



UNIVERSITÉ MOHAMED KHIDER BISKRA
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE
présenté pour
obtenir le diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE - PHYSIQUE
Option : chimie du solide

Par Mr :
ZERDOUMI RIDHA

Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
POLARISATION DE CONCENTRATON ET
LA DISSOCIATION DE L'EAU DANS LES
MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS**

*Soutenu le 30/09/2012,
devant le jury composé de*

M.OMARI	Professeur	Université de Biskra	Président
K.E.BOUHIDEL	Professeur	Université de Batna	Rapporteur
A.MEGHEZZI	Professeur	Université de Biskra	Examineur
B.SAIDANI	Professeur	Université de Bejaia	Examineur
L.MAKHLOUFI	Professeur	Université de Bejaia	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

*Le travail de ce mémoire a été réalisé au sien de l'équipe « Chimie de l'eau : Dessalement et environnement » du Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (LCCE), à l'Université HADJ LAKHDAR de BATNA sous la direction de Monsieur le Professeur **Kamel-Eddine BOUHIDEL**, à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour son encadrement, sa très grande disponibilité pendant la réalisation de ce travail et pour ses conseils judicieux et ses encouragements.*

*Je voudrais remercier Monsieur **M. OMARI** Professeur à l'Université Mohamed Khider de BISKRA pour avoir accepté la présidence de ce jury*

*Je tiens à remercier Monsieur **A. MEGHEZZI**, Professeur à l'Université Mohamed Khider de BISKRA de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **B. SAIDANI** et Monsieur **L. MAKHLOUFI** Professeurs à Université Abderrahmane Mira de Bejaïa qui ont accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Je tiens également à remercier M^{elle}. **K.OULMI** et Mr **D.MELLAHI** Maitres assistants à l'université de Batna et Mr **S.BENSLIMANE** Maitre assistant à l'université de Constantine pour leurs conseils, aides et soutiens qu'ils m'ont apporté au cours de la réalisation de ce travail.*

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier ma famille et tous mes amis pour leur encouragement et soutien morale.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS.	
I .1. Définition	4
I .2. DIFFERENTS TYPES DES MEI	5
I.1.2.1 membranes homopolaires ou monofonctionnelles.....	6
I.1.2.1 .1. Les membranes hétérogènes	6
I.1.2.1 .2. Les membranes homogènes.....	6
I .2.2. Les membranes hétéropolaires.....	6
I .2.2.1 Les membranes bipolaires	6
I .2.2.2 Les membranes mosaïques.....	7
I .2.2.3 Les membranes modifiées en surface.....	7
I .2.2.4 Les membranes amphotères.....	7
I .3. LES PROPRIETES DES MEI.....	7
I.3.1 Les propriétés structurales	7
I.3.2 Les propriétés mécaniques	7
I.3.3. Propriétés physico – chimiques.....	8
I .3.3.1 LES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION STATIQUE.....	8
I .3.3.1.1 Capacité d'échange.....	8
I .3.3.1.2 Le taux de gonflement	9
I .3.3.1.3 La densité membranaire.....	9
I .3.3.1.4 La constante d'affinité	9
I .3.3.1.5 Le potentiel de membrane.....	10
I .3.3.1.6 Exclusion ionique et potentiel de Donnan.....	11
I .3.3.2 LES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION DYNAMIQUE....	11
I.3.3.2.1 Permsélectivité	11
I.3.3.2.2 La perméabilité	12
I.3.3.2.3 Perméabilité de diffusion ionique des MEI.....	12
I.3.3.2.4 Perméabilité des MEI aux solvants.....	13
I.3.3.2.5 Résistance électrique	14
I.3.3.2.6 La conductivité électrique membranaire.....	14
BIBLIOGRAPHIE.....	16

CHAPITRE II :

LES PROCÉDÉS ELECTROMEMBRANAIRES

II .1. LES PROCÉDÉS DE SEPARATION ÉLECTROMEMBRANAIRES

II .1.1 L'électrodialyse conventionnelle EDC.....	19
II .1.1.1 principe.....	19
II .1.1.2 Principales applications de l'électrodialyse conventionnelle	20
II .1.1.3 les avantages et les inconvénients	20
II .1.1.4. Electrodialyse réversible EDR (à inversion de curant)	21
II.1.2. l'électrodéionisation	21
II .1.2.1 principe.....	21
II .1.2.2 application.....	22
II .2. LES PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE ÉLECTROMEMBRANAIRES	22
II.2.1. L'électrolyse à membrane : électro – électrodialyse	22
II.2.1.1 principe.....	22
II .2.1.2 les avantages et les inconvénients	23
II .2.2 Électrodialyse à membrane bipolaire.....	23
II .2.2.1 principe.....	23
II .2.2.2 application.....	24
II . 3. les applications récentes des MEI dans la conversion d'énergie	24
II . 3.1. L'électrodialyse inverse EDI	24
II . 3.1.1. Le principe d'électrodialyse inverse EDI	24
II . 3.1.2. Les membranes échangeuses d'ions.....	25
II . 3.1.2.1 le développement des membranes spéciales pour l'EDI	26
II .3.2 LES PILES À COMBUSTIBLE	26
II . 3.2.1 Historique.....	26
II . 3.2.2 principe de fonctionnement des piles à combustibles.....	27
II . 3.2.3 La membrane échangeuse de protons.....	28
II . 3.2.3.1. L'hydratation de la membrane.....	28
II . 3.2.3.2. Le transport dans les membranes perfluorosulfonées.....	29
II . 3.2.4 Avantages et inconvénients des PEMFC, DMFC.....	30
II . 3.2.4.1.La pile à combustible PEMFC	30
II . 3.2.4.2. Les piles à combustible DMFC.....	30
Conclusion	30
BIBLIOGRAPHIE	31

CHAPITRE III :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHENOMENES DE POLARISATION

III .1 L'importance de la polarisation et ses conséquences	34
III .2 La théorie classique de la polarisation électrochimique	34
III.2 .1L'interface métal – solution.....	34
III.2 .2la théorie classique de polarisation en électrodialyse	35
III.2 .2.1le phénomène expérimentale	35
III.2 .2.2 Définition et mise en équations du courant limite	36
III .3 Méthodes de détermination de la densité du courant limite	37
III .4 Les facteurs qui influent sur l'intensité du courant limite	37
III .4.1 Influence de la concentration	38
III .4.2 Influence des conditions hydrodynamiques	38
III .4.3 Influence de la température	39
III .4.4 Influence de la nature de la membrane	40
III .5. le plateau de polarisation en électrodialyse	41
III .5.1. Les paramètres qui influent sur la longueur du plateau	41
III .5.1.1.La concentration de l'électrolyte	41
III .5.1.2 Les conditions hydrodynamiques	41
III .5.1.3la nature de la membrane	41
III .5.1.4 L'addition des électrolytes faibles	44
III .6 la nature du courant supracritique (I_{over})	45
III .6 .1convection gravitationnelle.	45
III .6 .2L'electroconvection.....	47
III .6 .3La dissociation de l'eau	47
III .6 .3.1Les mécanismes de dissociation de l'eau	49
III .6 .3.1.1 Le modèle diffusionnel (Rubinstein 1977)	49
III .6 .3.1.2 La zone de répulsion (Patel et al. 1977).....	50
III .6 .3.1.3 Effet Wien (Onsager 1934)	51
III .6 .3.1.3.1 Le premier effet Wien.....	51
III .6 .3.1.3.2 Le deuxième effet Wien	51
III .6 .3.1.4 Réaction autocatalytique (Simons 1984, 1985)	52
III .6 .4 La théorie de P.PINTAURO	54
III .7 Conclusion	55
BIBIOGRAPHIE	56

CHAPITRE IV : TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

IV.1 dispositif de mesure	60
IV.1.1 Description de la cellule	60
IV.1.2 montage d'étude électrochimique des membranes	61
IV.2 Membranes étudiées	62
IV.2.1 propriétés physico-chimiques.....	62
IV.2.2 conditionnement des membranes.....	62
IV.3 Produits chimiques utilisés.....	63

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Première partie :

Effet de la concentration et la nature de l'électrolyte sur la courbe IV	65
V.1.1 l'influence de la concentration	65
V.1.1.1 Sur la densité de courant limite.....	65
V.1.1.2 Sur la pente de la zone ohmique.....	66
V.1.1.3 Sur la pente de plateau.....	67
V.1.1.4 Sur le bruit électrique.....	67
V.1.2 Effet de la nature du contre-ion.....	68
V.1.2.1 Cas de la membrane cationique CMX.....	68
V.1.2.2 Cas de la membrane anionique AMX.....	70
V.1.3 Effet de la nature du co-ion sur la courbe I-V.	72
V.1.4 Conclusion.	72

V.2 Deuxième partie :

étude des systèmes binaires Na^+/K^+ (CMX); $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (AMX)	73
V.2.1 Cas du mélange Na^+/K^+ avec la membrane cationique CMX.	73
V.2.1.1 Cas du mélange $\text{K}^+/\text{H}_2\text{O}$ avec la membrane cationique CMX.....	75
V.2.2 Cas du mélange $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ avec la membrane anionique AMX.....	76
V.2.3 Conclusion.....	77
V.3 Troisième partie : Influence de l'état initiale de la membrane.....	78
V.3.1 Cas de KCl à travers la membrane CMX équilibré dans BaCl_2 0.1N.....	79
V.3.1.1 Cas de la face anodique de CMX saturer par les ions Ba^{2+}	80
V.3.2 Cas de la membrane CMX équilibré dans NH_3 0.1N.....	81
V.3.3 Cas de la membrane CMX équilibré dans le phénol 0.1N.....	82
V.3.4 Conclusion.	82

V.4. Quatrième partie : Effet des électrolytes faibles et des solutions tampons.	
V.4.1 Effet de tampon ammoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).....	83
a) Sur la polarisation de la membrane cationique CMX.	83
b) Sur la polarisation de la membrane anionique AMX.....	84
V.4.2 Cas de tampon borate de potassium/acide borique et la membrane CMX...	85
V.4.3 Effet de l'addition des électrolytes faibles.....	86
a) Effet de l'acide borique	86
b) Effet du phénol.....	87
V.4.5 Conclusion.....	87
V.5 Cinquième partie :	
Effet du tampon acétate/acide acétique sur le phénomène de polarisation.....	88
V.5.1 Description de la manipulation.....	88
V.5.2 Résultats et discussion.....	89
V.5.2.1 Cas d'une solution d'acétate de potassium.....	89
V.5.2.2 Cas d'une solution d'acétate de sodium.....	90
V.5.2.3 Cas d'une solution d'acétate de calcium.....	91
V.5.2.4 Discussion.....	92
V.5.3 Influence de PKa de couple tampon sur la courbe I -V de (K^+).....	93
V.5.3.1 Cas de l'acide oxalique ($\text{pK}_a = 1.25$).....	93
V.5.3.2 Cas de l'acide formique ($\text{pK}_a = 3.75$) ..	94
V.5.3.3 Cas de l'acide benzoïque ($\text{pK}_a = 4.202$).....	94
V.5.4 Effet des ions métallique ($\text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Pb}^{2+}$) sur la courbe I-V du tampon acétate/acide acétique.	96
V.5.4.1 Discussion.....	97
V.5.5 Influence de l'état initiale de la membrane sur la courbe I-V d'acétate de potassium en présence de l'acide acétique.	99
V.5.6 Conclusion.	100
V.6 étude de la longueur de plateau de différents métaux.	101
V.6.1 conclusion.....	103
BIBLIOGRAPHIE.....	104
Conclusion générale	106

LISTE DES SYMBOLES.

MEI : membrane échangeuse d'ions.

MEC : membrane échangeuse de cation.

MEA : membrane échangeuse d'anion.

MBP : membrane bipolaire.

CMX : nom commerciale d'une membrane cationique de la société japonaise *TOKOYAMA- SODA*

AMX : nom commerciale d'une membrane anionique de la société japonaise *TOKOYAMA- SODA*

PA : poly-acétylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

LMEI : laboratoire des membranes échangeuses d'ions.

EDC : électrodialyse conventionnelle.

EDR : électrodialyse réversible.

EED : électro-électrodialyse

EDMB : électrodialyse à membrane bipolaire.

EDI : électrodialyse inverse.

PEMFC : proton exchange membrane fuel cell.

DMFC : Direct Methanol Fuel Cell.

DCL : densité de courant limite.

ddp : différence de potentiels.

I_{lim} : intensité de courant limite.

PEI : poly ethylenimine

SPEEK : sulfonated poly ether ether ketone.

CLD : couche limite de diffusion.

MEB : Microscopie électronique à balayage

CG : convection gravitationnelle.

Introduction générale

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des matériaux polymères conducteurs d'ions. Elles ont des applications variées : énergie renouvelable (pile à combustible, électrodialyse inverse), production électrochimique (chlore/ soude, acide/base...), dessalement, environnement (dépollution des eaux), purification (agro-alimentaire)...

Malgré ces applications, les MEI restent encore mal connues sous différents aspects : La structure de la membrane, Les mécanismes de conduction, de polarisation et de dissociation de l'eau, de colmatage,...

Des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques, et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications.

Cette recherche constitue une modeste contribution à l'étude de la polarisation. Le tracé et l'étude de la courbe caractéristique intensité – potentiel de la MEI reste l'un des moyens d'investigation les plus utilisés. Ce travail est principalement basé sur ces tracés et leur interprétation.

Constituée de trois zones (ohmique, plateau de polarisation ou courant limite et une remontée du courant, appelée courant supra-critique I_{ovr}), cette courbe fait encore l'objet d'intenses recherches (Wessling, Nikonenko, Rubinstein,...) pour expliquer la longueur et la pente du plateau, la signification physique de I_{ovr} , ...

Nos expériences étudient essentiellement l'influence :

- De la concentration d'un acide faible AH sur la courbe i-v du mélange tampon AH/A^- ;
- De l'état initial de la membrane sur la polarisation ;
- De l'électrolyte faible,...sur la pente et la longueur du plateau.

De ces résultats on essayera de répondre à ces questions :

- Quelles sont les limites de la théorie classique de la polarisation ?
- Y a-t-il d'autres paramètres qui influent sur le courant limite ?
- Comment varient la pente et la longueur du plateau ?
- Comment se comportent les cations métalliques bivalents ?

Nous avons organisé notre mémoire en cinq chapitres.

- dans le premier chapitre, nous décrirons certaines notions générales sur les MEI et leurs principales propriétés physico-chimiques.
- Le deuxième chapitre présente les différentes applications des MEI.

- le troisième chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la polarisation de concentration en électrodialyse et ses conséquences ainsi que les différentes théories proposées pour expliquer le phénomène.
- Le quatrième chapitre présente les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Enfin, dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux et la discussion de l'ensemble des courbes intensité – potentiel réalisées sur les MEI dans différentes conditions.

Chapitre : I

Généralités sur les membranes échangeuses d'ions

Ce premier chapitre est réservé à la présentation de certaines notions générales sur les membranes échangeuses d'ions. Nous avons décrit les différents types des membranes. Ensuite, nous avons défini les principales caractéristiques physico-chimiques de ces membranes en présence ou en l'absence de transfert de matière. La capacité d'échange, les teneurs en solvant, le coefficient d'affinité, la densité, la conductivité électrique, la perméabilité aux solvants et la conductivité électrique sont les principales grandeurs retenues pour cette étude.

I. GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

I.1. Définition

Une membrane échangeuse d'ions (MEI) est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, permselective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare, la force motrice peut être un gradient de pression (pésodialyse), d'activité (dialyse), de potentiel électrique (électrodialyse), ou de température. [1]

Elle est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des *ions fixes*, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou *contre - ions*.

Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane, s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA).

Les *co-ions* sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes, ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane, mais une grande concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer (Figure I.1), les *contre - ions* et les *co - ions* sont les ions composants de l'électrolyte.

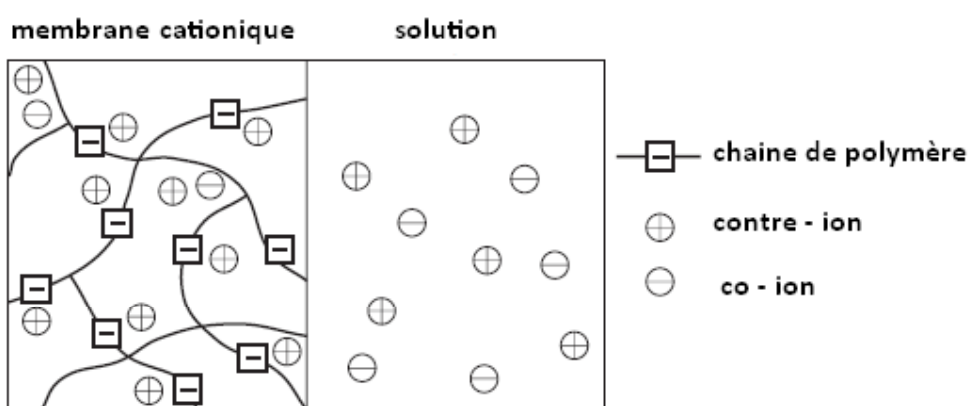


Figure I.1 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations [2].

Les groupes échangeurs (sites fonctionnels) les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le tableau suivant :

groupement ionique échangeuse de cation (MEC)	PK _a apparent	groupement ionique échangeuse d'anion (MEA)	PK _a apparent
- CF ₂ SO ₃ H	- 6	- N(CH ₃) ₃ OH	> 13
- SO ₃ H	0 - 1	- S(CH ₃) ₂ OH	> 13
- CF ₂ COOH	2	- N(CH ₂ OH)(CH ₃) ₂ OH	> 13
- COOH	4 - 6	- P(CH ₃) ₃ OH	> 13
- PO ₃ H ₂	2 - 3	- NH ₂	7 - 9
	7 - 8	- NH	7 - 9
- Phenolic OH	9 - 10	- Aniline (NH ₂)	5 - 6
- C(CF ₃) ₃ OH	5 - 6		
- CF ₂ SO ₂ NHR	0 - 1		

Tableau I.1 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI [3].

Les groupes sulfoniques et ammoniums quaternaires confèrent à la membrane dans laquelle ils sont fixés un caractère respectivement acide et basique forts ; on peut admettre que leur dissociation est complète pour toute gammes de pH. Les membranes contenant les groupes carboxyliques et ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques à caractère acides faibles et basiques faibles, les membranes d'électrodialyse sont surtout des membranes ioniques fortes.

Suivant le type des sites échangeurs (de cations, d'anions ou des deux à la fois), la structure et la méthode de fabrication, on obtient différents types de MEI que l'on distingue comme suit

I.2. DIFFERENTS TYPES DE MEI

I.2.1 membranes homopolaires ou monofonctionnelles:

Les MEI qui contiennent un ou plusieurs types de groupements mais qui sont à la fois soit des échangeurs de cations ($-SO_3^-$, $-PO_3^{2-}$), soit des échangeurs d'anions ($-NR_3^+$,) sont dites des membranes homopolaires ou monofonctionnelles, on distingue deux grandes familles des MEI homopolaires selon leur mode de fabrication, les membranes hétérogènes et les membranes homogènes

I.2.1.1. Les membranes hétérogènes

Sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersés dans un liant inerte pour former un gel qui est enduit sur une trame. L'intérêt de ces membranes réside dans la variété des possibilités d'association des propriétés du support avec les qualités physico-chimiques de l'échangeur d'ions. Toutefois, elles présentent divers inconvénients tels qu'une résistance électrique élevée, une faible tenue mécanique et un prix de revient élevé [4].

I.2.1.2. Les membranes homogènes

Sont obtenues par la fixation d'un groupement fonctionnel sur un support inerte, les sites ioniques sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère, et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film. L'homogénéité est limitée à l'échelle microscopique [5].

I.2.2. Les membranes hétéro-polaires.

Obtenues par association de membranes homopolaires. Elles sont de quatre sortes :

I.2.2.1. Les membranes bipolaires MB.

Résultant de l'association de deux couches échangeuses d'ions d'épaisseur comparables et accolées l'une est échangeuse de cations, l'autre échangeuse d'anions. La jonction (hydrophile) contient un catalyseur qui sous l'effet d'un champ électrique, assure une protolyse de l'eau et produit sur une face un flux de protons (H^+) et sur l'autre face un flux d'hydroxyles (OH^-) ce type de membranes connaît un développement important en raison de leurs applications en électrodialyse, elles permettent de régénérer l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément. La structure principale d'une membrane bipolaire est illustrée par le schéma présenté dans la figure I.2.

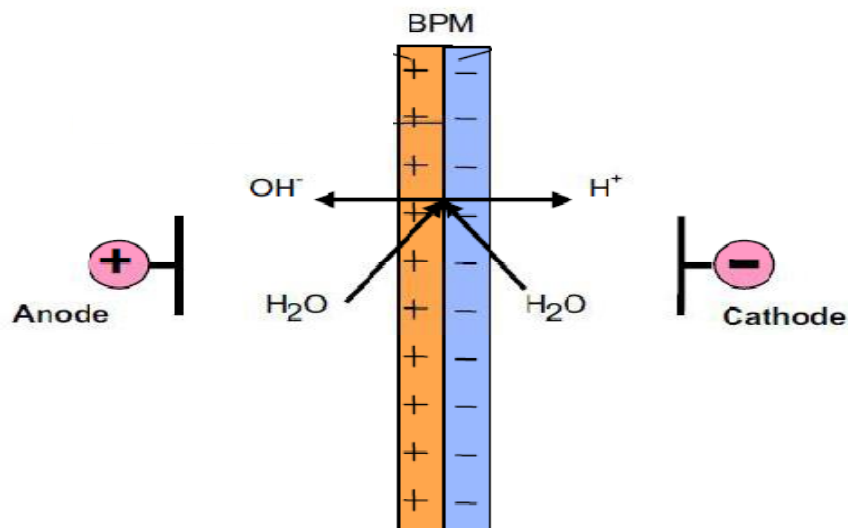


Figure I.2 : Schéma général d'une membrane bipolaire.

I.2.2.2 Les membranes mosaïques

Elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placés côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane, ces membranes possèdent une perméabilité très élevée pour les sels et font l'objet d'essais en piézodialyse [1].

I.2.2.3 Les membranes modifiées en surface

Ce sont des membranes homopolaires dont une face a été revêtue d'une fine couche portant une charge fixe de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et bloquent une grande partie des contre-ions multivalents [7, 3, 8].

Exemple 1 : la membrane cationique commerciale *Selemion CSV* de la société *Asahi Glass* laisse bien passer les ions sodium (nombre de transport 0,92) et bloque le passage des ions bivalents tels que le calcium et le magnésium (nombre de transport 0,04) [1].

Exemple 2 : afin de réduire le phénomène de colmatage. Ces membranes sont réalisées par un dépôt superficiel de polymères fonctionnalisés dont la charge des sites fonctionnels est opposée à celle de la membrane, permettant la répulsion de contre-ions polyvalents pouvant saturer la membrane [6].

I.2.2.4 les membranes amphotères [9]

Pour lesquelles les sites positifs et négatifs sont entremêlés de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signe contraire n'excède pas quelques dizaines d'ångströms

I.3. LES PROPRIETES DES MEI

Pour être utilisées dans un procédé électro-membranaire, les MEI doivent répondre aux certaines conditions. Différentes propriétés sont prises en considération : structurales, mécaniques, et physico-chimiques.

I.3.1 Les propriétés structurales

Les plus importantes sont : la texture (homogène ou hétérogène), la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure.

I.3.2. Les propriétés mécaniques

Ce sont : l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane.

I.3.3. Propriétés physico - chimiques

D'après *H.STRATHMANN* [1], la membrane doit également posséder un ensemble de propriétés physico - chimiques telles que:

- *une capacité d'échange* : suffisamment élevée
- *une bonne conductivité électrique* : la perméabilité aux contre - ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée.
- *une perméabilité ionique* : la membrane doit être perméable aux contre - ions et aussi imperméable que possible aux co - ions et au solvant (eau).
- *une bonne stabilité chimique et thermique* : les membranes doivent fonctionner dans un vaste domaine de pH (1 à 14), en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques et biochimiques et à des températures élevées, la membrane peut se trouver dans des milieux agressifs tels que des acides, des bases ou des solutions oxydantes. Il ne faut donc pas que la membrane se dégrade au contact de ces milieux, le polymère et les sites fonctionnels doivent alors résister à des conditions extrêmes.

La membrane Nafion® de la société *DuPont* présente les meilleures propriétés et elle est souvent utilisée comme référence pour comparer les autres membranes, mais elle reste très coûteuse. Sur le plan chimique, une résine ionique constituerait un excellent matériau membranaire, fortement conducteur et très sélectif ; malheureusement, l'importance du gonflement et surtout ses variations avec de nombreux facteurs (température, nature et concentration de l'électrolyte,etc) entraîneraient une instabilité dimensionnelle inacceptable pour des feuilles planes de grande surface. La solution la plus courante consiste à renforcer la membrane à l'aide d'une trame tissée en fibre synthétique (fibre de verre, PA, PVC, PTFE) [4].

I.3.3.1 LES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION STATIQUE

I.3.3.1.1 Capacité d'échange

La capacité d'échange est le nombre de milliéquivalents d'ions échangés par gramme de membrane sèche (en anglais : *ion exchange capacity* : **IEC**). Pour une membrane du type **Nafion**, cette grandeur est voisine de 1 méq/g ou 0,001 mol/g pour le transport de l'ion Na^+ . On utilise aussi la notion inverse qui donne la masse (en grammes) de membrane sèche susceptible de transporter 1 équivalent (ou 1 faraday). Cette capacité est notée **EW** (**E**quivalent **W**eight). [10]

La capacité d'échange mesurable diminue lorsque le taux de réticulation augmente, à cause de l'encombrement stérique, les contre - ions de taille importante ne peuvent plus accéder à tous les sites fixes. [5]

I.3.3.1.2 Le taux de gonflement

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles, les ions mobiles et le solvant (l'eau) peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement, ce phénomène de gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se hydrater en phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont

- un faible taux de réticulation
- un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion
- une forte capacité d'échange
- une solvation importante
- une faible valence des contre-ions
- une faible concentration de la solution externe

La teneur en eau (le taux de gonflement) peut être exprimée en nombre de molécules d'eau par site ionique ou en masse d'eau par gramme de membrane sèche.

I.3.3.1.3 La densité membranaire

La densité de la membrane ou d'un matériau est prise lorsque le matériau est sec ou humide. En règle générale, on utilise la densité de la membrane humide. Cette caractéristique est déterminée grâce à un pycnomètre.

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{masse de } V \text{ ml. de la membrane à } 20^{\circ} \text{C}}{\text{masse de } V \text{ mL d'eau à } 20^{\circ} \text{C}} \dots (I.1)$$

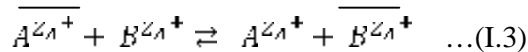
On prendra la formule suivante pour le calcul de la densité

$$d_{20}^{20} = \frac{m_H}{m_H - (m_2 - m_1)} \dots (I.2)$$

m_H est la masse humide de la membrane sous une forme donnée, m_1 est la masse totale du pycnomètre plein sans la membrane, et m_2 est la masse totale du pycnomètre plein contenant la membrane

I.3.3.1.4 La constante d'affinité.

On prendra comme exemple un échangeur cationique ne contenant que des cations $A^{Z_A^+}$ plongé dans une solution d'électrolyte ne contenant que des cations $B^{Z_B^+}$. Ces cations vont s'échanger au cours du temps. Les cations $A^{Z_A^+}$ quittent l'échangeur vers la phase liquide pendant qu'un nombre équivalent (pour des ions de même valence) d'ions $B^{Z_B^+}$ pénètrent dans l'échangeur suivant la réaction réversible :



Où $\overline{A^{z_A^+}}$ et $\overline{B^{z_A^+}}$ sont les ions contenus dans l'échangeur.

À cet équilibre correspond une constante d'affinité définie par la relation suivante :

$$K_{aff} = K_H^A = \left(\frac{a_{\overline{A^{z_A^+}}}}{a_{A^{z_A^+}}} \right)^{z_A} \left(\frac{a_{B^{z_A^+}}}{a_{\overline{B^{z_A^+}}}} \right)^{z_B} \quad \dots(I.4)$$

Ce coefficient permet de caractériser l'affinité de l'échangeur vis-à-vis des contre-ions qu'il est susceptible de fixer. Il nous permet d'évaluer la compétition entre deux contre-ions pour occuper les sites fixes de la membrane. On dit que le matériau est plus sélectif envers A qu'envers B si K_H^A est supérieur à 1.

Le coefficient d'affinité dépend [11] :

- De la taille des contre-ions. Une membrane échangeuse d'ions a plus d'affinité pour les ions de faible volume hydraté.
- Des caractéristiques internes mesurables de la membrane. L'affinité est grande quand la concentration des sites fonctionnels est grande et le taux de gonflement faible.

Il a été constaté que les échelles d'affinité des membranes sont similaires à celles des résines de caractéristiques voisines [12]. Ainsi, pour les membranes sulfoniques de type **CMX**, **CM1**, **CM2**..., l'ordre d'affinité est le suivant : $Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. Cet ordre est l'inverse de celui du pouvoir de solvation des ions. Une membrane a donc une grande affinité pour le contre-ion qui a le plus faible pouvoir de solvation, c'est-à-dire celui qui provoque le gonflement le plus faible. De même, l'affinité croît avec la charge de l'ion : $K^+ < Ca^{2+}$...

I.3.3.1.5 Le potentiel de membrane

Lorsqu'une MEI sépare deux solutions électrolytiques de concentration différentes, le potentiel de membrane est défini comme étant la différence de potentiel à courant nul entre les deux solutions. D'après la théorie de **Teorell, Meyer et Sievers** [7], cette différence de potentiel $\Delta\Phi_m$ peut être décomposée en une somme de trois termes, Φ_{diff} le potentiel de diffusion et Φ_{Don1} , Φ_{Don2} qui sont les potentiels de Donnan établis à chacune des interfaces de la membrane.

$$\Delta\Phi_m = \Phi_{S2} - \Phi_{S1} = \Phi_{diff} + \Phi_{Don2} - \Phi_{Don1} \quad \dots(I.5)$$

Φ_S est le potentiel à la surface et les indices 1 et 2 désignent les deux différentes faces de la membrane.

le potentiel de diffusion et un potentiel électrique qui a pour effet d'augmenter la vitesse de l'ion le moins rapide et de diminuer celle du plus rapide jusqu'à ce qu'ils aient la même vitesse [4]. Dans le cas d'une membrane n'est pas idéalement perméable l'expression de potentiel de membrane est la suivante

$$\Delta\Phi_m = \frac{RT}{F} (2t_+ - 1) \ln \left(\frac{C_{S_1}}{C_{S_2}} \right) \dots (I.6)$$

Pour une membrane idéale ($\Phi_{diff} = 0$), $t_+ = 1$, $t_- = 0$, le potentiel et la somme des potentiels de Donnan établis à chacune des interfaces de la membrane :

$$\Delta\Phi_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{S_1}}{C_{S_2}} \right) \dots (I.7)$$

Où C_{S_1} et C_{S_2} sont les concentrations des espèces en solution de part et d'autre de la membrane.

I.3.3.1.6 Exclusion ionique et potentiel de Donnan.

Ces paramètres concernent une membrane à l'équilibre avec une solution d'électrolyte en absence de phénomènes de transfert. C'est donc une approche thermodynamique. 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) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui le premier a apporté une réponse satisfaisante [13].

Plus le potentiel de Donnan est grand (en valeur absolue) plus l'exclusion est importante ; elle est favorisée par les paramètres suivantes :

- faible concentration de l'électrolyte
- importance de taux de réticulation de la membrane.
- haute capacité d'échange.
- faible valence des contre-ions et haute valence des co-ions

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

I.3.3.2 LES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION DYNAMIQUE DES MEI

I.3.3.2.1 Permsélectivité

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite perméable si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions, la perméabilité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations, la perméabilité d'une

membrane à un ion donné Φ est quantifiée par le nombre de transport défini comme étant la fraction de courant transportée par cet ion, elle est donnée par l'expression suivante

$$\Phi = \frac{\bar{t}_i}{1} \frac{t_i}{t} \dots (I.8)$$

t_i et \bar{t}_i sont les nombres de transport de l'ion dans la solution et dans la membrane respectivement. Dans une membrane parfaitement sélective, 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 $\Phi = 1$.

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

$$\bar{t}_i = \frac{i_i}{\sum i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}^*} = \left\{ \frac{z_i \cdot J_i}{\sum (z_j \cdot J_j)} \right\} = \frac{U_i z_i \bar{c}_i}{\sum U_i z_i c_i} \dots (I.9)$$

i_i est la densité de courant transportée par l'ion i (exprimée en $A \cdot m^{-2}$)

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

$\left\{ \frac{z_i \cdot J_i}{\sum (z_j \cdot J_j)} \right\}$ l'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane parmi j ions [8].

I.3.3.2.2 La perméabilité

Toute MEI laisse passer des ions et des solvants de différentes natures. Nous parlons alors de la perméabilité de diffusion ionique dans le premier cas et de la perméabilité aux solvants dans le second cas. La perméabilité de diffusion ionique, comme la conductivité membranaire, est une grandeur largement utilisée pour la caractérisation des MEI. Toutefois, la perméabilité aux solvants ne s'est développée que ces dernières années avec la prise de conscience de l'importance du transfert de solvant dans la limitation des rendements des opérations d'électrodialyse (l'eau) ou dans la contamination des catalyseurs des piles à combustibles par le méthanol.

I.3.3.2.3 Perméabilité de diffusion ionique des MEI

En absence de courant électrique, une MEI idéale, placée entre deux solutions d'un même électrolyte ou d'un solvant mais à des concentrations différentes ne peut laisser passer un flux d'électrolyte puisque le co-ion ne peut pénétrer dans la membrane. Réellement, cette membrane idéale n'existe pas et nous constatons une « fuite » plus au moins importante d'électrolyte et/ou de solvant par diffusion. Dans le cas des procédés membranaires, les phénomènes de transports sont beaucoup plus importants et donnent lieu à des flux de matière chargée ou non assez élevés.

Il est quasiment admis que l'équation de *NERNST - PLANCK*, malgré ses limitations reste une approche à la fois simple, concise et suffisamment précise pour décrire correctement les phénomènes de transport de matière à travers les MEI. Elle permet d'exprimer le flux d'un ion en fonction de son coefficient de diffusion, de son gradient de concentration et du gradient du potentiel électrique qui règne dans la membrane :

$$j_i = -\bar{D}_i \left[\frac{dC_i}{dx} + \frac{F}{RT} Z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \right] \dots (I.10)$$

Dans cette équation le transfert du solvant est négligé. Sinon, on peut utiliser l'équation de *NERNST- PLANCK* modifiée (ou pseudo thermodynamique) qui permet d'introduire un terme correctif tenant compte de la vitesse de déplacement du solvant (V_m) et de la concentration interne de l'espèce i :

$$j_i = -D_i \left[\frac{dC_i}{dx} + \frac{F}{RT} Z_i C_i \frac{d\psi}{dx} \right] + \bar{C}_i \bar{V}_m \dots (I.11)$$

Le flux de l'ion i peut également être décrit par une équation plus simple

$$j_i = P_i \left| \frac{\Delta C_i}{e_m} \right| \dots (I.12)$$

Où P_i est son coefficient de perméabilité de diffusion, ΔC_i est sa différence de concentration entre les deux solutions, et e_m l'épaisseur de la membrane

Il apparaît clairement que le coefficient de perméabilité de diffusion n'est pas une constante caractéristique de la membrane, mais dépend de la nature de l'ion qui diffuse, de la nature des autres ions présents dans la membrane (interactions entre eux : couplage), de la nature du solvant, de la différence de concentration entre les deux solutions qui séparent la membrane, de la nature du régime hydrodynamique de part et d'autre de celle-ci et de la nature de la force de transfert.

