

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (12)$$

On introduit la rétention intrinsèque,  $R_{int}$  exprimée par la relation suivante :

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (13)$$

L'équation devient :

$$\frac{c_m}{c_a} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{int} + (1 - R_{int})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (14)$$

$\frac{c_m}{c_a}$  est appelé module de polarisation. Il augmente avec le flux  $J$ , avec l'augmentation de  $R_{int}$  et quand  $k$  décroît. Si le soluté est complètement retenu  $R_{int} = 1$ . Le coefficient de transfert massique  $k$  dépend fortement de l'hydrodynamique du système.

L'effet de la polarisation de concentration est très fort en microfiltration et ultrafiltration car, dans les deux cas  $J$  est grand et  $k$  faible. Les macromolécules, les colloïdes et tensioactifs divers sont peu transférés et leur diffusivité est d'environ  $10^{-10}$  à  $10^{-11} m^2.s^{-1}$ .

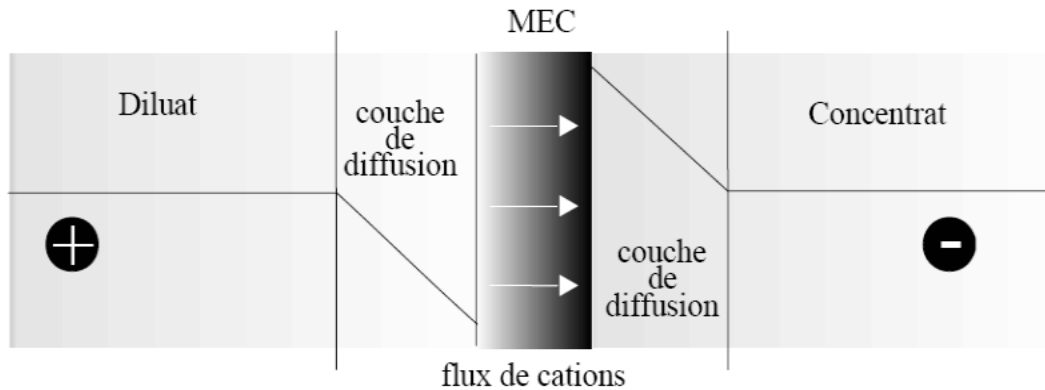
### I.8.2 Polarisation de la concentration en électrodialyse :

En électrodialyse, la polarisation de concentration est due à la variation du flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane. Ces variations se produisent au voisinage des interfaces membranaires [21]

#### a) Création des gradients de concentration :

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

Côté diluât, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentrat (Figure I-11) : c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.



**Figure I-11 : Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique**

Vu son importance, la polarisation de concentration a été largement étudiée [23, 22] . Ces études ont démontré l'importance des paramètres susceptibles d'influencer ce phénomène à savoir, la nature des contre-ions et co-ions, la nature de la membrane, la concentration de la solution et les conditions hydrodynamiques.

### I.8.3 Densité de courant limite :

Si l'on augmente la tension, la densité de courant croît et les gradients dans les couches limites aussi. Lorsque le gradient est maximum, la concentration de l'ion s'annule à l'interface membrane-diluât. La résistance de la couche limite du diluât augmente alors fortement et la densité de courant plafonne à une valeur maximale, appelé densité de courant limite et notée  $i_{lim}$ .

Comme nous l'avons trouvé précédemment, la concentration de l'ion « i » dans la couche limite, coté diluât, est donnée par l'expression suivant :

$$C_i^{ms} = C_i^S + \frac{\delta}{D_i z_i F} (t_i - t_i) \quad (15)$$

Lorsqu'on atteint la valeur du courant limite :

$$i_{tot} = i_{lim} \quad \text{et} \quad C_i^{ms} = 0$$

$$C_i^{ms} = \frac{\delta}{D_i} \frac{i_{tot}}{z_i F} (\bar{t}_i - t_i) \rightarrow i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_i^s}{\delta(\bar{t}_i - t_i)} \quad (16)$$

Avec :

$\delta$  : Épaisseur de la couche limite de diffusion

$z_i$  : Valence de l'ion i

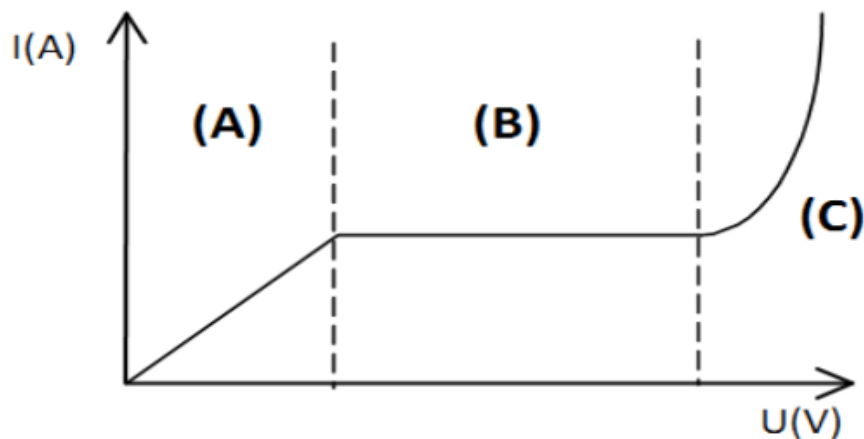
$t_i$ : Nombre de transport de l'ion i dans la membrane

$\bar{t}_i$  : Nombre de transport de l'ion i dans la solution

$D_i$  : Coefficient de diffusion de l'ion i en solution-

$C_i^s$  : Concentration de l'ion dans la solution.

La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'ions dans la solution et au coefficient de diffusion. Le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être suivi en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée V aux bornes du module. La courbe obtenue présente l'allure montrée à la figure [24]



**Figure I-12 : Forme caractéristique des courbes intensité-ddp transmembranaire relative aux membranes échangeuses d'ions**

a courbe courant-tension se compose de trois parties :

- Une région pratiquement linéaire, notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm  $V=R.I$  est vérifiée.



- Un palier, noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule ; à ce stade la concentration de la solution d'électrolyte à l'interface membrane/solution atteint zéro ; il s'agit de la région où la densité de courant est dite limite (DCL).

- Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à d'autres phénomènes qui ont été évoqués dans la littérature tels que par exemple : la dissociation de l'eau, le transport électro-osmotique etc. L'allure de la courbe I-V d'une membrane échangeuse d'ions varie en fonction des conditions externes telles que la concentration de l'électrolyte [25, 26] , la température [27], les conditions hydrodynamiques [28, 29] et les conditions physico-chimiques de la surface de la membrane [30].

Lorsque la valeur de DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est due à une augmentation de la résistance électrique du milieu à cause d'une part de la dilution du diluât dans ses couches limites et d'autre part de la variation drastique du pH lié à la dissociation de molécules d'eau à l'interface solution membrane. Bien que la dissociation soit considérablement plus importante dans le cas des membranes anioniques. Pour minimiser la dissociation de la molécule d'eau, une densité de courant équivalente à environ 80% de la valeur de la DCL est généralement utilisée [31]. La densité de courant limite est déterminée en traçant la courbe rapport  $(V/i)$  en fonction de  $(1/i)$  ; le point de changement de pente (P) déterminé par l'intersection des deux pentes de la région (A) et de la région (B) [32], appelé point de polarisation, donne la valeur de courant limite correspondante  $i_{lim}$ . Cette méthode est appelée méthode de Cowan et Brown [33], telle que décrite par Greiter et al. [34] et représentée à la figure suivante.

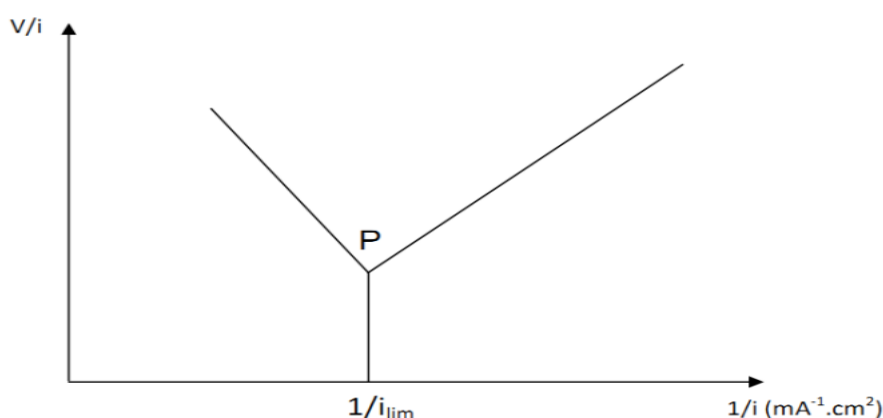


Figure I-13 : Détermination expérimentale de la valeur de  $i_{lim}$  par la méthode de Cowan/Brown.

## I.9 Electro-électrodialyse :

L'électro-électrodialyse (EED) est une technique électro-membranaire qui combine deux réactions d'électrodialyse et un transport membranaire hautement sélectif. Cette technique peut être appliquée

pour le traitement des solutions de décapage de galvanoplastie, ou des solutions de traitement hydrométallurgique ainsi que d'autres solutions d'origines diverses. L'électro-électrodialyse peut aussi être utilisée pour la récupération, la re concentration ou la formation d'acide et de base à partir de la dissociation d'un sel [10].

Un exemple de formation de  $H_2SO_4$  et  $NaOH$  à partir de  $Na_2SO_4$  est donné sur la figure I-14.

L'acide et la base sont récupérés respectivement dans les compartiments anodiques et cathodiques.

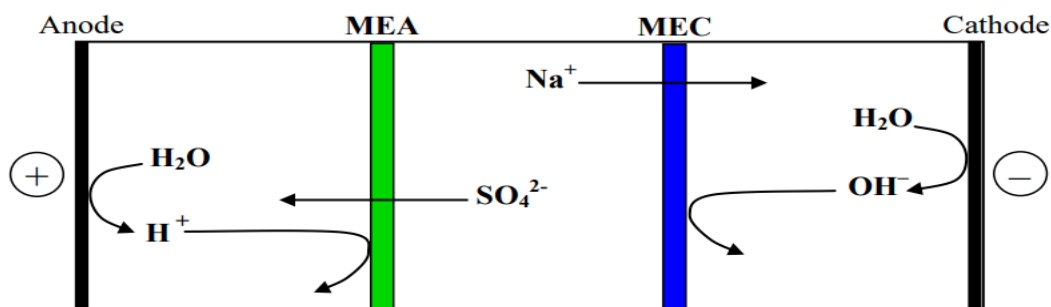


Figure I-14 : Production de  $NaOH$  et de  $H_2SO_4$  à partir de  $Na_2SO_4$  par EED.

### I.9.1 . Limites de l'électro-électrodialyse :

Tous les procédés d'électro-électrodialyse voient leur efficacité diminuer du fait de la faible sélectivité des membranes échangeuses d'anions vis à vis des protons lorsqu'on traite des milieux très acides. Ce phénomène est appelé "fuite en proton". Cette fuite en proton, caractérisée par le nombre de transport apparent du proton dans la (MEA) constitue une pénalité lorsque l'on cherche à régénérer un analyte à base d'acide fort [10, 35].

A. Rahier [10] a relié cette fuite aux propriétés du matériau membranaire et aux caractéristiques physico-chimiques de la membrane.

### I.10 Electrodialyse en milieu organique :

Les procédés électromembranaires sont appliqués en électrochimie (électrolyse à membrane, piles à combustible, etc....) et aussi comme technique séparatives, l'électrodialyse est essentiellement utilisée pour l'extraction et la re concentration des sels inorganiques à partir des milieux aqueux contenant des espèces ioniques : dessalement des eaux saumâtres, production des saumures à partir de l'eau de la mer, dénitratement de l'eau potable, régénération des acides et des bases à partir des effluents industriels, mais aussi la déminéralisation des produits alimentaires (petit lait, jus de fruit, hydrolysat de protéine)

Ce phénomène peut être évité en ajoutant au milieu un solvant. L'apport du solvant dans le procédé permet d'utiliser et la transformation de composés non solubles en milieu aqueux. L'électrodialyse a été initialement conduite en milieu hydroorganique pour ensuite être développée en milieu solvant. Outre l'aspect solubilité des espèces, le colmatage des membranes a souvent résulté d'une insolubilité locale est alors éliminé grâce à la présence de solvant [12] .

### **I.11 Colmatage :**

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

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

De façon générale, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques. Le dépôt forme une couche qui fait augmenter la résistance électrique du système, causée par la passivation des membranes. Lorsqu'un colmatage se forme, trois effets ont lieu et s'intensifient de façon autocatalytique entre eux. Le premier est l'augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant. Le deuxième est une perte de permselectives, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane. Finalement, le troisième effet est une altération, de la membrane, de façon réversible ou irréversible [36] . Ce dernier effet est le facteur le plus important car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation et le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées.

### **I.12 Tensio-Actifs (TA) :**

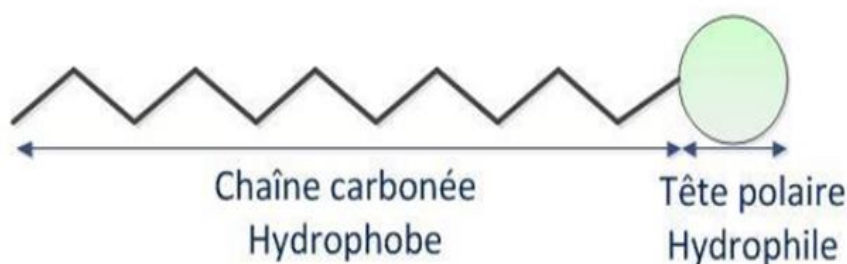
#### **I.12.1 Introduction :**

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique,

de remède. Il faut attendre le Moyen- Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Néal a », fut créé en Allemagne (Mathis 1992). A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes (Noiret and al. 2002). Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents.

### I.12.2 Définition :

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles (Figure I-15) présentant deux parties, l'une lipophile et apolaire qui retient les matières grasses et l'autre hydrophile et polaire miscible dans l'eau



*Figure I-15 : Représentation d'un tensioactif*

La partie hydrophile d'un tensioactif peut porter une charge négative ou positive ou à la fois positive et négative, ou aucune charge [37].

### I.12.3 Fonctions des tensioactifs :

Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent [38].

#### I.12.3.1 Les détergents :

Un détergent (ou agent de surface, détersif, surfactant) est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. La détertion est un élément d'hygiène fondamental, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes sur les surfaces nettoyées, en particulier la peau, les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas [39].

### ***I.12.3.2 Les agents moussants :***

La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air [39].

### ***I.12.3.3 Les agents mouillants :***

Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle, les agents mouillants permettent un plus grand étalement du liquide [39].

### ***I.12.3.4 Les agents dispersants :***

Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenus dans une solution hydrophile, telle que de l'eau, ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension. Ces agents préviennent la floculation des particules, c'est-à-dire leur regroupement en plus grosses parties, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution [39].

