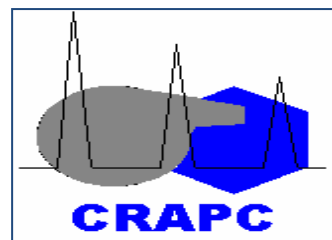


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER



Ecole Doctorale : *Ingénierie et Environnement*
Option : *Biotechnologie et Environnement*

MÉMOIRE

Présenté par :

M^{elle} YAHIA CHERIF Asma

En vue de l'obtention du Diplôme de Magister

Thème

Synthèse et caractérisation des membranes chargées. Application en électrodialyse

Membres du jury

Président

Mr N. MAMERI

Professeur, ENP

Directeur de Thèse :

Mr O. AROUS

Directeur de recherche, CRAPC

Examineurs

Mr H. LOUNICI

Professeur, UMMTO

Mr M. TRARI

Professeur, USTHB

Mr H. GHRIB

Maître de conférence / A, ENP

Mai 2011

Dédicaces

Je rends grâce à DIEU, LE CLEMENT, LE MISERICORDIEUX, qui m'a donné la santé, la force et les moyens nécessaires pour mener à terme ce travail et à qui je le dédie :

A mes très chers parents

*Tous les mots ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour toutes les peines endurées, toutes les privations et sacrifices consentis, pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui.
Que Dieu vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie pour que vous demeuriez le flambeau qui illumine le chemin de vos enfants.*

A ma tendre sœur Hana et mes adorables frères Mohamed El - Amine et Noureddine pour tant d'amour et de patience et à qui je souhaite un avenir brillant et une vie comblée de bonheur.

A mes deux grands-mères et mon grand père paternel que Dieu me les garde

A la mémoire de mon grand père Mohamed Saïd que Dieu le gratifie de sa miséricorde.

A tous mes oncles et à toutes mes tantes qui ont toujours été là pour moi.

A mes chères copines et mes confidentes, Sabrina et Sabrina, Que Dieu les protège et leur procure bonheur et réussite et que notre amitié reste à jamais.

*A mes ami(e)s pour leur générosité et leur soutien.
Je leur souhaite une vie pleine de réussite, de santé et de bonheur.*

A toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin et que j'ai oublié de citer.

Asma

Remerciements

"Merci mon Dieu"

Ce travail a été effectué dans le cadre de l'école doctorale Biotechnologie et Environnement en collaboration entre l'Ecole Nationale Polytechnique et le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico - Chimiques (CRAPC).

Mes activités de recherche ont été réalisées au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de la faculté de Chimie (USTHB) sous la direction de Monsieur le Professeur **HACENE KERDJOUJ** que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je désire exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **AROUS OMAR**, Directeur de Recherche au CRAPC, pour avoir accepté de me diriger patiemment et sans lui cette thèse n'aurait pu avoir lieu. La pleine confiance qu'il m'a accordé dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Je voudrais le remercier aussi pour sa disponibilité, son dynamisme et sa gentillesse qui m'ont permis de surmonter les difficultés rencontrées au cours de la réalisation de ce mémoire. Par ailleurs, par sa rigueur, ses compétences et son esprit critique, il a su apporter à ce travail le recul nécessaire. Pour tout cela, je lui suis très reconnaissante.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur **N. MAMERI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur **H. LOUNICI**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, à Monsieur **H. GRIB**, Docteur à l'ENP et à Monsieur **M. TRARI**, professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse un tout grand merci à Madame **N. AROUS**, Maître Assistante classe A à l'USTHB, pour ses conseils, sa gentillesse et sa générosité.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **M. AMARA**, professeur à l'USTHB, pour ses conseils et ses encouragements.