I.3.3.2.4 Perméabilité des MEI aux solvants.

Contrairement à la diffusion des ions, où le flux de l'un influe le flux de l'autre, le flux des non électrolytes (espèces non chargées et solvant) est non couplé avec d'autres flux. L'équation de flux d'un solvant S peut être alors donnée par

$$j_s = -\bar{D}_s \left| \frac{dC_s}{dx} \right| + \bar{C}_s \bar{V}_m \dots (I.13)$$

De même, on peut définir un coefficient de perméabilité au solvant P_s par la relation

$$j_s = P_s \left| \frac{\Delta C_s}{e_m} \right| \dots (I.14)$$

Nous remarquons qu'il y a deux phénomènes distincts qui donnent lieu à un flux de solvant :

- Un flux de diffusion dû à la différence de concentration du solvant entre les deux solutions séparées par la membrane ;
- Un flux de convection dû à un mouvement de l'ensemble du milieu intra membranaire (suite à une différence de pression hydraulique ou osmotique) [6].

I.3.3.2.5 Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuses d'ions, constituée d'une matière polymérisée qui a une résistance électrique importante, heureusement limitée par l'épaisseur faible de la membrane inférieure au millimètre. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électromembranaire (électrodialyse). 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, ...) elle est comprise entre 0,7 et 18 ohm.cm⁻¹ suivant les caractéristiques des membranes [14].

I.3.3.2.6 La conductivité électrique membranaire

La conductivité électrique membranaire (K_m) est l'une des plus importantes grandeurs caractéristiques dynamiques d'une MEI. Elle permet, d'une part, de quantifier le compromis nécessaire entre la sélectivité et la perméabilité du matériau, et d'autre part, de prévoir les pertes par effet Joule lors de l'utilisation de ce matériau dans une application dont la force motrice est un gradient de potentiel électrique. Dans une MEI, la conductivité électrique est fonction essentiellement de la concentration et de la mobilité des porteurs de charges contenus dans ce matériau. Lorsqu'on travaille à faible concentration, le déplacement des ions mobiles est assuré par les contre-ions, auquel s'ajoute celui des co-ions à plus forte concentration.

D'une manière générale, dans un milieu contenant k ions, on a :

$$K_m = \sum_{i=1}^K \frac{D_i C_i Z_i^2 F^2}{RT} \dots (I.15)$$

Dans les procédés électro-membranaires, on cherche toujours à travailler avec la conductivité électrique la plus élevée possible pour réduire les pertes ohmiques et augmenter les flux transmembranaires de matière. La conductivité dépend de trois paramètres [12] :

- La concentration de la solution dans laquelle la MEI est équilibrée.
- La structure (taux de pontage, teneur en eau, taux de greffage...) de la membrane.
- La valence et la taille des ions hydratés (nature de l'électrolyte).

la mesure de la conductivité électrique d'une MEI avec la pince du LMEI (méthode sans contact électrode / membrane et avec un courant alternatif) semble la plus adéquate pour le domaine des moyennes et fortes concentrations d'électrolyte d'équilibre [15].

En général, l'ordre de classement des conductivités reste indépendant de la membrane considérée ($\kappa(\text{K}^+) > \kappa(\text{Na}^+) > \kappa(\text{Li}^+)$) ; cependant pour les membranes Nafion® on obtient un classement différent de celui des conductivités obtenues en solution : $\kappa(\text{Na}^+) > \kappa(\text{Li}^+) \gg \kappa(\text{K}^+)$.

Ce phénomène est dû à la structure interne de ce type de membrane, caractérisée par la présence de micelles liées par des canaux chargés étroits. Le diamètre de ces derniers est fonction de l'électrolyte utilisé : il est d'autant plus grand que le rayon hydraté du contre ion est élevé. D'une manière générale, la mobilité des ions (et donc la conductivité) varie avec différents paramètres [16] :

- La taille des ions hydratés (plus le rayon des ions hydratés est petit, plus la conductivité membranaire est grande).
- La valence du contre - ion (il existe des forces électrostatiques entre les contre - ions et les sites fonctionnels ; plus l'affinité entre les espèces est marquée, plus la conductivité diminue)
- Le taux de gonflement (une diminution de la quantité d'eau contenue dans la membrane réduit la mobilité des ions).

Le tableau suivant résume les principales propriétés des MEI.

propriétés mécaniques	Propriétés structurales	Propriétés physico - chimiques	
		caractérisation statique	caractérisation dynamique
- l'épaisseur - la résistance à l'éclatement et à la traction - la stabilité dimensionnelle	- la texture - la présence d'une trame armant - la macro et la microstructure	- Capacité d'échange - taux de gonflement - densité membranaire - constante d'affinité - potentiel de membrane	- Permsélectivité - La perméabilité - Résistance électrique - conductivité électrique

Tableau I.2 : principales propriétés des MEI

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **H. STRATHMANN**,
Ion Exchange Membrane Separation Processes,
Membrane Science and Technology series 9, Elsevier, (2004).
- [2] **J.J. KROL**
monopolar and bipolar ion exchange membranes . Mass Transport Limitations
PhD Thesis, University of Twente (1997) The Netherlands.
- [3] **T.SATA**
Ion Exchange Membranes : Preparation, Characterization, Modification and Application
The Royal Society of Chemistry (2004) Cambridge CB4 0WF, UK
- [4] **H. BOULEHDID**
Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique mono-sélective par modification chimique d'un film ETFE
Thèse de doctorat UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES (2008)
- [5] **Wei LU**
étude de l'échange d'ions modulé électriquement : application de couplage échange d'ions-électrodialyse a la séparation des biomolécules
Thèse de doctorat Ecole National Polytechnique de Lorraine ENPL (2010)
- [6] **L.CHAABANE-DAMMAK**
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
thèse de doctorat Université Paris XII – Val de Marne (2007)
- [7] **Y.TANAKA**
ion exchange membranes: fundamentals and applications
Membrane Science and Technology series 12, Elsevier, (2007).
- [8] **V. VOILLEAU**
Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant - Application au lactosérum.
thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).
- [9] **M.TAKY**
« contribution a l'étude de la polarisation électrochimique des MEI »
thèse de doctorat d'état université de Languedoc Montpellier (1991)
- [10] **R. PAPP**
Cellules d'électrolyse
Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés Doc. J 4800.
- [11] **C. BESSIERE, L. DAMMAK, C. LARCHET , B. AUCLAIR.**
Détermination du coefficient d'affinité d'une membrane échangeuse de cations.
European Polymer Journal , 35, 899-907(1999).

[12] **R. LTEIF, L. DAMMAK, C. LARCHET , B. AUCLAIR.**

Conductivité électrique membranaire : étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire.

European Polymer Journal, 35, 1187-1195 (1999).

[13] **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), n°221

[14] **C. CHAKRAVARTI, B.BUNSENGES.**

Electrolytic separation of ions of different valency by ion- exchange membranes,

Phys. Chem.(1981), 85, 127-129

[15] **M. TUREK, B. BANDURA,**

Renewable energy by reverse electrodialysis,

Desalination 205 (2007) 67-74.

[16] **J-GRODZINSKI,**

Novel process for direct conversion of free energy of mixing into electric power,

Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1986) 443 449.

Chapitre : II

Les applications des membranes échangeuses d'ions

L'utilisation des techniques à membranes connaît actuellement une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'applications. Ce développement devrait s'amplifier, du fait de l'émergence des besoins de protection de l'environnement (dépollution des effluents, procédés propres,...) et grâce aux performances énergétiques et économiques de plus en plus concurrentielles offertes par les procédés à membranes. Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu des différents applications des membranes échangeuses d'ions ainsi que leurs limites.

Les MEI sont employés pour contrôler le transport des espèces ioniques et pour les séparer sélectivement d'un mélange neutre. Basé sur leurs procédés de séparation, les applications des MEI peuvent être classifiées dans trois catégories [1] :

- *Procédés de séparation de masse* : tels que l'électrodialyse, la dialyse de Donnan, la dialyse diffusionnelle, et l'électrodialyse à membrane bipolaire.
- *Procédés chimiques de synthèse* : dans le procédé chlore - soude et la production d'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau.
- *Procédés de conversion et de stockage d'énergie* : tels que les piles à combustible.

II.1. LES PROCÉDÉS DE SEPARATION ÉLECTROMEMBRANAIRES.

II.1.1 L'électrodialyse conventionnelle EDC

II.1.1.1 Principe

Le principe de l'électrodialyse conventionnelle est illustré sur la figure I.5

Dans une unité d'électrodialyse, les *MEC* et les *MEA* sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué. Les MEC bloquent les anions et laissent passer les cations, tandis que les MEA bloquent les cations et laissent passer des anions. Il se crée alors, des compartiments de concentration "**concentrats (1)**" et d'autres de dilution "**diluats (2)**". Les solutions sont renouvelées par une circulation parallèle au plan des membranes. L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes placées aux extrémités de l'électrodialyseur, dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre - presse.

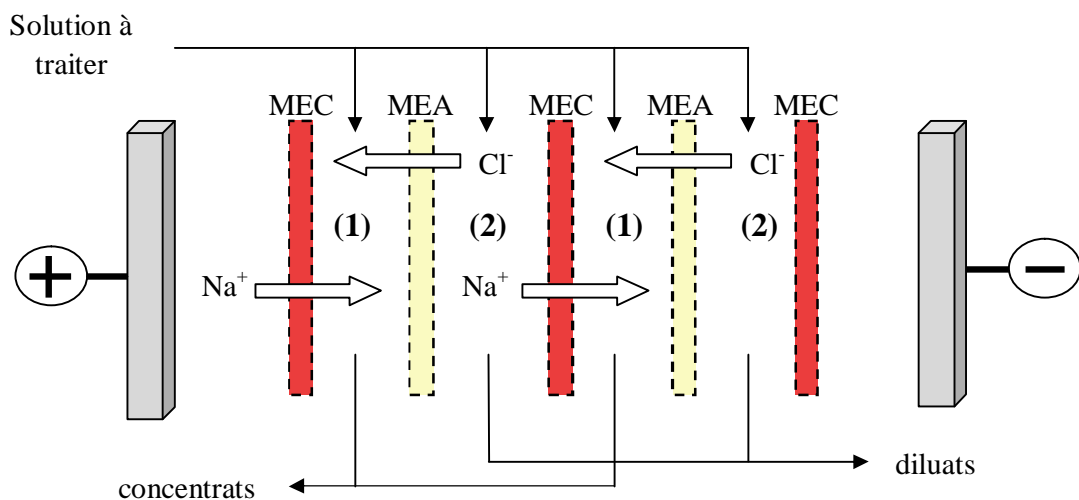


Figure I.5: Principe d'électrodialyse.

II.1.1.2 Principales applications de l'électrodialyse conventionnelle.

De nombreuses applications ont été développées lors de ces dernières années en électrodialyse. Le tableau I.2 présente les principales applications de (ED) par secteur d'activité [2].

Domaine d'application	Application
Traitement de l'eau et des effluents	<ul style="list-style-type: none"> - Production d'eau potable à partir d'eau de mer (et production de sel). - Élimination des nitrates contenus dans les ressources en eau. - Traitement d'effluents d'industries papetières. - Effluents d'industries de traitement de surface.
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> - Déminéralisation de lactosérum en vue de la valorisation des protéines. - Déminéralisation de jus sucrés. - Désacidification de jus de fruits. - Production d'acides organiques.
Chimie fine et pharmacie	<ul style="list-style-type: none"> - Extraction d'acide nitrique d'une solution de glyoxal. - Régénération d'amines dans la purification de fumées d'incinération. - Purification et recyclage de phénylacétate lors de la production de pénicilline. - Préparation de solutions isotoniques. - Purification d'acides aminés. - Production de vitamine C. - Production d'acides organiques.

Tableau I.2 Principales applications de l'électrodialyse [2].

Il reste que la principale application de l'électrodialyse à grande échelle est le dessalement des eaux saumâtres et la production de saumure.

II.1.1.3 les avantages et les inconvénients

II.1.1.3.1. les avantages.

L'intérêt de l'électrodialyse par rapport aux autres procédés classiques de séparation est double

- elle permet d'opérer généralement à température ambiante, ce qui représente un avantage quand il s'agit de traiter des substances thermosensibles que l'on trouve par exemple dans les effluents des usines agro-alimentaires ou dans le secteur de la biotechnologie.
- La séparation s'effectue sans changement de phase, ce qui est avantageux du point de vue énergétique par rapport à des procédés tels que la distillation ou l'évaporation.

II.1.1.3.2 les inconvénients.

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. il peut se classer en trois types : *entartrage* par la précipitation de minéraux, *encrassement* sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et *empoisonnement* par des agents tensioactifs [3].

De façon générale, les *MEA* sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les *MEC* sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques. 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 perméabilité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane, le troisième effet est une altération de la membrane, de façon réversible ou irréversible [3]. Ce dernier effet est le facteur le plus important car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable.

L'électrodialyse ne peut que difficilement être appliquée dans le cas des solutions diluées de concentration de l'ordre de ppm en raison de leur forte résistance. Cela limite la valeur du courant électrique qui peut être appliqué, ce qui entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût élevé de l'installation.

II.1.1.4. Electro dialyse réversible EDR (à inversion de courant).

Le système EDR utilise l'inversion de la polarité électrique pour contrôler continuellement les incrustations et l'encrassement des membranes (figure I.7), Ce qui élimine donc le plus grand problème posé par les systèmes unidirectionnels

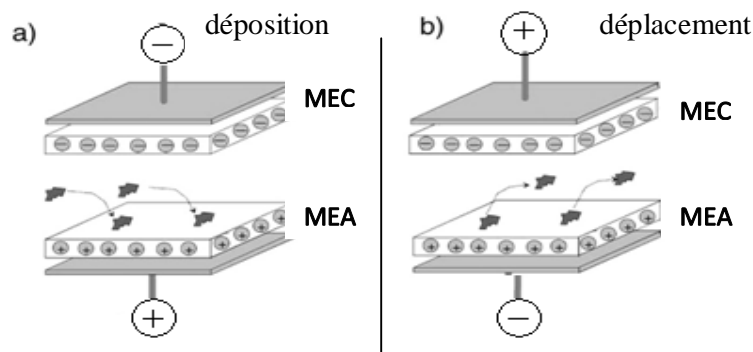


Figure I.7 : la polarité des électrodes de "a" est opposée à "b" en EDR [4].

ses avantages sont :

- Il casse la couche de polarisation 3 ou 4 fois par heure, évitant ainsi les Incrustations.
- Il nettoie automatiquement les électrodes avec de l'acide formé durant l'étape anodique

II.1.2. L'électrodéionisation.

II.1.2.1 Principe

L'électrodialyse possède certaines limites intrinsèques, comme la polarisation de concentration. On peut améliorer ce procédé en ajoutant dans les compartiments de dilution un matériau poreux échangeur d'ions qui augmentera la conductivité du milieu. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée.

Le principe de l'électrodéionisation est schématisé sur la figure I.9.

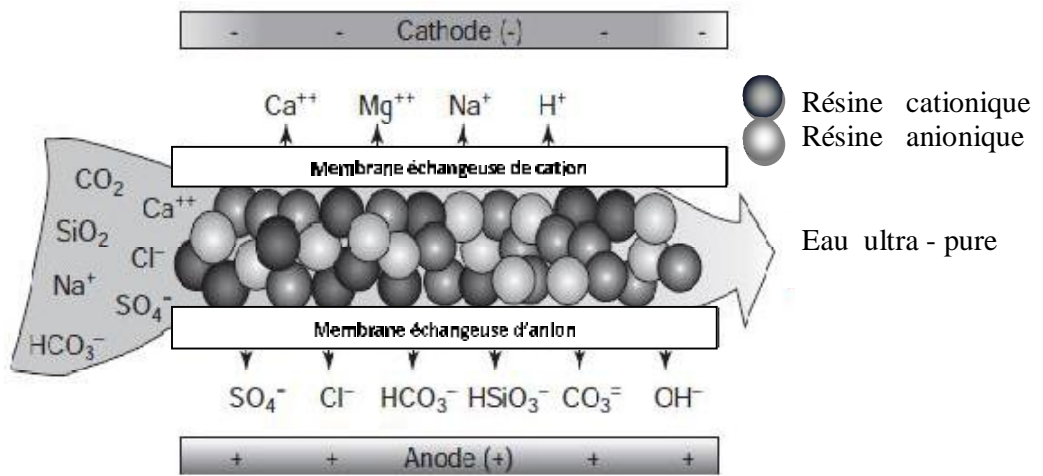


Figure I.9 : Production de l'eau ultra - pure en utilisant l'électrodéionisation [5].

II.1.2.2 Application

Cette technique est souvent utilisée pour obtenir de l'eau ultra pure. Mais elle est également utilisée pour la désacidification des jus de fruits, la récupération des ions métalliques dans les effluents, la production des acides organiques (acide citrique) et inorganiques (acide phosphorique).

II.2. LES PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE ÉLECTROMEMBRANAIRES.

II.2.1. L'électrolyse à membrane : électro-électrodialyse EED.

II.2.1.1 principe

L'électrolyse à membrane est la technique électro-membranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions au travers d'une **MEI**) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes). L'un des exemples d'application est le procédé chlore-soude à partir de solutions de NaCl concentrées comme le montre le schéma de la figure I.10.

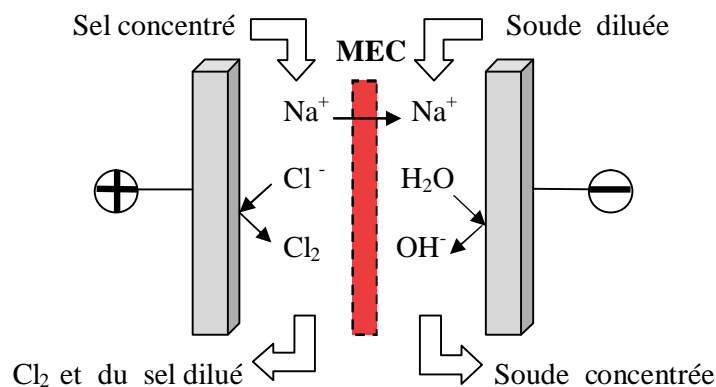


Figure I.10 : Production de la soude et du chlore par l'électrolyse à membrane [1].

II .2.1.2 les avantages et les inconvénients

les avantages

- Haute qualité de soude.
- Faible consommation énergétique.
- Flexibilité opératoire.

les inconvénients

dans le procédé chlore-soude, la membrane ne peut pas strictement arrêter la migration des ions hydroxydes de la cathode vers l'anode. L'apparition des ions hydroxydes à l'anode provoque une baisse du rendement faradique par formation d'hypochlorite et dégrade la pureté du dichlore par production d'oxygène gazeux. Il faut donc que la nature de la membrane la rend la plus sélective possible vis-à-vis des ions OH^- . De ce fait, la membrane Nafion est la plus utilisée dans le procédé chlore-soude, en raison de sa bonne sélectivité et sa résistance aux agents chimiques à haute température, mais elle est coûteuse.

II .2.2 Électrodialyse à membrane bipolaire (MBP).

II .2.2.1 principe

Quand une membrane bipolaire (MBP) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte, elle génère sous l'effet d'un champ électrique des ions H^+ et OH^- provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice membranaire. L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une MEC et une MEA entre chaque MBP. La figure I.8 reprend le schéma de base d'une unité à 2 compartiments.

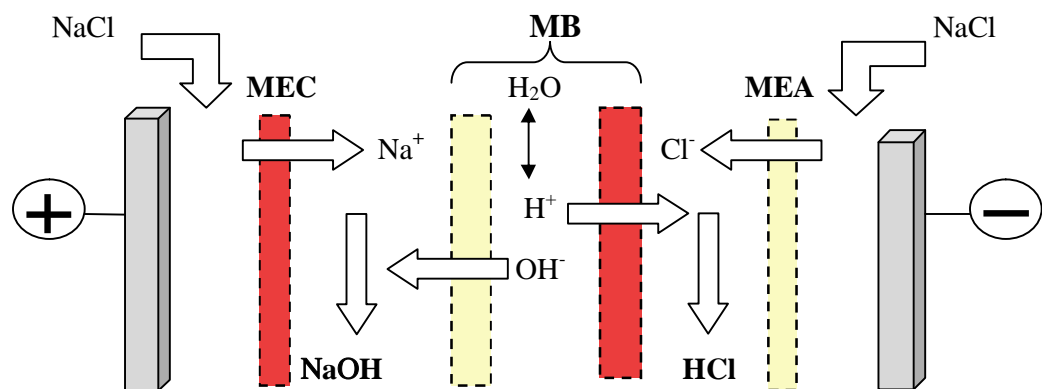


Figure I.8 : schéma général de l'électrodialyse à membrane bipolaire [6]

II .2.2.2 Application

De nombreuses applications d'électrodialyse à membrane bipolaire ont été développées pour la production des acides et des bases à partir des sels, parmi lesquelles :

- production de HCl et NaOH à partir de NaCl
- production de NH_3 et HNO_3 à partir de NH_4NO_3
- production de l'acide ascorbique (vitamine C) à partir de l'ascorbate de sodium.
- production de l'acide acétique à partir de l'acétate de sodium...

I .3. LES APPLICATIONS ENERGITIQUES DES MEL.

I .3.1. L'électrodialyse inversée

La différence de gradient de salinité entre l'eau de mer et l'eau douce peut être utilisé pour produire de l'électricité en séparant les cations et les anions par des membranes échangeuses d'ions.

I .3.1.1. Principe d'électrodialyse inversée

En électrodialyse inversée une solution saline concentrée (eau de mer) et une solution diluée (eau de rivière) sont mis en contact par une série alternative des *MEA* et *MEC*.

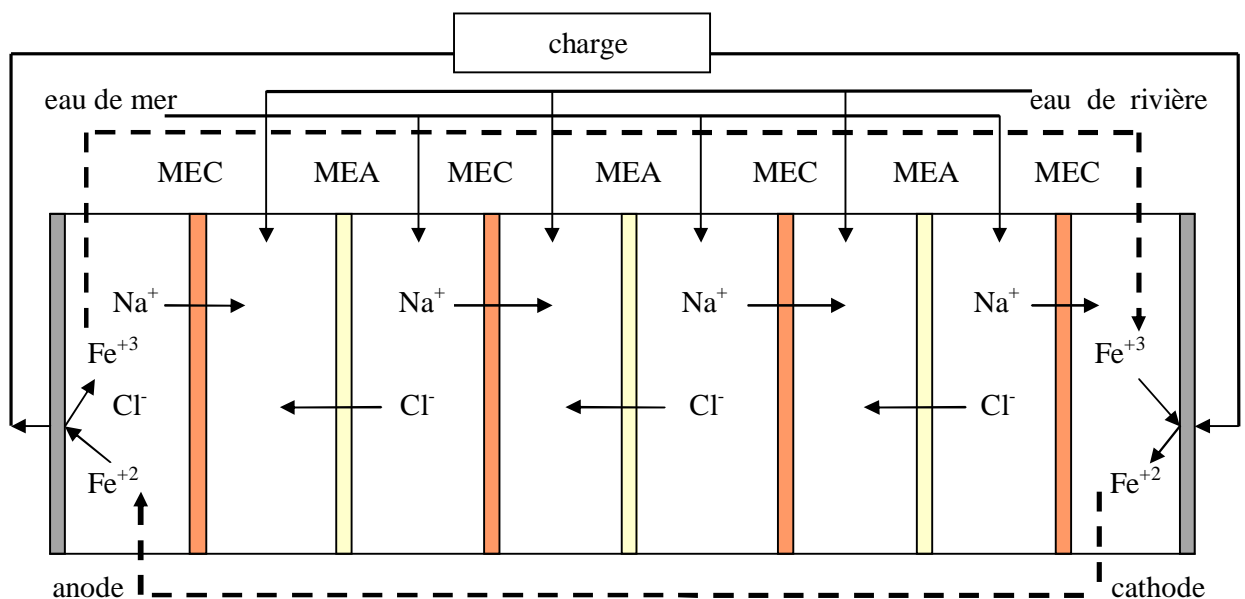


Figure I.11. Principe d'électrodialyse inversée EDI [7].

Chaque cellule contient une MEC, un compartiment de solution saline concentrée, une MEA, et un compartiment de solution diluée, la dernière cellule est fermée avec une MEC supplémentaire, les ions Na^+ de l'eau de mer tendent à diffuser à travers les MEC causent un potentiel positif, de la même manière les ions Cl^- diffusent à travers les MEA.

Le courant ionique dans les cellules est converti en courant électronique aux électrodes inertes par des réactions redox qui peuvent être facilitées au moyen d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ et $K_3Fe(CN)_6$ dans NaCl, le complexe de fer (III) est réduit sur la cathode en complexe de fer (II) qui est oxydé à nouveau sur l'anode. Puisque la solution de rinçage dans les compartiments d'électrodes est recyclée, le rapport initial Fe (III)/Fe (II) est constant, il n'y a aucune réaction chimique nette [10].



La valeur théorique du potentiel transmembranaire pour un électrolyte monovalent NaCl peut être calculé par l'équation de Nernst

$$\Delta E = N \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{ac}{ad} \right) \dots \dots (II-1)$$

Où **E** : potentiel théorique, **N** : nombre des MEA (MEC) ; **R** : constante des gazes parfaits, **α** : permselectivité de la MEA (MEC) ; **T** : température absolue (K), **Z** : valence de l'ion, **F** : constante de Faraday ; **ac, ad** : activités des solutions concentrée et diluée respectivement. Pour l'eau douce (0.017M NaCl) $\gamma_{\pm} = 0.878$, l'eau saline (0.5 M NaCl) $\gamma_{\pm} = 0.686$, le potentiel théorique est 0.080 V pour la MEC et 0.078 V pour la MEA ou 0.158 V pour chaque cellule. La puissance de la pile peut être calculé par la loi de Kirchhoff [8].

$$W = I^2 \cdot R_c = \frac{E^2 \cdot H_c}{H_c + H_p} \dots \dots (II-2)$$

Où **I** ; le courant (A), **R_c** ; résistance de la charge extérieure (Ω), **E** : le potentiel de la pile **R_p** ; résistance de la pile (Ω), c'est la somme des résistances de l'eau de mer, l'eau de rivière, les électrodes, l'électrolytes et la résistance des MEI, le maximum rendement du système W_{max} est obtenu quand les résistances R_c et R_p sont égaux.

La tension de pile (circuit ouvert) dépend de sélectivité des membranes et la différence de concentration entre les deux solutions salines alors que la résistance de la pile est principalement déterminée par la résistance de la solution diluée et la résistance des membranes [10].

II . 3.1.2. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes sont l'un des éléments clé en électrodialyse inversée. Elles sont aussi employées dans beaucoup de processus tels que l'électrodialyse, la dialyse, la dialyse de Donnan, l'électrodionisation..... etc. Aujourd'hui, les applications sont élargies au domaine des énergies renouvelables tel que l'électrodialyse inversée.

La polarisation de concentration constitue un obstacle majeur au progrès de cette nouvelle technologie. lui faisant une question importante à poser ?

La présente thèse va donc contribuer à une meilleure compréhension de ce phénomène.

II . 3.1.2.1 le développement des membranes spéciales pour l' EDI

En EDI, quand des séparateurs minces sont employés, la distance entre les différentes MEI est petite (0.15 mm), minimisant la contribution relative de la résistance des compartiments de solution à la résistance globale de manière significative, Dans ce cas la résistance des MEI devient la résistance dominante, les propriétés des membranes, particulièrement la résistance deviennent d'importance. Par conséquent, le développement des membranes de résistance inférieure à $0.8 \Omega\text{-cm}^2$ avec des permselectivités approximativement de 95 % est une question importante pour le développement ultérieur de la technologie [11]. de plus, la durée de vie des membranes est un aspect qui exige l'attention. La stabilité mécanique et chimique doit être étudiée dans des expériences de longue durée. Pour la viabilité économique du procédé, la durée de vie des membranes devrait être au moins 5 ans. Le prix des MEI est un autre aspect important. Elles sont actuellement couteux ($50\text{-}70 \text{ €/m}^2$) [16]. Pour l'application de grande échelle leurs prix devrait diminuer au moins dix fois ($< 5 \text{ €/m}^2$).

II .3.2 les piles à combustible

II .3.2.1 Historique

C'est un peu avant 1839 que *Williams GROVE*, chercheur amateur en électrochimie, décrit la première pile à combustible. Elle fonctionne selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Dans cette pile, un courant est généré par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en eau. Le concept d'utilisation d'une MEI comme électrolyte, dans une cellule électrochimique, fut introduit par *Grubb* en 1959 [13].

Par la suite, les piles à combustible ayant des MEI faisaient leur apparition et pouvaient générer des puissances plus élevées et fonctionner pour des durées de vie plus longs. Cependant, des problèmes majeurs demeurent, comme par exemple le prix élevé des membranes ou des systèmes auxiliaires pour chauffer et enlever l'eau résiduelle.

Il est à noter l'existence de deux grandes familles de piles à combustible en fonction de leur température de fonctionnement : la famille des piles à haute température ($600 - 1000^\circ\text{C}$), et la famille des piles à basse température ($80 - 250^\circ\text{C}$). Cette température de fonctionnement est l'un des principaux critères de choix de la pile et donc de la membrane à utiliser dans celle-ci.

II . 3.2.2 principe de fonctionnement des piles à combustibles

Les piles à combustible possèdent un compartiment de combustible et une prise d'air pour pomper de l'oxygène vers un second compartiment. Ces deux compartiments sont séparés par un électrolyte ou une **membrane** qui laisse passer les ions hydronium [14]. Les électrons créés lors des réactions électrochimiques d'oxydoréduction passent par un circuit électrique extérieur et alimentent une réaction sur l'autre électrode, ce qui produit l'électricité pouvant alimenter par exemple un moteur. La pile à combustible recombine l'hydrogène (combustible) et l'oxygène de l'air (comburant), le sous produit de l'énergie produite est de l'eau pure.

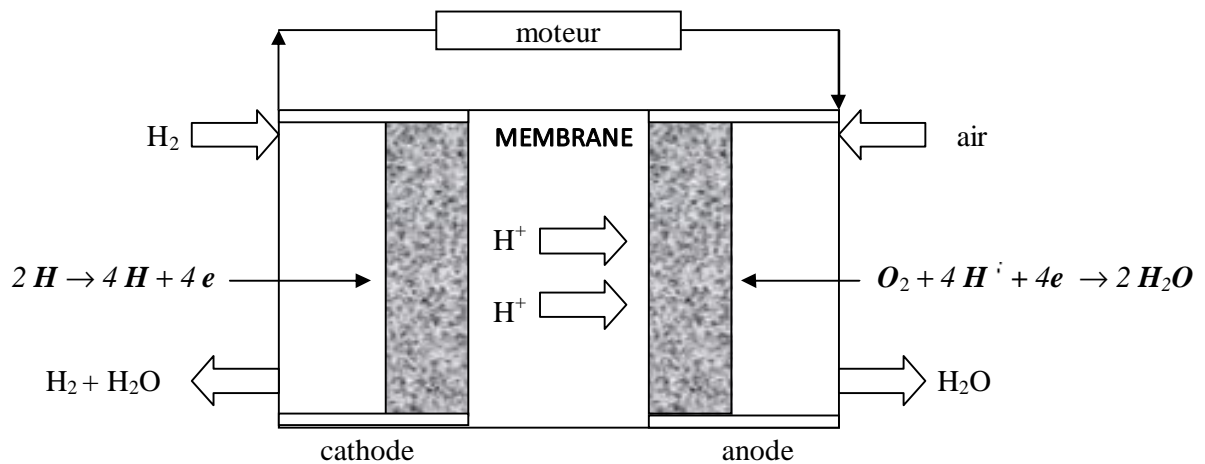


Figure I.14 Principe de la pile à combustible

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques : une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Ces réactions ont normalement une cinétique très lente, qui dépend de l'état de surface des électrodes et de la facilité avec laquelle les réactions se réalisent :

oxydation anodique : $2H \rightarrow 4H + 4e$

réduction cathodique : $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$

La réaction bilan est la suivante : $2H + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Pour que l'hydrogène ou tout autre carburant s'oxyde, un catalyseur est nécessaire pour faciliter les échanges électroniques (étape lente). Il est spécifique à la réaction et à la température de la pile.

Pour les piles à basse et moyenne température, on utilise des métaux précieux : platine, rhodium, ruthénium ou palladium. Les métaux précieux sont répartis sur des électrodes en charbon actif de très grande surface spécifique à l'anode. Pour les piles à haute température, on peut utiliser des métaux moins chers que dans le cas précédent, tel que le fer, le nickel et le cobalt, sans problème d'empoisonnement par monoxyde de carbone [15].

Aujourd'hui, quatre secteurs émergent pour l'utilisation des piles à combustible. Il y a la simple transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, la co-génération (utilisation simultanée de l'électricité et de la chaleur pour les hôpitaux, les centres commerciaux et les industries chimiques), le transport avec les véhicules électriques (automobiles, autobus, navires, trains etc) et les sources portables d'énergie (ordinateurs et téléphones portables...).

II. 3.2.3 La membrane échangeuse de protons

La membrane échangeuse de protons est une des pièces maîtresse de la **PEMFC** (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) et la **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cell), ainsi il est nécessaire de bien comprendre son fonctionnement. Comme son nom l'indique, la membrane échangeuse de protons est un milieu pour le transport des protons H^+ hydratés avec une ou plusieurs molécules d'eau, par un phénomène appelé : électro-osmose.

Pour être efficace dans la pile, la membrane doit avoir les propriétés suivantes :

- Une haute conductivité protonique afin de supporter des courants élevés.
- Une résistance mécanique suffisante, pour soutenir la pression à l'intérieur de la pile.
- Une stabilité chimique, électrochimique et thermique adéquate.
- Un faible coût en matériaux et de production.
- Une imperméabilité très élevée aux gaz (**PEMFC**) et méthanol (**DMFC**) pour éviter tout court-circuitage et maximiser l'efficacité de la pile.

II. 3.2.3.1. L'hydratation de la membrane

La température d'opération de la PEMFC se situe entre 70 et 90 °C pour favoriser l'hydratation de la membrane sous forme d'eau liquide. La conductivité protonique de la membrane dépend grandement de son degré d'hydratation [16], plus ce dernier est élevé, mieux sera sa conductivité. C'est pour cette raison que les gaz réactifs alimentés sont hydratés.