### ***I.12.3.5 Les émulsifiants :***

Un émulsifiant permet de mélanger deux liquides non miscibles, par exemple de l'eau et de l'huile. Un des liquides est dispersé dans le second liquide sous forme de petites gouttelettes [39]

## **I.12.4 Classification des tensioactifs :**

Une classification simple des agents de surface basée sur la nature du groupe hydrophile est couramment utilisée. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées, à savoir anionique, cationique, amphotère et non-ionique [40].

### ***I.12.4.1 Tensioactifs anioniques :***

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne de l'ordre de 12 à 16 atomes de carbone. Les chaînes linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées [40].

Les groupements hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonates et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile (tableau I-4):

Tableau I-5: Différents types de tensioactifs anioniques [40].

Groupes hydrophiles	Formules générale
Carboxylates	$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$
Sulfates	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
Sulfonates	$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$
Phosphates	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-Na^+$

Avec n = 8 à 16 atomes.

#### I.12.4.2 Tensioactifs cationiques :

Les plus courants sont les composés d'ammoniums quaternaires les amines grasses à longue chaîne et les imidazolines. Ils sont généralement stables aux variations de pH et ont la capacité de tuer les micro-organismes ou au moins de retarder leur croissance. Ils sont compatibles avec les sels inorganiques alcalins et les non-ioniques et sont utilisés avec eux dans les agents de nettoyage pour détergents destinés au lavage de la vaisselle. Ils sont également utilisés en tant que revitalisants pour les cheveux, car ils s'adsorbent sur ces derniers en leur conférant douceur et propriétés antistatiques [41].

#### I.12.4.3 Tensioactifs amphotères :

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterion que en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grâce à leurs capacités à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs amphotères sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [42].

#### I.12.4.4 Tensioactifs non-ioniques :

Les tensioactifs non-ioniques comportent une partie hydrophile non chargée, les groupements hydrophiles les plus courants sont le groupement hydroxyle (**ROH**), le groupement éther (**R-OR'**) et ester (**R-CO-O-R'**).

Les propriétés de solubilisation dans l'eau d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe éther sont faibles comparées aux sulfates ou sulfonates, si un seul groupe hydroxyle ou un groupe éther est présent, la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure R ne sera que de 6 à 8 atomes de carbones avant que le produit ne devienne insoluble et présente de mauvaises propriétés tensioactives [43].

### I.12.5 Propriétés des tensioactifs :

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

#### I.12.5.1 Adsorption aux interfaces :

Comme son nom l'indique, un agent de surface (tensioactif) est un composé qui s'adsorbe à une interface grâce à ses caractéristiques structurales, responsables de leur tendance à se concentrer aux interfaces et à réduire ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel ils se trouvent. Cette propriété leur confère diverses fonctions (tableau I-5) selon le type d'interfaces utilisées [44].

**Tableau I-6 : Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [45]**

Interface	Fonction	Application en cosmétique
Eau / Air	Moussant	Shampoings, nettoyants pouvisage, savon
Eau / Huile	Emulsifiant	Lotions, crèmes
Solide / Eau	Humidifiant	Tonifiants pour la peau lotions de beauté
Solide/ Huile	Propriétés antistatiques	Après- shampoings

#### I.12.5.2 Auto-agrégation ou micellisation :

D'après Cabane et Hénon 2003, la plupart des propriétés des tensioactifs se comprennent bien, de manière qualitative, à partir de caractère amphiphile des molécules. En revanche, il existe une propriété qui n'est pas explicable simplement à ce stade : c'est la capacité des liquides comme l'eau ou l'huile à solubiliser et à transporter des quantités importantes des molécules amphiphiles. Cette solubilité ne se comprend que par la formation, en solution, de petits agrégats qu'on appelle micelles.

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires en surface de l'assemblage,

immergés dans l'eau. Nous pouvons les décrire comme de petits morceaux d'interface, enroulés sur eux-mêmes.

On note la formation de micelle dans les solutions de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécule dissoute dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux types de micelles (figure I-16) : Les micelles directes et les micelles inverses. Les premières sont arrangées de telle sorte que les groupes polaires sont au contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

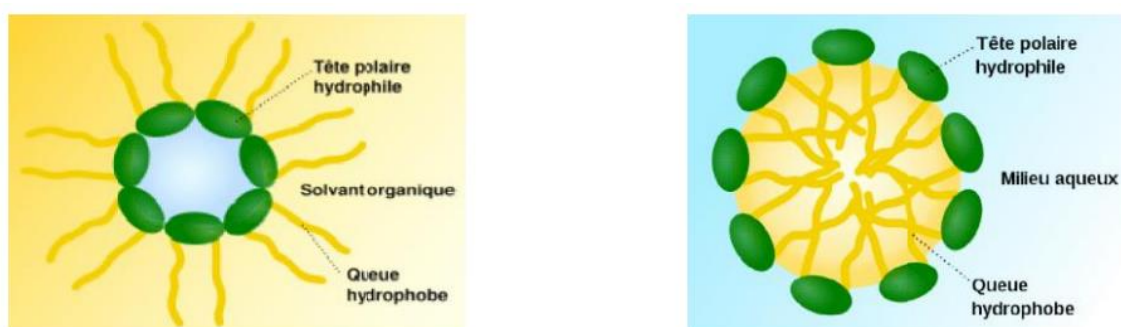


Figure I-16: Types de micelles

Selon la géométrie des molécules amphiphiles et les propriétés physicochimiques de la solution, les micelles peuvent adopter différentes formes (figure I- 17)

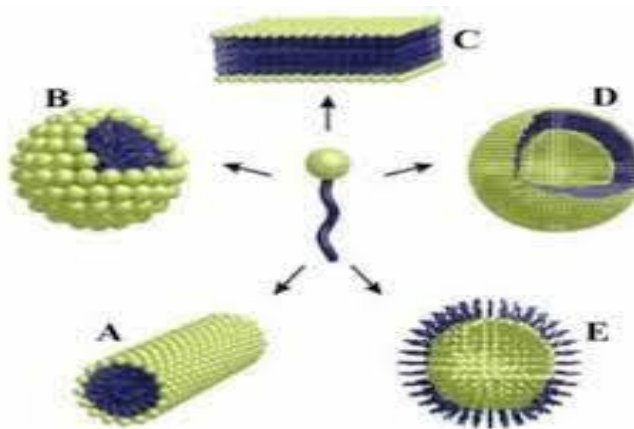


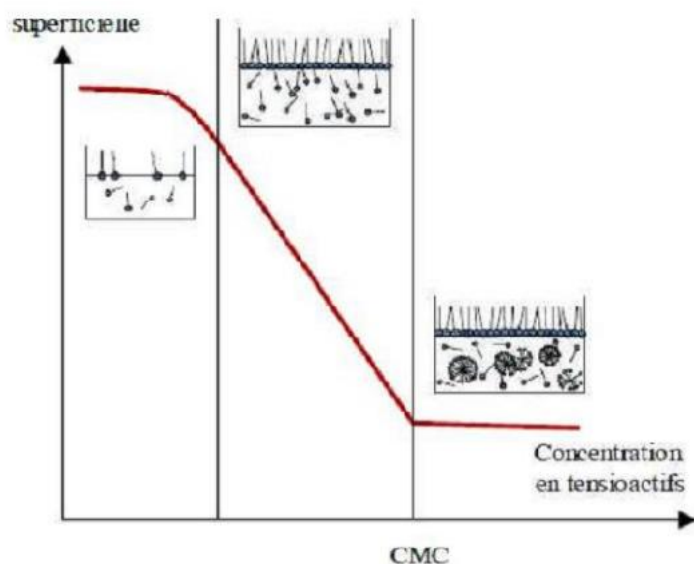
Figure I-17: Structure des agrégats (a) micelles sphériques ; (b) micelles cylindriques ; (c) bicouche plane ; (d) structure cubique ; (e) micelles inverses ; (f) vésicules sphériques selon Evans et Wennerstrom, (1994)



Les structures les plus adéquates sont celles qui rejoignent le modèle initial proposé par Hartley [46] qui suggère un modèle de micelle sphérique au voisinage de la CMC.

La forme des micelles, initialement sphérique, subit des modifications progressives pour aboutir à des structures cylindriques [47]. Cette transition de la forme micellaire se produit parfois à une concentration plus précise qu'on parle de « second CMC » [48, 49]. Quand la concentration augmente, les micelles cylindriques peuvent à leur tour s'associer entre elles pour donner naissance à des assemblages hexagonaux, puis à des micelles lamellaires, pour finir par emprisonner l'eau dans des micelles inverses [50].

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu [51] et la nature du contre-ion [52]. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression [53, 54] et la présence des traces de l'impureté.



*Figure I-18: Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution.*

### **I.12.5.3 Solubilité :**

La solubilité d'un tensioactif dépend principalement de l'équilibre entre ses parties hydrophile et lipophile qualifié par Griffin (**Griffin, 1949**) de « **Hydrophilic-Lipophilic-Balance** » (**HLB**) ; lorsque la partie hydrophobe devient plus grande ou la partie hydrophile devient plus petite ou moins polaire, la solubilité du tensioactif dans l'eau diminue tandis que sa solubilité dans l'huile augmente. Inversement,

diminuer la longueur de la chaîne ou augmenter la taille ou la polarité du groupe polaire augmente la solubilité du tensioactif dans l'eau.

La plupart des tensioactifs sont pratiquement insolubles dans l'eau à une température voisine de 0°C, la solubilité augmente généralement avec la température et devient significative au-dessus d'une température spécifique appelée température ou point de Krafft, où la solubilité du tensioactif devient égale à sa concentration micellaire critique [55]

La solubilité de certains tensioactifs non ioniques en particulier ceux contenant des groupes oxyéthylène est considérablement réduite à haute température. Pour une concentration donnée en tensioactifs non ioniques il existe une température à laquelle la solution devient trouble, elle est appelée la température ou point de trouble, ce phénomène est dû à une agrégation micellaire provoquée par la séparation des molécules d'eau liées à l'oxygène de l'éther du groupe polyoxyéthylène à mesure que la température augmente (déshydratation) donc la solubilité dans l'eau diminue [55].

### **I.12.6 Mélanges de tensioactifs :**

La recherche sur les mélanges de tensioactifs présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications techniques, car les mélanges de tensioactifs améliorent les performances des applications par rapport à l'utilisation de tensioactifs séparément. Lors du mélange de tensioactifs, non seulement les propriétés des composants sont combinées, mais, dans de nombreux cas, de nouvelles propriétés sont découvertes, comme dans les mélanges de tensioactifs cationiques et anioniques. Ces propriétés présentent un intérêt à la fois fondamental et commercial, car les tensioactifs utilisés dans les applications industrielles sont souvent des mélanges. Malgré leur utilisation généralisée, les mélanges de tensioactifs ne sont pas bien compris au niveau fondamental. Les mélanges de tensioactifs pour des applications spécifiques sont souvent choisis sur la base de l'expérience, de preuves empiriques ou de recherches d'essais et d'erreurs [56].

#### ***I.12.6.1 Systèmes non-ionique/ionique :***

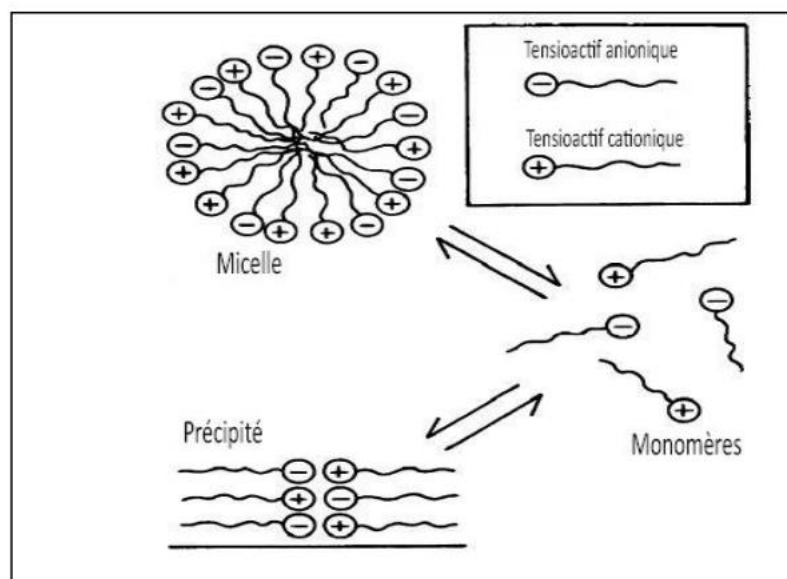
Un bon nombre de tensioactifs ioniques étant toxiques il est avantageux de les mélanger avec des tensioactifs non-ioniques qui permettent d'obtenir une meilleure efficacité comme la diminution de la CMC et l'augmentation de la taille des micelles. L'incorporation d'un tensioactif non-ionique à un ionique provoque une diminution de la densité de charge ce qui a pour effet de réduire les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif ionique et peut mener à la prépondérance des interactions attractives ion-dipôles qui stabilisent le système

et donc diminuent la CMC. Parfois les effets synergiques des systèmes mixtes ionique/ non-ioniques sont employés pour améliorer la stabilité de la suspension de particules colloïdales [57].

**I.12.6.2 Systèmes cationique / anionique :**

Il est généralement connu que les tensioactifs cationiques et anioniques ne peuvent pas être mélangés sans risque de précipitation ou d'instabilité. Cependant, de nombreuses études ont montré qu'il est non seulement possible de combiner des tensioactifs cationiques et anioniques, mais également que cette combinaison peut présenter des propriétés synergiques. Les mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques possèdent de nombreuses propriétés uniques qui peuvent s'avérer très utiles lorsqu'elles sont utilisées correctement.

La Figure I-19 montre l'équilibre qui peut exister lorsque de petites quantités de tensioactifs anioniques ou cationiques sont ajoutées à une solution aqueuse, elles n'existent que sous forme de monomères en solution. Lorsque la concentration augmente et atteint la CMC, des micelles commencent à se former. Si, toutefois, les concentrations des monomères anioniques et cationiques dépassent le produit de solubilité, une précipitation se produira. La précipitation rendant généralement le surfactant inefficace en solution, il est important de comprendre ce système [58].



**Figure I-19: Schéma de l'équilibre basique d'un système de tensioactifs anioniques/cationiques [58].**

La synergie des mélanges de tensioactifs augmente avec le degré de différence de charge entre eux, ce qui signifie que les mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques présentent le plus haut niveau de synergie. De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre cela.

Des mélanges de SDS (dodécylsulfate de sodium tensioactif anionique) et de DTAB (bromure de dodécyltriméthylammonium tensioactif cationique) ont montré une forte synergie. En effet pour atteindre une tension superficielle de 50mN/m une concentration de 4,5mmol/l de SDS seul est requise.