Je tiens à remercier également tous mes enseignants de l'année théorique en Post-graduation pour leur apport scientifique considérable, ainsi qu'à tous mes collègues de Magister.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes chers parents, à ma sœur, à mes deux frères, à toute ma famille et à tous mes ami(e)s pour leurs encouragements qui ont constitué une aide précieuse.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations et symboles	
Introduction générale	1
CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS ET ÉLECTRODIALYSE	
I.1. les membranes échangeuses d'ions (MEI).....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.1.1. Membranes homopolaires ou monofonctionnelles.....	4
I.1.1.2. Membranes bipolaires.....	4
I.1.1.3. Membranes mosaïques.....	5
I.1.1.4. Membranes amphotères.....	5
I.1.1.5. Membranes modifiées.....	5
I.1.2. Méthodes de fabrication	6
I.1.2.1. Voie chimique	6
I.1.2.2. Voie radiochimique	6
I.1.2.3. Voie photochimique	7
I.1.3. Caractérisation des MEI	7
I.1.3.1. Propriétés structurales	7
I.1.3.2. Propriétés mécaniques	7
I.1.3.3. Propriétés physico-chimiques.....	7
I.1.3.3.1. Propriétés à l'équilibre	7
a. Capacité d'échange.....	7
b. Taux de gonflement	8
c. Exclusion ionique et potentiel de Donnan	8
d. Le potentiel de membrane	9
I.1.3.3.2. Propriétés sous forces de transfert	9
a. La perm-sélectivité	9
b. Résistance électrique	10

c. Diffusion et auto-diffusion	10
I.2. Les procédés électro-membranaires	10
I.2.1. Électrodialyse conventionnelle	11
I.2.2. Électrodialyse à membrane bipolaire	12
I.2.3. Électrolyse à membrane : Électro-électrodialyse	13
I.2.4. Électro-désionisation	13
I.2.5. Principales applications de l'électrodialyse	14
I.2.6. Principaux phénomènes liés à l'électrodialyse et limitation de la technique ..14	
I.2.6.1. Polarisation de la concentration : polarisation primaire14	
I.2.6.1.1. Création des gradients de concentration	14
I.2.6.1.2. Densité de courant limite	15
I.2.6.2. Colmatage : polarisation secondaire	16
I.3. Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses d'ions16	
I.3.1. Amélioration de la sélectivité par optimisation des paramètres de fabrication de la membrane échangeuse d'ions17	
I.3.2. Amélioration de la sélectivité par modification de la surface de la MEI17	
I.3.2.1. Modification par adsorption	17
I.3.2.2. Modification par plasma	18
I.3.2.3. Modification par greffage photo-induit des monomères vinyles sur la surface de la membrane18	
I.3.2.4. Formation du film superficiel par des liens sulfonamides	18
 CHAPITRE II: <i>TECHNIQUES ET APPAREILLAGES</i>	
II.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)19	
II.1.1. Introduction	19
II.1.2. Principe	19
II.1.3. Appareillage	21
II.2. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)22	
II.2.1. Introduction	22
II.2.2. Principe	22
II.2.3. Appareillage	22
II.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	23
II.3.1. Introduction	23

II.3.2. Principe	23
II.3.3. Appareillage	23
II.4. Diffraction des Rayons X (DRX)	24
II.4.1. Introduction	24
II.4.2. Principe	24
II.4.3. Appareillage	25
II.5. Spectrophotométrie d’Absorption Atomique (SAA).....	25
II.5.1. Introduction	25
II.5.2. Principe	25
II.5.3. Appareillage	26

CHAPITRE III: *SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D’IONS*

III.1. Introduction	27
III.2. Produits utilisés.....	27
III.2.1. Les polymères utilisés	27
III.2.1.1. Triacétate de cellulose (TAC).....	27
III.2.1.2. Les poly-électrolytes	28
III.2.2. Les plastifiants utilisés	29
III.2.2.1. Le Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate	29
III.2.2.2. La glycérine	30
III.2.3. L’extractant utilisé	30
III.2.4. Le solvant utilisé	31
III.3. Synthèse des membranes échangeuses d’ions.....	31
III.4. Caractérisations structurales des membranes.....	32
III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)	32
III.4.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	38
III.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	42
III.4.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	45