Par contre, il faut accorder une attention particulière pour ne pas noyer la cathode, ce qui ralentit la diffusion des gaz aux lieux de réaction. Le noyage de la cathode est beaucoup plus fréquent que celui de l'anode, puisque l'eau est produite du côté cathodique de la PEMFC. Ce problème est amplifié par le phénomène d'électro-osmose qui équivaut au nombre de molécules d'eau liquide transportées par proton. Une partie de l'eau transportée avec les protons et de l'eau produite à la cathode diffuse vers l'anode (back transport) par gradient de concentration, ce qui permet une réhydratation partielle de la membrane. Dans tous les cas la quantité d'eau transportée par l'électro-osmose est plus importante que celle transportée par back transport.

La figure 1-15 illustre le déplacement de l'eau dans la PEMFC.

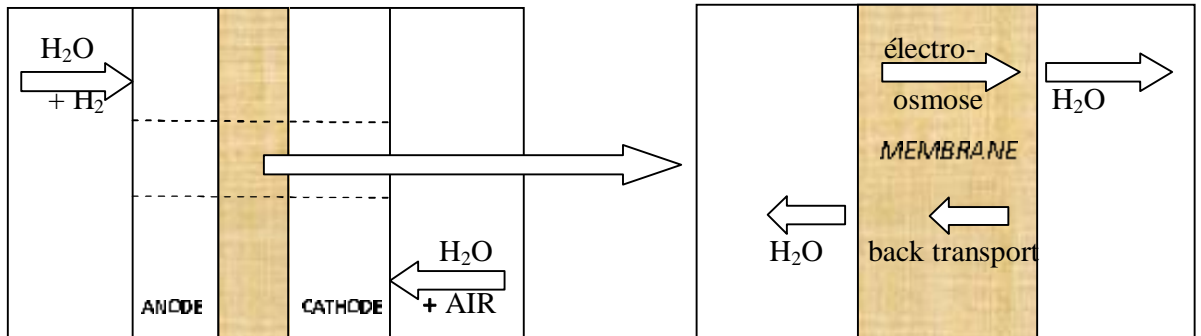


Figure 1-15 : Déplacements de l'eau dans la PEMFC [17].

II . 3.2.3.2. Le transport des protons dans les membranes perfluorosulfonées.

Les membranes de type perfluorosulfonées sont les plus étudiées et utilisées dans les PEMFC. Les deux principaux fabricants de membranes sont DuPont avec la membrane Nafion[®] et Asahi avec la membrane Flemion[®]. La membrane Nafion[®] est la plus populaire et est souvent utilisée comme référence pour comparer les autres membranes. Leur structure est ainsi faite que les sites fixes sont séparés du squelette de fluorocarbone et s'ordonnent de façon à former des regroupements de bouts de chaînes ioniques appelés pores, de type micelles inversées. Comme nous montre la Figure I.16.

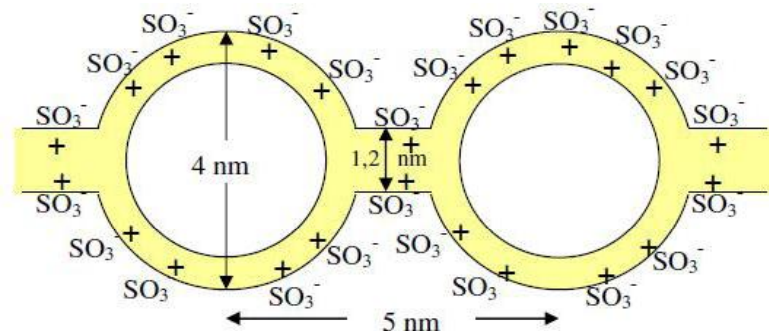


Figure I.16: Présentation de la structure d'une membrane perfluorée Modèle de GIERKE [18].

Ces zones poreuses hydrophiles sont reliées par des canaux étroits, passant à travers le squelette de PTFE, lesquels sont empruntés par les protons qui voyagent de pores en pores sous l'action d'un champ électrique par mécanisme de transport d'un proton inter - porosité.

II . 3.2.4 Avantages et inconvénients des PEMFC, DMFC.

II . 3.2.4.1. La pile à combustible PEMFC.

Avantages

La pile n'est pas sensible au dioxyde de carbone. Sa faible température de fonctionnement permet un démarrage rapide. L'électrolyte étant solide, les fuites ne sont pas à craindre.

inconvénients

les catalyseurs utilisent du platine dont le coût est élevé. La membrane classique est en Nafion qui est d'un coût assez élevé, exige d'être hydratée et ne supporte pas de températures supérieures à 100 °C. Enfin, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons est sensible au monoxyde de carbone [19].

II . 3.2.4.2. Les piles à combustible à DMFC

Avantages

Elles présentent de nombreux avantages pour les applications portables. Comme le méthanol est liquide, son utilisation et son stockage sont faciles. Le fonctionnement se fait à basse température et le temps de démarrage est très court.

inconvénients

Les inconvénients sont également nombreux. La pile est assez coûteuse (prix des catalyseurs au platine et de la membrane). Le méthanol est un produit toxique et la pile produit du dioxyde de carbone. Le rendement est relativement faible et le problème de la perméation du méthanol à travers la membrane diminue les performances.

Conclusion

De cette petite analyse il nous apparaît clairement que les principaux freins des procédés electro-membranaires sont les instabilités des propriétés physico-chimiques des *MEI*, ainsi que leur prix de revient élevé. Les recherches actuelles portent en particulier sur de nouvelles membranes permettant de réduire ces inconvénients.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **H. STRATHMANN**,
Ion Exchange Membrane Separation Processes,
Membrane Science and Technology series 9, Elsevier, (2004).
- [2] **H. R- DE BALMANN, E. CASADEMONT**
Électrodialyse
Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 2 840
- [3] **E. A-BRIBIESCA**
Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle,
mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments, Université Laval, Canada, (2005).
- [4] **H. STRATHMANN**
Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications
Desalination 264 (2010) 268 – 288
- [5] **Y. TANAKA**
ion exchange membranes: fundamentals and applications
Membrane Science and Technology series 12, Elsevier, (2007).
- [6] **V. VOILLEAU**
Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant - Application au lactosérum.
thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).
- [7] **P.E. DŁUGOŁĘCKI**,
Mass transport in reverse electrodialysis for sustainable energy generation
PhD Thesis, University of Twente 2009, The Netherlands
- [8] **J. VEERMAN, J. W. POST, M. SAAKES, S. J. METZ, G. J. HARMSSEN**,
Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electrodialysis stacks by a validated model,
Journal of Membrane Science 310 (2008) 418-430
- [9] **J. VEERMAN**
revers electrodialysis design and optimization by modeling and experimentation
PhD Thesis, University of Twente 2010, The Netherlands
- [10] **P. DŁUGOŁĘCKI, P. OGOŃSKI, S. J. METZ, M. SAAKES, K. NIJMEIJER , M. WESSLING**
On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport
Journal of Membrane Science 349 (2010) 369–379
- [11] **P.DŁUGOŁĘCKI, K. NYMEIJER , S. METZ, M. WESSLING**
Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients
Journal of Membrane Science 319 (2008) 214–222

- [12] **M. TUREK, B. BANDURA**,
Renewable energy by reverse electrodialysis,
Desalination 205 (2007) 67–74.
- [13] **Y. HUARD**
modification chimique d'une membrane échangeuse d'ions par la formation d'un pont sulfonamide
thèse de doctorat Université Québec - Canada (2006) .
- [14] **P. M. URBAN, A. FUNKE, J. T. MÜLLER, M. HIMMEN AND A. DOCTER**
Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems.
Applied catalysis, 221, 459-470 (2001).
- [15] **N. WAGNER , M. SCHULZE**
Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt-Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC).
Electrochimica Acta, 48, 3899-3907 (2003).
- [16] **M. Ciureanu**,
Effects of Nafion® dehydration in PEM fuel cells,
Journal of Applied Electrochemistry, 34:705-714 (2004).
- [17] **G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde .**
Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell : measurements of the effective drag coefficient, *Netherlands Energy Research Foundation ECN*,
Journal Of Power Sources 101 (2001) 117-125.7
- [18] **L .CHAABANE-DAMMAK**
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
thèse de doctorat Université Paris XII – Val de Marne (2007)
- [19] **P. Mayé**
Générateurs électrochimiques Piles, accumulateurs et piles à combustibles
Dunod, Paris, 2010 ISBN 978-2-10-055564-2

Chapitre : III

Etude bibliographique sur les phénomènes de polarisations

Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les systèmes opérant un transfert de matière sélectif à travers une interface. Dans le cas de l'électrodialyse, il provient de la différence de mobilité des ions au sein de la solution électrolytique et dans la membrane. L'objectif de ce chapitre est de discuter les conséquences de ce phénomène sur l'électrodialyse, en définissant la notion de courant limite, son sens physique, et la nature de courant supra-critique.

La polarisation de concentration en électrodialyse.

III .1 L'importance de la polarisation et ses conséquences

En électrodialyse, lorsque la valeur de la densité du courant limite (DCL) est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est due d'une part à une augmentation de la résistance électrique du milieu à cause de la dilution du diluat dans les couches limites, Ce qui entraîne une surconsommation énergétique, et d'autre part de la variation drastique du pH lié à la dissociation d'eau à l'interface membrane solution. Qui peut entraîner des précipitations (entartrage des membranes). La connaissance de la valeur de la **DCL** est donc essentielle puisqu'elle conditionne la nature des ions responsables de la conduction du courant. Ainsi, dès lors qu'il s'agit de concentrer et/ou de déminéraliser des solutions, il est indispensable de travailler avec une intensité inférieure à l'intensité limite ; c'est le cas de l'électrodialyse conventionnelle. Par contre, dès lors qu'il s'agit d'assurer la dissociation de l'eau pour produire des ions H^+ et OH^- , l'intensité doit être supérieure à l'intensité limite ; c'est le cas de l'électrodialyse à membranes bipolaires.

III .2 La théorie classique de la polarisation électrochimique.

III .2 .1 L'interface métal - solution.

La théorie classique de polarisation de concentration est basée sur deux principes [2].

- Au voisinage immédiat de l'électrode il y a établissement d'un film ou une couche non agitée d'épaisseur δ . Cette couche adjacente à l'électrode, est considérée comme immobile. L'épaisseur de ce film est supposée indépendante de la tension appliquée.
- l'électroneutralité dans cette couche est vérifiée, soit :

$$\sum_i Z_i C_i = 0 \quad \dots \dots \quad (III-1)$$

C_i et Z_i sont respectivement la concentration et la valence des espèces ionique " i ".

D'après ces deux principes, les courbes I-V du système métal / solution doivent faire apparaître un phénomène de saturation de la forme suivante :

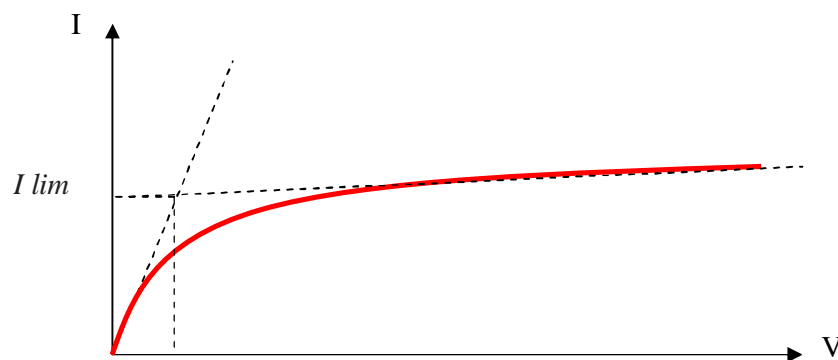


Figure III-1 : L'allure générale de la courbe I-V selon la théorie classique de polarisation

la question qui se pose, est ce que la théorie classique de polarisation est applicable à l'interface membrane / solution en électrodialyse ?

III.2.2la théorie classique de polarisation en électrodialyse

III.2.2.1le phénomène expérimentale

L'allure générale de la courbe donnant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué à une membrane échangeuse d'ions est représentée sur la figure III-2 :

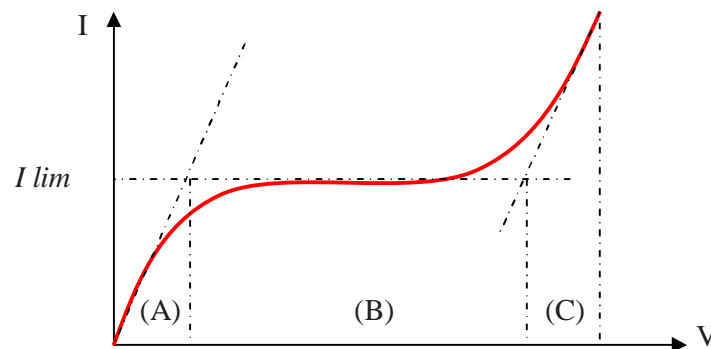


Figure III-2: la courbe intensité / potentiel ($I - V$) en électrodialyse

On constate trois zones distinctes.

- La zone (A), où l'intensité varie linéairement avec le potentiel : le système suit donc la loi d'Ohm, et la résistance électrique, constante, égale à l'inverse de la pente de la droite.
- La zone (B), où l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente et égale à densité de courant limite (DCL). C'est la zone de la polarisation.
- la zone (C), où l'intensité croît avec le potentiel. C'est la zone du courant supracritique.

Selon la théorie classique de la polarisation, un comportement asymptotique de la courbe $I - V$ apparaît quand la concentration en électrolyte à l'interface de la membrane devient nulle. A ce moment la résistance électrique apparente dans la couche non agitée va tendre vers l'infinie, et de même pour la ddp transmembranaire. Le courant prendra alors une valeur stationnaire, selon ce modèle, il ne peut y avoir passage d'un courant supérieur au courant critique car la concentration ionique à la surface de la membrane est nulle. Mais comme nous allons-le voir par la suite, dans les systèmes membrane/solution, on mesure des courants beaucoup plus élevés que le courant critique.

Dans de telles situations, la théorie classique ne peut rendre compte des phénomènes observés.

III .2 .2.2 Définition et mise en équations du courant limite.

en solution le courant est transporté par les cations et les anions, alors que, dans la membrane la quasi-totalité de courant est transportée uniquement par les contre ions. Il en résulte que le flux de contre ion dans la membrane est supérieure à celui dans la solution. La différence entre ces deux flux est compensée par un flux complémentaire de diffusion et crée un déficit en contre ion en amont de la membrane dans la couche limite, et un enrichissement en aval (par rapport au sens des ions).

À l'état stationnaire, l'équation de continuité des flux s'écrit de la façon suivante :

$$j^+ + D \frac{\partial C_D^+}{\partial x} = \overline{j^+} + \overline{j_{diff}^+} \dots\dots (III-2)$$

Par ailleurs, les flux de cations dans la solution et dans la membrane sont liés au nombre de transport et à la densité de courant par les relations suivantes :

$$j^+ . F = i . t^+ \dots\dots (III-3) \quad \text{et} \quad \overline{j^+} . F = i . \overline{t^+} \dots\dots (III-4)$$

En négligeant le terme dû à la diffusion à travers la membrane $\overline{j_{diff}^+}$, devant les autres termes de l'équation et en substituant les flux $\overline{j^+}$ et j^+ par leurs expressions, on obtient :

$$\frac{i}{F} (\overline{t^+} - t^+) - D \frac{\partial C_D^+}{\partial x} = 0 \dots\dots (III-5).$$

L'intégration de cette équation selon l'épaisseur de la couche limite, conduit à la relation :

$$(C_D^+)_{x=\delta} - (C_D^+)_{x=0} = \frac{i}{F} (\overline{t^+} - t^+) \frac{\delta}{D} \dots\dots (III-6)$$

La densité de courant limite, I_{lim} , est définie comme la valeur particulière pour laquelle la concentration à la membrane $(C_D^+)_{x=0}$, tend vers zéro. Elle s'écrit donc de la façon suivante :

$$I_{lim} = \frac{C_{D,m}^+ . D . F}{(\overline{t^+} - t^+) \delta} \dots\dots (III-7)$$

- $j_{diff,m}$: densité de flux de diffusion à travers la membrane
- j_m : densité de flux à travers la membrane
- $C_{D,m}$: concentration à la membrane
- $C_{D,0}$: concentration hors couche limite

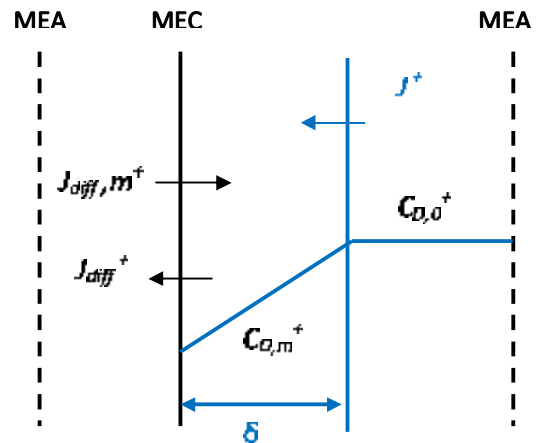


Figure III-3 : Polarisation de concentration dans le compartiment diluat. Cas du transfert de cation au voisinage d'une MEC

III.3 Méthodes de détermination de la densité du courant limite.

L'équation (III-7), qui donne l'expression théorique de I_{lim} , n'est pas utilisée dans la pratique, puisqu'elle requiert la connaissance de divers paramètres difficilement accessibles. Par exemple l'épaisseur de la couche limite de diffusion.

Dans des conditions fixées, I_{lim} est déterminée expérimentalement par :

- Une première méthode consiste à tracer la courbe de polarisation IV et à déterminer la valeur de l'intensité correspondant au plateau.
- La méthode (Cowan et Brown 1959), est préférentiellement utilisée, il s'agit de tracer la résistance, égale à U/I , en fonction de l'inverse de l'intensité $1/I$. L'allure particulière de la courbe (figure .) permet de déterminer la valeur de I_{lim} à partir de l'intersection de deux tangentes.
- La représentation de la dérivé $dV/dI = f(i)$ est une autre méthode qui fournit une meilleure précision pour déterminer la valeur de I_{lim} qui correspond au pic .

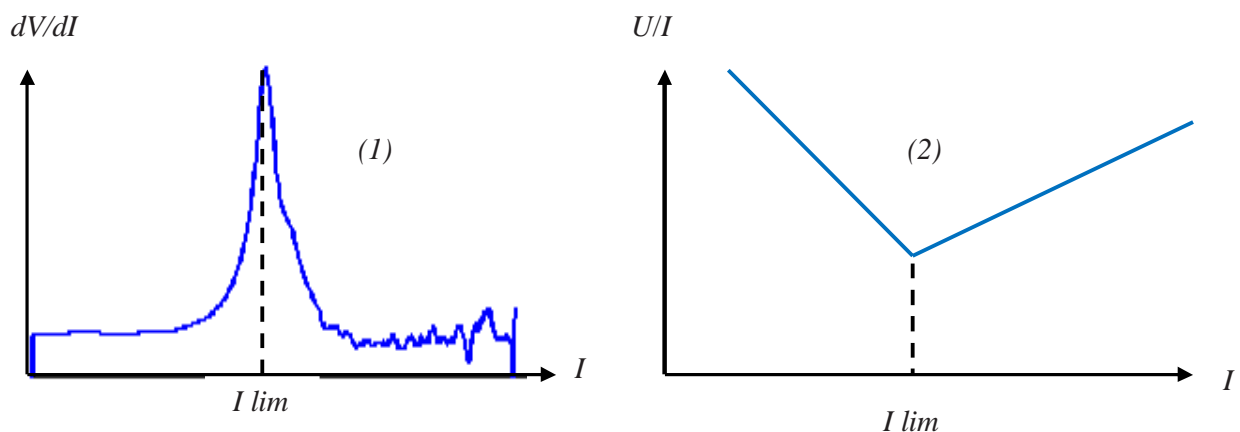


Figure III-4 : Détermination de la densité de courant limite

(1) représentation de la dérivé $dV/dI = f(i)$

(2) méthode de Cowan et Brown

III.4 Les facteurs qui influent sur l'intensité du courant limite.

On constate que la densité de courant limite dépend des caractéristiques de l'espèce (coefficient de diffusion et nombre de transport) et de sa concentration, des propriétés de sélectivité de la membrane (qui fixent la différence entre les nombres de transport) et des conditions hydro-dynamiques dans le compartiment (qui déterminent la valeur δ l'épaisseur de la couche limite). Plusieurs auteurs ont déterminé expérimentalement l'influence de ces paramètres sur la DCL.

III .4.1 Influence de la concentration

La valeur de la DCL augmente avec la concentration de la solution. Parce qu'aux concentrations les plus élevées il est plus difficile d'atteindre la valeur nulle de concentration sur la surface de la membrane [3].

Barragàn et Ruíz-Bauzá [4].ont étudié l'effet de la concentration d'une solution KCl sur la DCL. Ils ont trouvé que la DCL augmente linéairement avec la concentration dans le cas des membranes anioniques et cationiques. Plusieurs auteurs [5-8] ont trouvé le même résultat.

JJ KROLL et all [5]. Ont trouvé que la variation de la DCL en fonction de la concentration est linéaire dans le cas des membranes CMX et AMX. Leurs résultats sont présentés sur la figure III-5

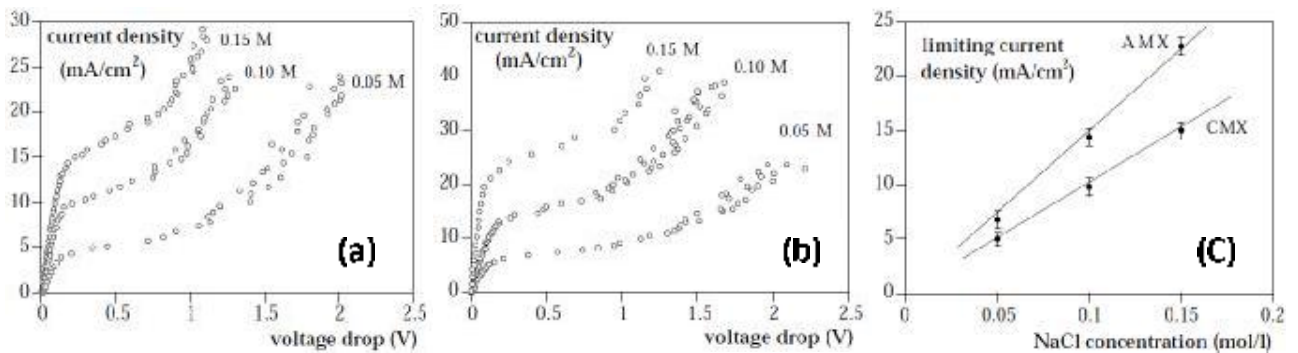


Figure III-5: variation de la densité de courant en fonction de la concentration

- a) Influence de la concentration de NaCl sur la courbe I – V membrane CMX
- b) Influence de la concentration de NaCl sur la courbe I – V membrane AMX
- c) La densité de courant limite en fonction de la concentration CMX ; AMX

Y.TANAKA [6] a aussi étudié l'effet de la concentration d'une solution NaCl sur la DCL de la membrane cationique **Aciplex K-172** et la membrane anionique **Aciplex A-172**, d'après ses résultats la DCL peut être exprimé par l'équation suivante :

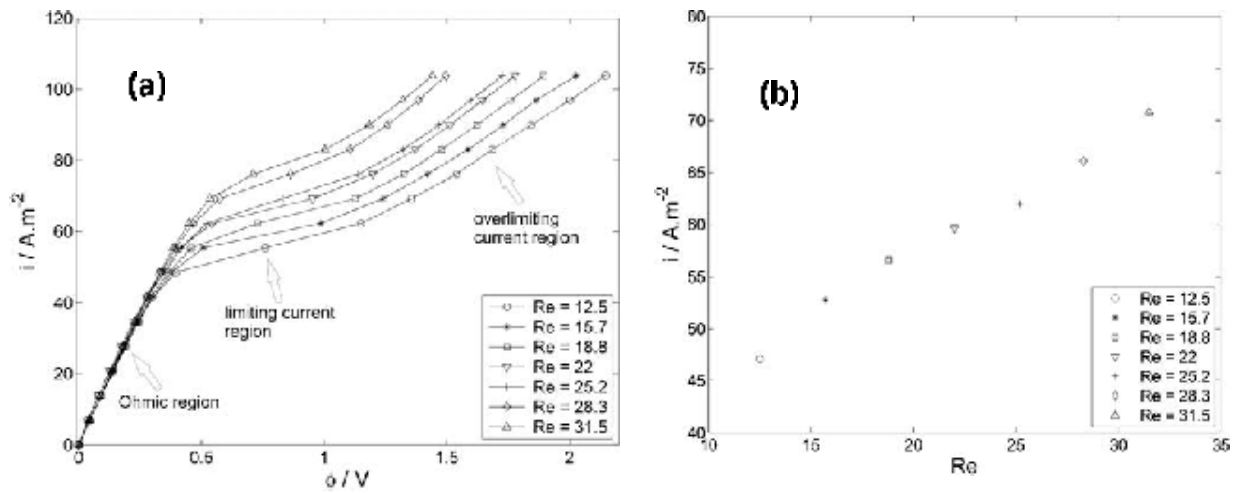
$$i_{lim} = mC^n \dots\dots (III-8)$$

Où m et n sont des constantes en fonction de la vitesse des solutions dans les compartiments de la cellule.

III .4.2 Influence des conditions hydrodynamiques.

Dans l'équation du courant limite (III-7), l'épaisseur de la couche limite (δ) est déterminée par les conditions hydrodynamiques du système.

M. Svoboda et al [6], ont étudié l'influence de la vitesse de circulation des solutions dans une cellule microfluidique d'électrodialyse. Ils ont trouvé que la DCL augmente avec l'augmentation du nombre de Reynolds. Leurs résultats sont présentés sur la figure suivante.



Figur III-6 : influence des conditions hydrodynamiques sur la DCL

- a) courbes IV de **Ralex CM PES** dans NaCl 0.025 M à des nombres de Reynolds différents.
- b) variation de la DCL en fonction de nombre de Reynolds [6]..

Le même effet est également observé par **Barragán et Ruíz-Bauzá** [4].dans leur travail ils ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur la DCL.

Lee et al [7]. Ont proposés une équation empirique de la DCL en fonction de la vitesse des solutions dans le compartiment diluat.

$$I_{lim} = a C v^b \dots (III-9)$$

dans leur travail, la DCL a été mesurée dans une cellule d'électrodialyse avec une configuration et une géométrie données. Les coefficients **a** et **b** sont déterminés en portant $\text{Log}(I_{lim} / C)$ en fonction de $\text{Log} v$. Les résultats montrent que le coefficient **b** est lié aux conditions hydrodynamiques et le coefficient **a** est lié à la géométrie de la cellule, la concentration de l'électrolyte et les propriétés de la membrane.

III .4.3 Influence de la température.

La température de la solution influe directement sur la DCL, car le coefficient de diffusion de l'ion et la viscosité de la solution sont fonction de la température.

Le coefficient de diffusion de l'ion dans la couche limite de polarisation peut être exprimé par l'équation suivante [8].

$$D_+ = \frac{\Lambda R T t_+}{z F^2} \dots (III-10)$$

Où Λ et t_+ sont respectivement la conductivité équivalente et le nombre de transport de l'ion dans la solution.

Barragàn et Ruàz-Bauzà [8].ont aussi étudié l'effet de la température d'une solution KCl sur la DCL. la figure suivante représente les valeurs du coefficient de diffusion obtenues expérimentalement (b), à partir de la variation de la DCL en fonction de la température (a). Ils ont conclu que, la température influe directement sur le coefficient de diffusion, ainsi sur la DCL.

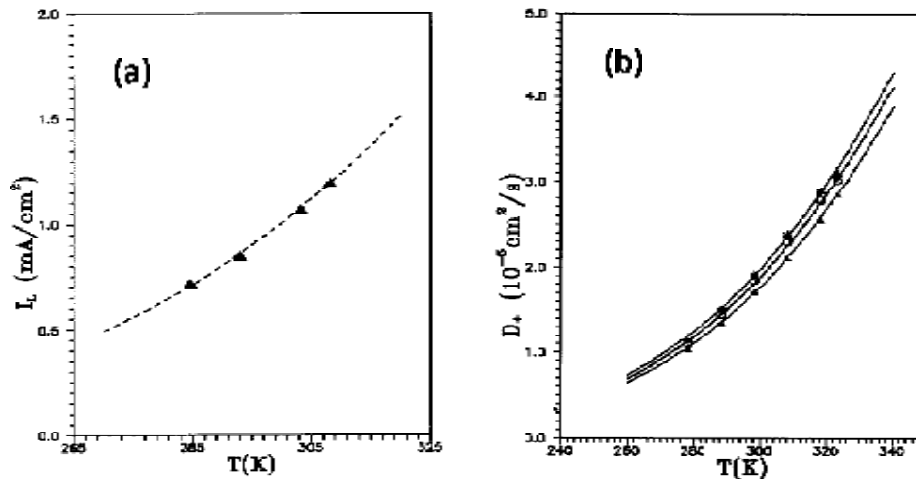
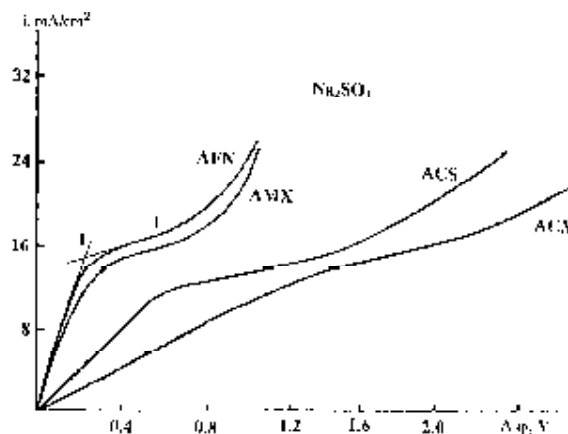


Figure III-7 : Influence de la température.
 a) variation de la densité du courant limite en fonction de la température
 b) variation de coefficient du diffusion en fonction de la température

III .4.4 Influence de la nature de la membrane.

Natalia Pismenskaya et al [30].ont étudié l'effet de la nature de la membrane sur la courbe IV. Ils ont comparé le comportement de quatre MEA. Les résultats sont présentés sur la figure III-8



Figur III-8: Influence de la nature de la membrane anionique sur la courbe IV

Ils ont trouvé que les courbes ont les mêmes allures, des DCL très proches et des zones ohmiques et supracritiques différentes.

La différence entre les courbes peut être attribuée aux différentes propriétés physico-chimiques caractéristiques pour chaque type de membrane.

III .5. le plateau de polarisation en électrodialyse.

Sur le plan expérimental, le plateau résulte d'une polarisation classique décrite précédemment, mais la nature physique de plateau et du courant supracritique constituent encore un puzzle pour les membranologues. En effet beaucoup de questions restent jusqu'à présent sans réponses claires :

- Que signifie la longueur et la pente de plateau ?
- Quelle est la nature du courant supracritique ?

III .5.1. Les paramètres qui influent sur la longueur du plateau.

III .5.1.1.La concentration de l'électrolyte.

Plusieurs études [4-8], montrent que le plateau de polarisation devient plus court, quand la concentration en électrolyte augmente.

III .5.1.2 Les conditions hydrodynamiques.

D'après *Barragán et Ruíz-Bauzá* [4], et *M. Svoboda et al* [6], la longueur du plateau diminue lorsque on augmente l'agitation (vitesse de circulation des solutions).

III .5.1.3 la nature de la membrane

L'influence de l'hétérogénéité de la surface membranaire sur les propriétés de transport d'ions a été examinée par plusieurs chercheurs.

Jae-Hwan. Choi , Seung-Hyeon Moon [8,9] ont trouvé que la longueur de plateau augmente avec l'hétérogénéité de la membrane (augmentation des distance entre les groupements fonctionnelles). ils ont comparé la courbe IV de différentes membranes échangeuses d'ions.

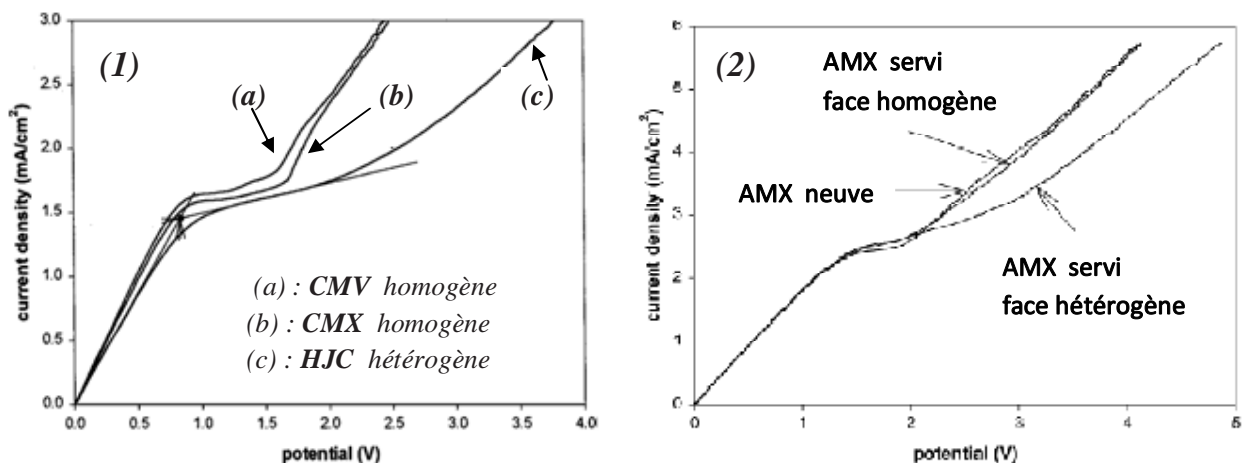


Figure III-9: (1) Courbes I-V de différentes MEC 0.02 N NH_4Cl : (a) CMV; (b) CMX ; (c) HJC [4].

(2) Courbes I-V de la membrane AMX neuve et utilisée 0.02 N NaCl [8].

la figure III-9 montre une différence distincte entre la longueur de plateau de la membrane HJR hétérogène et celle des membranes homogènes CMX et CMV, ils ont remarqué le même comportement dans le cas de la membrane AMX neuve et AMX utilisé, par contre aucune différence significative dans la courbe IV de AMX neuve et la face propre de AMX utilisé. La différence entre les longueurs de plateau est provoquée par le changement structurel de la surface membranaire (diminution de la surface active de la membrane) [8,9].