Cependant pour atteindre la même tension superficielle il ne faut que  $9 \times 10^{-3} \text{mmol/l}$  du mélange équimolaire.

Une synergie est également observée dans la stabilisation des micelles. En effet la stabilité micellaire serait directement corrélée aux répulsions coulombiennes, la minimisation des répulsions des charge entre les micelles améliorerait considérablement la stabilisation des structures micellaires. L'ajout de tensioactifs cationiques à des tensioactifs anioniques améliore les propriétés de détergence des tensioactifs anioniques, les micelles mixtes formées présentent des temps de relaxation plus long ce qui signifie qu'elles sont plus stables [58].

### **I.13 Pile à combustible :**

Une pile à combustible est un générateur dans lequel la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple le dihydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que le dioxygène de l'air. La réaction d'oxydation de l'hydrogène est accélérée par un catalyseur qui est généralement du platine. Si d'autres combinaisons sont possibles, la pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile dihydrogène-dioxygène ou dihydrogène-air (ceci s'expliquant notamment par l'abondance des ressources en hydrogène sur Terre et la facilité de production du dihydrogène) [59].

## **ChapitreII      Techniques d'analyse et de caractérisation**

### II.1 Introduction :

Pour étudier la membrane échangeuse de cations, nous utilisons la méthode capacité d'échange, la méthode électrochimique de voltamétrie. De plus, pour évaluer la fuite de protons à travers une membrane échangeuse d'anions, nous avons utilisé la méthode Hettorf pour déterminer le nombre de transport

### II.2 Techniques de caractérisation électro-chimiques

#### II.2.1 Mesure du nombre de transport par la méthode de HITTORF :

La deuxième méthode de caractérisation est la méthode de Hittorf. Elle se base sur la mesure du nombre du contre-ion suite à l'application d'un champ électrique. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule à deux compartiments asymétriques. Le compartiment anodique, de capacité de 200 ml, contient une solution électrolytique du sel métallique dont on veut déterminer le nombre de transport. Le compartiment cathodique, de capacité 20 ml, contient un acide ayant le même co-ion que celui du sel et avec la même concentration.

Une tige d'agitation en verre, un barreau magnétique pour assure l'homogénéité de la solution dans les deux compartiments.

Après une durée de demi-heure d'électrodialyse à courant constant de 70 mA, on récolte la solution du compartiment cathodique, pour doser la concentration du contre-ion métallique. L'analyse du proton dans le compartiment cathodique (receveur) a été effectuée avec le dosage acido-basique.

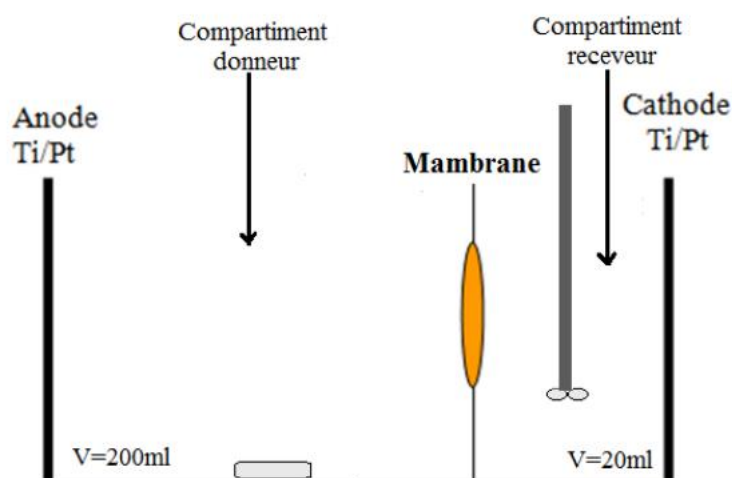


Figure II-1 :Schéma pour la détermination du nombre de transport par la méthode de HITTORF



*Figure II-2 : Dispositif expérimental pour la détermination du nombre de transport*

### **II.2.2 Dispositif expérimental de l'analyse voltampérométrique :**

Afin de réaliser la technique voltampérométrique, deux dispositifs ont été mis en application : celui qui utilise une cellule électrochimique asymétrique à deux compartiments de volumes différents ; et celui qui utilise une cellule électrochimique à deux compartiments identiques.

#### **II.2.2.1 Description de la cellule symétrique :**

La cellule asymétrique utilisée dans cette étude est composée de deux compartiments en Plexiglas de volumes identiques (75 ml). On place aux extrémités de la cellule les électrodes d'alimentation qui sont en titane platiné. Entre les deux compartiments une ouverture de  $5\text{cm}^2$  est réservée à l'emplacement de la membrane. L'utilisation de joints en Viton rend l'ensemble de la cellule étanche. Afin de mesurer la différence de potentiel transmembranaire appliqué au voisinage de la membrane à étudier, un ajout de deux autres électrodes est entrepris. Ces derniers sont les électrodes de

référence en Ag/AgCl qui sont fabriquées par électrolyse de deux fils d'argent dans une solution de HCl, en respectant certaines conditions afin d'avoir une meilleure paire.

Les membranes à étudier, d'une surface effective de 5cm<sup>2</sup>, sont placées dans l'ouverture circulaire entre les deux compartiments. Ensuite, ces derniers sont remplis d'une solution électrolytique.

### II.2.3 Membranes étudiées nafion 117 :

Les membranes Nafion 117 sont des films non renforcés à base de copolymère acide perfluorosulfonique/PTFE chimiquement stabilisé sous forme acide ( $H^+$ ). Les propriétés physiques restent les mêmes pour les membranes stabilisées chimiquement, qui présentent une libération d'ions fluorure nettement inférieure à celle du polymère non stabilisé, signe d'une durabilité chimique améliorée. Les membranes Nafion sont largement utilisées pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) et les électrolyseurs d'eau. La membrane fonctionne comme un séparateur et un électrolyte solide dans une variété de cellules électrochimiques qui nécessitent que la membrane transporte sélectivement les cations à travers la jonction cellulaire. Le polymère est chimiquement résistant et durable.

Les propriétés électriques et physico-chimiques de membrane sont rassemblées dans le tableau II-1

*Tableau II-1 : Les propriétés électriques et physico-chimiques de membrane NAFION 117*

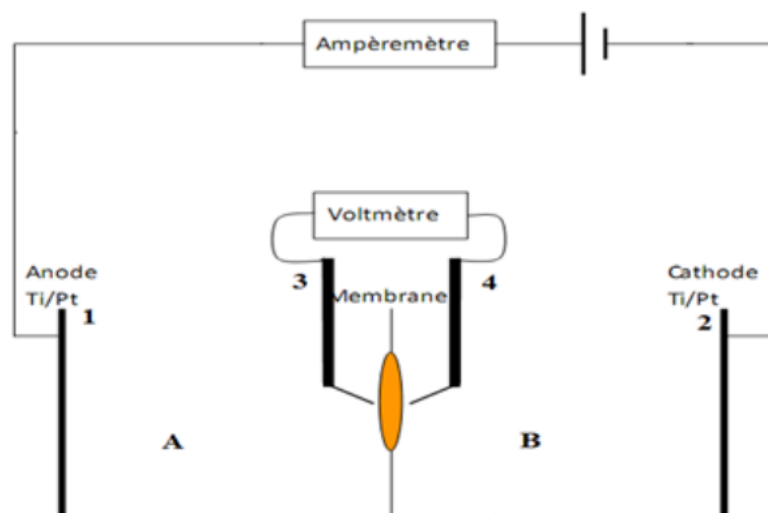
Membrane	nafion 117
Épaisseur	183 um
Densité	360 g/m <sup>2</sup>
Conductivité	0.083 S/cm
Capacité d'échange	0,9 meq/g
Résistance Superficielle	0,09 $\Omega \cdot cm^{-2}$ - 0,12 $\Omega \cdot cm^{-2}$

### II.2.4 Mode opératoire :

Afin d'imposer l'intensité de courant et de mesurer la tension transmembranaire, deux multimètres numériques ont été placés, comme ampèremètre et voltmètre respectivement. La courbe caractéristique, courant-tension, est tracée point par point. A cet effet, et à l'aide du multimètre servant comme ampèremètre, on applique une intensité de courant électrique à la cellule de mesure antérieurement décrite. A l'aide de multimètre placé aux bornes des électrodes de référence, on suit la variation de la différence de potentiel transmembranaire (V). Ainsi, à chaque valeur de (V) va correspondre une valeur du courant I (mA) enregistrée sur l'ampèremètre. Ce courant dépend des conditions de travail (la cellule,



la membrane, etc.). Il peut être exprimé en densité de courant  $i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) en se servant de la relation suivante :  $i = I / S$  où  $S$  est la surface effective de la membrane à étudier.



**Figure II-3 :** Schéma de la cellule électrochimique symétrique, fabriquée en plexiglas (A) : Compartiment anodique ; (B) : Compartiment cathodique ; 1,2 : Electrodes de travail ; 3,4 : Electrodes de référence ;



**Figure II-4:** Dispositif expérimental pour la détermination des courbes courant-tension

### II.2.5 Caractéristique courant-tension d'une électrode dans une chaîne électrochimique

La caractéristique  $I, E$  est la courbe courant-tension relation à une électrode dans une chaîne électrochimique. Le signe du courant d'électrode est fixé par la convention des électrochimistes celui de la tension d'électrode dépend de la nature de l'interface électrode /solution et du choix de l'électrode de référence. Afin de s'affranchir du multiplicateur qu'est la surface de l'électrode, on représente plutôt la caractéristique densité de courant, tension

#### II.2.5.1 . Préparation des électrodes de Ag/AgCl :

Les électrodes d'halogénure d'argent sont peut-être les électrodes les plus simples avec lesquelles on peut effectuer l'expérience de la voltampèremètre. Les électrodes de Ag/AgCl qui ont été utilisées dans ce projet, sont composées des fils d'argent recouverts des couches de chlorure d'argent.

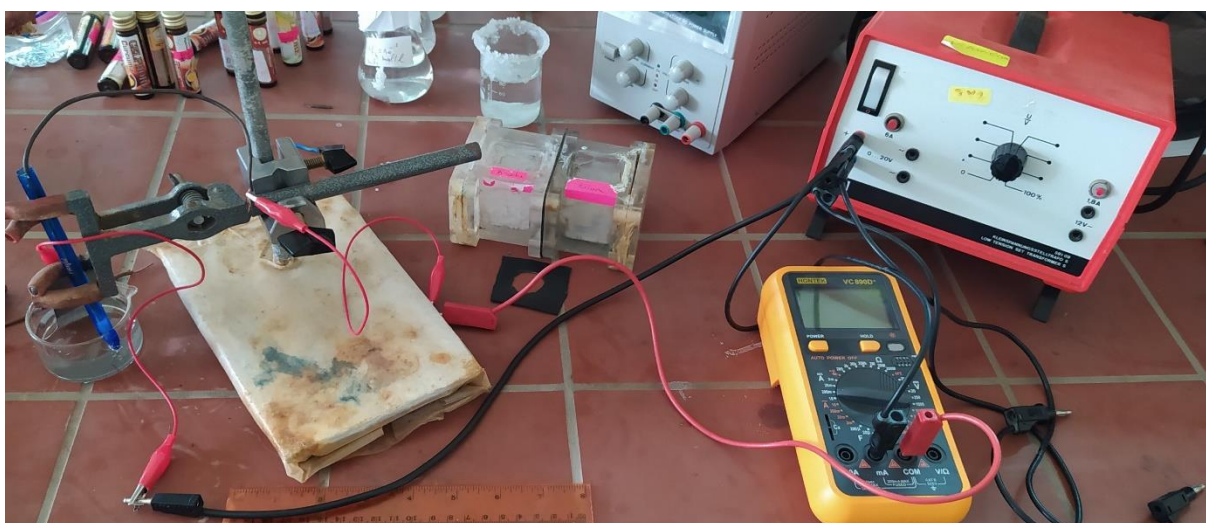
Le procédé du nettoyage et de l'électrodéposition a été décrit par BAIELY [60] . Il a réclamé que de telles électrodes étaient fortement reproductibles et stables à une valeur de potentiel = 0.1 mV ou bien plus, pendant longues périodes dans les solutions pures d'halogénure d'alcali. Cependant, bien que ce procédé ait été suivi exactement comme ils décrivaient, il n'était pas possible d'obtenir de telles électrodes reproductibles.

Les électrodes qui avaient été utilisées dans toutes les expériences se sont composées d'un fil d'argent de 0.7 millimètre de diamètre, qui a été inséré dans un tube capillaire de diamètre supérieur à celui du fil et d'une longueur légèrement plus petite que celle du fil. L'extrémité supérieure du tube a été laissée ouverte tandis que l'inférieure a été sceller, et à partir de laquelle est étendu deux centimètres du fil d'argent. Selon les instructions du nettoyage et de l'électrodéposition citées dans le livre par BAIELY, le procédé était comme suit. Le fil d'argent prolongé a été plongé dans une solution forte d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. Ensuite, il est rincé par de l'eau distillée et immergé dans une solution de 50 pour cent d'acide nitrique pendant une minute, et finalement lavé avec de l'eau distillée.

L'électrodéposition a été faite par le procédé d'électrolyse en utilisant une solution de 0.1 molaire d'acide chlorhydrique. Les électrodes ainsi nettoyées ont été anodisées contre un fil de platine avec une densité de courant et pour une période bien précise.

Après qu'elles soient plaquées, ces électrodes doivent être stockées dans de l'eau distillée et parfois avec de l'eau distillée saturé avec KCl pendant une heure pour les empêcher de se dissocier en ions. Afin de les tester l'une contre l'autre, ces électrodes préparées doivent être immergées dans 0.1 molaire d'une solution aqueuse de chlorure de potassium et laissées pendant une durée de dix minutes pour atteindre l'équilibre et alors leurs potentiels polarisés peuvent être mesurés à l'aide d'un voltmètre. Les fems d'électrode semblent être dépendues de la densité du courant et de la durée de l'électrodéposition. M. KAMECHE [61] a joué sur la densité de courant et sur la durée de l'électrolyse afin d'établir une gamme

dans laquelle l'obtention de bonnes combinaisons sera possible. Il a déduit que plus la couleur des électrodes est brun foncé, plus elles étaient meilleures. En réalité, il sera intéressant de commencer avec de petites densités de courant et vérifier la couleur des électrodes jusqu'à ce qu'elle devienne foncée. Après avoir fait ces études expérimentales, il a déduit que la densité de courant et la durée de l'électrolyse qu'on doit appliquer sont  $0,55 \text{ mA/cm}^2$  approximativement et une heure respectivement, ce qui donne une densité de charge approximative de  $2 \text{ C/cm}^2$ .