CHAPITRE IV: APPLICATION DE LA PHOTO-ÉLECTROCHIMIE POUR LA RECUPERATION DU CADMIUM

VI.1. Introduction	47
VI.2. Méthodes expérimentales	47
IV.2.1. La cellule utilisée	47
IV.2.2. Les Semi-conducteurs utilisés	48
IV.2.2.1. CuFeO₂	48
IV.2.2.1.1 Analyse Thermique (ATG/DSC)	49
IV.2.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X	49
IV.2.2.1.3 Diagramme énergétique de CuFeO₂	50
IV.2.2.2. WO₃	51
IV.2.3. Les solutions utilisées	52
IV.2.3.1. Sel métallique	52
IV.2.3.2. Le Cadmium	52
IV.2.4. Procédure du transfert de Cd²⁺ à travers les membranes élaborées	53
IV.3. Résultats et discussions	54
IV.3.1. Effet de la nature des électrodes	54
IV.3.2. Effet de la nature du couple (cationique/anionique)	55
Conclusion générale	58
Références bibliographiques	60
Annexe FTIR	69

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre I

<i>Figure I.1 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse d'anions</i>	3
<i>Figure I.2 : Schéma général d'une membrane bipolaire utilisée en électrodialyse</i>	5
Figure I.3 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle	11
<i>Figure I.4 : Schéma illustrant l'arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires</i>	12
<i>Figure I.5: Electro-électrodialyse d'une solution de sulfate de métal</i>	13
<i>Figure I.6 : Schéma de principe de l'électrodésionisation</i>	13
<i>Figure I.7: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique</i>	15

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma d'un spectromètre IR à transformée de Fourier	21
Figure II.2: Vue générale d'un MEB	24
Figure II.3 : principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X	25

Chapitre III

Figure III.1. Formule générale du triacétate de cellulose	27
Figure III.2 : Structures moléculaires des poly-électrolytes utilisés	28
Figure III.3. Structure développée du Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate	29
Figure III.4 : Structure développée de la glycérine	30
Figure III.5 : Structure développée de HDBA	30
Figure III.6 : Structure développée du chloroforme	31
Figure III.7 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PPA + TEHP + HDBA	33
Figure III.8 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PAA + Glycérine + HDBA	33
Figure III.9 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PATSA + Glycérine + HDBA	34
Figure III.10 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PVA + Glycérine + HDBA	34
Figure III.11 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PEI + Glycérine + HDBA	35
Figure III.12 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PVP + Glycérine + HDBA	35
Figure III.13 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PPA + TEHP + HDBA	38
Figure III.14 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PAA + Glycérine	

+ HDBA.....	39
Figure III.15 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PATSA + Glycérine	
+ HDBA.....	39
Figure III.16 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PVA + Glycérine	
+ HDBA.....	40
Figure III.17 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PEI + Glycérine	
+ HDBA.....	40
Figure III.18 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PVP + Glycérine	
+ HDBA.....	42
Figure III.19 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PPA + TEHP	
+ HDBA.....	43
Figure III.20 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PAA + Glycérine	
+ HDBA.....	43
Figure III.21 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PATSA + Glycérine	
+ HDBA.....	43
Figure III.22 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PVA + Glycérine	
+ HDBA.....	44
Figure III.23 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PEI + Glycérine	
+ HDBA.....	44
Figure III.24 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PVP + Glycérine	
+ HDBA.....	45
Figure III.25 : Morphologie de la membrane TAC+PPA+TEHP+HDB.....	45
Figure III.26 : Morphologie de la membrane TAC+PAA+Glycérine+HDBA.....	45
Figure III.27 : Morphologie de la membrane TAC+PATSA+Glycérine+HDBA	46
Figure III.28 : Morphologie de la membrane TAC+PVA+ Glycérine +HDBA	46
Figure III.29: Morphologie de la membrane TAC+PEI+ Glycérine+HDBA	46
Figure III.30 : Morphologie de la membrane TAC+PVP+ Glycérine+HDBA.....	46

Chapitre IV

Figure IV.1: Cellule de transport utilisée.....	47
Figure IV.2: Structure de CuFeO₂ dans le plan et dans l'espace.....	48
Figure IV.3 : Analyse thermique (ATG/DSC) de CuFeO₂.....	49
Figure IV.4 : Spectre de diffraction X de CuFeO₂	50
Figure IV.5 : Diagramme Energétique du semi-conducteur CuFeO₂.....	50