En se basant sur la théorie d'electroconvection, une diminution de la longueur de plateau serait prévue si on peut imprimer des ondulations sur la surface membranaire de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche limite. **Balster et al [10,11]**, ont préparé une membrane CMX enduite d'une couche mince de PEI (poly ethylenimine). Une comparaison des courbes I-V montre le comportement différent des membranes. La longueur de plateau de la membrane CMX enduite est plus importante que celle de la non-enduite, figure a

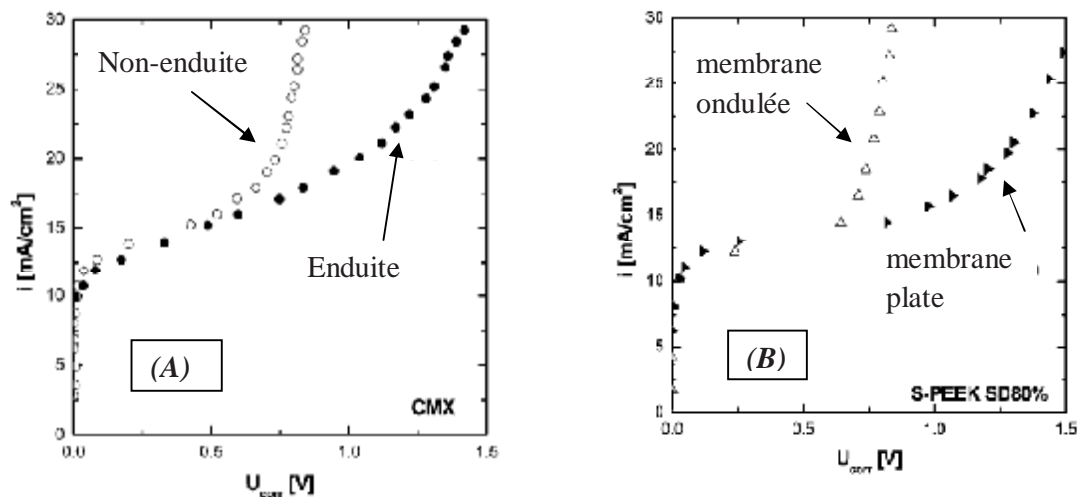


Figure III-10 : la courbe I-V. (A) une CMX avant et après enduire de PEI, NaCl 0.1 M

(B) une membrane plate et une membrane ondulée NaCl 0.1 M [10].

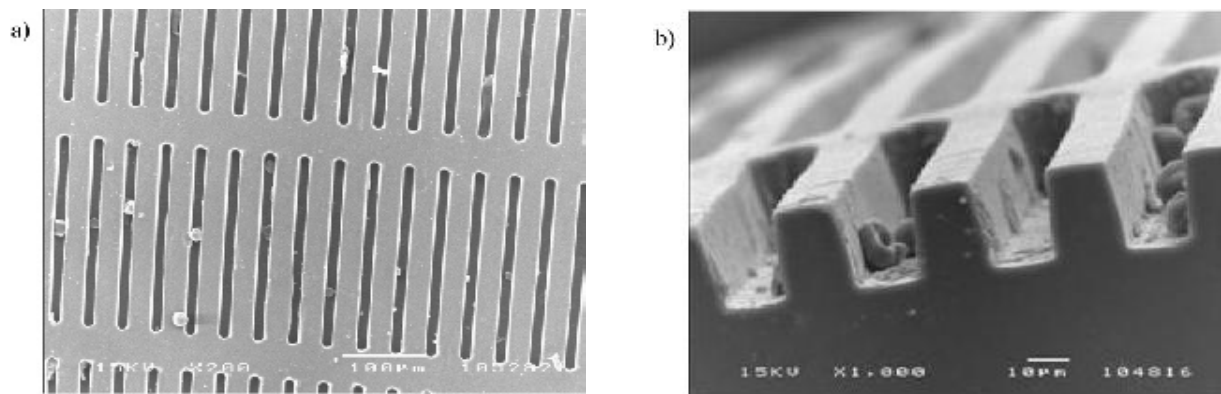


Figure III-11 : Images MEB (a) de la surface et (b) de section d'une membrane S-PEEK [11].

Ensuite, des membranes ondulées ont été préparées en moulant la solution polymère **S-PEEK** (Sulfonated polyether ether ether ketone) par une technique photo lithographique. L'ondulation de la membrane mène à une diminution de la longueur de plateau de 30%. Figure b

Ils ont conclu que les ondulations extérieures sur la membrane ont une influence significative sur le courant supracritique et le début plus tôt de l'electroconvection [11].

Pour étudier l'influence de l'hétérogénéité de la surface membranaire sur la longueur du Plateau, **L. Marder et al. [12]**, ont réduit la surface d'une membrane **IONICS 67 - HMR- 412** à 80%, 60% et 45% par une peinture isolante, afin d'obtenir des zones non-conductrices sur la membrane, leurs résultats sont présentés sur la figure III-12.

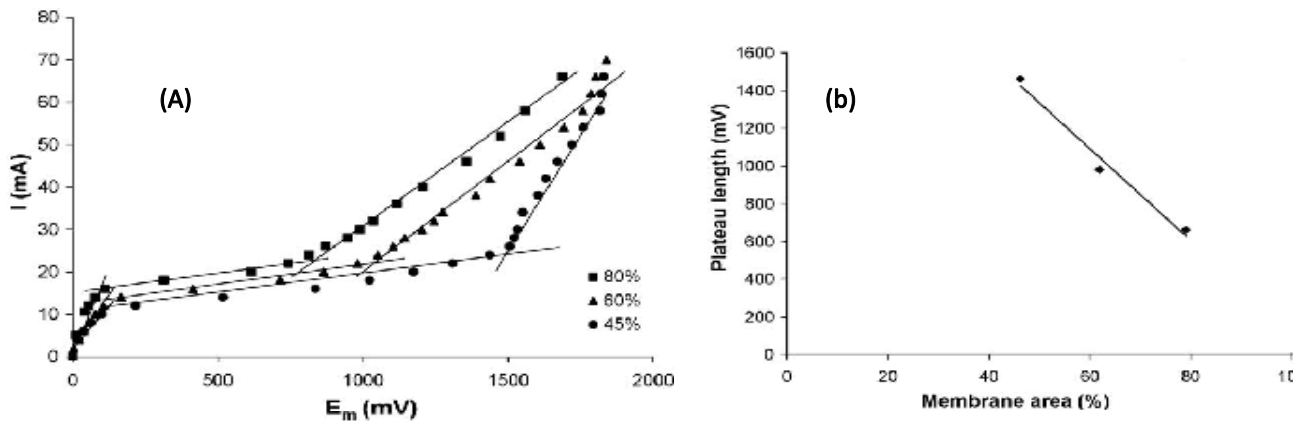


Figure III-12: a) Courbes I-V en fonction de la surface membranaire en solutions de NaCl 0.025M

b) La longueur du plateau en fonction de la surface membranaire en NaCl 0.025M

Tandis que le courant limite diminue avec la diminution de la surface conductrice de la membrane, la longueur du plateau augmente, ces différences dans le courant limite et en valeurs de longueur de plateau peuvent être attribuées aux distributions non-uniformes des lignes de champ électrique sur la surface membranaire due aux zones conductrices et non conductrices de la membrane associés à une distribution hétérogène d'épaisseur de la couche limite de diffusion.

Volodina et al [13]. Ont aussi attribué la différence observée dans les comportements électrochimiques des membranes homogènes et hétérogènes, à la présence des zones non conductrices (ou faiblement conductrices) sur la surface des membranes hétérogènes ce qui réduit la surface active de la membrane pour le transfert d'ions.

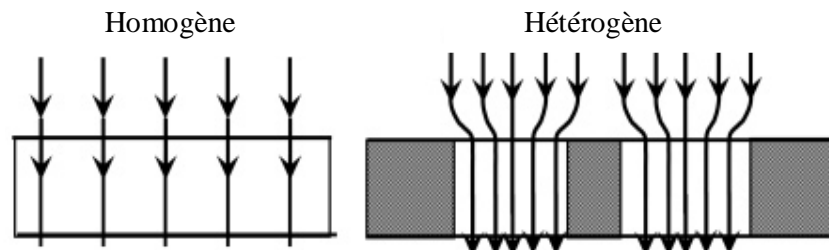


Figure III-13 : Distribution des lignes de champ sur la membrane homogène et hétérogène [16].

III .5.1.4 L'addition des électrolytes faibles.

Partant de l'hypothèse que la remontée de courant est du à un changement de PK_w de l'eau provoquer par l'effet Wien, *K. E. Bouhidel et S. Benslimene [14,15]* ont étudié l'influence de l'addition des électrolytes faibles : (phénol, acide borique, aniline, glycine) sur la longueur de plateau de polarisation, la figure III-14 présente leurs résultats.

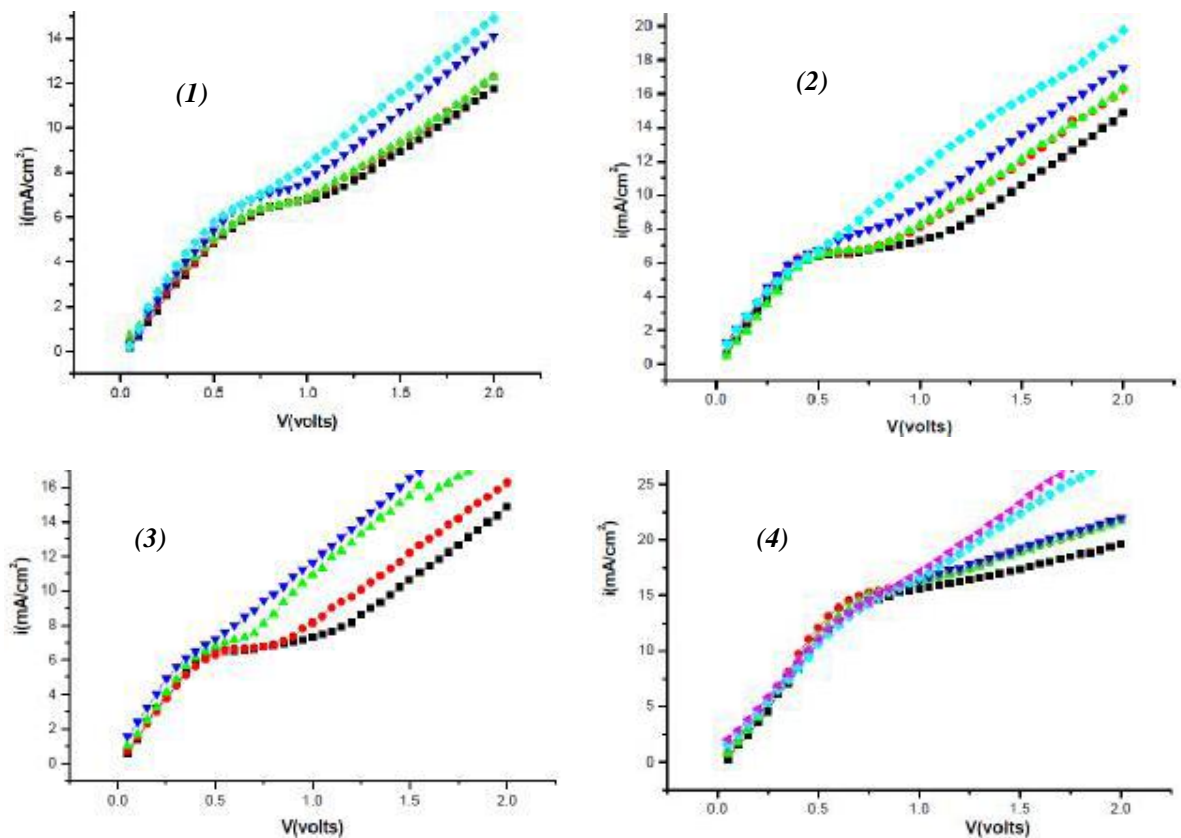


figure III-14 : influence de l'addition de : (1) acide borique ;(2) phénol ;(3) glycine ;(4) aniline sur la courbe I-V d'une solution K_2SO_4 0.05N MEC [14].

ils ont trouvé que la longueur de plateau diminue et sa pente augmente avec l'augmentation du concentration d'électrolyte faible. Pour une concentration de 0.1N, il y a disparition totale du plateau de polarisation.

Ces phénomènes sont expliqués par le changement des propriétés diélectriques de la membrane, particulièrement une nette diminution de pk_w et pk_a des électrolytes dans la membrane.

III.6 la nature du courant supra-critique (I_{over}).

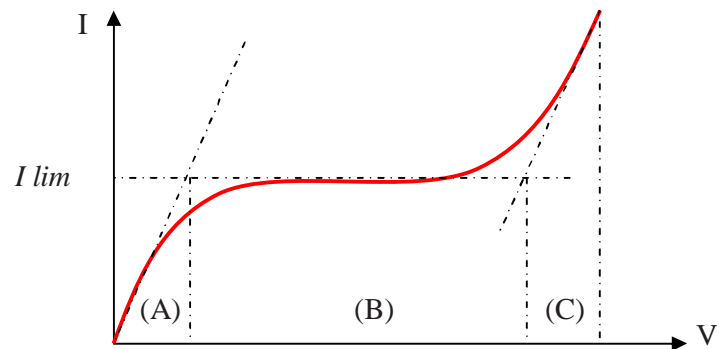


Figure III-15: la courbe intensité / potentiel ($I - V$) en électrodialyse

Dans la zone (C) de la courbe IV en électrodialyse, la remontée du courant après la polarisation est un phénomène inattendu, qui reste jusqu'à présent sans explications claires et suffisantes.

Dans la littérature [16], ce phénomène de dépassement du courant limite est attribué à quatre effets.

- **la dissociation de l'eau** : a été observée par de nombreux chercheurs, et souvent considérés comme la seule raison de courant supra-critique.
- **l'effet d'exaltation** : étudié par *Kharkats*[17]. L'apparition des H^+ et OH^- près de l'interface crée un champ électrique qui peut augmenter le transfert de contre-ion de sel, par exemple les ions OH^- produits dans la couche de diffusion à côté d'une MEC attirent les cations de sel au sien de la solution vers l'interface.
- **La convection gravitationnelle** : due à la distribution hétérogène de la densité de solution, qui cause le mouvement du liquide par la force d'Archimède [19].
- **L'electroconvection** : provient de l'action du champ électrique sur les charges spatiales dans la solution et dans la membrane.

Berezina et al [18], ont observé une augmentation de la densité de courant supra critique à travers des membranes hétérogènes *MK-40* et des membranes homogènes *MF-4SK* après avoir ajouté une petite quantité d'un agent tensio-actif, par exemple le camphre dans la solution NaCl, en contact avec la membrane du côté dilué. Les mesures avec l'interférométrie laser ont montré une diminution de l'épaisseur de la couche limite de diffusion CLD et une augmentation des oscillations des interférogrammes dans la gamme de courant supra - critique. Les auteurs expliquent ces effets par l'élévation d'écoulements convective dans la CLD sous l'action des forces électriques locales de surface.

III .6 .1 Convection gravitationnelle.

La convection gravitationnelle *CG* est provoquée par la force d'Archimède, qui apparaît dans les canaux membranaire en raison d'une distribution non-uniforme de la concentration (gradient de concentration) et/ou une distribution non-uniforme de la température (thermoconvection) [9]. Selon *Zabolostsky et al [19]*. Il est possible de distinguer la *CG* en changeant la position de la cellule d'ED dans le sens de pesanteur de la terre, ce phénomène est plus probablement pour se produire dans les solutions relativement concentrées en raison des gradients de concentration plus élevés [19], comme la figure III-16 montres,

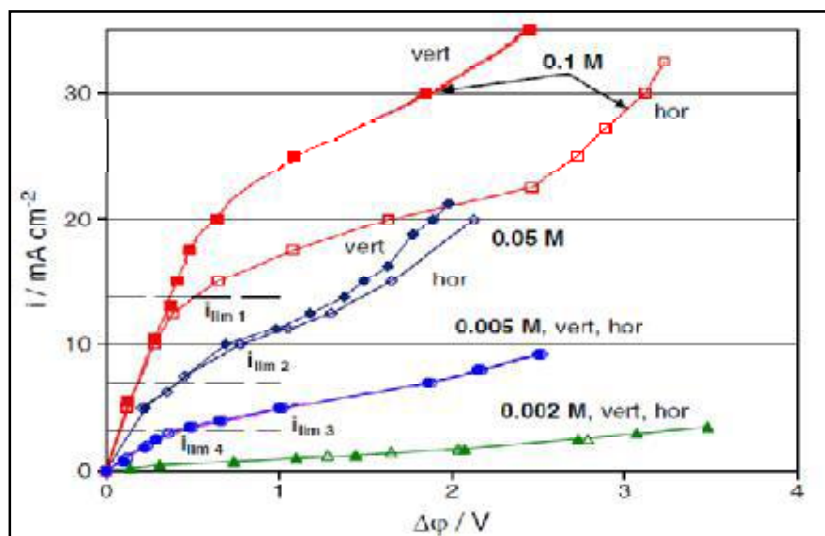


Figure III-16 : courbes I-V d'une membrane AMX dans NaCl 0.1 N ; 0.05 N ; 0.02 N ; et 0.005 N. la notation « vert » correspond à la position verticale; « hor » à la position horizontale [19].

A partir de cette figure on a un décalage de la courbe I-V seulement pour NaCl 0.1 N ; dans le cas de 0.05 N cette variation est petite, et pour la solution plus diluée elle est négligeable. Par conséquent, dans les deux derniers cas la convection gravitationnelle n'est pas responsable d'augmenter la densité de courant au-dessus de sa valeur limite.

Krol et al [20] ont étudié l'influence de la force de gravité sur les mesures chronopotentiométriques des membranes à différentes configurations de cellules. Ils ont constaté que, quand la membrane était en position horizontale, l'attraction a stabilisé le gradient de concentration dans la couche limite. L'occurrence de la convection normale a été réduite au minimum, permettant au profil de concentration de se développer dans la solution avec le temps.

Toute discussion mène à la conclusion que la convection gravitationnelle contribue au courant supracritique. Mais cependant, elle est peu susceptible d'être son origine [9].

III .6 .2 L'electroconvection

Rubinstein et al [21.22] ont élaboré la théorie d'electroconvection comme un phénomène qui déstabilise les conditions hydrodynamique de la couche limite. Elle est défini comme une convection libre non gravitationnelle, provoquées par les interactions d'un champ électrique cohérent avec les charges spatiales hétérogènes de la surface membranaire. Quand la densité de courant tend vers sa valeur limite, la concentration en ions du sel à la surface de la membrane est très faible. L'hypothèse de l'électroneutralité dans cette zone n'est plus valable. En raison de non uniformité de la conductance des ions à travers la membrane, le champ électrique n'est pas uniforme .cette non uniformité du champ électrique à la surface de la membrane est capable de générer le transport par convection du fluide à l'intérieure de celle-ci. (Figure III-17)

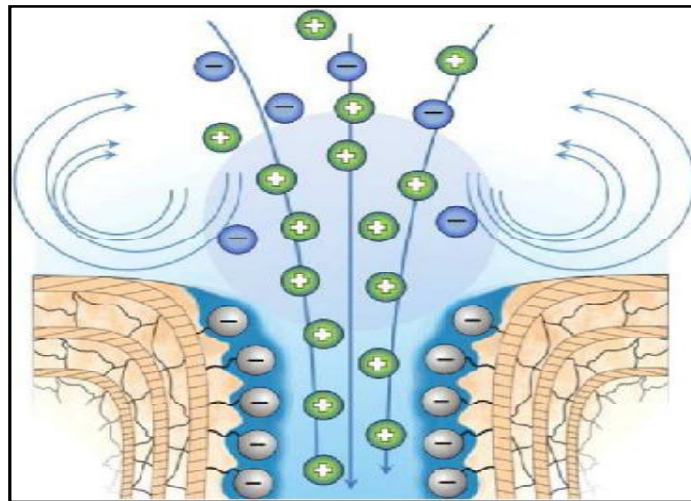


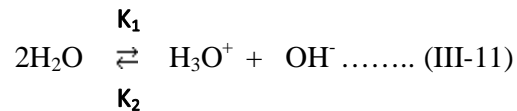
Figure III-17 : l'electroconvection à l'entrée d'un nano-pore d'une membrane cationique

L'electroconvection, se développer à partir de cette instabilité, a comme conséquence la destruction de la couche de diffusion, causant la conduction supracritique. Pas loin au-dessus du seuil d'instabilité, les vortex electroconvectives commencent à osciller d'une façon périodique, ayant l'aspect d'un bruit électrique excessif de basse fréquence.

Malgré le succès relatif de cette approche théoriques, largement cité dans la littérature, elle s'avère peu convaincante. A titre d'exemple cette théorie n'explique pas de tout les résultats de la réduction et l'élimination de plateau de polarisation par l'addition d'électrolytes faibles.

III.6.3 La dissociation de l'eau

Comme l'eau est une espèce amphotère on peut envisager un équilibre d'échange de H^+ entre molécule d'eau dite équilibre d'autoprotolyse, cette dissociation spontanée de l'eau est caractérisée par le produit ionique de l'eau c'est-à-dire la constante d'équilibre de la réaction



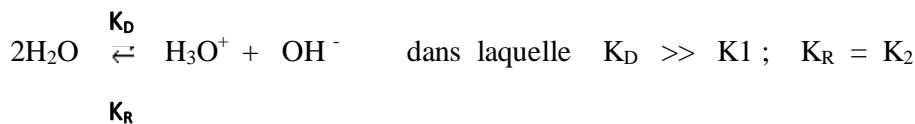
Avec $k_1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $k_2 = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ à 25°C .

La concentration en H_2O peut être considérée comme constante ($H_2O = 55,55 \text{ M}$) dans les solutions diluées et son coefficient d'activité est fixe à 1 donc :

$$K_i = K_{eq} [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \dots\dots (III-12)$$

K_i : est une constante dépend de la température appelé produit ionique de l'eau, à 25°C (298K), $K_i = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = 10^{-14} \text{ M}^2$ avec $\Delta G^\circ = -79,9 \text{ KJ/mol}$, ainsi dans l'eau pur les concentrations en ion H_3O^+ et OH^- sont les mêmes : $[H_3O^+] = [OH^-] = K^{0,5} = 10^{-7} \text{ M}$, une petite proportion des molécules d'eau est donc ionisée, ceci provoque une légère conduction du courant. Notons également que le produit ionique de l'eau s'applique à toutes solutions aqueuses quelle soit neutre, acide ou basique, est resté donc valable quand $[H_3O^+] \neq [OH^-]$.

Ce mécanisme classique de la dissociation de l'eau ne permet qu'un flux limité des protons et ions hydroxydes déterminé par la constante de dissociation k_1 et celle de réarrangement k_2 cependant, le flux de protons mesuré expérimentalement par la dissociation de l'eau sous l'effet d'un champ électrique est de 10^5 à 10^7 fois plus grand que celui calculé à l'aide de K_i , dans ce cas la réaction de dissociation de l'eau est donnée ci-dessous :



Bien que la dissociation soit beaucoup plus importante dans le cas des membranes anioniques, ce phénomène a aussi été observé dans le cas des membranes cationiques possédant des groupes carboxyliques [1]. Les groupes sulfoniques exercent un effet semblable lorsque des molécules ionisables, comme les acides aminés, sont présentes à l'intérieur de la membrane [1].

Pour expliquer ce phénomène de dissociation de l'eau améliorée, des mécanismes variés ont été proposés. Parmi ceux-ci les plus acceptés sont ;

Le modèle diffusionnel (*Rubinstein 1977*). ; La zone de répulsion (*Patel et al. 1977*) ;

Effet Wien (*Onsager 1934*) ; Réaction auto-catalytique (*R.Simons 1984, 1985*).

III.6.3.1 Les mécanismes de dissociation de l'eau

III.6.3.1.1 Le modèle diffusionnel (*Rubinstein 1977*).

Rubinstein [23]. a discuté le transfert régulier d'ion basé sur le modèle diffusionnel par la conservation de masse et l'électroneutralité utilisant les indices 1, 2, 3, 4 pour représenter, les cations de sel, les anions, les ions H⁺ et les ions OH⁻ respectivement.

Conservation de masse

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0 \quad \text{ou} \quad J_i = \text{constante} \quad (i = 1,2) \tag{III-13}$$

$$\frac{dJ_i}{dx} = R_w \quad (i = 3,4) \tag{III-14}$$

R_w est le taux de génération des H⁺ et OH⁻

Les flux ioniques J_i sont donnés par les équations de Nernst-Planck

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - D_i C_i \frac{d\Phi}{dx} \quad (i = 1,3) \tag{III-15}$$

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + D_i C_i \frac{d\Phi}{dx} \quad (i = 2,4) \tag{III-16}$$

Où $\Phi = |Z|F \psi / RT$: est le potentiel électrique sans dimensions.

L'électroneutralité

$$C_1 + C_3 = C_2 + C_4 \dots\dots\dots (III-17)$$

Les équations ont été résolues en concédant les conditions limites tel que l'imperméabilité de la membrane aux Co-ions. Le calcul a présenté le rapport courant-tension comprenant le régime supracritique, et les profils du potentiel électrique avec les profils de concentrations en H⁺ et OH⁻ dans la couche limite.

La conclusion de cette recherche n'explique pas la différence entre la dissociation de l'eau dans la membrane cationique et celle de la membrane anionique, Parce que la nature catalytique de groupement fonctionnel n'est pas tenue compte dans l'équation (III-14).

III .6 .3.1.2 La zone de répulsion (Patel et al. 1977)

Patel et al [24] ont développé le modèle théorique incorporé avec la répulsion des zones dans les solutions à côté de la surface de membrane. Ici, on considère que la membrane est idéalement perméable, permettant le passage des cations seulement. Dans les zones de répulsion, on suppose que les forces répulsives exercées par les sites fixes de la membrane sur les Co-ions sont dominantes. Le reste des couches limites sont présentes, et d'ailleurs les couches limites c'est la phase en bloc de la solution.

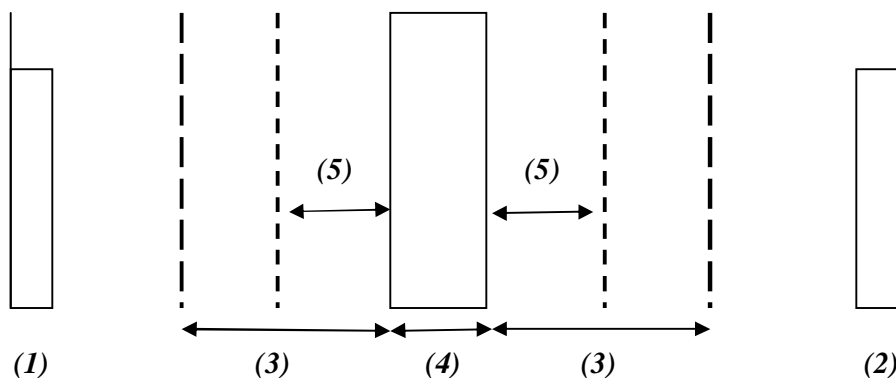


Figure III-18 : la formation des zones de répulsion sur la membrane
(1) cathode ; (2) anode ; (3) couche limite ; (4) MEC ; (5) zones de répulsion

Les équations de conservation de masse. (III-13) - (III-14) sont appliquées au système. Le rapport entre la distribution de charges spatiales et le gradient de tension électrique dans les zones de répulsion est donné par l'équation de Poisson suivante où ϵ est la constante diélectrique :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi kT}{zF\epsilon} (C_1 + C_3 - C_2 - C_4) \dots \dots \text{(III-18)}$$

Les résultats montrent que pour les membranes cationiques, des concentrations très élevées des ions H^+ sont accumulées sur la surface membranaire pendant la polarisation. La diminution de la recombinaison des H^+ et OH^- près de la membrane est responsable de ceci.

cette recherche ne tient compte de l'effet de Wien. Cependant, la théorie d'effet de Wien n'inclut pas le concept de l'effet autocatalytique, ainsi la conclusion n'explique pas la différence entre la dissociation de l'eau dans la membrane cationique et celle de la membrane anionique.

III.6.3.1.3 Effet Wien (Onsager 1934)

III.6.3.1.3.1 Le premier effet Wien

Dans les faibles champs électriques, la loi d'Ohm s'applique usuellement pour les solutions. Le courant est proportionnel au gradient de potentiel, le coefficient de proportionnalité, la résistance, est alors indépendant de la valeur du champ. En 1927 **MAX WIEN** a découvert que la conductivité d'une solution électrolytique augmente avec l'augmentation de l'intensité de champ quand des champs électriques très élevés ($> 10^6$ V/m) sont appliqués ; en d'autres termes, la loi d'ohm dans ces conditions extrêmes n'est plus valable [25].

En effet le champ électrique exerce une force importante sur l'ion et bouleverse l'environnement ionique (sphère d'hydratation) autour de la charge. La vitesse élevée de l'ion empêche le réarrangement de cet environnement, et les effets de relaxation qui ralentissent normalement celui-ci sont amoindris, ce qui augmente la conductivité, pour des champs très élevés la sphère d'hydratation ne peut plus se former et la conductivité atteint une valeur limite correspondant à celle d'une dilution infinie, cet effet est connu comme le premier effet Wien.

III.6.3.1.3.2 Le deuxième effet Wien

Le deuxième effet Wien est un résultat de l'influence du champ électrique sur la dissociation des électrolytes faibles. Dans ce cas, cet effet est encore accentué, pour différentes raisons, les ions fortement accélérés entrent en collision avec les molécules non dissociées, ce qui déplace l'équilibre de dissociation vers la formation des ions et la constante de la réaction s'accroît. Ce phénomène est connu sous le nom de « second effet Wien », et peut être exprimé par l'équation d'Onsager suivante [26]:

$$\frac{\kappa_{de}}{\kappa_{\tau}} = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \frac{b^4}{180} + \frac{b^5}{2700} + \frac{b^6}{56700} + \dots \quad (\text{III-19})$$

Avec

$$b = 0.09636 \frac{K}{\epsilon_r T^2} \dots \dots \dots (\text{III-20})$$

Où E : densité de champ électrique (v/m) ; ϵ_r : constante diélectrique relative (=78.57 H_2O à 25°C)
 K_{de} et K_d : constantes de vitesse de dissociation avec et sans champ électrique respectivement.
 Dans le cas d'intensités du champ élevé ($> 10^8$ V/m), l'équation suivante peut être employé pour calculer l'effet du champ électrique sur la constante de vitesse de dissociation:

$$\frac{\kappa_{de}}{\kappa_{\tau}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} + (8b)^{-3/4} \cdot e^{(8b)^{1/2}} \dots \dots \dots (\text{III-21})$$

Dans ces conditions K_{de} pourrait augmenter d'un facteur de 10^7 .

La figure III-19, montre que le deuxième effet Wien peut expliquer l'augmentation de la dissociation de l'eau seulement si ϵ_r est inférieur à 10.

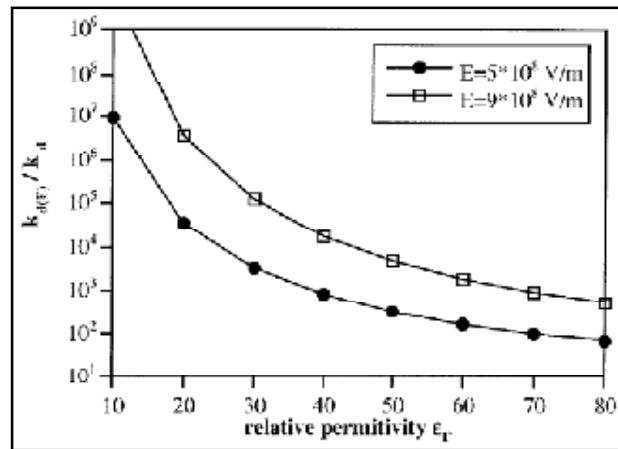


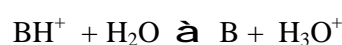
Figure III-19 : représentation de (K_{de} / K_d) en fonction de ϵ_r permittivité électrique relative [26]

L'un des défauts de ce concept est que, si l'accélération de la dissociation de l'eau était due seulement ou deuxième effet Wien, elle devrait être édénique pour les membranes cationiques et anioniques. Or il s'avère que la dissociation de l'eau est plus importante dans le cas des membranes échangeuses d'anions.

III .6 .3.1.4 Réaction autocatalytique « protonation déprotonation » (Simons 1984, 1985)

Simons [27] propose que la dissociation de l'eau peut être produite par des réactions de transfert de protons entre les groupements fonctionnels et l'eau, concéderont ces hypothèses

- La dissociation de l'eau se produit dans une région où la valeur de constante de vitesse de dissociation K_d est 10^7 fois celle en solution.
- La différence de la constante de vitesse K_d peut être attribuée au deuxième effet Wien qui due au champ électrique produit à la surface de la membrane. Le champ électrique nécessaire pour augmente la valeur de la constante K_d 10^7 fois est de l'ordre de 10^9 V/m. Mais la théorie d'Onsager est vérifiée pour des champs inférieure à 10^7 V/m. Dans ce cas d'autre effet qui ne sont pas considérés dans la théorie d'Onsager sont rentrent en jeu.
- La variation de PH ainsi que l'apparition des ions H^+ et OH^- sont dues aux réactions catalytiques protonation déprotonation comme suit.



Où B est une base neutre et BH^+ le site échangeur de la membrane.

Y.TANAKA a trouvé que la présence des ions qui peuvent consommer les H^+ et OH^- dans la solution, par exemple $MgCl_2$ et $NiCl_2$, déplace l'équilibre de dissociation de gauche à droite. Ce phénomène est due a la formation des hydroxydes $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ dans la couche de dissociation de l'eau comme nous monte la figure III-20 [28].

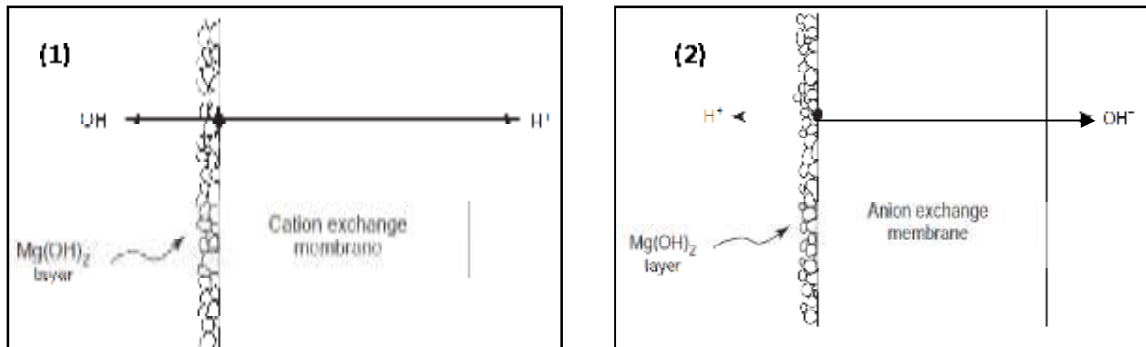


Figure III-20 : précipitation de $Mg(OH)_2$ sur la surface d'une (1) MEC ;(2) MEA [28].

K. E. Bouhidel et K. Oulmi [29]. Ont étudiés l'effet de la solution tampon sur la courbe I-V .la méthode consiste à comparer la courbe I-V de même contre ion sans et avec un co-ion ayant un pouvoir tampon .par exemple Na_2SO_4 et $(NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4)$, le rôle des ions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} est de maintenir la solution a un PH neutre, les protons quelque soit leur origine ne contribue pas au transfert du courant, la déférence entre les deux courbe présente donc la contribution des protons produits par la dissociation de l'eau au transport du courant.