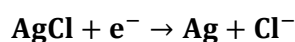
*Figure II-5: Préparation des électrodes de Ag/AgCl*

### II.2.5.2 Choix des électrodes de Ag/AgCl :

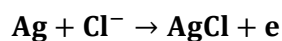
Ce type d'électrodes réversibles a été choisi pour éviter la production des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  par électrolyse de l'eau.

Lorsqu'on fait passer une quantité d'électricité de un Faraday dans la cellule de mesure où on a interposé une membrane à échange cationique entre deux solutions électrolytiques de même concentration, on aura :

- Production d'une mole d'ions  $Cl^-$  et réduction d'une mole de AgCl à la cathode :



- Consommation d'une mole d'ions  $Cl^-$  et oxydation d'une mole d'argent à l'anode :



Transport théorique d'une mole d'ions  $M^+$  à travers la membrane échangeuse de cations.

### II.2.6 Capacité d'échange :

La capacité d'échange membranaire est déterminée en plaçant un échantillon de membrane nafion 117 dans bécher, qui contient 20 ml de solution de plomb avec un concentration différente pendant 24 heures, puis ajouté avec de l'eau distillée pour se débarrasser de l'électrolyte, puis l'immerger dans l'acide HCl à concentration différente pendant 24 heures.

Les ions  $Pb^{++}$  dans la membrane sont déplacés par les ions  $H^+$ , mesurés avec la spectrométrie d'absorption atomique et mesurés par pH-mètre.

La taille équivalente d'un  $Pb^{++}$  est déterminée en calculant la capacité d'échange dans la relation suivante :

$$C_E = \frac{n}{m_s} \quad (1)$$

$C_E$  : Capacité d'échange en milliéquivalents par gramme de membrane sèche sous forme  $Pb^{++}$

n : Nombre de contre-ions en méq

$m_s$  : Masse de la membrane sèche (g).

## II.3 Matériel et méthodes de caractérisation électrochimiques :

### II.3.1 Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisés dans le transport des ions à travers la membrane

#### II.3.1.1 Les sels et les acides :

##### II.3.1.1.1 Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique, de symbole chimique **HCl**, est un corps composé de chlore et d'hydrogène, incolore, toxique et hautement corrosif. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, c'est un gaz qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité. Ces fumées sont constituées d'acide chlorhydrique, solution ionique de chlorure d'hydrogène dans l'eau.

Le chlorure d'hydrogène, à l'instar de l'acide chlorhydrique, est un produit chimique important en chimie, dans l'industrie ou dans la science. Le nom **HCl** se réfère parfois de manière impropre à l'acide

chlorhydrique au lieu du chlorure d'hydrogène pur. Les chimistes parlent parfois d'acide chlorhydrique gazeux ou anhydre pour se référer au chlorure d'hydrogène.

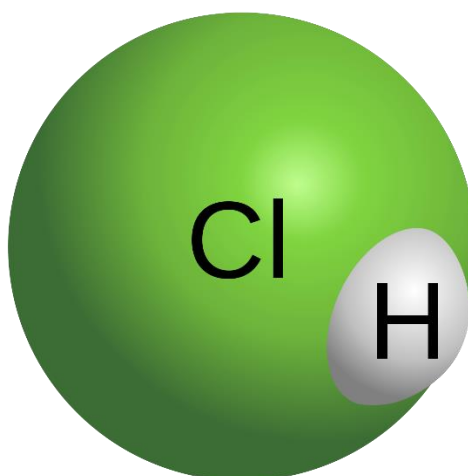


Figure II-6: L'acide chlorhydrique

Tableau II-2 : Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de HCl (acide chlorhydrique)

Composés	Masse molaire ( g/mol)	Fournisseur	Pureté (%)	Densité	Masse volumique (g·l <sup>-1</sup> )
HCl	36,5	BIOCHEM	37	1,19	1,000 45

### II.3.1.1.2 Chlorure de sodium :

Le chlorure de sodium est un composé chimique ionique de formule NaCl. On l'appelle plus communément sel de table ou sel de cuisine, ou tout simplement sel dans le langage courant. Cette roche évaporite a l'aspect d'une matière cristalline, sèche et solide, de densité 2,2, de dureté Mohs 2 et surtout friable, très soluble dans l'eau, avec un goût âcre et une saveur salée caractéristique. Cet exhausteur de goût, plus ou moins raffiné, est utilisé depuis des temps immémoriaux pour l'assaisonnement, la préservation et la conservation des aliments.

Le chlorure de sodium, matière première de base, est utilisé dans l'industrie chimique pour produire du carbonate de sodium, de l'hydroxyde de sodium, du chlore et de l'hydrogène

Tableau II-3: Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de NaCl (Chlorure de sodium )

Composés	Masse molaire (g/mol)	Viscosité dynamique (mPa·s)	Masse volumique (g·cm <sup>-3</sup> (20 °C))
NaCl	58,443	1,93	2,163

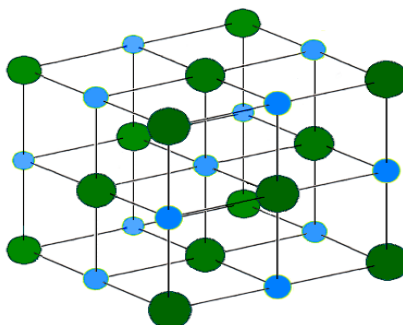


Figure II-7: La structure d'un cristal de chlorure de sodium.  
Légende : Bleu : Na<sup>+</sup>, Vert : Cl<sup>-</sup>

### II.3.1.2 Tensio-actifs :

#### II.3.1.2.1 Sodium dodecyl sulfate :

Le dodécylsulfate de sodium (**SDS**) ou le laurylsulfate de sodium (**SLS**), parfois écrit laurilsulfate de sodium, est un composé organique de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ . C'est un tensioactif anionique utilisé dans de nombreux produits de nettoyage et d'hygiène. Ce composé est le sel de sodium d'un organosulfate à 12 atomes de carbone. Sa queue d'hydrocarbure combinée à un "groupe de tête" polaire confère au composé des propriétés amphiphiles et le rend ainsi utile comme détergent. Le SDS est également un composant de mélanges produits à partir d'huiles de noix de coco et de palme bon marché. La FDS est un composant commun de nombreux produits de nettoyage domestique, d'hygiène personnelle et cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires, ainsi que de formulations de produits et de nettoyage industriels et commerciaux [62].



Figure II-8 Structure chimique de Sodium dodecyl sulfate (SDS)

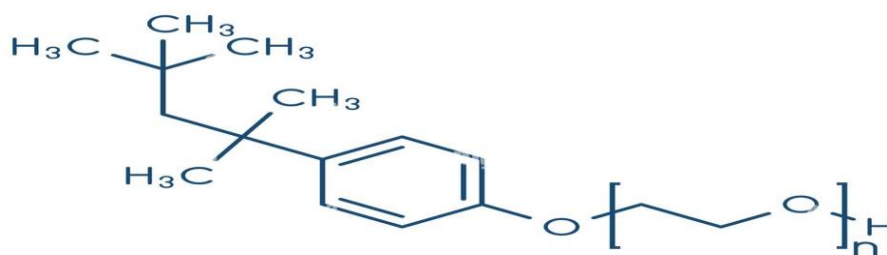
**Tableau II-4: Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de Sodium dodecyl sulfate (SDS)**

Composés	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion (403 °F; 479 K)
Sodium dodecyl Sulfate	288.372	1.01	206 °C

### II.3.1.2.2 Triton X-100:

Triton X-100 (  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$  ) est un tensioactif non ionique qui a une chaîne oxyde de polyéthylène hydrophile (il a en moyenne 9,5 unités d'oxyde d'éthylène) et un groupe hydrocarboné aromatique lipophile ou hydrophobe . Le groupe hydrocarboné est un groupe 4-( 1,1,3,3-tétraméthylbutyl ) -phényle . Le Triton X-100 est étroitement lié à l' IGEPAL CA-630 ou à l'ancien Nonidet P-40 , qui pourrait en différer principalement par des chaînes d'oxyde d'éthylène légèrement plus courtes. Ainsi Triton X-100 est légèrement plus hydrophile que Igepal CA-630 ; ces deux détergents peuvent ne pas être considérés comme fonctionnellement interchangeables pour la plupart des applications [63].

Triton X-100 était à l'origine une marque déposée de Rohm & Haas Co. Il a ensuite été acheté par Union Carbide puis acquis par Dow Chemical Company lors de l'acquisition d'Union Carbide. Peu de temps après (en 2009), Dow a également acquis Rohm & Haas Co. D'autres marques pour des composés très similaires incluent Conco NI, Dowfax 9N, Igepal CO, Makon, Neutronyx 600's, Nonipol NO, Plytergent B, Renex 600's, Solar NO, Sterox, Serfonic N, T-DET-N, Tergitol NP, Triton N, etc [64].



**Figure II-9: Structure chimique de Triton X-100**

**Tableau II-5: Les Propriétés chimiques et Propriétés physiques de Triton X-100**

Composés	Formule chimique	Masse molaire	Densité	Point de fusion	solubilité dans l'eau
Triton X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (n = 9 -10)	647 g mol <sup>-1</sup>	1,07 g / cm <sup>3</sup>	6 °C (43 °F; 279 K)	Soluble

### II.3.2 Techniques d'analyses :

#### II.3.2.1 Spectrométrie d'absorption atomique :

En chimie analytique, la spectrométrie d'absorption atomique (Atomic absorption spectroscopy en anglais ou SAA) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique [65]. La sensibilité de ce dernier est plus importante que la flamme et permet de quantifier les éléments recherchés de l'ordre du ppb. En 2010, c'est une méthode monoélémentaire, chaque élément à doser nécessite une source de lumière caractéristique. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage, l'élément est connu, on détermine une concentration.

L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

Bien que cette technique date du XIXe siècle, sa forme moderne fut développée dans les années 1950 par des chimistes australiens, menés par Alan Walsh et travaillant à la Division of Chemical Physics du CSIRO à Melbourne [66].

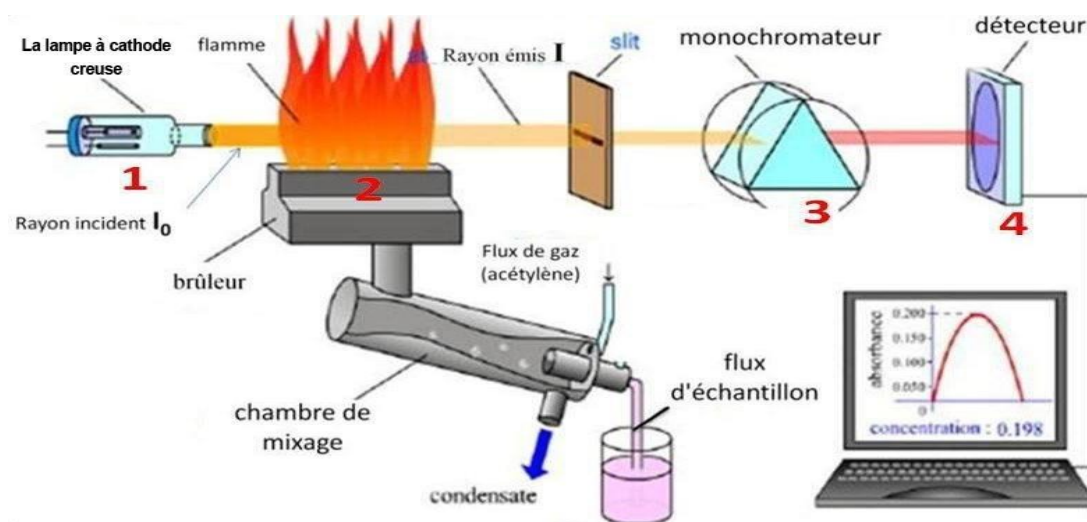


Figure II-10: Dispositif expérimental d'absorption atomique.





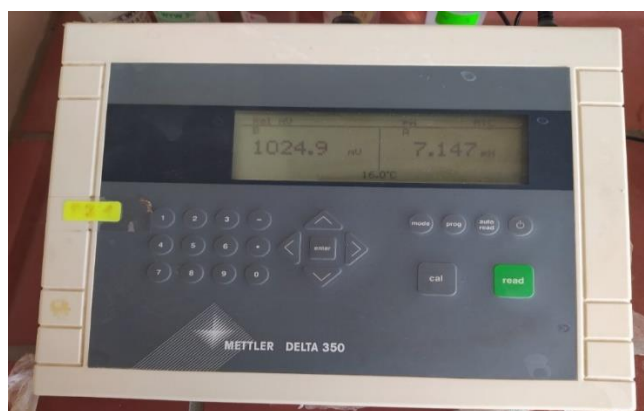
*Figure II-11: Spectrométrie d'absorption atomique*

### II.3.3 Procédure de mesure :

#### II.3.3.1 pH-mètre :

Un pH-mètre est un instrument utilisé pour mesurer l'acidité ou l'alcalinité d'une solution, également appelée pH. Le pH est l'unité de mesure qui décrit le degré d'acidité ou d'alcalinité. Elle est mesurée sur une échelle de 0 à 14.

Les informations quantitatives fournies par la valeur du pH expriment le degré d'activité d'un acide ou d'une base en termes d'activité des ions hydrogène. La valeur du pH d'une substance est directement liée au rapport des concentrations en ions hydrogène [ $H^+$ ] et en ions hydroxydes [ $OH^-$ ]. Si la concentration en  $H^+$  est supérieure à la concentration en  $OH^-$ , la substance est acide, c'est-à-dire que la valeur du pH est inférieure à 7. Si la concentration en  $OH^-$  est supérieure à la concentration en  $H^+$ , la substance est basique, avec une valeur de pH supérieure à 7. Si les quantités d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont identiques, la substance est neutre, avec un pH de 7. Les acides et les bases présentent respectivement des ions hydrogène et des ions hydroxydes libres. Le rapport entre les ions hydrogène et les ions hydroxydes dans une solution donnée est constant pour un ensemble de conditions donné, l'un peut donc être déterminé en connaissant l'autre.