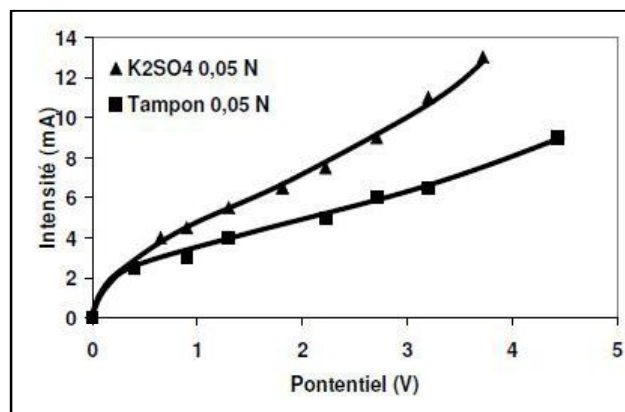


Figure III-21 : Courbe I-V de K_2SO_4 0.05N avec et sans tampon (CMV) [29].

Les résultats principaux de cette étude sont :

- La dissociation de l'eau ou un phénomène semblable se produit à l'interface des MEC.
- La contribution du proton au courant supracritique est relativement importante (> 20%).
- La dissociation de l'eau n'est pas une condition nécessaire pour obtenir le courant supracritique

III.6.4 La théorie de P.PINTAURO

P.PINTAURO ont supposé la membrane comme une série de pores cylindriques avec une distribution radial des sites fixes sur la paroi interne du pore, les interactions électrostatiques entre les charges du pore et les contre-ions qui traversent la membrane créent un champ électrique induit très fort, l'espace intermédiaire est considéré comme un diélectrique constitué d'eau, l'action du champ électrique locale et l'addition d'un électrolyte faible (acide acétique) permettent de modifier profondément les propriétés de matériau, grâce à l'effet Wien, le PKa de l'acide acétique va diminuer et ainsi modifier la permittivité du milieu.

Le modèle de *P.PINTAURO* comprend les équations suivantes

- Une équation de Boltzmann décrit la distribution radiale de l'espèce dans le pore.

$$C_i^m(r) = C_i^b \exp \left[- \frac{Z_i F \Phi(r)}{RT} - \frac{A_i}{RT} \left(\frac{1}{\epsilon(r)} - \frac{1}{\epsilon^b} \right) \right] \dots\dots (III-22)$$

Ou m et b : se rapportent à la membrane et la solution respectivement ; C_i est la concentration de l'espèce i ; Φ est le potentiel électrique ; ϵ est la constante diélectrique Z_i : est le nombre de charges ; A_i est un paramètre lié à l'hydratation des ions.

- Une équation de poisson

$$\nabla[\epsilon(r)\nabla\Phi(r)] = - \frac{F}{\epsilon_0} \sum_{i=1}^m Z_i C_i^m(r) \dots\dots\dots (III-23)$$

Ou ϵ_0 ; est la permittivité du vide

- Une équation de Booth :qui donne les variations de la constante diélectrique du milieu (membrane - solvant) le long de la direction radial sous l'action du champ électrique local.

$$\epsilon(r) = \eta^2 + \frac{3[\epsilon^b - \eta^2]}{\beta \nabla \Phi(r)} \left[\coth[\beta \nabla \Phi(r)] - \frac{1}{\beta \nabla \Phi(r)} \right] \dots\dots\dots (III-24)$$

Tel que

$$\beta = \left(\frac{\epsilon \alpha}{2kT} \right) (\eta^2 + 2) \dots\dots\dots (III-25)$$

Ou

k : est la constante de Boltzmann ; α et η : sont le moment dipolaire et l'indice de réfraction de l'eau respectivement.

les condition aux limites sont

$$\begin{aligned} \text{à } r = 0 \text{ à } \quad \frac{d\Phi}{dr} &= 0 \text{ et } \epsilon = \epsilon^b \\ \text{à } r = a \text{ à } \quad \frac{d\Phi}{dr} &= - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0(a)} \end{aligned}$$

ou ρ : est la densité de charge à la surface

- pour l'adsorption de l'électrolyte faible dans le pore de la membrane, on doit considérer l'effet de la force du champ électrique le long de la direction radial sur la constante de dissociation de l'électrolyte (deuxième effet Wien).

$$\frac{K(\nabla\phi(r))}{K(0)} = \frac{j_1[\sqrt{-H}]}{2\sqrt{-H}} \dots\dots\dots \text{(III-26)}$$

Ou

$K(0)$: est la constante de dissociation dans la solution externe

j_1 : est la fonction de Bessel

$$B = 4,818 \frac{\nabla\phi(r)}{\varepsilon(r)r^2} \dots\dots\dots \text{(III-27)}$$

La concentration de l'électrolyte non dissocié dans le pore de la membrane ionique varie avec la position du pore.

$$C_{HX}(r) = \frac{C_{H^+}(r)C_{X^-}(r)}{K(r)} \dots\dots\dots \text{(III-28)}$$

Le résultat principal du modèle de *P.PINTAURO* est :

le PK_a de l'acide acétique dans la membrane a diminué de 40% car les propriétés conductrice de la membrane vont complètement changer.

III.7 Conclusion

D'après cette étude on peut dire que, malgré toutes les approches théoriques proposées afin de mieux comprendre les mécanismes de transfert à travers les membranes échangeuses d'ions, de nombreux cas pratiques restent jusqu'à présent sans explications suffisantes.

Une bonne compréhension des mécanismes du transfert peut nous aider à l'adaptation des systèmes électro-membranaires selon les besoins et les objectifs prévus.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **H. STRATHMANN**,
Ion Exchange Membrane Separation Processes,
Membrane Science and Technology series 9, Elsevier, (2004).
- [2] **M.TAKY**
contribution a l'étude de la polarisation électrochimique des MEI
thèse de doctorat d'état université de Languedoc Montpellier (1991)
- [3] **I. HERRAIZ-CARDONA, E. ORTEGA, V. PEREZ-HERRANZ**
Evaluation of the Zn²⁺ transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry
Journal of Colloid and Interface Science 341 (2010) 380–385
- [4] **V. M. BARRAGAN , C. RUIZ-BAUZA**
Current–Voltage Curves for Ion-Exchange Membranes: A Method for Determining the Limiting Current Density
Journal of Colloid and Interface Science 205 (1998) 365–373
- [5]. **J.J. KROL, M. WESSLING, H. STRATHMANN**
Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-voltage curves and water dissociation
Journal of Membrane Science 162 (1999) 145-154
- [6]. **M. SVOBODA, Z. SLOUKA, W. SCHROTT, D. ŠNITA**
Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device
Microelectronic Engineering 86 (2009) 1371–1374
- [7]. **H.J.LEE, H. STRATHMANN, S-H MOON**
Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity
Desalination 190 (2006) 43–50
- [8] **J.H CHOI , S.H. MOON**
Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties
Journal of Colloid and Interface Science 265 (2003) 93–100
- [9] **J.H. CHOI, S.H. KIM, S.H. MOON**
Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties
Journal of Colloid and Interface Science **241**, 120–126 (2001)
- [10] **J.BALSTER, M.YILDIRIM, D.F.STAMATIALIS, R.IBANEZ, R.LAMMERTINK,V. JORDAN, M. WESSLING**
Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the overlimiting Current
J. Phys. Chem. B 2007, 111, 2152-2165
- [11] **J. BALSTER**
Membrane module and process development for monopolar and bipolar membrane electro dialysis
PhD Thesis, University of Twente (2006) The Netherlands.

- [12] **I. Marder, e. M. Ortega navarro, v. P´erez-herranz , a. M. Bernardes, j. Z. Ferreira**
Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry
Journal of Membrane Science 284 (2006) 267–275
- [13] **E. VOLODINA, N. PISMENSKAYA, V. NIKONENKO, C. LARCHET, G. POURCELLY.**
Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces
Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 247–258
- [14] **K-E. BOUHIDEL, S. BENSLIMANE**
Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electrodialysis.
Desalination 199 (2006) 67–69
- [15] **S. BENSLIMANE**
Etude expérimentale et modélisation de la courbe I-V de membrane échangeuse d'ions
Mémoire de magistère (2007) université de Batna
- [16] **V. V. NIKONENKO , N. D. PISMENSKAYA , E. I. BELOVA , P. SISTAT , P. HUGUET ,G. POURCELLY , C. LARCHET**
Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis
Advances in Colloid and Interface Science 160 (2010) 101 123
- [17] **YU.I. KHARKATS,**
The mechanism of "supralimiting" currents at ion-exchange membrane/electrolyte interfaces,
Elektrokhimiya 21 (1985) 974-977 .
- [18] **N.P. BEREZINA, N.V. FEDOROVICH, N.A. KONONENKO, E.N. KOMKOVA,**
The electrochemical behavior of camphor-containing membrane systems,
Elektrokhimiya (Russ. J. Electrochem.) 29 (1993) 1254.
- [19] **V.I. ZABOLOTSKY, V.V. NIKONENKO, N. D. PISMENSKAYA**
On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis
Journal of Membrane Science 119 (1996) 171 – 181
- [20] **J.J. KROL, M. WESSLING, H. STRATHMANN**
Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes
Journal of Membrane Science 162 (1999) 155-164
- [21] **I.RUBINSTEIN, B. ZALTZMAN**
Extended space charge in concentration polarization
Advances in Colloid and Interface Science 159 (2010) 117–129
- [22] **I. RUBINSTEIN , B. ZALTZMAN , O. KEDEM**
Electric fields in and around ion-exchange membranes I
Journal of Membrane Science 125 _1997. 17–21
- [23] **I. RUBIBNSTEIN,**
A diffusion model of "water splitting" in electrodialysis,
J. Phys.Chem. 81 (14) (1977) 1431–1436.

- [24] **R.D. PATEL, K.C. LANG, I.F. MILLER,**
Polarization in ion-exchange membrane electro dialysis,
Ind. Eng. Chem. Fundam. 16 (1977) 340–348.
- [25] **L. ONSAGER**
Deviation from ohm 's law in weak electrolytes
J. Chem Phys. 2 (1934)599-615
- [26] **H. STRATHMANN ;J.J. KROL ; H.-J. RAPP ;B, G. EIGENBERGER**
Limiting current density and water dissociation in bipolar Membranes
Journal of Membrane Science 125 _1997. 123–142
- [27] **R. SIMONS.**
Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes.
Electrochim Acta 29 (1984) 151-158
- [28] **Y. TANAKA**
Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane
Journal of Membrane Science 303 (2007) 234–243
- [29] **K. E. BOUHIDEL, K.OULMI,**
Concentration polarisation in electro dialysis : buffer solutions experimental method
Desalination 132 (2000) 199-204.
- [30] **N. PISMENSKAYA, V. NIKONENKO, B. AUCLAIR, G. POURCELLY**
Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes :Current voltage characteristics
Journal of Membrane Science 189 (2001) 129 140

Chapitre : IV

Techniques et appareillages

Le quatrième chapitre de ce mémoire présente les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées lors de la réalisation de ce travail.

La caractéristique courant-tension (courbe I-V) nous permet d'exprimer la relation entre le courant imposé et la différence de potentiel (ddp) à travers la membrane étudiée.

IV.1 dispositif de mesure

IV.1.1 Description de la cellule

Expérimentalement, la courbe I-V d'une membrane échangeuse d'ions est enregistrée en utilisant une cellule à deux compartiments de même volume réalisée au laboratoire. La concentration dans le compartiment anodique est égal à celle du compartiment cathodique, la figure suivante représente un schéma de la cellule utilisée.

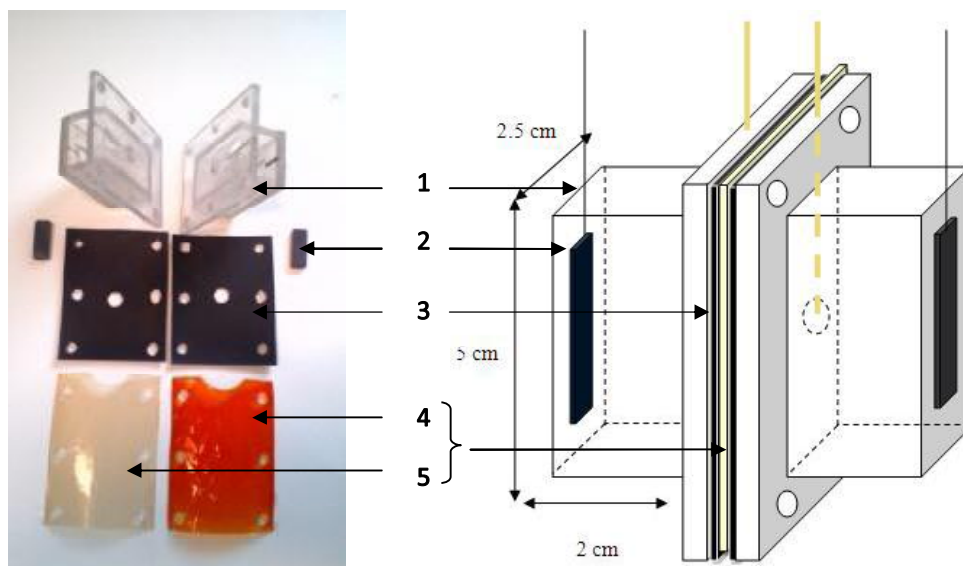


Figure III. 1 : Schéma et photo de la cellule d'étude de polarisation des MEI
1) compartiment en plexiglas ;2) électrodes de travail en graphite 3) joint ; 4) CMX ;5) AMX

La membrane ionique séparant les deux compartiments, est placée entre les deux électrodes d'injection du courant en graphite. La différence de potentiel à travers la membrane ionique est suivi à l'aide de deux sondes de potentiels en or (Au), les extrémités de ces électrodes de références sont positionnées de part et d'autre de la membrane et d'une manière très proche afin d'accéder à la ddp transmembranaire. Ces électrodes de références sont perpendiculaire à la surface de la membrane donc dans le sens des lignes du champ.

IV.1.2 montage d'étude électrochimique des membranes

L'ensemble des quatre électrodes est raccordé à un potentiostat – galvanostat *Autolab PGSTAT 30 Metrhom* permettant à la fois un balayage automatisé du courant et une lecture simultanée de la différence de potentiel. La vitesse de balayage de courant est fixée à dix microampère par seconde ($10\mu\text{A/s}$).

Le logiciel *GPES 4.9 (General Purpose Electrochemical System)* nous permet une commande au potentiostat – galvanostat, et ainsi d'introduire les conditions de fonctionnement. La figure IV.2 représente le schéma du montage électrique utilisé dans le tracé des courbes I-V des membranes échangeuses d'ions.

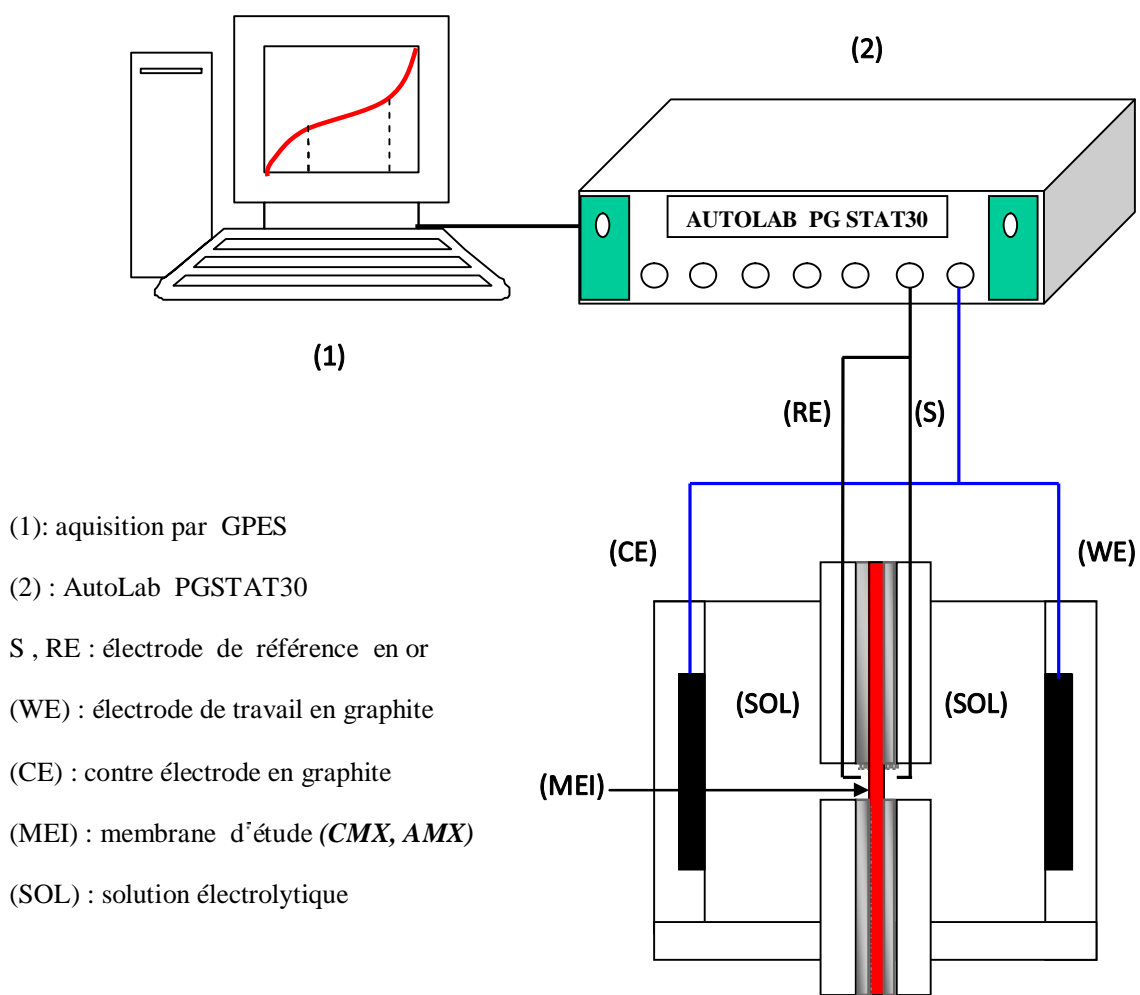


Figure IV-2 : Schéma de montage utilisé dans l'étude électrochimique des membranes

IV.2 Membranes étudiées

IV.2.1 propriétés physico-chimiques

Les membranes échangeuses d'ions utilisées dans cette étude sont fournies par la société japonaise *TOKOYAMA-SODA*, le tableau suivant présente leurs propriétés physico-chimiques.

	CMX	AMX
type de groupement	- SO_3^- (acide fort)	- N(R)_3^+ (base forte)
Caractéristiques	Bonne résistance mécanique (Na^+)	Bonne résistance mécanique (Cl^-)
Résistance électrique	3.0	2.4
force d'éclatement	> 0.4	> 0.25
Epaisseur	0.17 mm	0.14 mm
Permisélectivité	> 96 %	> 96 %
Taux de pontage	25 – 30 %	25 – 30 %
Capacité d'échange	1.5 - 1.8 meq/g sec	1.4 - 1.7 meq/ g sec

Tableau IV-1 : propriétés physico-chimiques des membranes CMX, AMX

IV.2.2 conditionnement des membranes

Avant toute mesure, la membrane est soumise à un cycle de stabilisation au cours duquel sont éliminées les éventuelles impuretés provenant de la fabrication.

Cycle de la membrane MEC

- Emersion pendant une heure dans une solution HCl 0.1 N à raison d'environ 200 ml par gramme de membrane déshydratée.
- Rinçage à l'eau distillée à raison d'un litre par gramme de membrane déshydratée et essuyage des deux faces de l'échantillon au papier filtre.
- Emersion pendant une heure dans une solution de NaOH 0.1 N à raison 200 ml par gramme de membrane.
- Rinçage avec une solution de NaCl 1 M à raison d'un litre par gramme de membrane.

Le cycle est effectué à deux reprises

Cycle de la membrane MEA

Le cycle de stabilisation est le même que pour la MEC sauf que l'ordre d'immersion dans HCl et NaOH est inverse pour la MEA.

Après le cycle de stabilisation, les membranes sont conditionnées au préalable pendant 24 heures dans la solution d'électrolyte dans laquelle on souhaite réaliser la mesure.

IV.3 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont regroupés dans le tableau suivant

Nom	Formule	Marque	pureté
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Panréac	> 99 %
Sulfate de potassium	K_2SO_4	fluka	> 99 %
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Panréac	> 99 %
Chlorure de sodium	NaCl	Panréac	> 99 %
Chlorure de potassium	KCl	Merck	> 99.5 %
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	Merck	> 99.8 %
Chlorure de calcium	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 97 %
Chlorure de baryum	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
Ammoniac	NH_3	Merck	> 25 % d = 0.91
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$	Riedel-deHaen	> 99.5 %
Acide borique	H_3BO_3	Cheminova	> 99.5 %
Acide acétique	CH_3COOH	Biochem	> 99.5 % d = 1.082
Acide formique	HCOOH	Merck	> 98 % d = 1.22
Acide oxalique	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %
Acide benzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Fluka	> 98 %
Acétate de sodium	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Panréac	> 99 %
Acétate de potassium	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Fluka	> 99 %
Acétate de zinc	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-deHaen	> 99 %
Acétate de cuivre	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
Acétate de plomb	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
Nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel-deHaen	> 98 %
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck	> 99.5 %
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 98 %
Nitrate de cadmium	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
Sulfate de cuivre	$\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %

Le borate de potassium, l'oxalate de potassium, le formiate de potassium, le benzoate de potassium et l'acétate de calcium sont préparés au sien de laboratoire.

Chapitre : V

Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux et la discussion de l'ensemble des courbes intensité potentiel réalisées sur les MEI dans différentes conditions. Les cinq parties de ce chapitre sont :

- 1) Effet de la concentration et la nature de l'électrolyte sur la courbe IV
- 2) étude des systèmes binaires Na^+/K^+ (CMX); $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (AMX)
- 3) Influence de l'état initiale de la membrane
- 4) Effet des électrolytes faibles et des solutions tampons
- 5) Effet du tampon acétate/acide acétique sur le phénomène de polarisation

V.1 Première partie :

Effet de la concentration et la nature de l'électrolyte sur la courbe I-V.

les phénomènes de polarisation sont beaucoup plus importants avec les solutions dilués qu'avec les solutions concentrées, du fait que l'interface membrane / solution s'appauvrit beaucoup plus vite en espèces conductrices.

Dans la littérature, Plusieurs recherches [1-5] ont étudié l'effet de la concentration sur la densité de courant limite (DCL). Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de la concentration de l'électrolyte sur la DCL, la pente de la zone ohmique et la pente du plateau de polarisation. Nous avons également étudié l'effet de la nature de contre ion.

V.1.1 Influence de la concentration

V.1.1.1 Influence de la concentration sur la densité de courant limite.

Les deux systèmes étudiés sont :

K₂SO₄ 0.005 - 0.1 N /CMX/ K₂SO₄ 0.005 - 0.1 N

NaCl 0.005 - 0.1 N /AMX/ NaCl 0.005 - 0.1 N

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures suivantes :

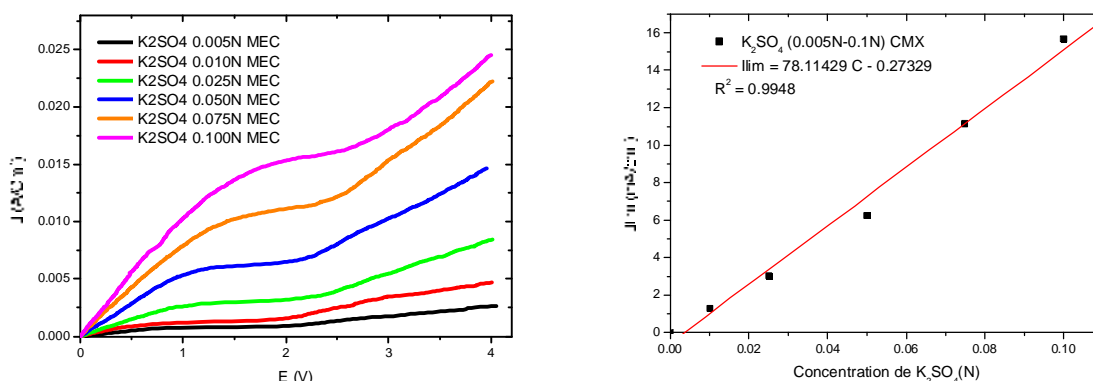


Figure V-1 : Effet de la concentration de K₂SO₄ sur la densité de courant limite (CMX).

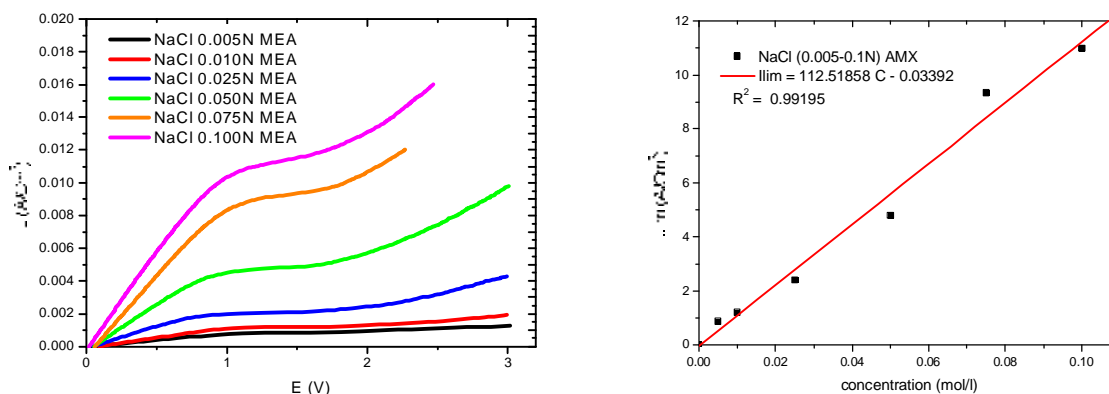


Figure V-2 : Effet de la concentration de NaCl sur la densité de courant limite (AMX)

Nous constatons à partir de ces deux figures que :

- Les courbes présentent nettement les trois régions typiques de la caractéristique I-V d'une membrane échangeuse d'ions : la zone ohmique, le plateau de polarisation et la zone de courant supracritique.
- la densité de courant limite augment linéairement avec la concentration de l'électrolyte.
- La résistance de la zone ohmique est inversement proportionnelle à la concentration.
- La longueur du plateau diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente.

Les résultats obtenus sont en accord avec plusieurs travaux réalisés auparavant [1-5].

La linéarité entre la densité de courant limite et la concentration de la solution peut être

expliquer par l'équation de courant limite comme suit : $i_{lim} = \frac{C_D \cdot D \cdot F}{(\bar{r} - r^+) \delta}$... (5.1)

lorsque D , δ , \bar{r} et r^+ maintenir constantes, l'équation devient $i_{lim} = K C_D$

V.1.1.2 Influence de la concentration Sur la pente de la zone ohmique.

Nous avons calculé dans chaque cas, la pente de la zone ohmique (1/R) à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

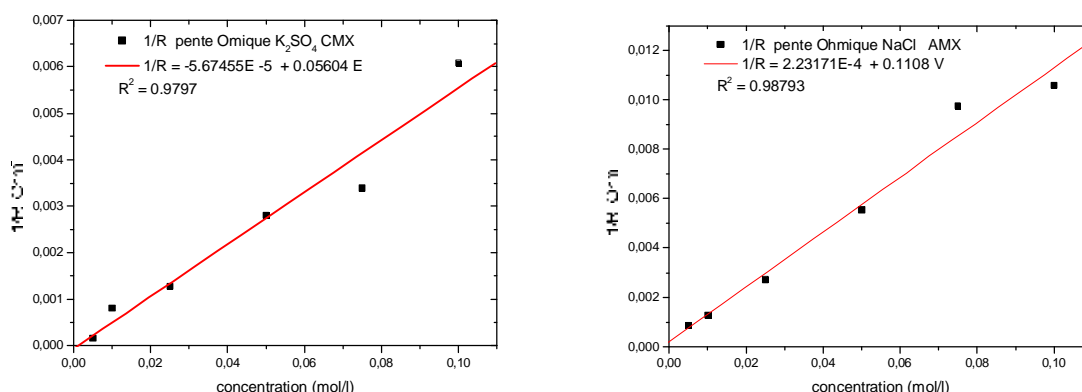


Figure V-3 : la pente de la zone ohmique (1/R) en fonction de la concentration de l'électrolyte.

On définit la conductivité molaire d'un électrolyte comme le rapport de la conductivité (1/R) sur la concentration.

$$\Lambda_{\square} = \frac{K}{C} \rightarrow \frac{1}{R} = \Lambda_{\square} C$$

dans les deux cas des membranes CMX et AMX, une relation linéaire entre la concentration et la pente de la zone ohmique a été trouvée. Donc le coefficient de proportionnalité est la conductivité molaire de l'électrolyte.

V.1 .1.3 Influence de la concentration Sur la pente de plateau.

De la même manière, la pente de plateau a été calculée pour chaque concentration dans les deux types des membranes, les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

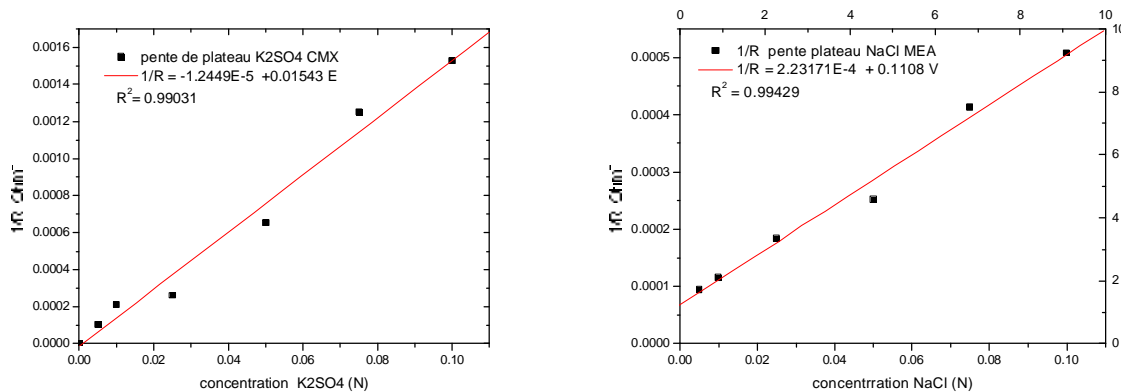


Figure V-4 : la pente du plateau (1/R) en fonction de la concentration de l'électrolyte.

une relation linéaire entre la concentration de l'électrolyte et la pente de plateau de polarisation a été constaté, ce résultat est très important et peut nous aider à comprendre le sens physique du phénomène de polarisation membranaire.

V.1 .1.4 Influence de la concentration Sur le bruit électrique.

Nous avons étudié l'influence de la concentration sur le bruit électrique par la courbe dérivée. Les résultats obtenus sont présentés sur les deux figures suivantes.

- **Cas de la membrane cationique CMX.**

La figure suivante présente les deux courbes dérivée de K_2SO_4 0.005N et 0.1N respectivement.

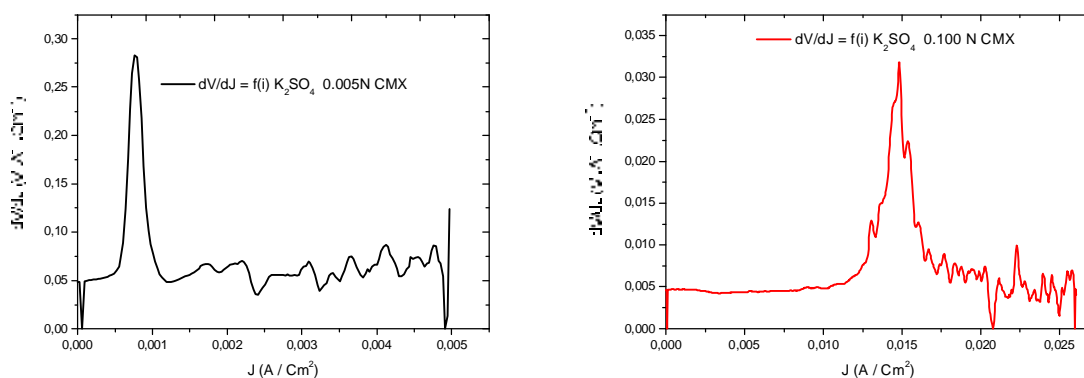


Figure V-5 : Etude de bruit électrique par la courbe dérivée de K_2SO_4 , CMX.

A partir de cette figure, on peut dire que :

- Le bruit électrique apparait avec le courant limite, et devient plus important dans la zone de courant supracritique.
- Il devient aussi plus important avec les solutions les plus concentrés.

- Cas de la membrane anionique AMX.

La figure suivante présente les deux courbes dérivées de NaCl 0.005N et 0.1N respectivement.

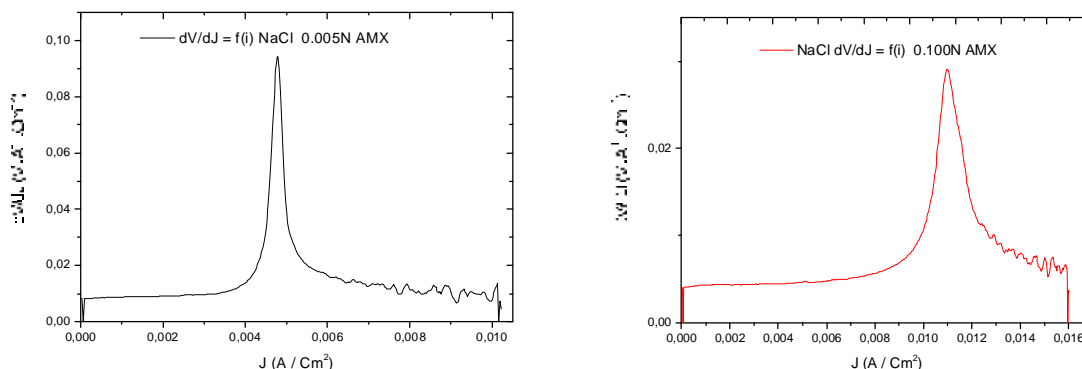


Figure V-6 : Etude de bruit électrique par la courbe dérivée de NaCl, AMX.

Si on compare les deux figure V-5 et V-6, on peut remarquer que :

le transfert supra-critique des ions K^+ et Cl^- est totalement différent, malgré qu'ils procèdent presque les mêmes mobilités, du fait que le bruit électrique est plus important avec l'ion K^+ que l'ion Cl^- , ceci peut s'expliquer par l'hydratation des ions. Les cations dissous sont généralement hydratés par contre les anions sont rarement hydratés, selon la théorie d'Onsager (effet Wien), l'atmosphère d'hydratation sera perturbé par le champ électrique énorme ($10^7 V.m^{-2}$). Ce qui traduit par un bruit électrique plus important.

L'étude du bruit électrique pour différents cations confirme cette hypothèse.

V.1.2 Effet de la nature du contre-ion.

V.1.2.1 Cas de la membrane cationique CMX.

Dans ce cas on a étudié l'influence de contre-ion sur le phénomène de polarisation et sur le bruit électrique de la membrane échangeuse de cation CMX, dans les trois systèmes suivants :

K_2SO_4 0.05N /CMX/ K_2SO_4 0.05N

Na_2SO_4 0.05N /CMX/ Na_2SO_4 0.05N

$(NH_4)_2SO_4$ 0.05N /CMX/ $(NH_4)_2SO_4$ 0.05N

Ensuite, nous avons comparé le bruit électrique de potassium à celui de calcium, où les deux systèmes étudiés sont :

KCl 0.05N /CMX/ KCl 0.05N

$CaCl_2$ 0.05N /CMX/ $CaCl_2$ 0.05N

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

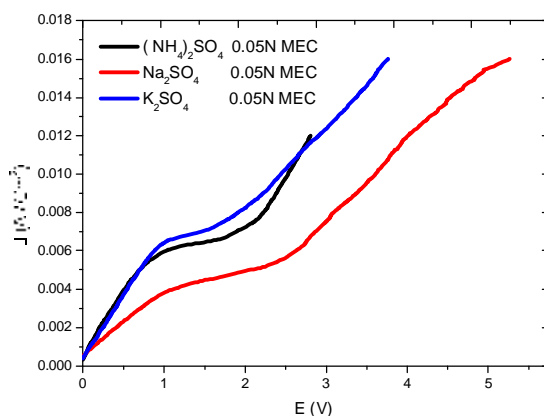


Figure V-7: Effet de la nature de contre-ion sur la courbe I-V (CMX).
Cas des électrolytes : K_2SO_4 ; Na_2SO_4 ; $(NH_4)_2SO_4$

A partir de ces résultats on peut remarquer que :

- La densité de courant limite dépend fortement de la nature du contre-ion. Le courant limite de l'ion sodium est inférieur à celui de l'ion potassium. Ce fait s'explique facilement en tenant compte de la différence de conductivité molaire équivalente des ions dans la solution ($\lambda_{Na^+}^0 = 50,14 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol}$; $\lambda_{K^+}^0 = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol}$).
- La conductivité molaire de l'ion K^+ est égale à celle de l'ion NH_4^+ , ce qui explique la superposition de leurs courbes dans la zone ohmique.
- La densité de courant limite de l'ion K^+ est légèrement supérieure à celle de l'ion NH_4^+ , les deux ions ont des comportements différents dans la membrane, qui peuvent être expliqués par les propriétés acido-basique de l'ion ammonium.

Pour mieux comprendre le comportement des trois ions dans la membrane, on a comparé leurs bruits électriques respectifs dans la zone du courant supracritique par les courbes dérivées. La figure suivante présente les résultats obtenus.

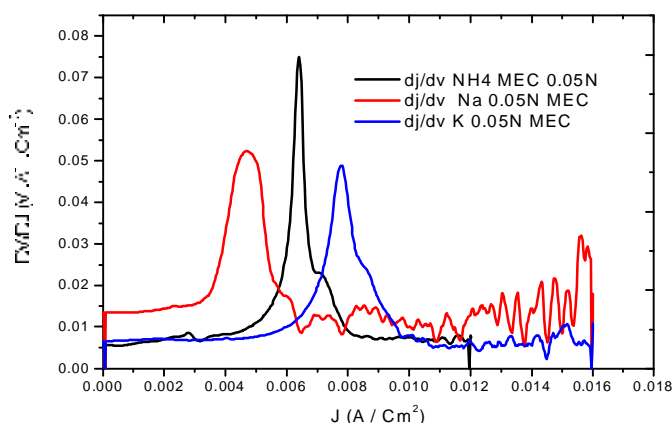


Figure V-8 : étude de bruit électrique des ions K^+ , Na^+ , NH_4^+ par les courbes dérivées (CMX).

A partir de cette figure on peut remarquer que :

- Le bruit électrique dans la zone supracritique est plus important dans le cas de l'ion sodium Na^+ que l'ion potassium K^+ .
- L'ion ammonium NH_4^+ ne présente pas de bruit lors de son transfert supracritique.

Ce fait peut être expliqué par le rayon hydraté de l'ion, plus que ce dernier est grand plus le bruit électrique devient d'importance.

Nous avons aussi comparés les bruits électriques des deux cations Ca^{+2} et K^+ pour étudier l'effet de la charge sur le bruit électrique.

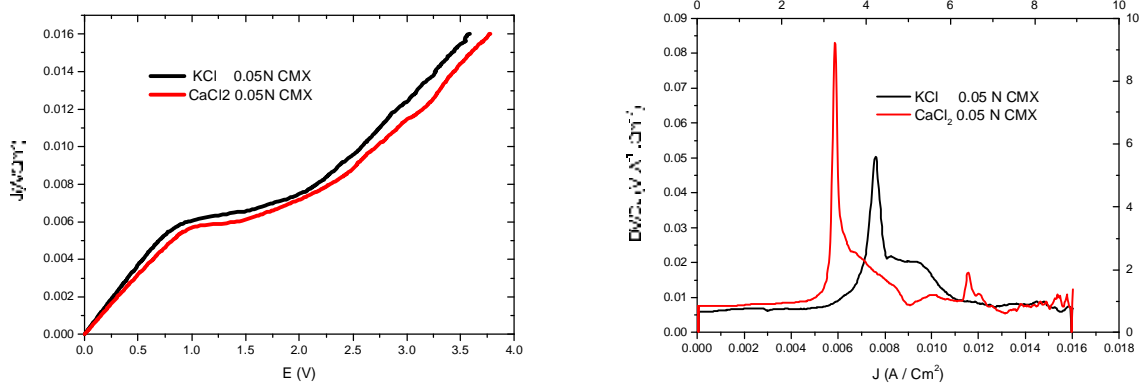


Figure V-9: les courbes IV et les courbes dérivées des ions Ca^{+2} , K^+ membrane CMX.

A partir de cette figure on peut remarquer que :

- La densité de courant limite de K^+ est supérieure à celle de Ca^{+2} . de fait de leurs mobilités différentes.
- Le bruit électrique de calcium est relativement plus important que celui de potassium.

V.1.2.2 Cas de la membrane anionique AMX

De la même manière, nous avons étudié l'effet de la nature d'anion sur la densité de courant limite, ainsi sur le bruit électrique de la membrane AMX, les deux systèmes étudiés sont :

Na_2SO_4 0.05N /AMX/ Na_2SO_4 0.05N

NaCl 0.05N /AMX/ NaCl 0.05N

les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante, on peut dire que :

- Le courant limite de l'ion chlorure est inférieur à celui de l'ion sulfate de fait de la légère différence des mobilités des deux ions dans la solution.

$$(\lambda^0 \text{Cl}^- = 76,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol} ; \lambda^0 \text{SO}_4^{-2} = 80 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol})$$

- la superposition des deux courbes dans la zone ohmique peut être expliquée par les conductivités molaire voisines des ions Cl^- et SO_4^{-2} .

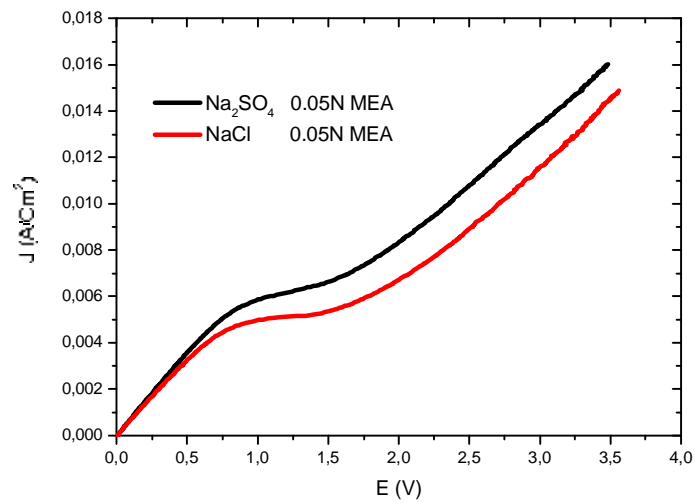


Figure V-10 : Effet de la nature du contre-ion sur la courbe I-V (AMX).
Cas des électrolytes : Na_2SO_4 ; NaCl

le bruit électrique des deux ions Cl^- et SO_4^{2-} est également étudié, la figure suivante présente les courbes obtenues.

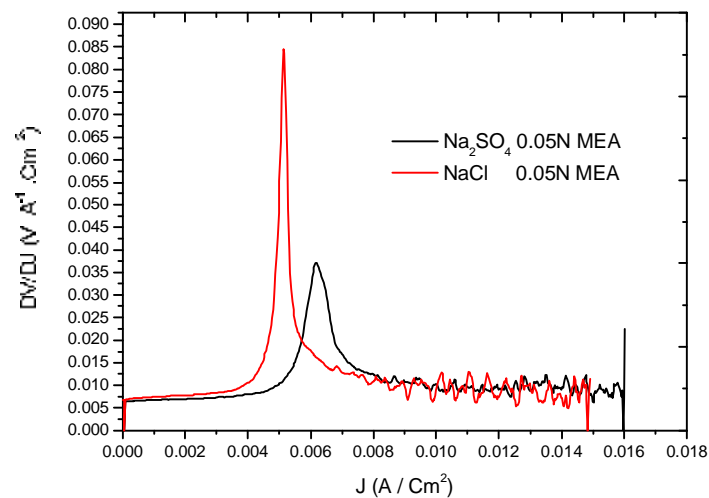


Figure V-11: étude de bruit électrique des ions Cl^- ; SO_4^{2-} par les courbes dérivés (AMX).

De cette figure on peut dire que :

- Le bruit électrique dans la zone supracritique est plus important dans le cas de l'ion chlorure Cl^- qu'avec l'ion sulfate SO_4^{2-} . la taille des ions peut expliquer le phénomène.

V.1.3 Effet de la nature du co-ion sur la courbe I-V.

L'influence de co-ions sur la courbe de polarisation a été pratiquement étudiée dans le cas de la membrane CMX et la membrane AMX. Dans le cas de la membrane CMX, le courant est transporté par l'ion potassium provient de la dissolution de ses chlorures et ses sulfates, tandis que l'ion chlorure est le responsable de transfert de courant dans la membrane AMX, par dissolution des deux sels : le chlorure d'ammonium et le chlorure de sodium.

les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

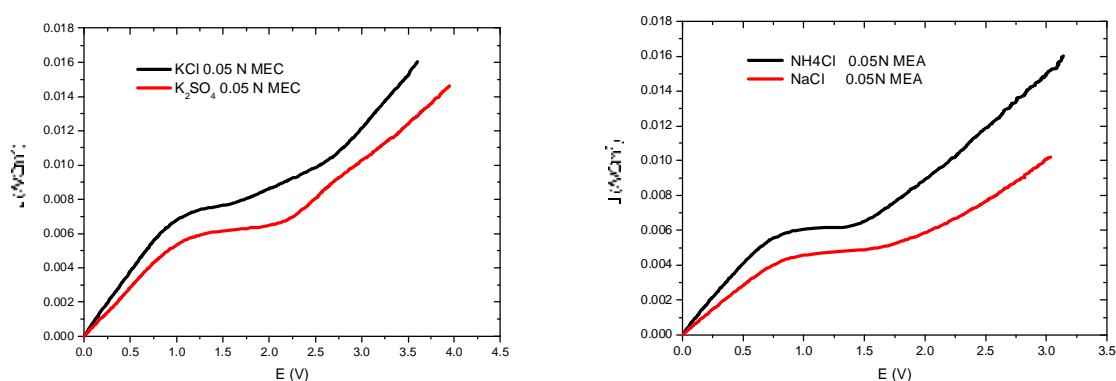


Figure V-12 : Effet de la nature du co-ion sur la courbe I-V (CMX)

Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes, théoriquement, ils ne participent pas au transfert à travers la membrane mais, d'après les deux figures, on peut dire que leur présence influe sur le transport de contre-ion. Une forte concentration des co-ions amène parfois certains d'entre eux à pénétrer par fuite.

V.1.4 Conclusion.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration sur les phénomènes de transport à travers les deux membranes Neosepta CMX et AMX. Les courbes I-V ont les mêmes allures et présentent les trois zones caractéristiques : ohmique, plateau et supracritique. Les deux premières zones sont lisses tandis que la troisième est caractérisée par un bruit électrique.

L'équation de courant limite basée sur la théorie classique de la polarisation de concentration peut expliquer d'une manière satisfaisante la relation linéaire obtenue entre la densité de courant limite et la concentration de l'électrolyte, mais elle n'explique pas du tout la linéarité entre la pente du plateau et la concentration de l'électrolyte dans les deux types des membranes AMX et CMX.

V.2 Deuxième partie : étude des systèmes binaires Na^+/K^+ (CMX); $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (AMX).

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la composition du mélange sur la courbe I-V. La comparaison des courbes I-V, l'élaboration d'une équation d'Ilim de binaire et la pente du plateau de polarisation sont particulièrement étudiés.

V.2.1 Cas du mélange Na^+/K^+ avec la membrane cationique CMX.

La concentration totale des contre-ions est fixée à 0.05N. Les résultats obtenus en faisant varier les proportions sont représentés sur la figure suivante.

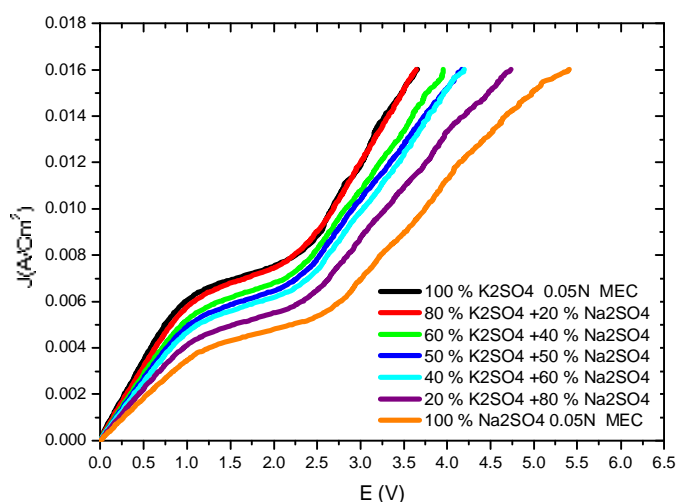


Figure V-13 : courbes I-V du mélange Na^+/K^+ à différentes proportions (CMX).

nous avons étudiés aussi la variation de la densité de courant limite, la pente de la zone ohmique et la pente de plateau de polarisation en fonction de pourcentage de l'ion Na^+ dans le mélange. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures suivantes.

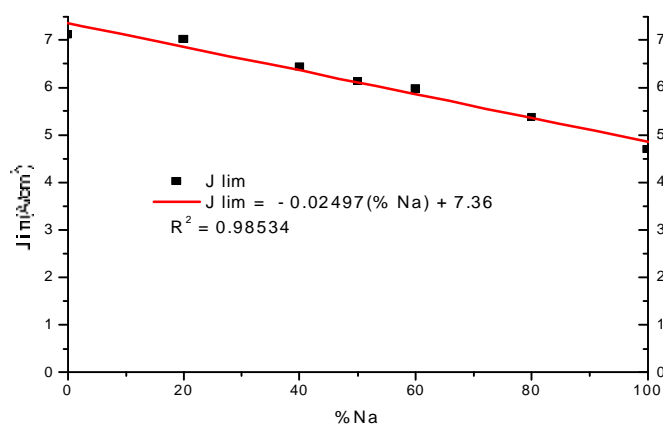


Figure V-14 : variation de la densité de courant limite du binaire Na^+/K^+ (CMX).

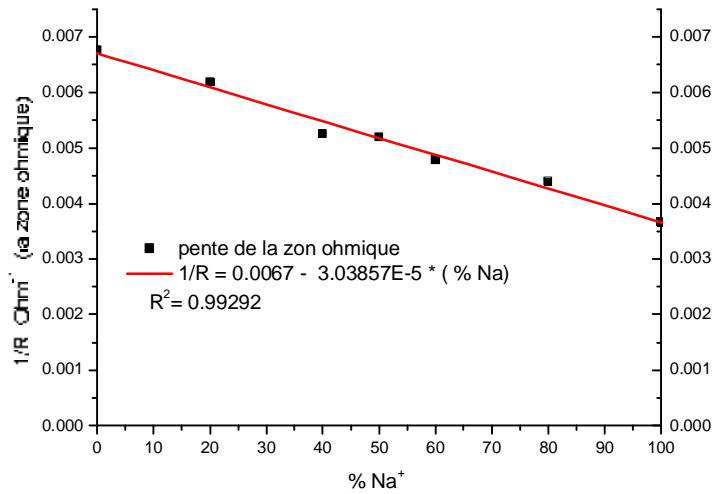


Figure V-15 : variation de la pente de la zone ohmique du binaire Na⁺/K⁺ (CMX).

D'après ces résultats on peut dire que :

- La valeur de voltage limite est indépendante de la composition du mélange.
- la densité de courant limite varie linéairement avec le pourcentage de Na⁺ dans le mélange.
- le système devient plus résistif si en faisant remplacer l'ion K⁺ par l'ion Na⁺. Ce comportement peut être expliqué par le nombre de transport de l'ion Na⁺ dans la solution qui a été inférieur à celui de l'ion K⁺.

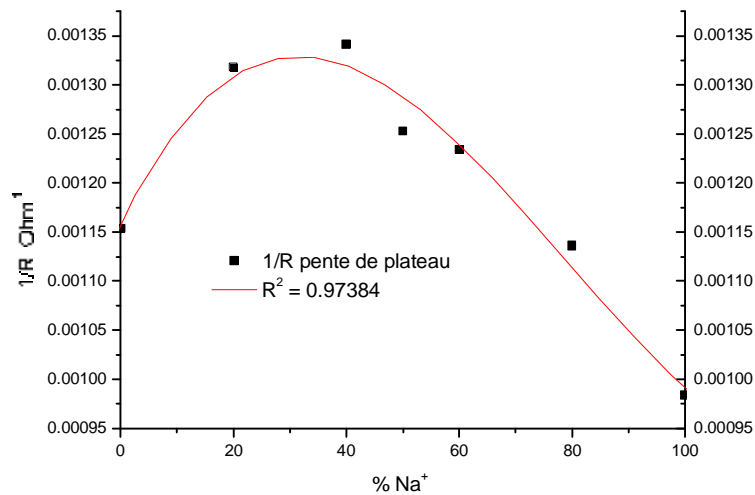


Figure V-16 : variation de la pente de plateau du binaire Na⁺/K⁺ (CMX).

Un résultat tout à fait remarquable : la pente du plateau présente un maximum pour la composition de mélange (Na⁺/K⁺) = 42%, selon l'équation suivante.

$$1/R = 0,00116 + 1,18047 \text{ E-}5 * (\text{Na}\%) - 2,3342 \text{ E-}7 * (\text{Na}\%)^2 + 9,86574 \text{ E-}10 * (\text{Na}\%)^3.$$

Ce phénomène inattendu peut nous aider à comprendre le sens physique de la pente du plateau.

V.2.1.1 Cas du mélange K⁺/H₂O avec la membrane cationique CMX.

Pour étudier l'effet de l'ion sodium sur le transfert de potassium dans le binaire, nous avons remplacés le sodium dans ce cas par l'eau, les pourcentages de K⁺ sont les même, les résultats sont présentés sur la figure suivante.

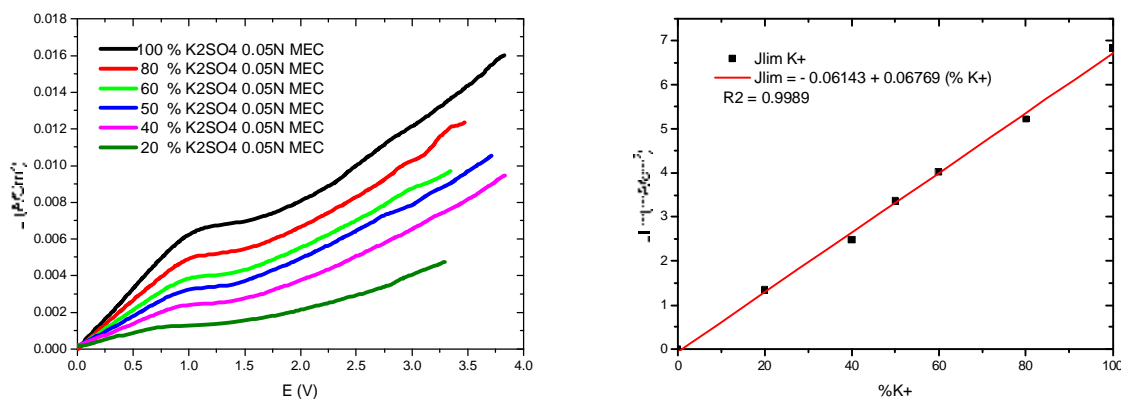


Figure V-17 : courbes I-V du mélange H₂O / K⁺ à différentes proportions (CMX).
variation de la densité de courant limite en fonction de % K⁺ (CMX).

A partir des deux figures

- La densité de courant limite croit linéairement avec le pourcentage de K⁺, c'est le même résultat de l'effet de la concentration.

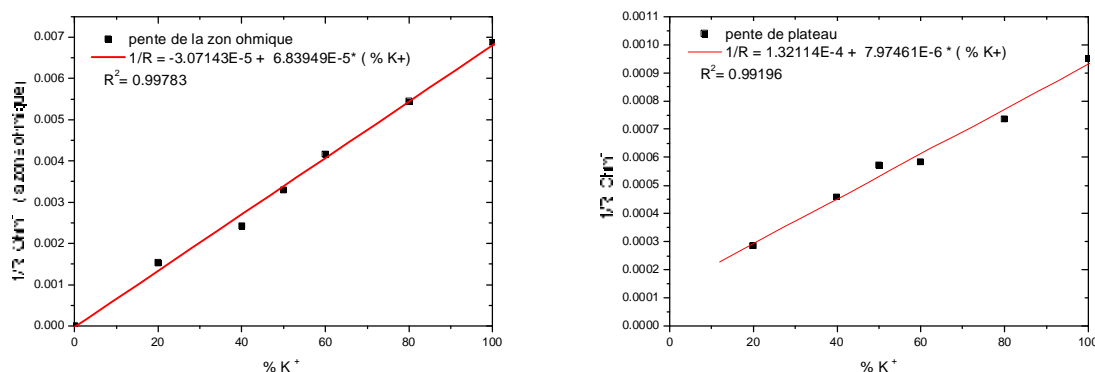


Figure V-18 : variation de la pente de la zone ohmique et la pente de plateau en fonction de % K⁺ (CMX).

La comparaison des deux courbe de la pente de plateau de polarisation de K⁺, sans et avec Na⁺ nous permet de déduire que : L'ion Na⁺ influe directement sur le passage de K⁺ à travers la membrane, de fait que cette dernière devient plus conductrice dans la zone de polarisation, ce qui traduit pratiquement par un maximum de la pente de plateau qui correspond à la composition [30%Na⁺,70%K⁺].

V.2.2 Cas du mélange SO_4^{-2}/Cl avec la membrane anionique AMX.

Le système étudié dans ce cas est :

(-)[$Na_2SO_4 + NaCl$] (0.05N) /AMX/ [$Na_2SO_4 + NaCl$] (0.05N) (+)

La concentration totale des ions $[Cl^-] + [SO_4^{-2}]$ est maintenue constante (0.05N), en faisant varier leurs proportions. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

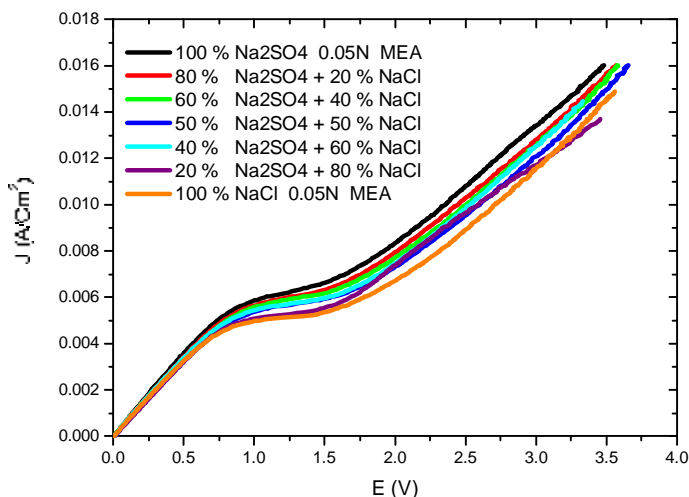


Figure V-19 : courbes I-V du mélange SO_4^{-2}/Cl à différentes proportions (AMX).

D'après ces résultats on peut dire que :

- La valeur de voltage limite est indépendante de la composition du mélange.
- L'écart entre la courbe de SO_4^{-2} 100 % et Cl^- 100 % est moins important que celui des courbes 100 % Na^+ et 100 % K^+ , la différence des mobilités est la cause principale.

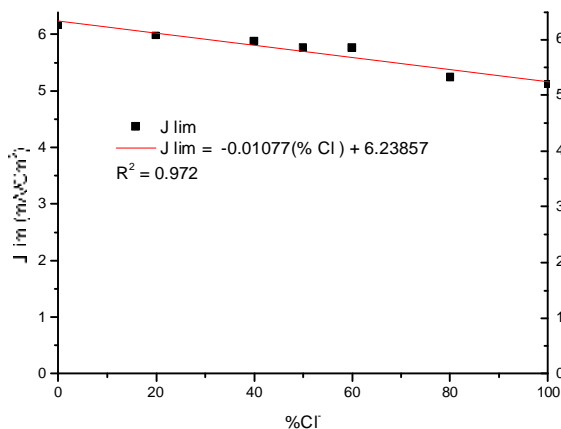


Figure V-20 : variation de la densité de courant limite du binaire SO_4^{-2}/Cl (AMX).

Une relation linéaire est établie entre la densité de courant limite et le pourcentage de l'ion chlorure Cl^- dans le binaire.

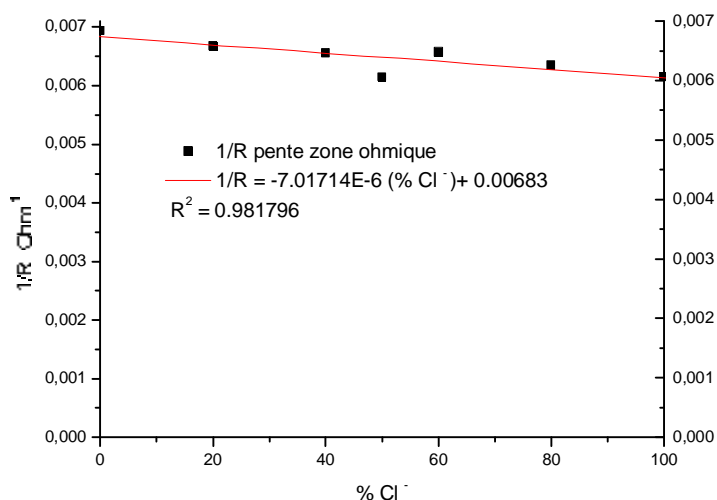


Figure V-21 : variation de la pente de la zone ohmique du binaire $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (AMX).

La pente de la zone ohmique ($1/R$) varie linéairement avec le pourcentage de l'ion Cl^- dans le mélange $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, la résistance de système diminue lorsque on remplace un ion plus mobile par un autre plus lent.

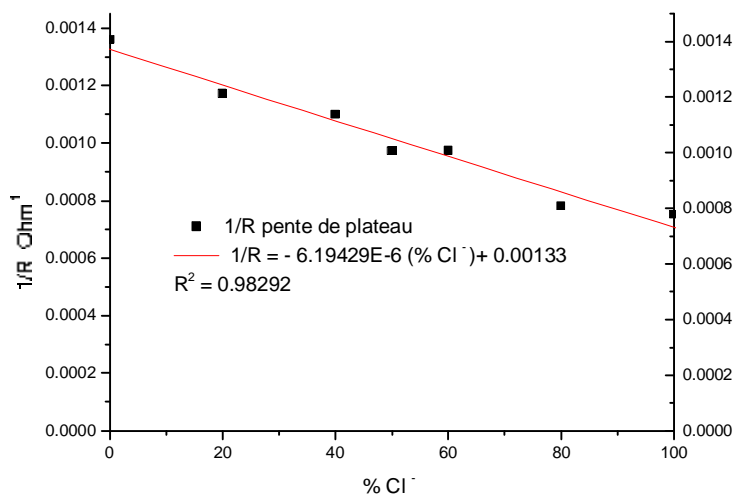


Figure V-22 : variation de la pente de plateau du binaire $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (AMX).

Dans le cas de la membrane anionique, le binaire des anions se comporte d'une manière déférente à celle de binaire des cations, nous avons trouvés une relation linéaire entre la pente de plateau et le pourcentage de Cl^- dans le mélange, dans ce cas le système reprend de la même manière de la zone ohmique.

V.2.3 Conclusion

D'après les résultats obtenus, le sens physique de la pente de plateau est un aspect très important pour comprendre les mécanismes de la polarisation électro-membranaire.

V.3 Troisième partie : influence de l'état initial de la membrane.

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'état initial de la membrane sur la caractéristique I-V. La membrane est soumise à un cycle de stabilisation puis, elle est conditionnée pendant 24 heures dans la solution d'équilibre. Enfin elle est rincée à l'eau distillée.

V.3.1 Cas de KCl à travers la membrane CMX équilibrée dans BaCl₂ 0.1N

Le système étudié dans ce cas est :

(-) KCl (0.05N) /CMX (24 h BaCl₂)/ KCl (0.05N) (+)

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante

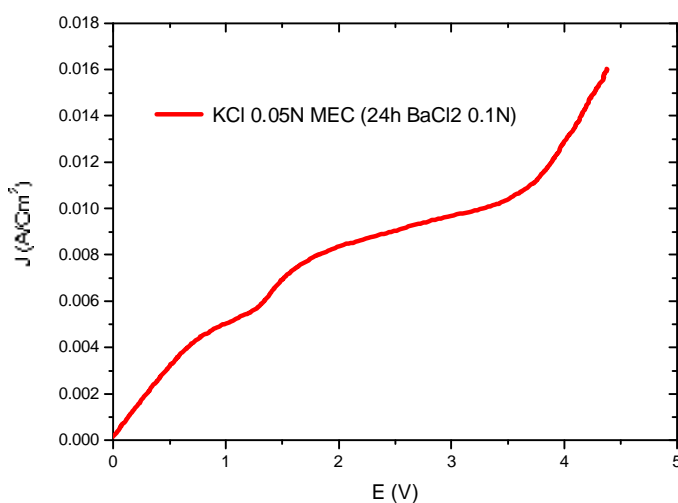


Figure V-23 : Courbe I-V de KCl 0.05 N (membrane CMX équilibrée dans BaCl₂ 0.1N 24h)

D'après cette figure on peut remarquer que nous avons deux plateaux. Le premier est issu à la polarisation de l'ion Ba⁺⁺, tandis que le second à celle de l'ion K⁺. Dans ce cas le baryum bloque le passage du potassium et impose sa polarisation propre.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons tracé les courbes I-V des deux systèmes suivants :

(-) KCl (0.05N) /CMX (24 h KCl)/ KCl (0.05N) (+)

(-)BaCl₂ (0.05N) /CMX (24 h BaCl₂)/ BaCl₂ (0.05N) (+)

Et les comparer à la courbe du système (-) KCl (0.05N) /CMX (24 h BaCl₂)/ KCl (0.05N) (+)

Les résultats obtenus sont représentées sur la figure suivante

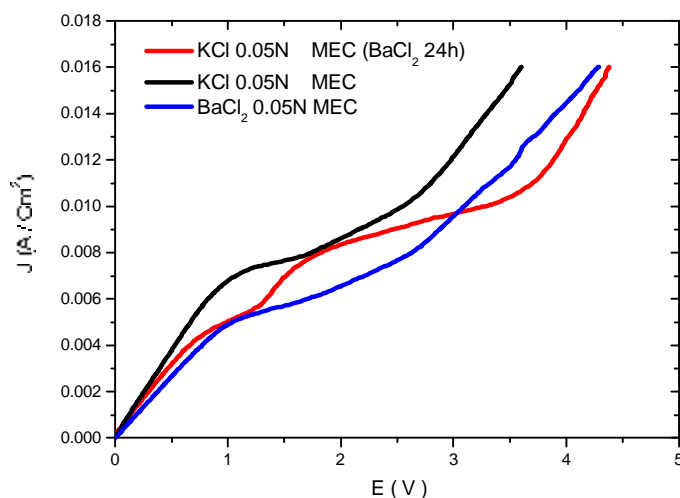


Figure V-24 : Courbes I-V de KCl, BaCl₂ et KCl ou la membrane est équilibré dans BaCl₂ 0.1N (24h)

D'après cette figure on peut dire que

- la densité de courant limite de l'ion baryum (bleue) est la même que celle du premier plateau de la membrane modifiée (rouge).
- la densité de courant limite de l'ion potassium (noire) est la même que celle de deuxième plateau de la membrane modifiée.
- L'écart dans la zone ohmique, entre les deux courbes des ions Ba⁺² et K⁺ est due à leurs mobilités différentes.
- La longueur du deuxième plateau est plus importante que celle de la courbe K⁺ (noire). ceci peut s'expliquer par la contribution de Ba⁺² dans la polarisation de K⁺.

La dernière remarque est confirmée par la dérivé de la courbe I-V issue au transfert de K⁺ à travers une membrane équilibrer dans BaCl₂ 0.1N 24h.

Dans ce cas nous avons trois pics :

- le premier pic est causé par la polarisation de l'ion baryum. Il coïncide avec le plateau de l'essai de Ba⁺² seul.
- le deuxième pic issu à la contribution de Ba⁺² dans la polarisation de K⁺.
- le troisième pic est causé par la polarisation retardée de l'ion K⁺.
- le deuxième et le troisième pic sont très proches l'un de l'autre. C'est le deuxième plateau de la courbe IV qui présente un changement de pente.

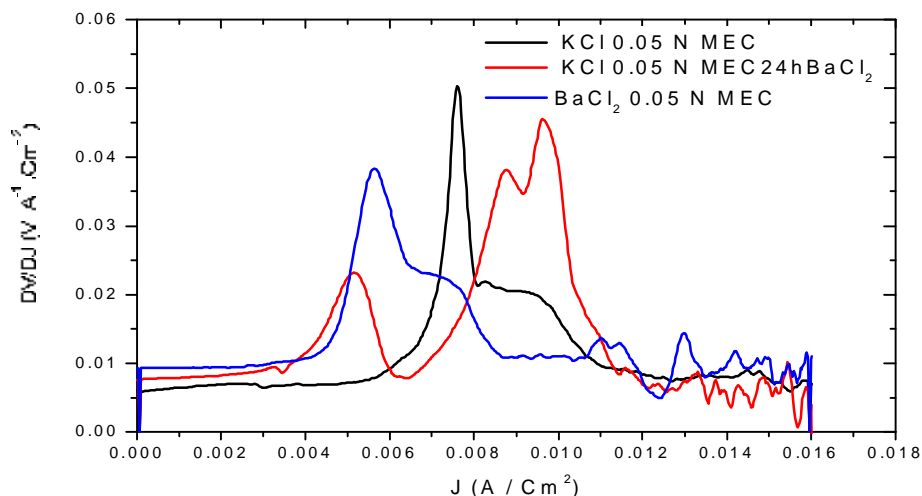


Figure V-25 : la dérivée des courbe I-V de KCl, BaCl₂, et KCl (CMX BaCl₂ 0.1N 24h)

V.3.1.1 Cas de la face anodique de CMX saturer par les ions Ba²⁺

La membrane est soumise à un cycle de stabilisation normale dans KCl, lorsque elle est installée dans la cellule, on ajoute un volume bien déterminé d'une solution Ba²⁺ de telle sorte que 1/10 de l'épaisseur membranaire soit équilibrée par l'ion baryum. Donc la face externe anodique de la membrane devient chargée en baryum tandis que le reste de la membrane sous forme K⁺.