*Figure II-12: pH-mètre*

## **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

### III.1 Capacité d'échange :

#### III.1.1 Capacité d'échange Nafion 117 :

La capacité d'échange membranaire Nafion 117 est :

*Tableau III-1: Valeurs des capacités d'échange de Nafion 117*

<b>Membrane</b>	<b>Nafion 117</b>
<b><math>C_E</math>(méq/g)</b>	<b>0.9</b>

#### III.1.2 Résultats de la capacité d'échange:

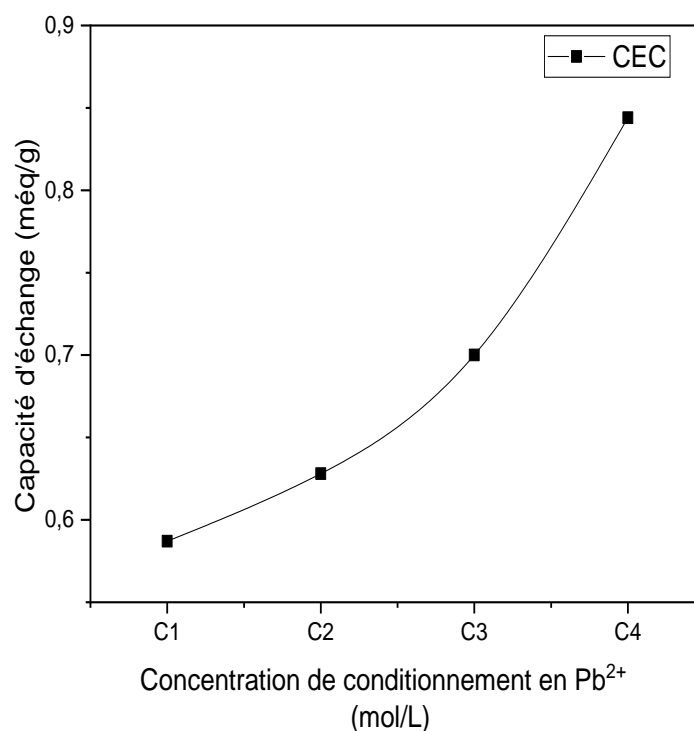
Nous avons obtenu les résultats de la capacité d'échange membranaire pour plusieurs concentrations différentes de plomb :

Comparaison entre les résultats de la capacité d'échange des concentrations de plomb et la capacité d'échange de la membrane :

*Tableau III-2: Comparaison entre les résultats de la capacité d'échange*

<b>Concentration de conditionnement en <math>Pb^{2+}</math> (mol/L)</b>	<b><math>10^{-4}</math></b>	<b><math>5 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>10^{-3}</math></b>	<b><math>10^{-2}</math></b>
<b><math>C_E</math>(méq/g)</b>	<b>0.844</b>	<b>0.700</b>	<b>0.628</b>	<b>0.587</b>

Pour étudier le comportement des membranes Nafion 117 vis-à-vis des ions  $Pb^{++}$ , le courbe de variation des ions sorbes en fonction de les concentrations différente de la solution externe ont été tracées et représentées dans le figure suivante :



**Figure III-1: Courbe Représentation de La CEC En Fonction De La Concentration De La Solution De Conditionnement De  $Pb^{2+}$**

Figure III-1 représente la variation de la CEC en fonction de la concentration de la solution de conditionnement de plomb. Quand on augmente la concentration de conditionnement, la CEC de la membrane nafion, augmente aussi.

Les résultats obtenus montrent que dans tous les cas étudiés, le nombre d'ions sorbes augmente avec une augmentation de la concentration de la solution externe (Tableau III-2, Figure III-1). Cette augmentation est nettement importante dans le cas du plomb. La présence d'un nombre d'ions relativement important fait pousser à pénétrer dans le milieu interstitiel de la membrane, ce qui fait augmenter la concentration des ions sorbes.

Ça serait intéressant de comparer cette CEC à celle d'une membrane conditionnée avec une solution de cation monovalent à savoir le NaCl. Ceci nous permettra de décider de l'affinité de la membrane envers différentes espèces ioniques, monovalent ( $Na^+$ ), bivalent ( $Pb^{2+}$ ) et trivalent ( $Al^{3+}$ ).

### III.2 Caractérisation voltampérométrique de la membrane Nafion 117 en utilisant la cellule symétrique :

La configuration de la cellule d'étude est la suivante :

(+) électrolyte (C : variable) / Nafion 117 / électrolyte (C : variable) (-) La concentration de l'électrolyte dans le compartiment anodique est égale à celle du compartiment cathodique.

#### III.2.1 En présence de l'électrolyte :

Les configurations que nous avons utilisées dans cette étude sont comme suit :

- $PbCl_2$  ( $10^{-1}$  N) / Nafion 117 / HCl ( $10^{-1}$  N)
- $PbCl_2$  ( $10^{-2}$  N) / Nafion 117 / HCl ( $10^{-2}$  N)
- $PbCl_2$  ( $10^{-3}$  N) / Nafion 117 / HCl ( $10^{-3}$  N)

III.2.2 Les résultats à différentes concentrations sont représentés dans les figures suivante :

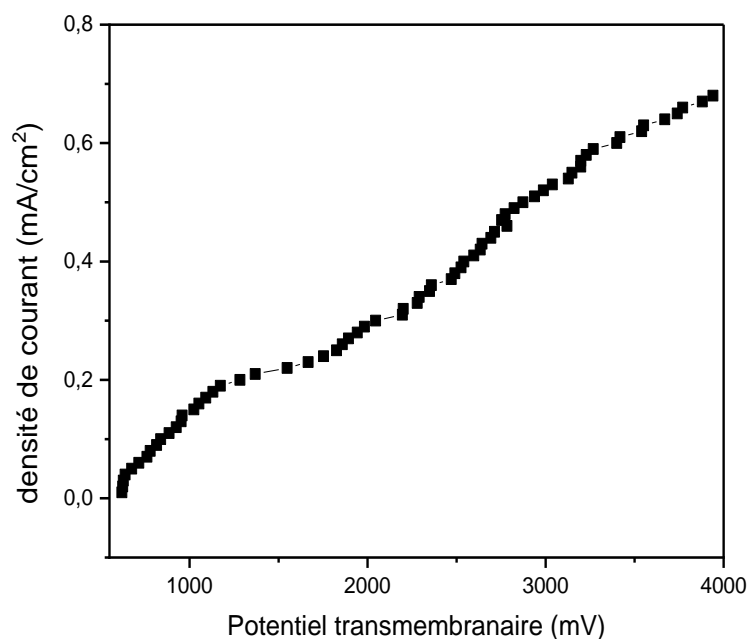


Figure III-2: Influence de la concentration ( $10^{-1}$  N) de  $PbCl_2/HCl$  sur les courbes I-V

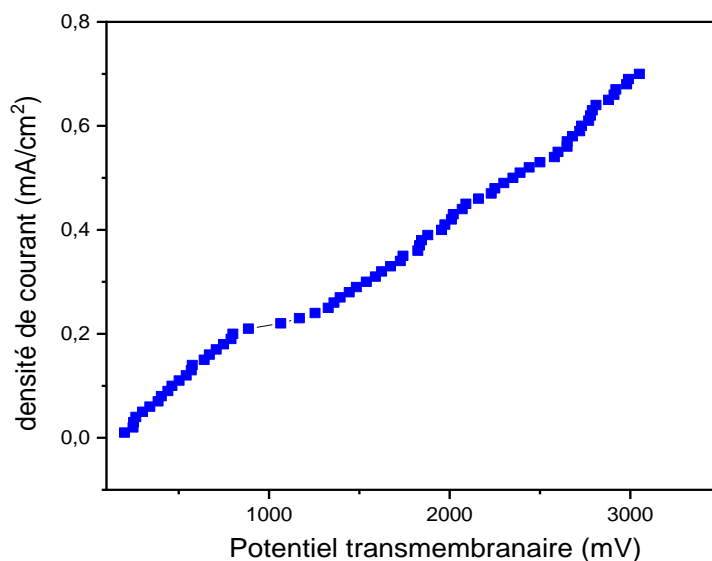


Figure III-3 : Influence de La Concentration ( $10^{-2} N$ ) De  $PbCl_2/HCl$  sur les courbes I-V

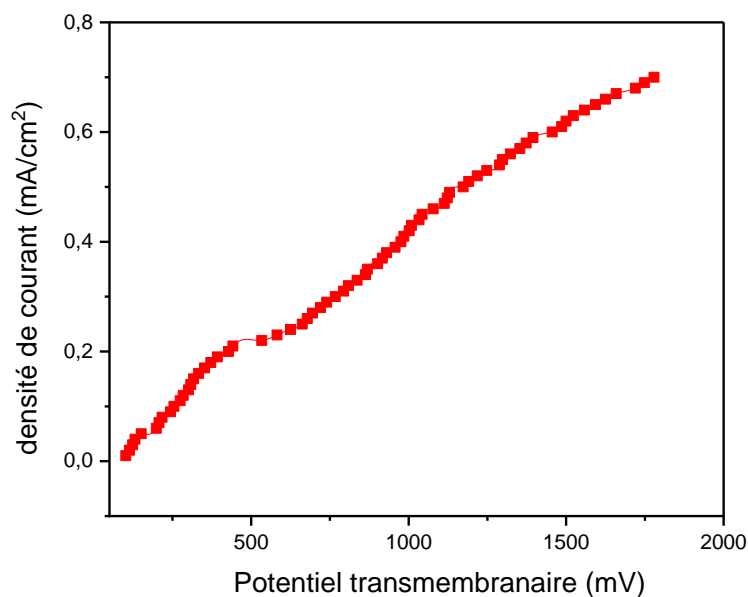


Figure III-4: Influence de la concentration ( $10^{-3} N$ ) de  $PbCl_2/HCl$  sur les courbes I-V

En présence des solutions électrolytiques  $HCl$ ,  $PbCl_2$  et à différentes concentrations, nous avons obtenu les figures (2,3,4) relatives aux courbe I-V de la membrane échangeuse de cations Nafion 117 . Toutes les courbes ont des caractéristiques semblables. En effet, pour un courant faible, il y a une relation linéaire entre la densité de courant et la tension, se traduisant par un comportement ohmique du système « Solution – Membrane – Solution ». Au fur et à mesure que la densité de courant électrique augmente,

la polarisation de concentration devient plus prononcée jusqu'à ce que la densité de courant limite est atteinte et un plateau est observé. En outre, une troisième région est observée, prouvant que des valeurs de courant plus grandes que celle du courant limite peuvent être obtenues. C'est la région dans laquelle la dissociation de l'eau ait lieu. En plus, on peut constater que :

- La résistance transmembranaire diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution avec laquelle la membrane a été caractérisée.
- La valeur du courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui a été confirmé par la théorie dans l'équation (I.16).
- Le système qui a la résistance ohmique la plus élevée est celui qui a la valeur la moins élevée de la densité de courant limite  $i_{lim}$ . Ce qui nous amène à dire que la valeur de la de courant limite diminue avec l'augmentation de celle de la résistance ohmique.

**Tableau III-3: Concentrations en fonction de Courant limite**

Concentration (mol/L)	Courant limite (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>10<sup>-3</sup></b>	<b>0.22</b>
<b>10<sup>-2</sup></b>	<b>0.31</b>
<b>10<sup>-1</sup></b>	<b>0.23</b>

D'après le tableau III-3 on constate que la concentration n'a vraiment pas d'effet sur la valeur du courant limite. Ceci est certainement dû à l'utilisation de deux électrolytes différents ( $PbCl_2$  et HCL) au lieu d'utiliser qu'un seul électrolyte c-a-d ( $PbCl_2$ ). Toutefois, il serait intéressant d'utiliser qu'un seul électrolyte à savoir le  $PbCl_2$  et peut-être voir l'influence de la variation de la concentration d'un compartiment par rapport à l'autre.

En effet, il faut fixer la concentration du compartiment receveur et faire varier celle du compartiment donneur et vice versa. On s'attend à ce que la variation de la concentration du compartiment donneur influence beaucoup car celle suit le sens du courant électrique appliqué.

### III.3 Caractérisation du nombre de transport du proton :

#### III.3.1 Introduction

D'après le chapitre des membranes, nous avons expliqué la fuite en proton à travers une MEA. Ci-après, nous mettons en évidence cette fuite en utilisant les résultats du nombre de transport, par la méthode de Hittorf. Cette dernière est basée sur la deuxième loi de Faraday (équivalence de transfert de charges). Le nombre de transport du proton à travers la membrane Nafion 117 est donné par l'équation suivante :

$$t = \frac{n_f \times 3 \times F}{It} \quad (1)$$

- ✓  $t$  : nombre de transport
- ✓  $n_f$  : le nombre de moles
- ✓ 3 : Electrovalence
- ✓  $F$  : Constante de Faraday = 96484.6 C/mol<sup>-1</sup>
- ✓  $I$  : Intensité du courant appliqué à la cellule
- ✓  $t$  : Durée de l'électro-électrodialyse égale à 30 mn

#### III.3.2 Résultats de nombre de transport du $Pb^{++}$ :

- Première concentration  $Pb^{++}$   $C_1 = 5 \times 10^{-4}$  mol/L :
- Deuxième concentration  $Pb^{++}$   $C_2 = 2.5 \times 10^{-3}$  mol/L :
- Troisième concentration  $Pb^{++}$   $C_3 = 5 \times 10^{-3}$  mol/L :

Tableau III-4: Les valeurs du nombre de transport

Solution	$10^{+3} \times C_f$ (mol/L)	$V_f$ (ml)	$I$ (mA)	$t_{Pb^{2+}}$ (%)
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	0.35	23	1.23	70
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	2.1	23	6.09	85
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	4	23	10.62	96

Pour une concentration donnée du plomb, le nombre de transport doit être égal à 1 soit (100%). Cependant, on constate que la valeur du nombre de transport augmente avec celle de la concentration.



Ceci est dû à la dissociation de l'eau ( $OH^-$ ,  $H^+$ ) qui devient très importante quand la résistance de la solution augmente avec la faible concentration. Il s'avère donc une compétition considérable entre le  $Pb^{2+}$  et le  $H^+$  à faible concentration.

### III.4 Dialyse de la solution $PbCl_2$ :

#### III.4.1 Introduction :

La dialyse croisée de Donnan est un procédé à membrane échangeuse d'ions où le transport des ions, se fait par gradient de concentration ( $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ ). Dans notre cas, nous étudions le transfert des ions métalliques ( $Pb^{2+}$ ) à travers la membrane échangeuse de cations (Nafion 117), en utilisant l'électrolyte de pompage HCl. Au cours du transfert, les ions  $Pb^{2+}$  sont échangés par les ions  $H^+$ . Le transfert se continue jusqu'à atteindre le régime stationnaire, dans de cas aucun ion n'est transféré.