Les résultats qui présentent l'effet de la couche Ba²⁺ sur le passage de K⁺ sont présentés sur la figure suivante.

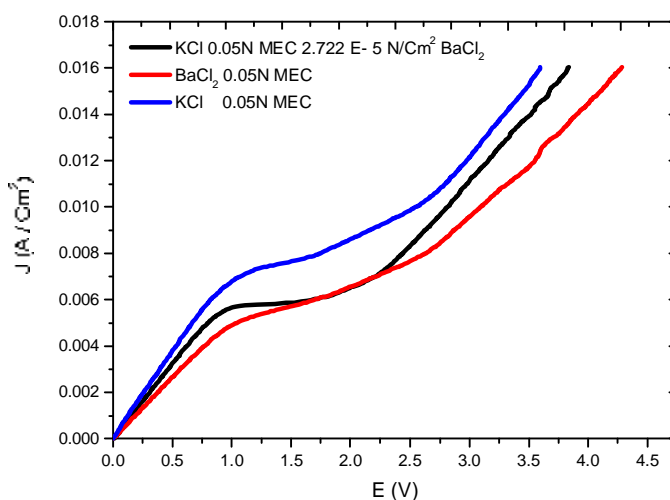


Figure V-26 : Effet de la couche Ba²⁺ sur le courant limite de l'ion K⁺ (CMX modifiée)

D'après cette figure on peut dire que

- la pente de la zone ohmique de K^+ dans la membrane modifiée est une moyenne des deux pente de K^+ et Ba^{2+} .
- la membrane modifiée est plus résistive au courant dans la zone de plateau
- la densité de courant limite dans le cas de la membrane modifiée est égale à celle de l'ion baryum malgré que la solution est de $KCl\ 0.05N$.
- La valeur de voltage limite est approximativement constante dans les trois cas.

V.3.2 Cas de K_2SO_4 à travers la membrane cationique CMX équilibré dans $NH_3\ 0,1\ N$.

la membrane étudiée est équilibrée pendant 24h dans une solution d'ammoniac de différentes concentrations puis elle soumet au transfert de K_2SO_4 .

La configuration de système est comme suit.

(-) $K_2SO_4\ (0.05N)$ /CMX (24 h **0.05- 0.1N** NH_3)/ $K_2SO_4\ (0.05N)$ (+)

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante

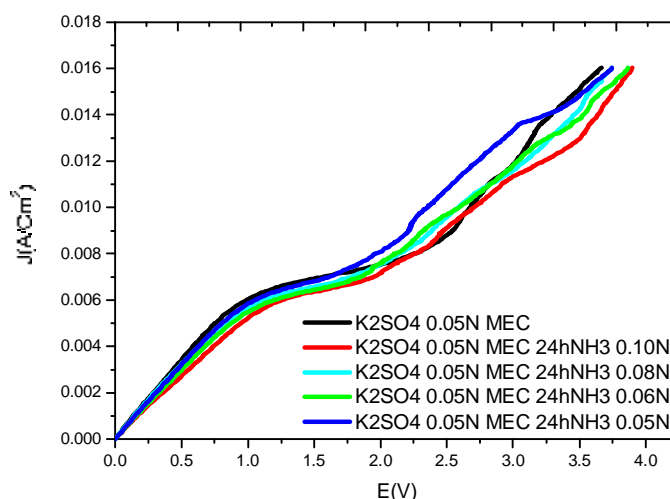


Figure V-27 : courbes IV de $K_2SO_4\ 0.05N$ (CMX) avec la membrane CMX sous forme NH_3 .

D'après cette figure on peut dire que

- la longueur de plateau et la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de la concentration de NH_3 (la solution d'équilibre).
- Le plateau de polarisation est plus court dans le cas de $NH_3 = 0.05N$ que celui de K_2SO_4 avec une membrane sans NH_3 (courbe noire).

V.3.3 Cas de K_2SO_4 à travers la membrane cationique CMX équilibré dans le phénol 0,1N.

la membrane étudiée est équilibrée pendant 24h dans une solution de phénol à différentes concentrations puis elle soumet au transfert de K_2SO_4

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

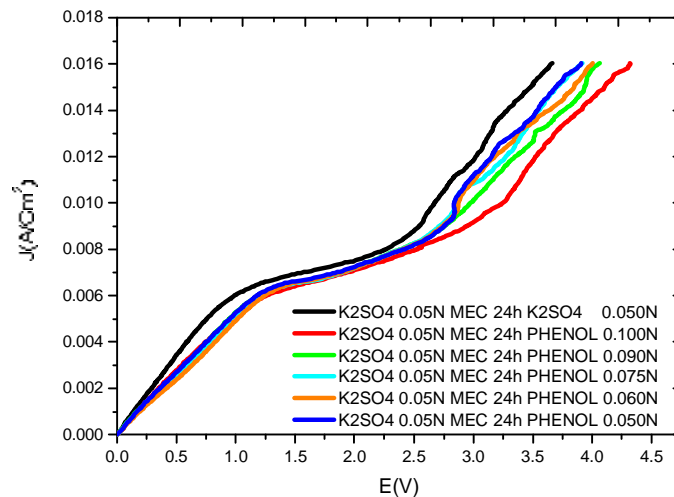


Figure V-28 : courbes IV de K_2SO_4 0.05N (CMX) avec la membrane CMX sous forme phénol.

D'après cette figure on peut dire que

- Les membranes équilibrées dans le phénol ont la même zone ohmique, alors leurs résistances au courant est indépendante de la concentration de ce dernier.
- La résistance des membranes modifiées est supérieure à celle des non modifiés.
- Les courbes des membranes modifiées sont superposées dans la zone de plateau.
- L'écart entre les courbes des membranes modifiées dans la zone de courant supracritique est proportionnel à la concentration du phénol de la solution ou la membrane est équilibrée.

V.3.4 Conclusion.

L'état initial de la membrane influe directement sur la polarisation des ions transférés, ce qui nous permet de déduire que la polarisation selon la théorie de la couche limite ne permet pas d'expliquer par exemple le résultat de la couche de baryum qui bloque le transfert des ions K^+ et impose le courant limite des ions Ba^{2+} , malgré que ces derniers n'existent qu'à l'intérieur de la membrane. Dans ce cas la polarisation est un phénomène qui se déroule au cœur de la membrane et pas forcément sur sa surface.

V.4. Quatrième partie :

Effet des électrolytes faibles et des solutions tampons.

une meilleure compréhension des mécanismes de dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires explique l'intérêt récent des études de polarisation de concentration, l'autre intérêt classique est le courant limite qui constitue un obstacle au progrès de l'électrodialyse.

Y'a-t-il des trucs pour que la membrane devient conductrice sans polarisation ?

La quatrième partie de ce travail répond à cette question, où nous avons comparé l'effet du tampon ammoniacal sur la polarisation des membrane AMX et CMX, puis on a étudié l'effet de tampon (borate/acide borique) sur la polarisation de la membrane CMX, enfin on a étudié l'effet de l'acide borique et le phénol (électrolytes faibles) sur la polarisation de CMX.

V.4.1 Effet de tampon ammoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).

a) Sur la polarisation de la membrane cationique CMX.

Le système étudié dans ce cas est :

(-) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.05N + NH_3 (0.001-0.1N) / CMX / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.05N + NH_3 (0.001-0.1N) (+)

Les ions NH_4^+ sont les transporteurs de courant, l'électrolyte faible est l'ammoniac (NH_3) et le couple tampon ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{pK}_a = 9.25$) va maintenir le pH de la solution constant, les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

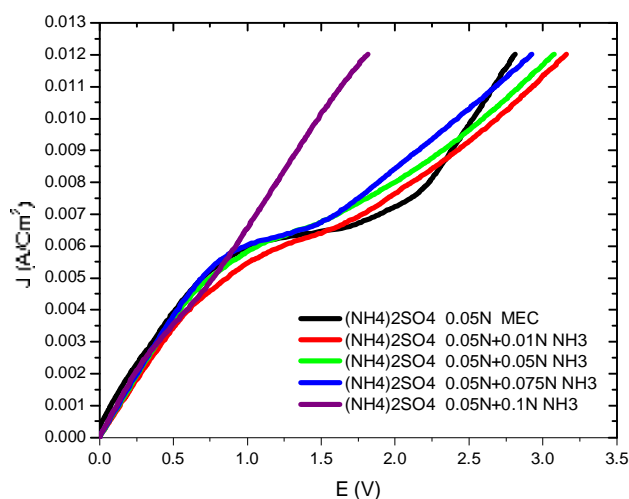


Figure V-29 : Effet de l'addition de l'ammoniac sur la courbe I-V de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (CMX).

D'après cette figure on peut dire que

- La zone ohmique n'est pas influencée par l'addition de l'ammoniac.
- La longueur de plateau diminue lorsque la concentration en ammoniac augmente.
- Il n'y a aucun plateau lorsque la concentration de l'ammoniac atteint 0.1N.

b) Sur la polarisation de la membrane anionique AMX.

Le système étudié dans ce cas est :

(-) NH_4Cl 0.05N + NH_3 (0.005-0.1N) / AMX / NH_4Cl 0.05N + NH_3 (0.005-0.1N) (+)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

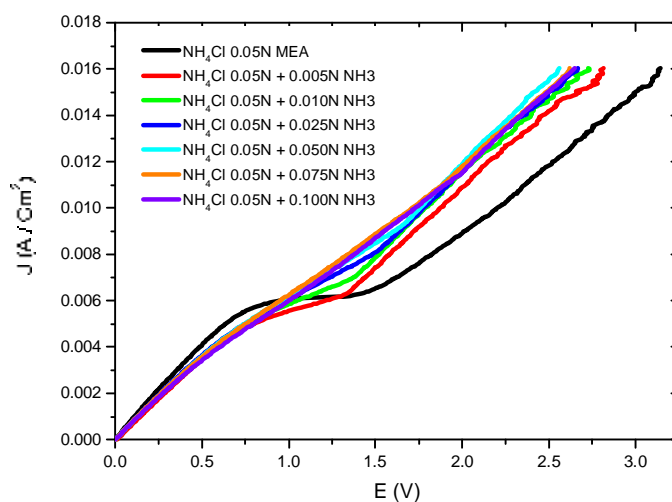


Figure V-30 : Effet de l'addition de l'ammoniac sur la courbe IV de NH_4Cl (AMX).

D'après cette figure on peut remarquer que

- La présence de l'ammoniac augmente légèrement la résistance de la zone ohmique.
- La longueur de plateau diminue et sa pente augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ammoniac en solution.
- Il n'y a aucun plateau lorsque la concentration de l'ammoniac atteint 0.075N.

A partir des deux figures on peut dire que

L'ammoniac facilite le transfert de contre ion à travers les membranes dans les deux cas et aboutit à une élimination totale de polarisation de système, mais la réponse de la membrane CMX est différente à celle de AMX, la différence peut être attribué :

- aux propriétés chimiques (acido-basiques) des groupements fonctionnels.
- à la pénétration de couple tampon : dans le cas de la membrane CMX, le couple tampon $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pénètre dans la membrane par contre dans la membrane AMX sauf que NH_3 peut il pénétrer, le co-ion NH_4^+ va être repousser par les sites fixes de la même charge et son effet limite sur la surface de la membrane.

V.4.2 Cas de tampon : borate de potassium/acide borique et la membrane CMX.

Le pKa de l'acide borique (9.23) est très proche à celui de l'ammoniac (9.244), on prévoit des comportements similaires des deux espèces vis-à-vis la membrane cationique. Pour vérifier cette hypothèse nous avons également étudiés l'influence de la variation de la concentration de l'acide borique sur l'électrodialyse de borate de potassium.

Le système étudié dans ce cas est :

(-) $\text{H}_2\text{BO}_3 \text{ K } 0.05\text{N} + \text{H}_3\text{BO}_3 (0.005-0.1\text{N}) / \text{CMX} / \text{H}_2\text{BO}_3 \text{ K } 0.05\text{N} + \text{H}_3\text{BO}_3 (0.005-0.1\text{N}) (+)$.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

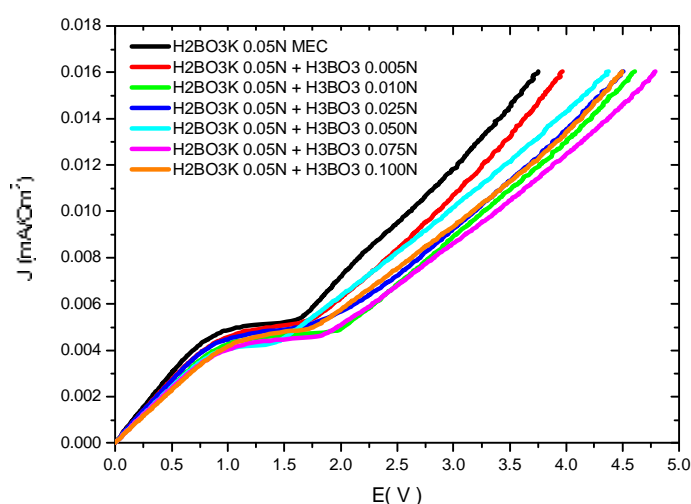


Figure V-31 : Effet de la concentration de l'acide borique sur la courbe I-V d'une solution de borate de potassium 0.05N cas de la membrane CMX.

D'après cette figure on peut remarquer que :

- La résistance de la membrane augmente avec la concentration de l'acide borique.
- La densité de courant limite diminue quand la concentration de l'acide borique augmente.
- L'écart entre les courbes I-V dans la zone de courant supra-critique est proportionnel à la concentration de l'acide borique.

Contrairement de ce qui est prévu, l'acide borique élargit le plateau de polarisation et comporte comme une solution tampon qui va éliminer la contribution des H^+ et OH^- dans le transfert de courant. (le même effet de l'acide benzoïque/benzoates de potassium figure V-45).

L'addition de l'acide borique à une solution de K_2SO_4 diminue la longueur du plateau (Figure V-32). Cet effet n'apparaît pas lors de l'addition de l'acide borique à une solution de borate de potassium, l'effet tampon dans notre cas est dominant, ce comportement est totalement différent à celui de tampon ammoniacal.

V.4.3 Effet de l'addition des électrolytes faibles.

V.4.3.1 Effet de l'acide borique.

Nous avons étudié dans ce cas, l'influence de l'addition de l'acide borique sur l'électrodialyse d'une solution de K_2SO_4 0.05N, la figure suivante présente les courbes IV obtenus.

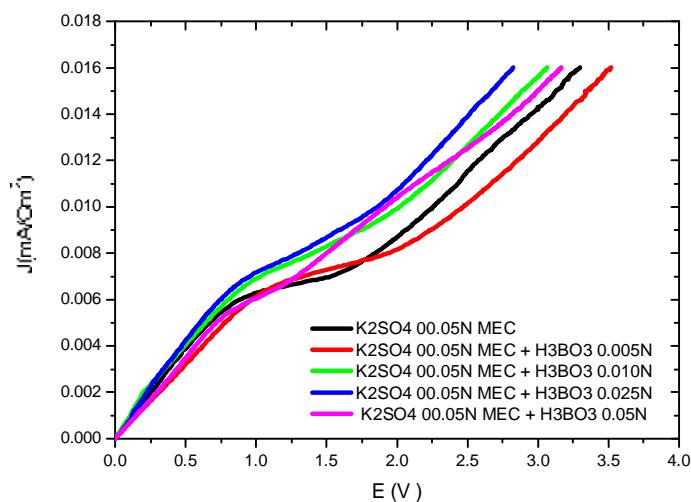


Figure V-32 : Effet de l'addition de l'acide borique sur la courbe IV de K_2SO_4 (CMX).

V.4.3.2 Effet du phénol.

Nous avons également trouvé le même effet lors de l'addition du phénol à une solution de K_2SO_4 0.05N, les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivant.

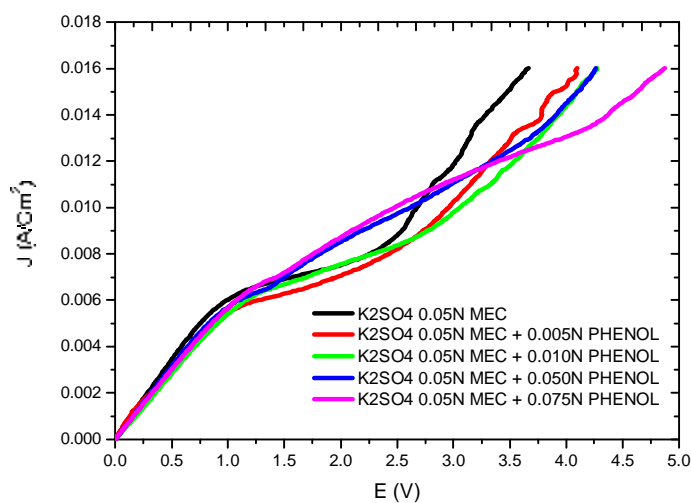


Figure V-33 : Effet de l'addition de phénol sur la courbe IV de K_2SO_4 (CMX)

D'après ces deux figures on peut dire que :

- La présence des électrolytes faibles modifie légèrement la zone ohmique de la courbe I-V, les électrolyte faible non dissocié influe sur la résistance de la membrane.
 - La valeur de la densité de courant limite est indépendante de la concentration des électrolytes faibles. Parce que ils ne sont pas dissociés et ainsi ne contribuent pas au transport de courant à travers la membrane.
 - La longueur de plateau diminue lorsque la concentration en électrolyte faible augmente.
 - La pente de plateau augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolyte faible.
- La membrane devient plus conductrice dans la zone de polarisation de fait que les électrolytes faibles phénol ($pK_a = 9.98$) et acide borique ($pK_a = 9.23$) ont des $pK_a < pK_w = 14$, ils vont se dissocier par effet sacrificiel avant la dissociation de l'eau et ainsi contribuent au transport de courant.
- Dans le cas de l'acide borique 0.1N, nous avons une courbe I-V sans polarisation.

V.4.4 Conclusion.

- Le rôle de la solution tampon est de maintenir la solution à un pH constant, la longueur de plateau dans la solution tampon est supérieure à celle de la solution sans tampon, l'écart entre les deux courbes présente la contribution des protons au transport de courant.
- L'addition des électrolytes faibles conserve la valeur de la densité de courant limite et mène à une dissociation sacrificielle de ces derniers avant la dissociation de l'eau éliminant ainsi la polarisation de système.
- Lors de la combinaison de ces deux effets, la remontée de courant même en milieu tampon montrent que le courant supra-critique n'est pas du seulement aux protons, ce qui peut s'expliquer par la théorie d'Onsager ; Sous l'action du champ électrique élevé les propriétés diélectrique de matériau membranaire vont complètement changer.
- La contradiction entre le comportement des deux solutions tampons étudiées (H_2BO_3 K/ H_3BO_3 ; NH_3/NH_4^+) vis-à-vis la membrane cationique ne peut pas être expliquée par la théorie d'Onsager.

V.5 Cinquième partie :

Effet du tampon acétate/acide acétique sur le phénomène de polarisation.

En électrodialyse, la polarisation de concentration est un obstacle majeur de la technique, la seule solution pratique pour augmenter la valeur du courant limite est l'agitation.

- Nous avons trouvé que l'addition des électrolytes faibles (acide borique, phénol) diminue la longueur du plateau jusqu'à l'élimination totale de la polarisation du système.
- La maîtrise de pH du milieu par l'addition d'une solution tampon va limiter la contribution des ions H^+ et OH^- dans le transport de courant.
- Nous avons étudié aussi l'influence de l'électrolyte faible en milieu tampon dans le cas de système NH_4^+/NH_3 (tampon) et NH_3 (électrolyte faible). Dans ce cas la longueur du plateau diminue jusqu'à la disparition totale de polarisation.

Maintenant, si on va étudier l'effet de l'addition progressive de l'acide acétique à une solution d'acétate de potassium à travers une MEC, on doit être en symétrie totale avec l'addition progressive de l'ammoniac NH_3 à une solution de chlorure d'ammonium à travers une MEA, de fait que :

- $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- = pK_b \text{ NH}_4^+/\text{NH}_3 = 4.75.$
- $\lambda_{Cl^-}^0 = 76,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol} \sim \lambda_{K^+}^0 = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2/\text{mol}.$

la question qui se pose : Y'a-t-il vraiment une symétrie entre les comportement des deux systèmes vis-à-vis la MEI ?

Cette partie de notre travail a pour but de répondre à cette question.

V.5.1 Description de la manipulation.

Nous avons étudié l'effet de l'addition progressive de l'acide acétique sur les courbes I-V des systèmes suivants :

- (-) $KC_2H_3O_2 \text{ } 0.05N + C_2H_4O_2 \text{ (} 0.005\text{-}0.1N) / \text{CMX/ } KC_2H_3O_2 \text{ } 0.05N + C_2H_4O_2 \text{ (} 0.005\text{-}0.1N) \text{ (+)}.$
- (-) $NaC_2H_3O_2 \text{ } 0.05N + C_2H_4O_2 \text{ (} 0.005\text{-}0.1N) / \text{CMX/ } NaC_2H_3O_2 \text{ } 0.05N + C_2H_4O_2 \text{ (} 0.005\text{-}0.1N) \text{ (+)}.$
- (-) $CaC_2H_3O_2 \text{ } 0.05N + C_2H_4O_2 \text{ (} 0.005\text{-}0.1N) / \text{CMX/ } CaC_2H_3O_2 \text{ } 0.05N + C_2H_4O_2 \text{ (} 0.005\text{-}0.1N) \text{ (+)}.$

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

Pour chaque système nous avons présenté :

- Les courbes I-V et la densité de courant limite de différentes concentrations.
- Les pentes de plateau de polarisation à différentes concentrations.
- Les bruit électrique de chaque ion sans et avec acide acétique.

V.5.2 Résultats et discussion.

V.5.2.1 Cas d'une solution d'acétate de potassium.

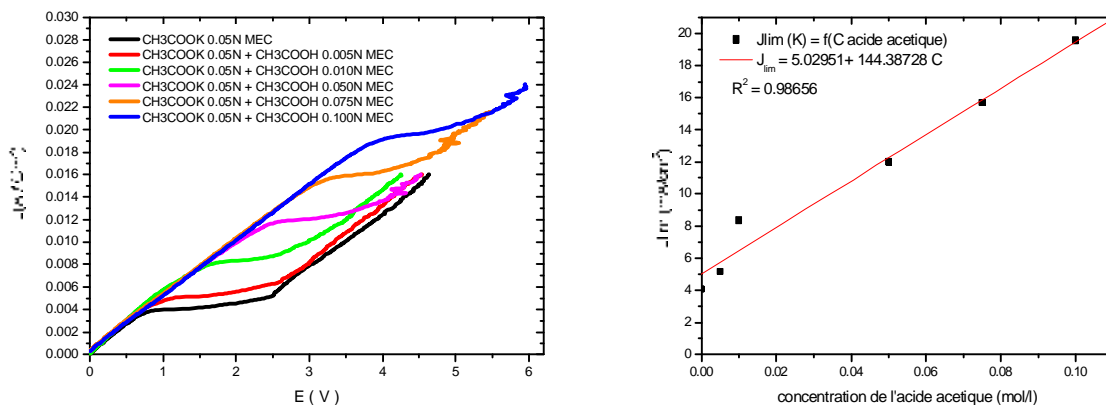


Figure V-34 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la courbe I-V et la densité de courant limite d'une solution d'acétate de potassium 0.05N CMX.

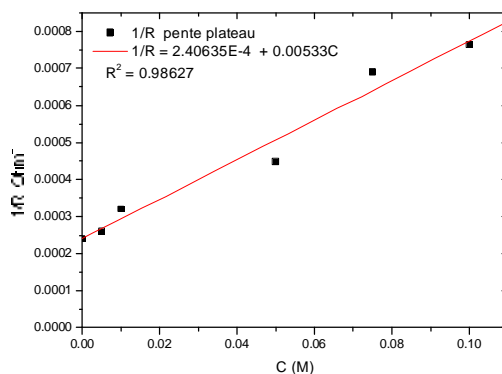


Figure V-35 : variation de la pente de plateau en fonction de la concentration de l'acide acétique cas de $K_2C_2H_3O_2$ 0.05N, membrane cationique CMX.

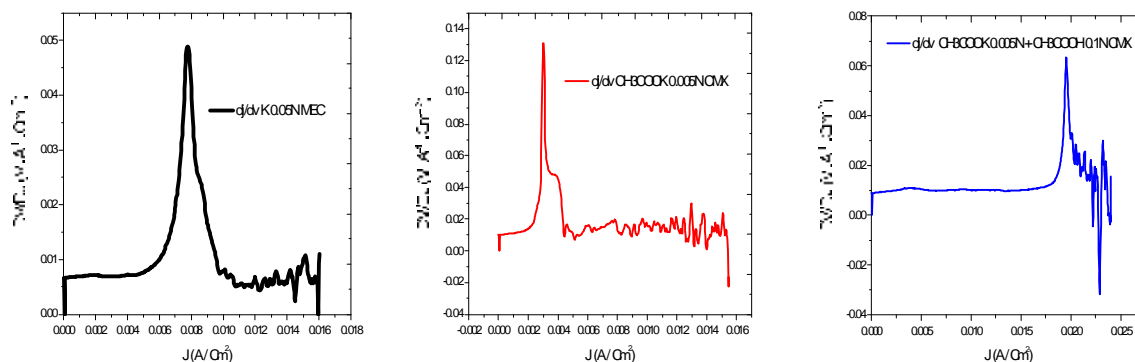


Figure V-36 : étude de bruit électrique de l'ion K^+ sans et avec l'acide acétique. Noire (K_2SO_4 0.05N); rouge ($KC_2H_3O_2$ 0.05N) ; bleu ($KC_2H_3O_2$ 0.05N+ $HC_2H_3O_2$ 0.1N)

V.5.2.2 Cas d'une solution d'acétate de sodium.

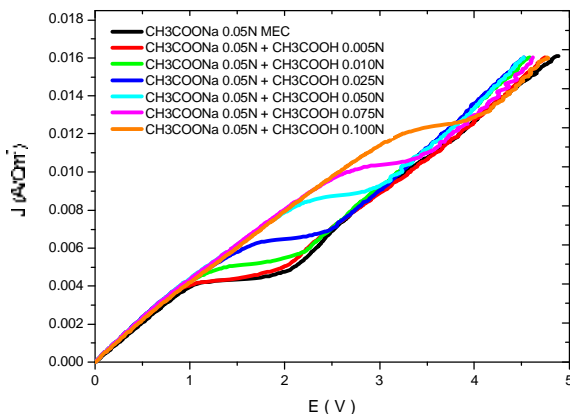


Figure V-37 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la courbe I-V d'une solution d'acétate de sodium 0.05N CMX.

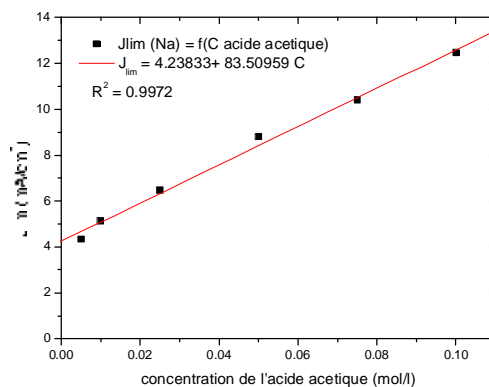


Figure V-38 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la densité de courant limite d'une solution d'acétate de sodium 0.05N membrane cationique CMX.

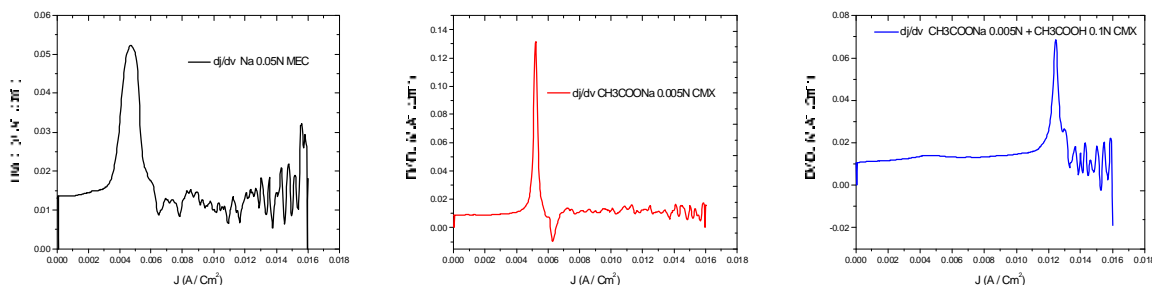


Figure V-39 : étude de bruit électrique de l'ion Na⁺ sans et avec l'acide acétique. Noire (Na₂SO₄ 0.05N); rouge (NaC₂H₃O₂ 0.05N) ; bleu (NaC₂H₃O₂ 0.05N+ HC₂H₃O₂ 0.1N)

V.5.2.3 Cas d'une solution d'acétate de calcium.

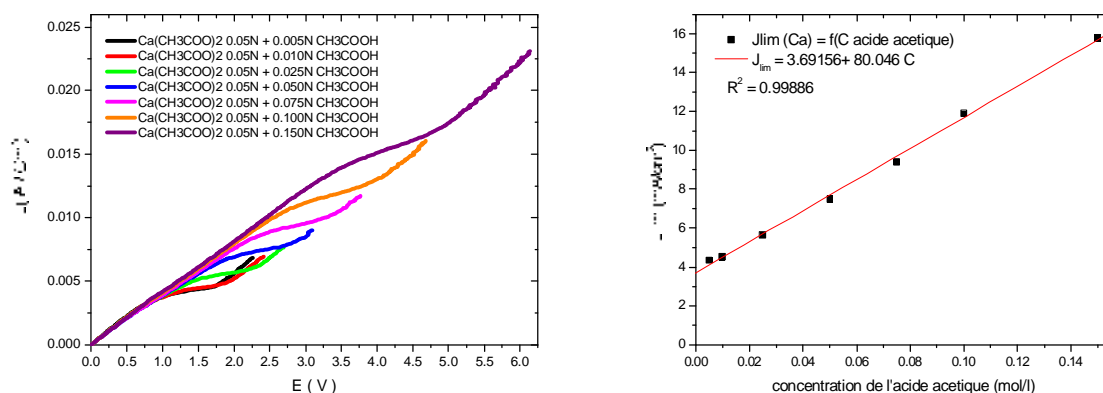


Figure V-40 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la courbe I-V et la densité de courant limite d'une solution d'acétate de calcium 0.05N CMX.

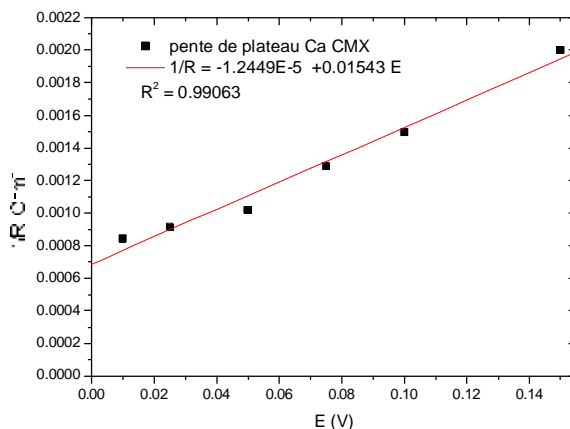


Figure V-41 : variation de la pente de plateau en fonction de la concentration de l'acide acétique cas de Ca (C₂H₃O₂)₂ 0.05N, membrane cationique CMX.

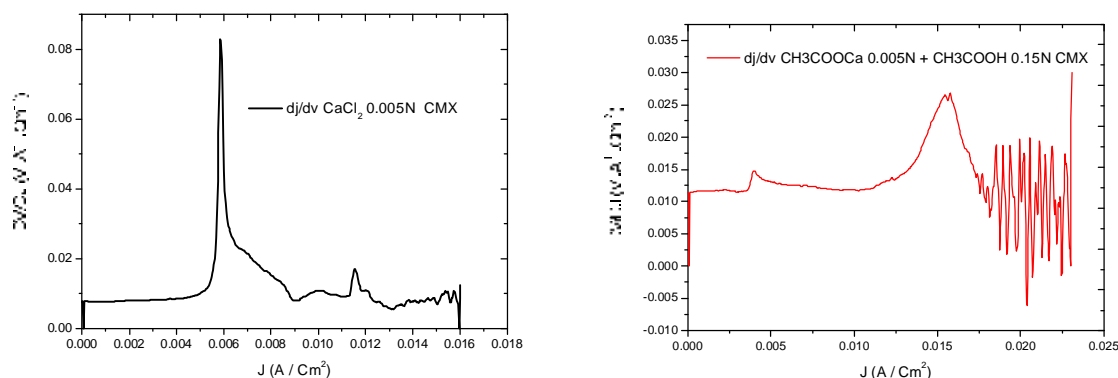


Figure V-42 : étude de bruit électrique de l'ion Ca²⁺ sans (noire) et avec l'acide acétique (rouge).

D'après ces figures on peut remarquer que :

- Les zones ohmiques des courbes I-V sont superposables dans les trois cas.
- La densité de courant limite augmente linéairement avec la concentration de l'acide acétique.
- La pente de plateau varie linéairement avec la concentration de l'acide acétique.
- La longueur de plateau est indépendante de la concentration de l'acide acétique.
- L'acide acétique influe sur le bruit électrique de chaque ion.

V.5.2.4 Discussion.

Dans chacun des trois cas, l'augmentation de la densité de courant limite avec la conservation de la pente de la zone ohmique peut s'expliquer par le fait que : les protons proviennent de l'acide acétique n'ont aucun effet sur la zone ohmique, d'une autre manière, ils ne contribuent plus au transport du courant de migration. La seule espèce responsable du transport de courant est le contre-ion, c'est un résultat inattendu et tout à fait remarquable avec une cinétique de transfert totalement différente similaire à l'effet des conditions hydro-dynamiques (débit, agitation...), ou l'effet de la vitesse de balayage sur la densité de courant limite.

L'équation de courant limite s'écrit comme suit :
$$I_{lim} = \frac{C_D \cdot D \cdot F}{(t^+ - t^-) \delta}$$

Dans ce cas, et selon la théorie classique de polarisation, on peut attribuer ce phénomène à :

- les caractéristiques de l'ion, principalement le coefficient de diffusion qui dépend de la mobilité dans la solution à une température donnée selon l'équation $D_+ = \frac{RT\mu_+}{ZF^2}$.
- La mobilité définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse de l'ion et la force motrice, selon l'équation de Stokes $\mu = \frac{ze}{4\pi\eta r}$, elle dépend de la taille de l'ion r qui détermine sa vitesse limite, et la viscosité de la solution (η), ainsi on peut dire que dans notre cas le contre ions a une nouvelle vitesse limite qui lui permet de densités de courant limite plus élevées.
- la valeur (δ) l'épaisseur de la couche limite est déterminée par les conditions hydro-dynamiques. alors que notre système est caractérisé en régime stationnaire (sans agitation)?

Est-ce que le mélange acétate acide acétique peut-t-il générer une forme de micro-agitation qui déstabilise la couche de diffusion et augmente la densité de courant limite ?

V.5.3 Influence de pK_a de couple tampon sur la courbe I -V de (K^+).

Nous avons étudiés dans ce cas, l'influence de pK_a de couple tampon utilisé dans l'électrodialyse d'un sel de potassium avec la base conjugué de l'acide concerner (l'acide oxalique $pK_a = 1.25$; l'acide formique $pK_a = 3.75$; l'acide benzoïque $pK_a = 4.2$), les trois cas sont.

- Oxalate de potassium $K_2C_2O_4$ 0.05N en faisant varier la concentration de l'acide oxalique
- formiate de potassium $KCHO_2$ 0.05N en faisant varier la concentration de l'acide formique
- benzoate de potassium $KC_7H_5O_2$ 0.05N en faisant varier la concentration de l'acide benzoïque

Les résultats obtenus sont regroupées sur les figures suivantes.

V.5.3.1 Cas de l'acide oxalique ($pK_a = 1.25$)

Le système étudié est :

(-) $K_2C_2O_4$ 0.05N + $C_2H_2O_4$ (0.005-0.1N) / CMX / $K_2C_2O_4$ 0.05N + $C_2H_2O_4$ (0.005-0.1N) (+).

Les résultats obtenus sont présentées sur la figure suivante.

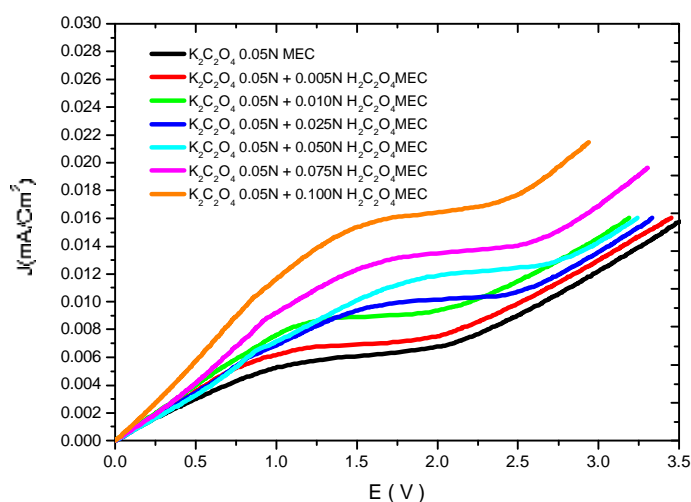


Figure V-43 : Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la courbe I-V d'une solution d'oxalate de potassium 0.05N membrane cationique CMX.

la figure nous permet de dire que.

- La pente de la zone ohmique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide oxalique, ce fait peut s'expliquer par la contribution des protons provient de l'acide oxalique au transport de courant de migration avec les ions potassiums.
- La densité de courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide oxalique.
- La longueur de plateau diminue lorsque la concentration de l'acide oxalique augmente.
- L'écart entre les courbes I-V dans la zone de courant supracritique devient plus important si la concentration de l'acide oxalique augmente.

V.5.3.2 Cas de l'acide formique (pKa = 3.75)

Le système étudié est :

(-) K CHO_2 0.05N + CH_2O_2 (0.005-0.1N) / CMX / K CHO_2 0.05N + CH_2O_2 (0.005-0.1N) (+).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

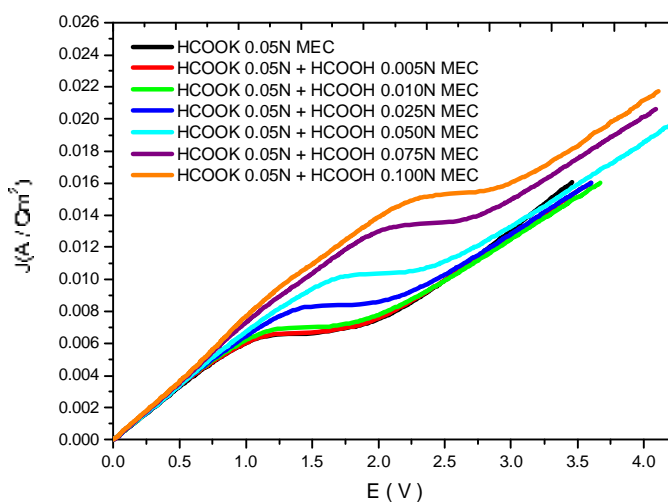


Figure V-44 : Effet de la concentration de l'acide formique sur la courbe I-V d'une solution de formiate de potassium 0.05N cas de la membrane cationique CMX.

La figure nous permet de dire que.

- Les courbes I-V des trois premiers cas sont presque superposables.
- Les courbes I-V ont la même zone ohmique jusqu'à la densité de courant atteint la valeur 5 mA/cm^2 , au delà de cette valeur, un écart dans la zone ohmique commence à apparait et devient plus important quand la concentration de l'acide formique augmente.
- La densité de courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide formique dans la solution.

V.5.3.3 Cas de l'acide benzoïque (pKa = 4.202)

Le système étudié dans ce cas est :

(-) $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \text{ K}$ 0.05N + $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (0.002-0.01N) / CMX / $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \text{ K}$ 0.05N + $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (0.002-0.01N) (+)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

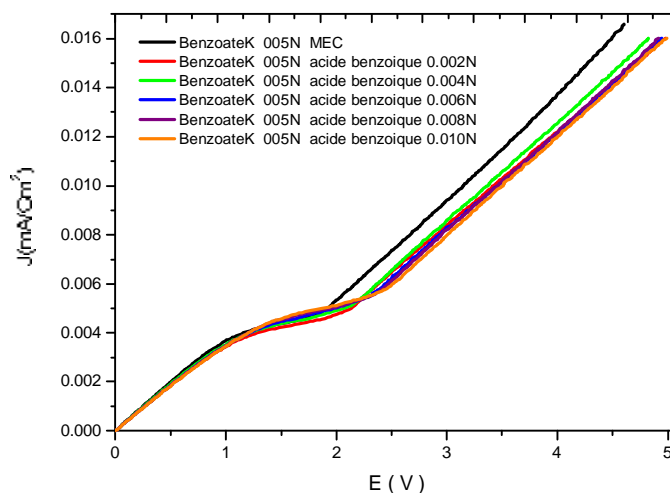


Figure V-45 : Effet de l'acide benzoïque sur la courbe I-V d'une solution de benzoate de potassium cas de la membrane CMX.

On peut remarquer que

- La densité de courant limite est indépendante de la concentration de l'acide benzoïque.
- Dans la zone ohmique, les courbes sont approximativement édéniques, l'acide benzoïque n'influe pas sur la migration des ions potassiums.
- Le plateau de polarisation en milieu tampon est plus large que celui sans tampon, ceci peut s'expliquer par la neutralisation des protons de la dissociation de l'eau par le couple tampon. Alors l'écart entre les deux courbes traduit la contribution des protons au transfert supracritique.

D'après cette comparaison des acides de différent pKa, il apparait clairement que l'acide acétique est le cas idéal pour éliminer toute contribution des ions H⁺ dans le transfert de courant de migration à travers la membrane, son effet est limité par l'augmentation de la densité de courant limite et il n'a aucun effet sur les zones ohmique et supracritique.

La comparaison des comportements de l'acide formique et benzoïque montre que l'acide formique se comporte de la même manière que l'acide acétique par contre le comportement de l'acide benzoïque est totalement différent malgré qu'il a un pKa plus proche à l'acide acétique. dans ce cas l'hydrophobicité de l'espèce vis-à-vis la membrane peut expliquer le phénomène.

V.5.4 Effet des ions métallique ($Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}$) sur la courbe I-V du tampon acétate/acide acétique.

de la même manière, l'effet de l'acide acétique a été également examiné avec les acétates des trois métaux $Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}$, les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

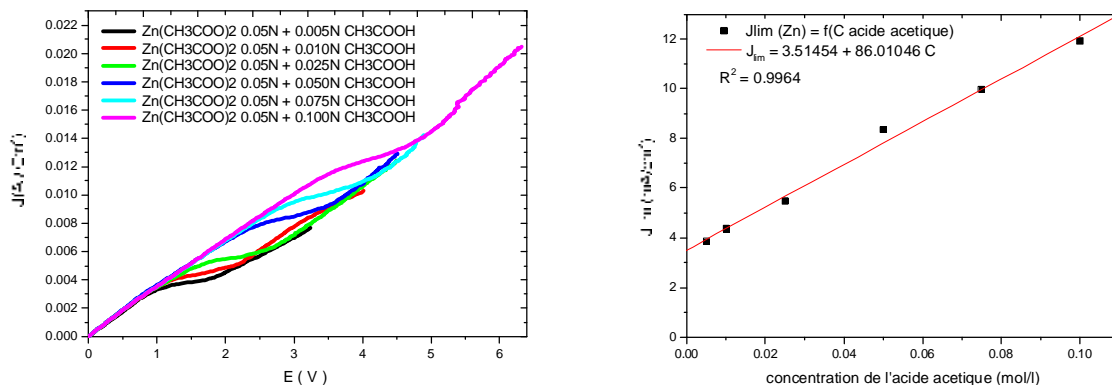


Figure V-46 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la courbe I-V et la densité de courant limite d'une solution d'acétate de zinc 0.05N CMX.

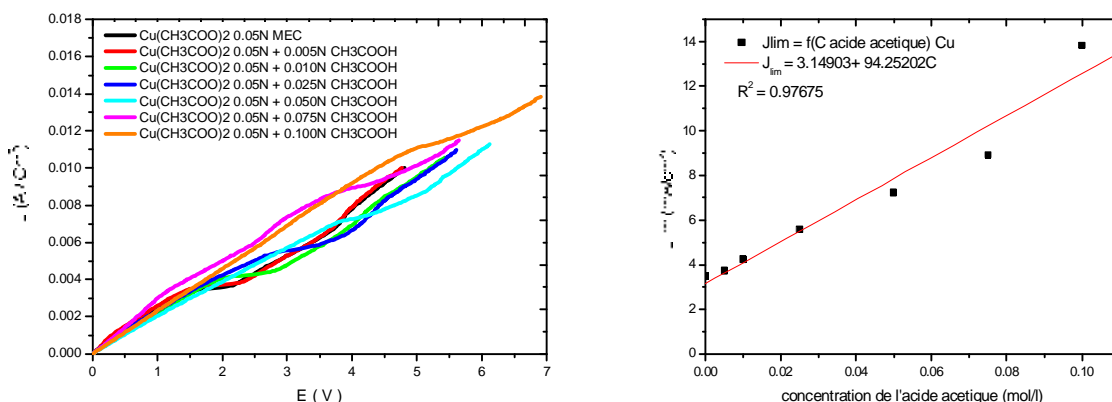


Figure V-47 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la courbe I-V et la densité de courant limite d'une solution d'acétate de cuivre 0.05N CMX.

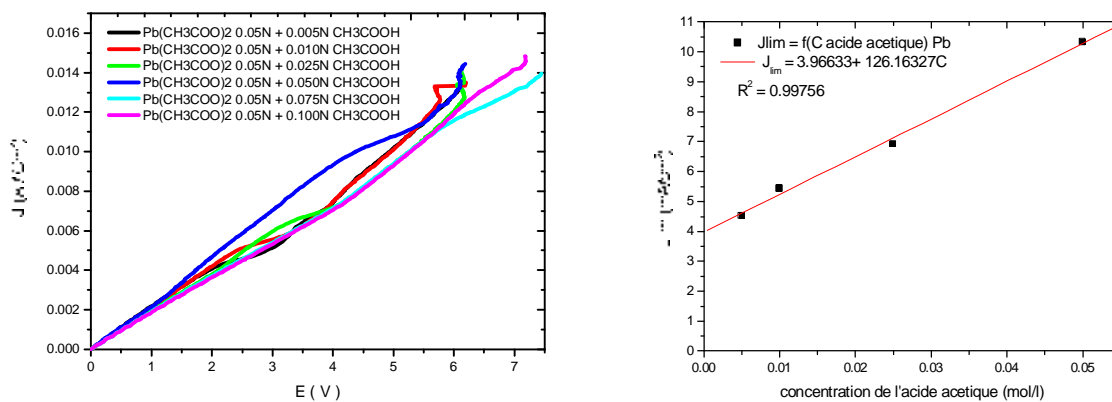


Figure V-48 : Effet de la concentration de l'acide acétique sur la courbe I-V et la densité de courant limite d'une solution d'acétate de plomb 0.05N CMX.

D'après ces figures on peut remarquer que :

Dans les trois cas, la densité de courant limite varie linéairement avec la concentration de l'acide acétique.

Dans le cas de Zn^{+2}

Le comportement de l'ion Zn^{+2} est similaire à celui des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} avec l'acide acétique, les courbes IV sont superposables dans la première et la troisième zone.

Par contre, dans le cas de Cu^{+2} et Pb^{+2}

- Il y a un écart entre les courbes I-V dans la zone ohmique, ce qui n'est pas le cas avec les autres ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+}).
- Les courbes I-V ont des longueurs de plateau différentes, ainsi des zones de courant supracritique non superposables, par contre dans le cas des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Les courbes I-V sont superposables dans la zone de courant supracritique.
- Les courbes I-V ont des longueurs de plateau différentes, ainsi des zones de courant supracritique non superposables.
- Avec l'ion Pb^{+2} , Il n'y a aucun plateau lorsque la concentration de l'acide atteint 0.1 N.

V.5.4.1 Discussion.

La possibilité des réactions intermédiaires entre l'acide acétique et les deux cations métalliques Cu^{+2} et Pb^{+2} , particulièrement la formation des complexes neutres va diminuer la concentration des cations et permettre aux protons de transporter le courant, ainsi les complexes peuvent pénétrer dans la membrane et dissocier pour donner des espèces conductrices, jouant le rôle des électrolytes faibles qui contribuent à l'élimination de la polarisation de système si leur concentration est suffisante.

Le logiciel *HYDRA-MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms)* nous permet de tracer les diagrammes de répartition des espèces à partir des constantes thermodynamiques des équilibres chimiques en solution (acido-basique, complexation, précipitation, oxydo-réduction) des cations Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} en fonction de pH et d'expliquer le comportement de ces ions à travers la MEC, et ainsi de confirmer les hypothèses proposées.

Les diagrammes obtenus sont présentés ci-dessous.

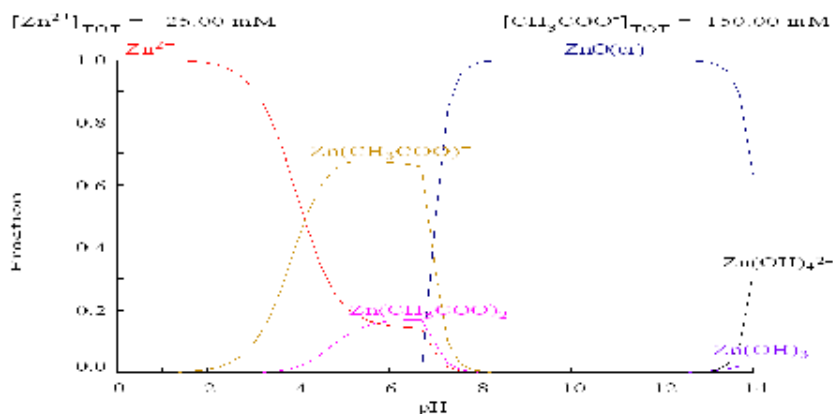


Figure V-49 : diagramme de répartition des espèces d'une solution d'acétate de zinc 0.05N et acide acétique 0.1N

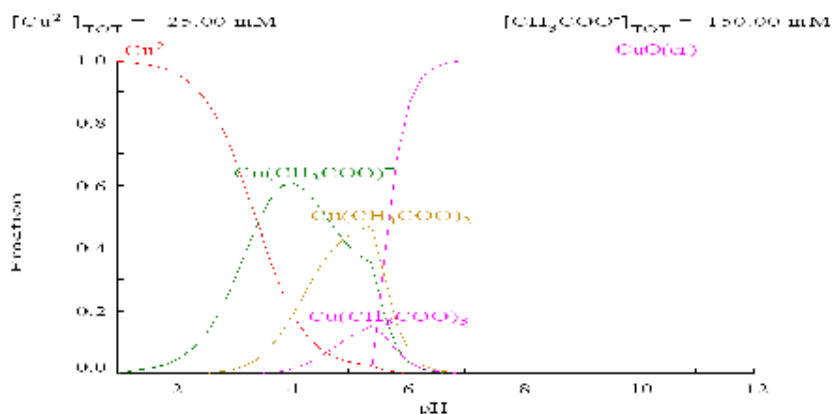


Figure V-50 : diagramme de répartition des espèces d'une solution d'acétate de cuivre 0.05N et acide acétique 0.1N

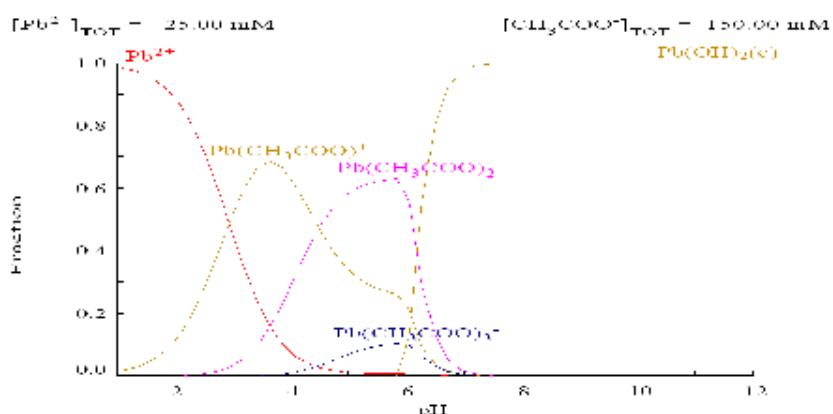


Figure V-51 : diagramme de répartition des espèces d'une solution d'acétate de plomb 0.05N et acide acétique 0.1N

Le tableau V-1 résume les résultats des diagrammes de répartitions à $\text{pH} = 4.75$

	M^{2+}	ML^+	ML_2	ML^{3-}	[Cation]	[neutre]	[Cation]/ [neutre]
Ca^{2+}	50 %	50 %	-	-	100 %	-	100 % cation
Zn^{2+}	30 %	60 %	10 %	-	90 %	10 %	9
Cu^{2+}	05 %	45 %	40 %	10 %	50 %	40 %	1.25
Pb^{2+}	-	40 %	55 %	05 %	40 %	55%	0.727

Tableau V-1: répartition des ions métalliques ($\text{pH}=4.75$)

A partir des résultats obtenues on conclure que :

Quand le pourcentage des espèces non chargées est considérable par rapport à celui des espèces positives, dans ce cas il s'agit de complexe $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ qui va jouer le rôle d'un électrolyte faible et ainsi contribue à l'élimination de la polarisation de système par dissociation sacrificielle à la place de l'eau sous l'effet d'un champ électrique énorme.

V.5.5 Influence de l'état initiale de la membrane sur la courbe I-V d'acétate de potassium en présence de l'acide acétique.

Nous avons effectués cette fois l'électrodialyse d'une solution d'acétate de potassium 0.05N, acide acétique 0.1N à travers une membrane cationique CMX équilibrer pendant 24h dans une solution de chlorure de baryum 0.1N.

les résultats sont présentés sur la figure suivante.

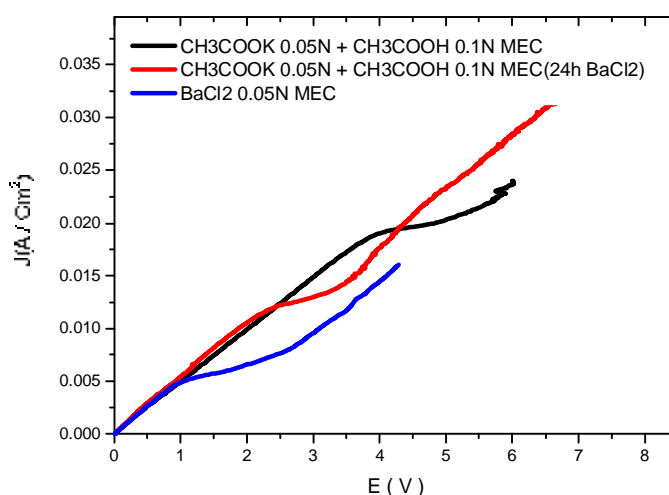


Figure V-52 : courbe I-V d'une solution d'acétate de potassium 0.05N + acide acétique 0.1 N avec une membrane cationique CMX équilibrer pendant 24h dans BaCl_2 .

D'après la figure on remarque que :

- Les courbes dans les trois cas ont la même pente de la zone ohmique.
- La densité de courant limite de la membrane équilibrée par les ions baryum est inférieure à celle de la membrane équilibrée dans l'acétate de potassium, et supérieure à celle de transfert de l'ions baryum à travers une membrane équilibrée par le baryum lui-même.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ion potassium lors de son transfert à travers une membrane équilibrée par le baryum est soumis à deux effets opposés : Un effet accélérateur de transfert par le mélange acide acétique /acétate et un effet inhibitif par les ions baryum, la résultante de ces deux effet est une valeur de densité de courant entre les deux cas extrêmes.

V.5.6 Conclusion.

- Malgré la symétrie des propriétés acido-basiques de l'ammoniac et l'acide acétique dans les solutions aqueuses, leurs comportement est totalement différent vis-à-vis la MEI.
- la comparaison de différents acides nous permet de déduire que le pKa n'est pas le seule facteur qui explique le comportement de l'acide acétique. il faut rendre compte l'hydrophobicité des espèces vis-à-vis la MEI.
- L'étude de transfert de Cu^{2+} , Pb^{+2} en milieu acétate/acide acétique mène au même résultat sauf que le plateau de polarisation devient plus court, ce fait peut s'expliquer par la formation et la dissociation sacrificielle des complexes ML_2 des ions métalliques avec l'acétate.
- Le mélange acétate/acide acétique influe sur le transfert de K^+ même si la membrane est équilibrée par les ions Ba^{+2} .

V.6 étude de la longueur de plateau de différents métaux.

Le traitement de solutions acides usées chargées de métaux lourds constitue une problématique environnementale majeure affectant tous les pays industrialisés du monde. En effet, ces effluents sont générés par plusieurs types d'industries, des secteurs du traitement de l'acier, de l'affinage des métaux (zinc, cuivre), de la production de pigments (titane), du traitement de surface (chrome, nickel) et de la chimie (alkylation, catalyse ...).

Pour le traitement, les technologies membranaires, en particulier l'électrodialyse remplace progressivement les techniques traditionnelles telles que la précipitation, la coagulation, la complexation, l'adsorption sur charbon actif, l'extraction par les solvants, et la cémentation [6]. L'avantage de l'électrodialyse par rapport aux autres techniques est la réutilisation de diluat comme une eau de rinçage, et le concentrat dans le bain de galvanoplastie. Alors, c'est très important de maîtriser les conditions opératoires du procédé, pour éviter le dépassement de courant limite qui engendre des phénomènes de précipitation issue à la variation drastique du pH lié à la dissociation de l'eau à l'interface membrane solution.

Afin de visualiser le colmatage des membranes par la précipitation des minéraux (entartrage), la membrane cationique CMX a été caractériser par **SEM** (Scanning Electron Microscopy), avant et après l'électrodialyse d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4), les deux micrographes obtenus sont présentés ci-dessous.

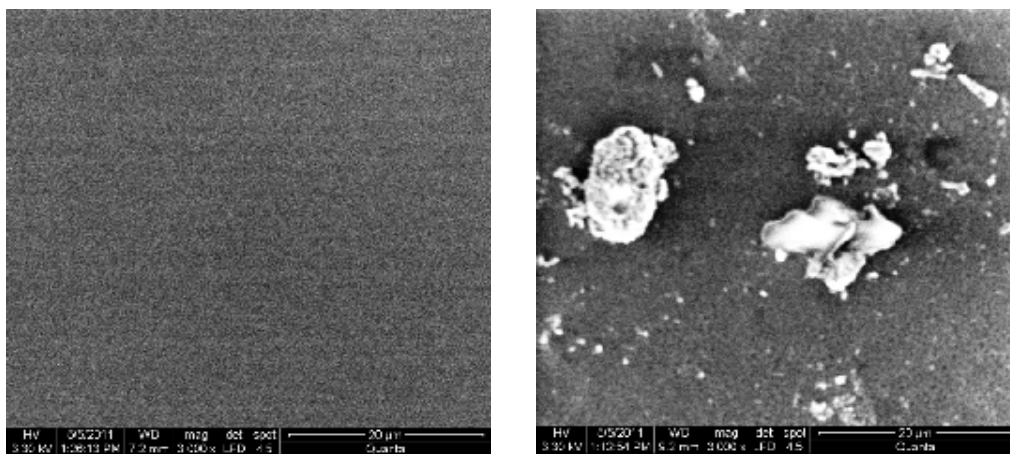


Figure V-53 : Micrographes de la membrane CMX avant et après l'électrodialyse de CuSO_4 .

La **SEM** va nous permettre de visualiser clairement la formation des oxydes de cuivres CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [7], sur le coté concentré de la membrane CMX, pour minimiser ce problème une densité de courant équivalente à environ 80% de la DCL est généralement utilisée.

nous avons aussi tracé les courbes I-V de différents métaux de transition et comparer les longueurs du plateau de polarisation dans chaque cas, les solutions des métaux étudiés (Cu^{+2} , Co^{2+} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{2+}) sont préparés à partir des nitrates. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

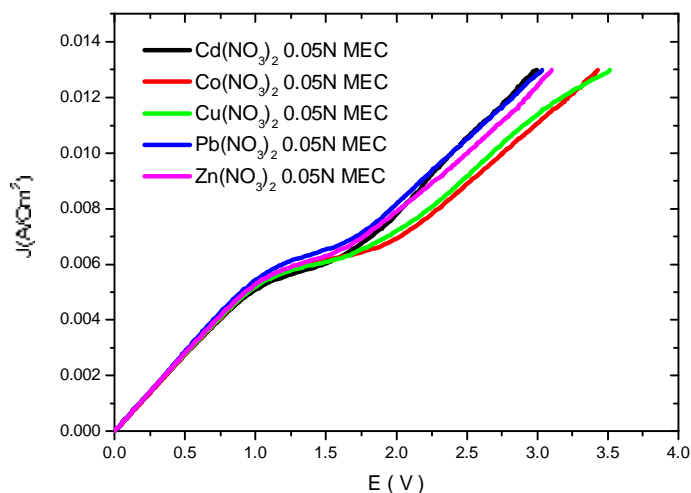


Figure V-54 : courbes I-V de différents métaux de transition

D'après la figure on remarque que :

- Les courbes I-V sont superposables dans la première zone (Ohmique). Ce fait s'explique en tenant compte la conductivité molaire équivalente des ions (tableau V-2). L'affinité de l'ion Pb^{+2} vis-à-vis la MEC explique son comportement similaire aux autres cations malgré sa conductivité relativement élevée.
- Les densités de courant limite de différents métaux sont très proches entre eux, on peut les classer selon l'ordre suivant : $\text{Pb}^{+2} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$.
- La longueur de plateau est une grandeur caractéristique pour chaque métal, on peut les classer selon l'ordre suivant : $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$.

	Co^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}
Masse atomique (UMA)	58.93	63.55	65.38	112.4	207.2
Rayon ionique (Å°)	0.65	0.73	0.74	0.95	1.19
conductivité molaire équivalente, Λ_0 ($10^4 \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$)	55	53.6	52.8	54	69.5

Tableau V-2 : la masse atomique, le rayon ionique et la conductivité molaire équivalente des ions métalliques étudiés.

Le rayon hydraté des ions n'est pas facilement accessible, c'est le rayon de la sphère formée par les molécules d'eau ou tour de l'ion, il évolue d'une manière inverse à celle de rayon ionique. Pour la même charge, l'ion le plus petit à une densité de charge plus élevée et ainsi attire d'avantage les molécule d'eau.

A partir de tableau V-2 on peut remarquer que l'évolution de la longueur de plateau des ions métalliques est l'inverse de l'évolution de rayon ionique et par conséquent la même de rayon hydraté. La différence de la longueur de plateau peut être attribuée à la perturbation de la sphère de solvation des ions par le champ électrique énorme généré lors de transfert des ions de différentes tailles à travers la membrane CMX (premier effet Wien).

conclusion

- Le colmatage des membranes est un obstacle pour le développement de la technique. il faut le minimiser par le prétraitement des solutions et la maîtrise des conditions opératoires.
- La différence de la longueur de plateau des ions métalliques qui ont presque la même conductivité molaire équivalente est attribuée à la perturbation de la sphère d'hydratation par le champ électrique (premier effet Wien) .
- Une bonne compréhension des mécanismes de transfert à travers les MEI, nous permet d'améliorer le rendement de procédé et rendre la technique de plus en plus performante.

BIBLIOGRAPHIE

[1] **V. M. BARRAGAN , C. RUIZ-BAUZA**

Current–Voltage Curves for Ion-Exchange Membranes: A Method for Determining the Limiting Current Density

Journal of Colloid and Interface Science 205 (1998) 365–373

[2] **J.J. KROL, M. WESSLING, H. STRATHMANN**

Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-voltage curves and water dissociation

Journal of Membrane Science 162 (1999) 145-154

[3] **M. SVOBODA, Z. SLOUKA, W. SCHROTT, D. ŠNITA**

Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device

Microelectronic Engineering 86 (2009) 1371–1374

[4] **H.J.LEE, H. STRATHMANN, S-H MOON**

Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity

Desalination 190 (2006) 43–50

[5] **J.H CHOI , S.H. MOON**

Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties

Journal of Colloid and Interface Science 265 (2003) 93–100

[6] **I. H-CARDONA, E. ORTEGA, V. PÉREZ-HERRANZ.**

Evaluation of the Zn²⁺ transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry

Journal of Colloid and Interface Science 341 (2010) 380–385

[7] **J-H CHANGA, A V. ELLIS, C-H TUNG, W-C HUANG.**

Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electrodialysis under electroconvection conditions

Journal of Membrane Science 361 (2010) 56 62

Conclusion générale

Ce mémoire de magistère porte sur l'étude de la courbe caractéristique intensité – potentiel de membranes échangeuses d'ions. On a étudié l'influence de différents paramètres (rapport Na^+/K^+ , acide faible AH en milieu tampon AH/A^- , métaux bivalents, état initial de la membrane, ...) sur la forme de la courbe I- V.

Les principaux résultats bibliographiques de ce travail sont :

- L'étude de la courbe $i - v$ reste un sujet d'actualité car le plateau de polarisation (longueur et pente) et la remontée du courant (I_{ov}) restent sans explication claire.
- La théorie de l'électroconvection est adoptée par beaucoup d'auteurs alors qu'elle n'explique pas beaucoup de phénomènes, particulièrement les résultats de cette thèse.

Nos principaux résultats expérimentaux portent sur les caractéristiques du plateau de polarisation et la valeur du courant limite :

- Le plateau de polarisation a été réduit jusqu'à l'élimination totale par l'addition progressive des électrolytes faibles.
- La solution tampon élargit le plateau et minimise la contribution des protons (MEC) au transport du courant supra-critique.
- La pente du plateau varie linéairement avec la concentration de l'électrolyte.
- La polarisation de concentration est fortement influencée par l'état initial de la membrane, contrairement aux théories classiques de la polarisation où c'est le contre-ion du diluat qui impose le courant limite.
- Le mélange acétates /acide acétique se comporte d'une manière inattendu : l'addition de CH_3COOH fait augmenter I_{lim} sans modifier la zone ohmique. C'est un résultat qui est en complète contradiction avec les théories classiques.

Cette recherche permet d'ouvrir de nouvelles perspectives sur.

- L'approfondissement des effets des électrolytes faibles.
- La validité et les limites d'utilisation des théories classiques de la polarisation.
- La signification physique des paramètres du plateau.

Résumé

Le tracé de la courbe I-V d'une membrane échangeuse d'ions (MEI) montre trois parties : la zone ohmique suivie d'un plateau de polarisation (I_{lim}) et enfin une remontée du courant, appelée courant supra-critique (I_{over}). L'interprétation de la longueur du palier de polarisation et la nature de courant supra-critique restent des puzzles pour les chercheurs. Dans ce travail nous avons présenté une contribution qui permet de mieux comprendre les phénomènes précédents, où nous avons étudié l'effet de la concentration, la nature des ions, l'état initial de la membrane, les électrolytes faibles et les solutions tampons sur la polarisation des MEI. La théorie classique de la polarisation de concentration reste insuffisante pour expliquer les résultats obtenus.

Mots clés :

Membrane échangeuse d'ion, électrodialyse, courant supra-critique, polarisation, plateau.

Abstract

The current-voltage curve (I-V) of an ion exchange membrane (IEM) can be divided into three regions : the ohmic region followed by a polarization plateau (I_{lim}) and then, an increase of the current density called the overlimiting current region (I_{over}). The physical meaning of the plateau length and the nature of the overlimiting current are puzzles for the scientists. In this work we presented a contribution which makes it possible to better understand the preceding phenomena, where we studied the effect of the concentration, nature of the ions, the state of the membrane, the weak electrolytes and the buffer solutions on the polarization of IEM. The classical theory of the concentration polarization remains insufficient to explain the obtained results.

Keywords:

Ion exchange membrane, electrodialysis, overlimiting current, polarization, plateau.

المُلخَص :

منحتى تغيرات شدة التيار بدلالة الكمون المطبق على غشاء التبادل الأيوني يتميز بثلاث أقسام : المنطفة الأومية حيث تزايد شدة التيار يتناسب مع الكمون المطبق إلى أن تستقر وتبقى ثابتة بتزايد الكمون (منطفة التيار الحدي), ثم تعود لتتزايد مرة أخرى في منطفة تسمى بمنطفة التيار فوق حدي. تفسير طول مجال استقرار التيار وعودة تزايد بشكل لغزا بالنسبة للباحثين في هذا الميدان. هذا العمل يعد مساهمة في فهم الظواهر السابقة حيث درجت تأثير تركيز وطبيعة الأيون, الحالة الابتدائية للغشاء, الألكتروليتات الضعيفة و المحاليل الموقية على استقطاب غشاء التبادل الأيوني. النظرية الحالية لاستقطاب الكهروكيميائي تبقى غير كافية لتفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية :

غشاء التبادل الأيوني, الميز الكهربائي, تيار فوق حدي, استقطاب التركيز.