#### III.4.2 Configuration de la cellule :

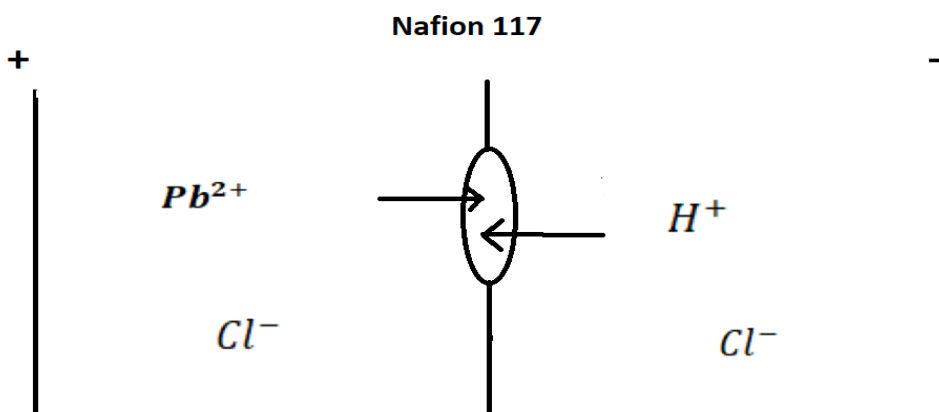


Figure III-5: Schéma de principe du transfert des ions par la dialyse croisée

- ❖ Comparaison entre les résultats de dialyse des concentrations de HCl :
- Première concentration HCl  $C_1 = 0$  N :

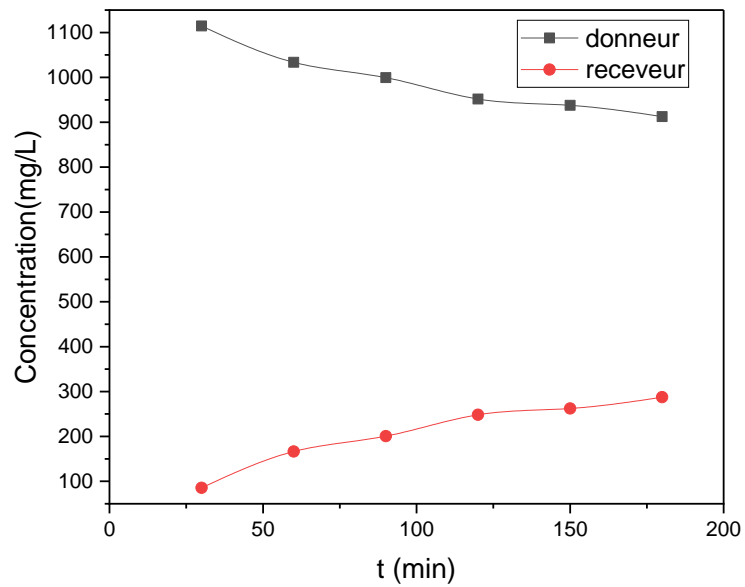


Figure III-6: Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration  $HCl = 0 N$

- Deuxième concentration  $HCl$   $C_2 = 10^{-3} N$  :

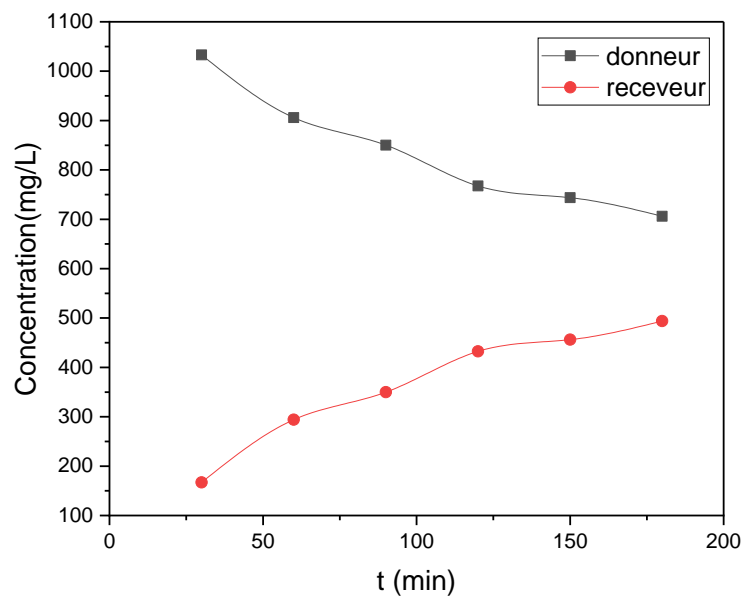
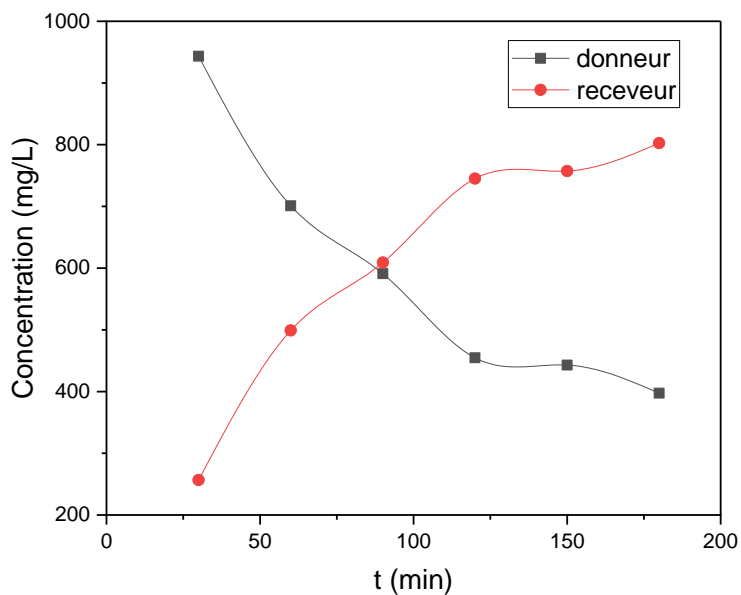


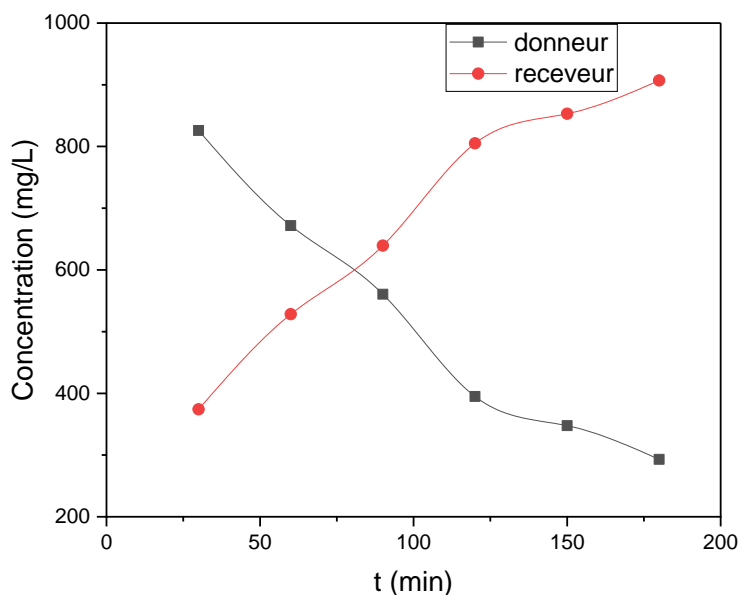
Figure III-7: Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration  $HCl = 10^{-3} N$

- Troisième concentration  $HCl$   $C_3 = 10^{-2}N$  :



**Figure III-8: Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration  $HCl = 10^{-2} N$**

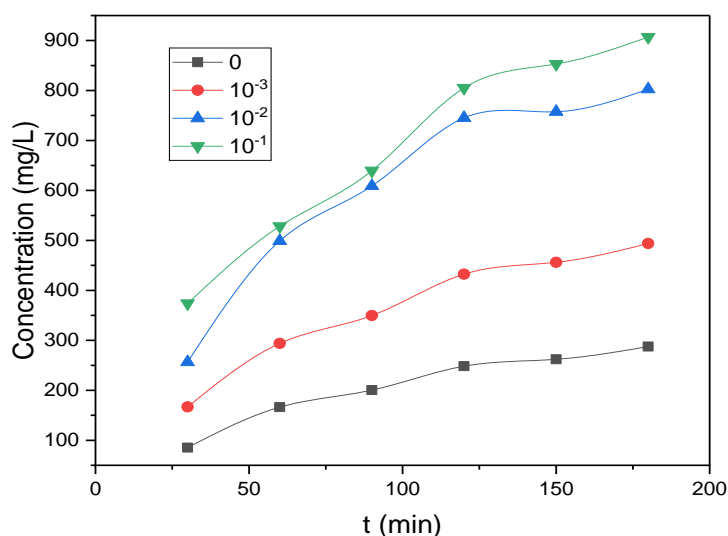
- Quatrième concentration  $HCl$   $C_4 = 10^{-1}N$  :



**Figure III-9: Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration  $HCl = 10^{-1} N$**

Comme illustré par les figures 6-9, la concentration du  $Pb^{2+}$  dans le compartiment donneur, diminue en fonction du temps. Par contre, celle du compartiment receveur augmente ; ce qui atteste le transfert réel du plomb à travers la membrane.

- Comparaison entre les résultats de dialyse des concentrations de  $Pb^{2+}$  de Compartiment receveur :



**Figure III-10: Comparaison entre les résultats de dialyse des concentrations de  $Pb^{2+}$**

Toutefois, il s'avère que le transfert du plomb à travers la membrane est influencé par la concentration de HCl considéré comme agent moteur de pompage. Il est tout à fait clair que lorsque la force ionique de cet agent augmente, le transfert du plomb demeure plus important (figure III-11).

### III.5 Electrolyse de la solution $PbCl_2$ :

#### III.5.1 Introduction :

Dans l'ED, le transfert des ions se fait par gradient de potentiel électrique. En effet, sous l'application du champ électrique, comme montre sur la figure 11,  $Pb^{2+}$  est transféré à traves la membrane du compartiment donneur (anodique) vers le compartiment receveur (cathodique). Les ions chlorure ( $Cl^-$ ) du compartiment anodique se dirigent vers le l'anode où ils subissent une oxydation pour générer le chlore ( $Cl_2$ ) c-a-d  $Cl^- \rightarrow 1e^- + \frac{1}{2} Cl_2$ . Par contre, les ions chlorure ( $Cl^-$ ) du compartiment cathodique se déplacent aussi vers l'anode, mais ils sont bloqués par la membrane échangeuse de cation (Nafion).

Quant, les protons se déplacent dans le même sens du champ électrique, vers la cathode où ils subissent une réduction c-a-d  $H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ .

### III.5.2 Configuration de la cellule :

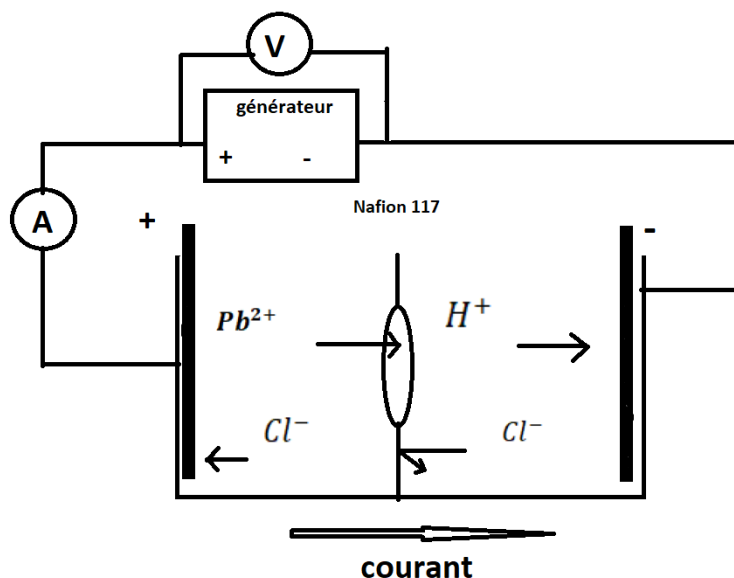


Figure III-11: Schéma de montage de l'électrodialyse de courant

### III.5.3 Résultats de électrodialyse :

Comparaison entre les résultats de dialyse des concentrations de HCL :

- Première concentration HCl  $C_1 = 10^{-2} N$ :

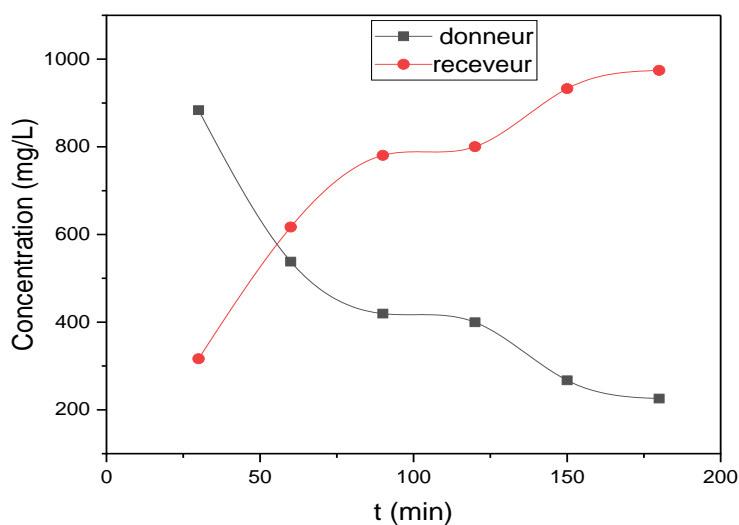
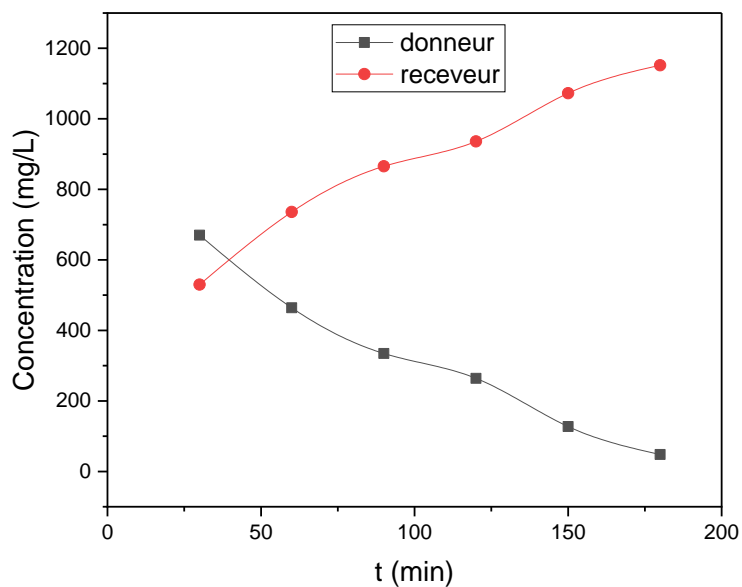


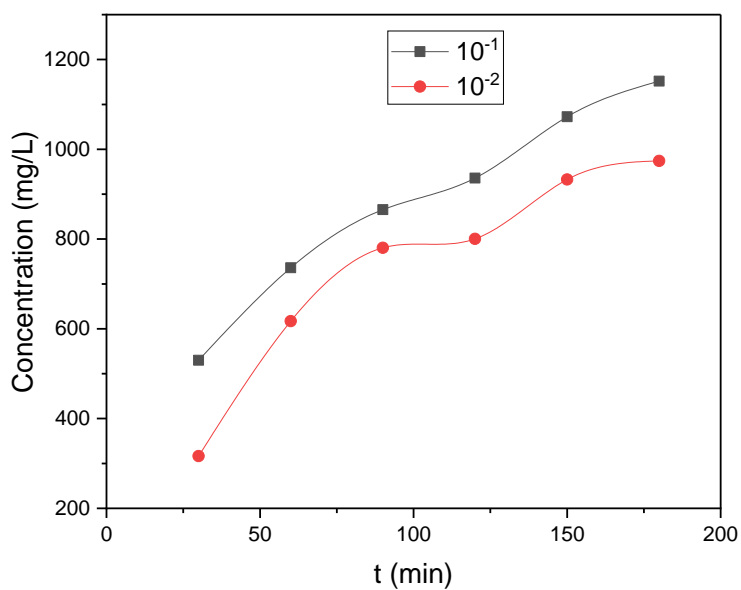
Figure III-12: Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl =  $10^{-2} N$

- Deuxième concentration  $HCl$   $C_2 = 10^{-1}N$  :



**Figure III-13: Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration  $HCl = 10^{-1} N$**

- Comparaison entre les résultats de Electrodialyse des concentrations de  $Pb^{2+}$  de Compartiment receveur :



**Figure III-14: Comparaison entre les résultats de Electrodialyse des concentrations de  $Pb^{2+}$**

- Comparaison entre les résultats de Electro dialyse et les résultats de dialyse pour concentration de  $HCl = 10^{-1} N$  de Compartiment receveur :

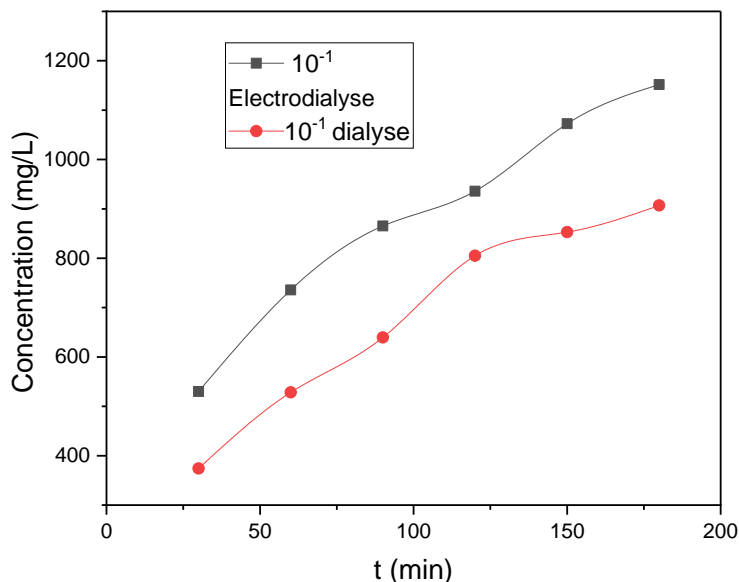


Figure III-15: Comparaison entre les résultats de Electro dialyse et les résultats de dialyse pour concentration de  $HCl = 10^{-1} N$

### III.5.4 Comparaison entre les résultats d'électrodialyse pour les énergies renouvelables et les résultats d'électrodialyse pour les générateurs :

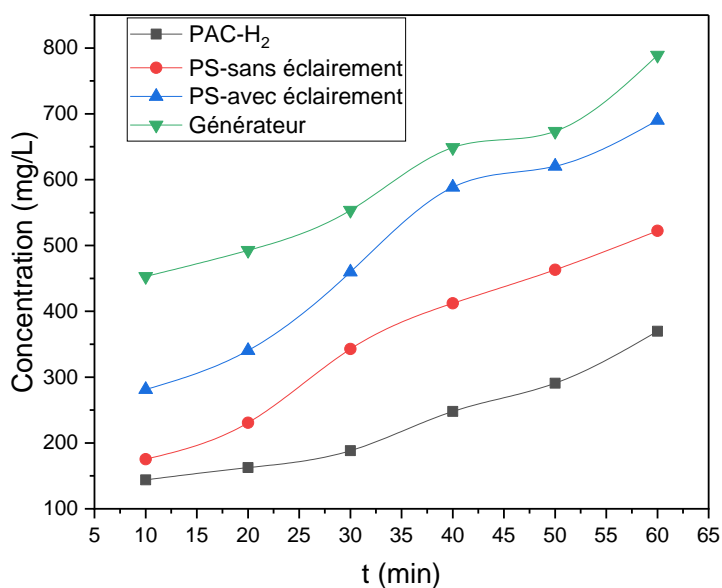


Figure III-16: Comparaison entre les résultats d'électrodialyse pour la pile (PAC-H<sub>2</sub>) et panneaux solaires (avec éclaircissement et sans éclaircissement) et les résultats d'électrodialyse pour le générateur

Comme trouvé dans la dialyse de Donnan, les résultats de l'ED suivent la même tendance, mais d'une manière accentuée, car la force motrice électrique est plus importante que celle chimique (gradient de concentration). Ce qui est intéressant dans notre travail est d'utiliser des forces motrices de natures différents. Il s'agit donc d'utiliser le courant électrique (générateur de courant ; énergie fossile polluante), un photocourant en utilisant un panneau solaire photovoltaïque avec éclairage et sans éclairage. Et enfin un courant qui est délivré par une PAC- $H_2$ . Comme illustré par la figure III-16, la concentration du  $Pb^{2+}$  augmente que soit la nature de l'alimentation électrique. Donc d'un point de vue environnemental (écologique), il est donc préférable de faire cette ED avec une source d'énergie renouvelable (PC, PAC- $H_2$ ), au lieu d'utiliser l'énergie électrique de source pétrolière.

### III.6 Dialyse de la solution mixte $PbCl_2+TA$ :

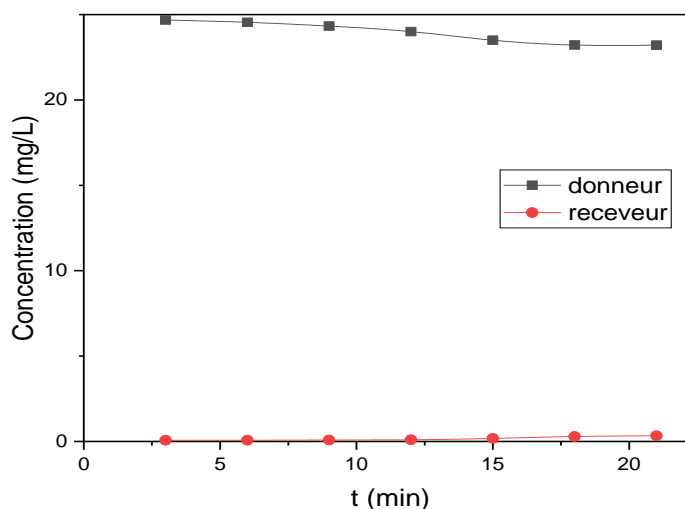
#### III.6.1 Introduction:

Dans ces expériences, nous utilisons le mélange du tensio-actif non- ionique Triton x 100 et du Tensio-actif (TA) anionique le dodécylsulfate de sodium (SDS). Afin de pouvoir prouver son rôle fixateur, nous avons fait des expériences sans TA, avec  $PbCl_2$  parce que les deux TA<sub>s</sub> sont censés fixer le plomb. Ce phénomène a également été mis en évidence avec les courbes de Dialyse.

#### III.6.2 Résultats de dialyse de la solution mixte $PbCl_2+TA$ :

- Première expérience :

$PbCl_2$  ( $10^{-1}$  N)+TA / Nafion 117 / HCl ( $10^{-1}$  N)



**Figure III-17:** Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour concentration HCl pour solution mixte  $PbCl_2+TA$



- Deuxième expérience :

$PbCl_2$  ( $10^{-1}$  N)+TA / Nafion 117 / NaCl ( $10^{-1}$  N)

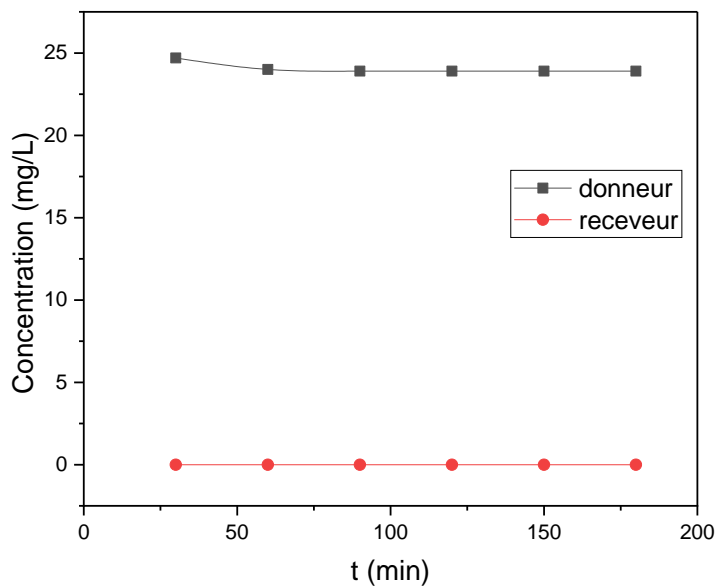


Figure III-18 Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur pour Concentration NaCl pour solution mixte  $PbCl_2$ +TA

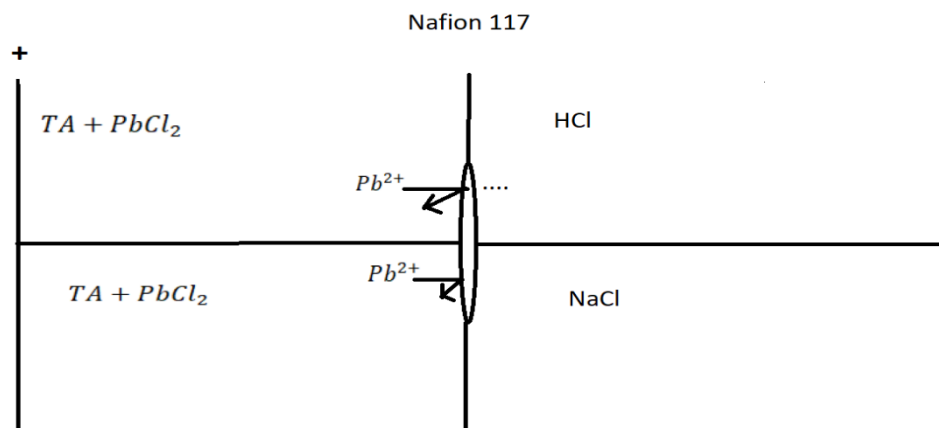


Figure III-19: Un graphique montrant les résultats de la courbe de la figure III-18

### III.7 Electrolyse de la solution mixte $PbCl_2+TA$ :

- Régénération du TA par Electrolyse :

#### III.7.1 Configuration de la cellule :

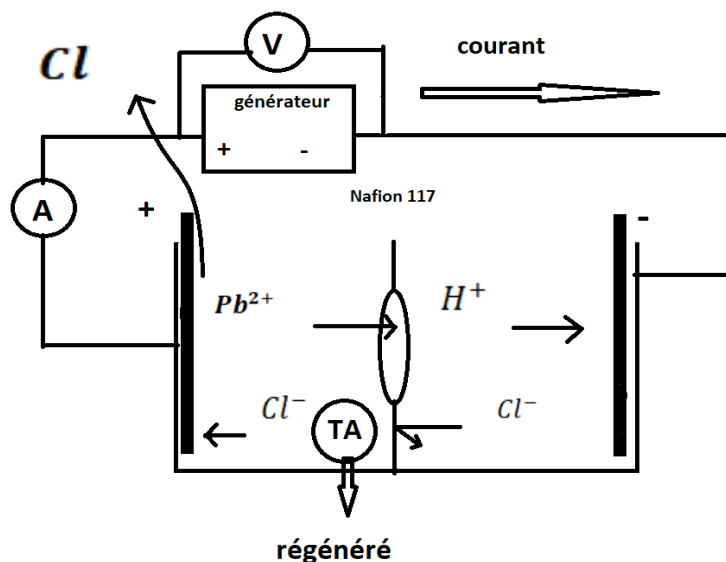


Figure III-20: Electrolyse de la solution mix  $PbCl_2+TA$

#### III.7.2 Résultats d'électrolyse de la solution mixte $PbCl_2+TA$ :

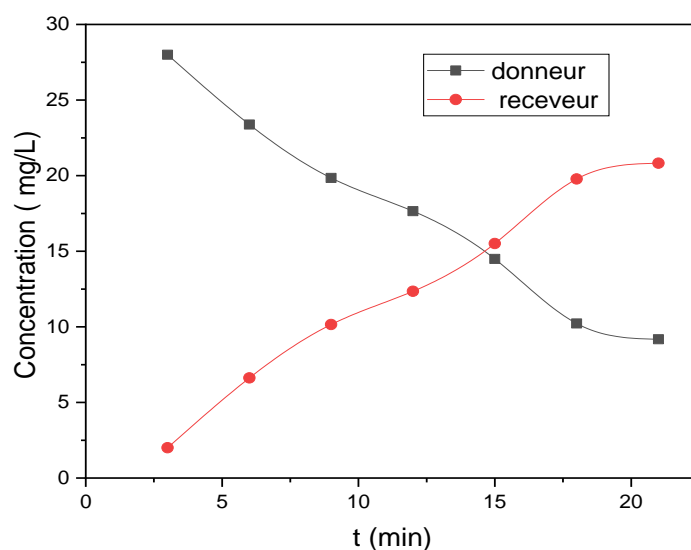


Figure III-21 : Comparaison entre compartiment donneur et compartiment receveur de la solution mixte  $PbCl_2+TA$

Enfin de régénérer le TA, nous avons utilisé l'ED. Comme illustré par la figure III-21, suite à l'application du champ électrique les ions ( $Pb^{2+}$ ) du compartiment anode se sont désorbés du TA, car leur concentration dans le compartiment a augmenté drastiquement comme l'atteste la figure III-21. Quant aux ions chlorures ( $Cl^-$ ), leur désorption a été mise en évidence en voyant des bulles de gaz ( $Cl_2$ ) qui se forment à s'assurer de la désorption des  $Cl^-$ , il fallait faire une analyse de ces ions ( $Cl^-$ ) dans le compartiment anodique.

Malheureusement, cette analyse n'a pas été effectuée par manque de temps. Enfin, on peut dire que le TA a été réellement régénéré par le procédé ED.

## *Conclusion Générale*

Afin de mieux comprendre les propriétés d'échange ionique à travers les membranes échangeuses d'ions, la capacité d'échange cationique de la membrane Nafion 117 a été déterminée au cours de ce travail. Les mesures sur cette membrane ont été donc étudiées dans un milieu aqueux. Le nombre d'ions sorbes dans la membrane, augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution externe de conditionnement (Tableau III- 1, Figure III- 1).

Ensuite, afin de mieux comprendre les propriétés de transport ioniques à travers la membrane échangeuses de cations, la technique voltampérométrique a été entreprise au cours de ce travail. En effet, les courbes courant – potentiel des membranes NAFION 117 ont été étudiées dans les milieux aqueux qui confirment l'existence des trois régions citées par la littérature, à savoir la région ohmique, le plateau correspondant au courant limite et la région montrant la dissociation de l'eau. Avec tous les électrolytes utilisés dans cette étude (**HCl, PbCl<sub>2</sub>**) nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- La résistance transmembranaire diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution avec laquelle la membrane a été caractérisée.
- La longueur du plateau diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.
- La valeur de la densité de courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.
- La pente du plateau augmente avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.

En outre, afin de déterminer la valeur du nombre de transport du proton qu'il faut atteindre lors d'application des membranes échangeuses d'ions dans les procédés électro-membranaires (c-a-d l'électrodialyse), la méthode de Hittorf a été utilisée.

Enfin, les résultats obtenus avec le tensio-actif montrent qu'il pourra être purifié avec le procédé membranaire d'électrodialyse ; ils mettent en évidence que la régénération du tensioactif avec une membrane échangeuse de cations, soumise à l'action d'un champ électrique. Les courant-tension donnent des courants limites relativement élevés en présence du tensioactif.

## **Références**

## Références

- [1] L.Yves, «"Etude du défaut de sélectivité des membranes échangeuses d'anions au contact de solutions acides : Contribution à la réduction de défaut de sélectivité par modification chimique", thèse de doctorat, Université Montpellier 2, (1995)».
- [2] M. Kameche, «e, " Etude électrochimique du transport dans les solutions électrolytiques organiques et a travers les membranes échangeuses d'ions : application a l'électrodialyse", thèse de doctorat d'état, USTO-MB, (2002)».
- [3] M. e. C, « Innocent, Entropie, "Caractérisation physico-chimique d'une membrane échangeuse d'ions en milieu hydro-organique", (2002)».
- [4] H.Hamani, «"Electrochimie des membranes échangeuses d'ions modifiées, à conduction mixte ionique", thèse de doctorat, USTO-MB, (2012)».
- [5] R. WEINER, «, Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux, Editions EYROLLES, 1974.».
- [6] M. G. MIQUEL, «, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement, N° 2979, Assemblée nationale (France) 2001.».
- [7] A. PICHARD, «Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances , Version N° 2-1 (2003).».
- [8] A. H. D. J. J. C. P. M. R. O. S. P. S. M. FLACY, «Plombs et ses composés, Fiche technique N° 59, Edition 1996.».
- [9] M. Kameche, «" Etude électrochimique du transport dans les solutions électrolytiques organiques et a travers les membranes échangeuses d'ions : application a l'électrodialyse", thèse de doctorat d'état, USTO-MB, (2002)».
- [10] L. Djaafar, «"Caractérisation voltampérométrique d'un matériau polymère ionique", Mémoire de magister, Université M-B Oran, (2009)».
- [11] P. Bacchin, «" principes de bases de la filtration membranaire", Université Paul Sabatier Laboratoire de génie Chimique 31 062 TOULOUSE Cedex 9.».
- [12] H. Hamani, «" Membranes Echangeuses d'ions : caractérisation physico-chimique d'une membrane Echangeuse se cation modifiée chimiquement avec un polymère conducteur", Mémoire de magister, USTO-MB, (2006)».
- [13] F. G. DONNAN, «The theory of membrane equilibrium in presence of an undialyzable electrolyte, Z. Electrochem., 17 (1911) 572.».
- [14] J. J. KROL, «Monopolar and bipolar ion exchange membranes: Mass transport limitations, J.J. Krol, Enschede, The Netherlands, 1997.».
- [15] C.-d. L, «" Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures ". Universite PARIS XII, (2007)».

- [16] C. CHAKRAVARTI, «Electrolytic separation of ions of different valency by ion-exchange membranes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 85 (1981)127-129.».
- [17] P. AIMAR, « Couplage électrodialyse-électrolyse : application à la récupération de l'argent dans le fixateur photographique usagé, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, 1982.».
- [18] J. F. HELLFERICH, «, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York,1962.».
- [19] M. a. C. I. E. D. E. P. V. Magne, «Seta, "Enzyme textile for removal of urea with coupling process: enzymatic reaction and electrodialysis", Desalination, 144 (1), 163-166,».
- [20] K.E.Bouhidel, «"Electrodialyse de solutions issues de bains d'électrodéposition : Etude du colmatage en présence de NiSO<sub>4</sub>-NiCl<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>", Thèse de Doctorat en sciences. Université de Languedoc .Montpellier, (1987)».
- [21] M. .Taky, «y,"Contribution à l'étude de la polarisation électrochimique des MEI" Thèse de doctorat d'Etat-Université de Languedoc-Montpellier, (1991)».
- [22] H. Boulehdid, «"Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE" thèse de doctorat science Université Liber de Bruxelles, (2008)».
- [23] S. .Benslimane, «, "étude expérimentale et modélisation la courbe (I-V) intensité- potentiel de membranes échangeuses d'ions " Mémoire de Magister. Université HADJ LAKHDAR– BATNA, (2007)».
- [24] C. R.-B. V. Barragan, «" Electroosmotic Transport through a Cation-Exchange Membrane: Effect of the Stirring on the Dependence of the Electroosmotic Permeability on the Temperature", J. Colloid Interface Sci., 205, 365, (1999)».
- [25] M. W. H. S. J. Krol, «, " Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation", J. Membr. Sci, 162, 145, (1999).».
- [26] H. J. R. S. R. H. S. S. M. P. Ramirez, «" Current-voltage curves of bipolar membranes", J. Appl. Phys.72, 59, (1992).».
- [27] G. P. F. L. C. G. M. Taky, «Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane. Part I: Ion transfer with a cation exchange membrane", J. Electroanal., Chem, 336, 171-194, (1992).».
- [28] G. P. C. G. M. Taky, «" Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane: Part II. Ion transfer with an anion exchange membrane", J. Electroanal. Chem, 336, 195, (1992).».
- [29] R. Simons, « "Water splitting in ion exchange membranes,"Electrochim. Acta, 30, 275-285, (1985).».
- [30] E. I. Rubinstein, « Staude, O. Kedem, "Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane", Desalination 69, 101, (1988).».



- [31] F. A. R. R. A. L. J. Andrés, «" Skimmed milk demineralization by electro dialysis: Conventional versus selective membranes", J. Food Engineering, 26, 57, (1995).».
- [32] A. N.-A. J. R. A. J. L. A. R. A. R. Audinos, «" Electro dialysis in the separation of dilute aqueous solutions of sulfuric and nitric acids" J. Membr. Sci, 76, 147, (1993)».
- [33] J. B. D. A. Cowan, «"Industrial and Engineering Chemistry", 51 1445, (1959)».
- [34] S. N. M. W. K. D. K. J. F. M. Greiter, « " Desalination of whey by electro dialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating energy demand", Journal of Membrane Science., 210, 91, (2002)».
- [35] M.Hichour, «" defluoruration des eaux par des procédés a membranes échangeuses d'ions : dialyse de donnan et électrodialyse " Thèse de Doctorat. Université de Montpellier II, (1998)».
- [36] V. Violleau, «" Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un Complexant, Application au lactosérum", Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, (1999)».
- [37] .. Z, «« EXTRACTION DE POLLUTION ORGANIQUE ET METALLIQUE PAR TENSIOACTIFS BIODEGRADABLES ET LIQUIDES IONIQUES », thèse de doctorat, Université d'Oran - Mohamed-Boudiaf, (2017).».
- [38] D.Myers, «"Surfactant Science and Technology ", Third Edition by Drew Myers Copyright John Wiley & Sons, Inc, (2006)».
- [39] L. Zoubida, «Caractérisation Voltampérométrique d'une membrane échangeuse d'ion équilibrée avec des solutions organiques : Application à la purification d'un tensio-actif pollué avec un métal lourd».
- [40] Tadros.T.F, «« Applied Surfactants, Principles and Applications », Wiley-VCH, (2005).».
- [41] .Rosen.M, «« Surfactans and Interfacial Phenomena », Third Edition, Wiley- Interscience, (2004).».
- [42] .Farn.R.J, «« Chemistry and Technology of Surfactants », Wiley-Blackwell, (2006).».
- [43] Porter.M.R, «« Handbook of Surfactants », Springer US, (1991).».
- [44] Myers.D, «« Surfaces, Interfaces And Colloids. Principles and Applications », Wiley-VCH (1999).».
- [45] .. K. K. a. Co, ««Surfactant », Cosmetic science and technology, (2017) pages 231-244».
- [46] G. Hartely, «"Micellisation Solubilisation and Microemulsion", 2, 23, (1977).».
- [47] P. S. E. K. L. J. JS. Kim, «Colloid and Surface Sci. 80, 29, (1981)».
- [48] K. S. E. S. H. R. Nagarajan, «Viscometric detection of sphere to cylinder transition and polydispersity in aqueous micellar solutions"Colloid and Surface" 4, 147, (1982)».
- [49] B. L. E. H. Wennerstrom.

- [50] M. C. E. G. B. N.A. Mazer, «"Micellization Solubilisation and Microemultions" K.L. Mittal Ed, Plenum Press N.Y1, 359. (1977).».
- [51] J. A. Berthod, « Chimie Physique 80, 407, (1983)».
- [52] J. M. A. Malliaris, «J. Sturm et R. Zana, J., Phys. Chem. 89, 2709, (1985)».
- [53] M. T. E. C. N. Nishikidd, «J, Colloid Interface Sci. 78, 338, (1980)».
- [54] H. O. e. N. D.R. Dawson, «J, Colloid Interface Sci. 81, 396, (1981)».
- [55] .Broze.G, «« Handbook of Detergents, Part A – Properties », Surfactant Science Series (1999).».
- [56] R. M. S. M. Schulz.P.C, «« Are the mixtures of homologous surfactants ideal? » Journal of Colloid and Interface Science 303, (2006) pages 264–271.».
- [57] ZELMAT.C, «« Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/ non ionique. », thèse de magister, Université d'Oran, ES-SENIA, (2008).».
- [58] G. N. Kume.G, «« Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures », Journal of Surfactant and Detergents ,(2008), pages 1-11».
- [59] «La pile à combustible et la réaction H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> [archive], sur education.fr (consulté le 25 octobre 2017)».
- [60] P. L. Baiely, «"Analysis with Ion-Selective Electrodes", Second Edition, J. J. Bouma, Editor, Heyden International Topics in Science, (1980).».
- [61] M. Kameche, «" Etude électrochimique du transport dans les solutions électrolytiques organiques et a travers les membranes échangeuses d'ions : application a l'électrodialyse", thèse de doctorat d'état, USTO-MB, (2002)».
- [62] Holmberg, «Krister (2019). "Surfactants". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. pp. 1–56.».
- [63] «"Fiche d'informations sur le produit Sigma : Triton X-100" (PDF) . snowpure.com . Sigma-Aldrich, Inc. 2002 . Consulté le 13 décembre 2018 .».
- [64] «"Poly(oxy-1,2-éthanediyle),a-sulfo-w-(4-nonylphénoxy)-, sel d'ammonium (1:1)" . Guidechem.com .».
- [65] W. Christophe, « « Évaluation des effets d'une lampe à cathode creuse pulsée à courant variable sur les interférences spectrales de l'arsenic dans le dosage du cadmium par spectrophotométrie d'absorption atomique », Rev. can. genie civ., 2010».
- [66] B. V. L'vov, «« Fifty years of atomic absorption spectrometry », Journal of Analytical Chemistry, vol. 60, 2005, p. 382 (DOI 10.1007/s10809-005-0103-0)».
- [67] ]. R. WEINER, «E.puration des eaux résiduares dans la transformation et la galvanisation».
- [68] M. G. MIQUEL, « Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement, N° 2979, Assemblée nationale (France) 2001.,» .

- [69] TOKUYAMA SODA, «Product bulletin, Tokyo, Japan, 1988.».
- [70] L. D. M. J. F. W. L. Z. J.Chen, «"Liquid-liquid equilibria of multicomponent systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15K and atmospheric pressure". Fluid Phase Equilib, 173, 1,109-119, (2000)».
- [71] H. Hamani, «" Membranes Echangeuses d'ions : caractérisation physico-chimique d'une membrane Echangeuse se cation modifiée chimiquement avec un polymère conducteur", Mémoire de magister,».
- [72] C. J. C, «"Contribution à l'étude du défaut de sélectivité présenté par les membranes échangeuses d'anions, dans le cadre de leurs applications au traitement électrochimique de régénération des solutions aqueuses d'acides minéraux" Thèse Paris VI, (1986)».
- [73] P. D. T.Cohn, «, "Proton leakage through perfluorinated anion exchange membranes",J.Electroanal. Chem. 210, pp. 329-336, (1986)».
- [74] A. .Chérif, «"Récupération sélective et concentration des acides minéraux et des ions métalliques par des procédés membranaires et électromembranaires" Thèse USTHB Alger, (1990)».
- [75] A.T.Chérif, « E. Dauverchain "Récupération des acides minéraux par électro-électrodialyse "information Chimie, 311, pp. 165-169, (1989)».
- [76] D. Boudet, «"Electrotransport de l'acide chlorhydrique dans des membranes échangeuses d'anions. Reconcentration de cet acide par électrodialyse", Thèse Université Montpellier II, (1992)».
- [77] L.Yves, «"Etude du défaut de sélectivité des membranes échangeuses d'anions au contact de solutions acides : Contribution à la réduction de défaut de sélectivité par modification chimique", thèse de doctorat, Université Montpellier 2, (1995)».
- [78] Tadros.T.F, «« Applied Surfactants, Principles and Applications », Wiley-VCH, (2005).».
- [79] G. Hartely, « "Micellisation Solubilisation and Microemulsion", 2, 23, (1977).».
- [80] P. S. E. K. L. J. JS. Kim, « Colloid and Surface Sci. 80, 29, (1981)».
- [81] K. S. E. S. H. R. Nagarajan, «Viscometric detection of sphere to cylinder transition and polydispersity in aqueous micellar solutions"Colloid and Surface" 4, 147, (1982)».
- [82] B. L. E. H. Wennerstrom.
- [83] M. C. E. G. B. N.A. Mazer, «"Micellization Solubilisation and Microemultions' K.L. Mittal Ed, Plenum Press N.Y1, 359. (1977).».
- [84] J. A. Berthod, «Chimie Physique 80, 407, (1983)».
- [85] J. M. J. S. e. R. Z. J. A. Malliaris, «Phys. Chem. 89, 2709, (1985)».
- [86] M. T. E. C. J. N. Nishikidd, «Colloid Interface Sci. 78, 338, (1980)».
- [87] H. O. e. N. J. D.R. Dawson, « Colloid Interface Sci. 81, 396, (1981)».

[88] .Broze.G, «« Handbook of Detergents, Part A – Properties », Surfactant Science Series (1999).».