Figure IV.6 : <i>Diagramme Energétique du semi-conducteur WO₃</i>	51
Figure IV.7 : <i>Schéma général sur le transfert du cadmium par photo-électrodialyse</i>	53
Figure IV.8. <i>Quantité du Cadmium transférée à travers le couple de membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA / TAC + PPA + TEHP + HDBA) en fonction de la nature des électrodes</i>	54
Figure IV.9. <i>Quantité du Cadmium transférée à travers le couple de membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA / TAC + PVA + Glycérine + HDBA) en fonction de la nature des électrodes</i>	55
Figure IV.10. <i>Quantité du Cadmium transférée à travers la membrane cationique TAC + PATSA + Glycérine + HDBA en fonction de la nature de la membrane anionique (TAC + PEI + Glycérine + HDBA ou TAC + PVA + Glycérine + HDBA ou TAC + PPA + TEHP + HDBA)</i>	56
Figure IV.11. <i>Quantité du Cadmium transférée à travers la membrane cationique TAC + PAA + Glycérine + HDBA en fonction de la nature de la membrane anionique (TAC + PVA + Glycérine + HDBA ou TAC + PPA + TEHP + HDBA)</i>	57
Figure IV.12. <i>Quantité du Cadmium transférée à travers la membrane cationique TAC + PVA + Glycérine + HDBA en fonction de la nature de la membrane anionique (TAC + PEI + Glycérine + HDBA ou TAC + PPA + TEHP + HDBA ou TAC + PVA + Glycérine + HDBA</i>	57

Annexe FTIR

Figure 1 : <i>Spectre FTIR de la membrane TAC</i>	69
Figure 2 : <i>Spectre FTIR du HDBA seul</i>	69
Figure 3 : <i>Spectre FTIR du TEHP seul</i>	70
Figure 4 : <i>Spectre FTIR de la glycérine seule</i>	70
Figure 5 : <i>Spectre FTIR du PAA seul</i>	71
Figure 6 : <i>Spectre FTIR du PATSA seul</i>	71
Figure 7 : <i>Spectre FTIR du PVA seul</i>	72
Figure 8 : <i>Spectre FTIR du PEI seul</i>	72
Figure 9 : <i>Spectre FTIR du PVP seul</i>	73

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : <i>Principaux types de charges fixes utilisées dans les MEI</i>	4
--	----------

Chapitre II

Tableau II.1 : <i>Fréquences de vibrations et de déformations angulaires des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques en FTIR</i>	20
--	-----------

Chapitre III

Tableau III.1 : <i>Propriétés des poly-électrolytes utilisés</i>	29
Tableau III.2 : <i>Compositions des membranes synthétisées</i>	32
Tableau III.3: <i>Valeurs des pics et les radicaux correspondants des différentes membranes obtenus par FTIR</i>	36

ABREVIATIONS

Abréviations

- ATG** : Analyse Thermogravimétrique Gravimétrique
- BC** : Bande de conduction
- BV** : Bande de valence
- DCL** : Densité de courant limite
- DRX** : Diffraction des Rayons-X
- DSC** : Calorimétrie différentielle
- ECS** : Electrode Calomel Saturé
- ED** : Électrodialyse
- E_g** : Energie de gap
- EMHV** : Esters méthyliques d'huiles végétales
- FTIR** : Infra rouge à Transformée de Fourier
- MBP** : Membrane bipolaire
- MEA** : Membrane échangeuse d'anions
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- MEC** : Membrane échangeuse de cations
- MEI** : Membrane échangeuse d'ions
- MLS** : Membrane liquide supportée
- MPI** : Membrane polymère à inclusion
- MPP** : Membrane polymère plastifiée
- MSF** : Membrane à sites complexant fixes
- P.E.V.C.D** : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
- PA** : Poly-Aniline
- PAA** : Polyacide acrylique
- PATSA** : Polyanetholsulfonique acide
- PE** : Polyéthylène
- PEI** : Polyéthylène imine
- PP** : Polypropylène
- PPA** : Polyacide phosphorique
- PS** : Polystyrène
- PTFE** : Poly-tétrafluoro d'éthyle

PVA : Polyvinyle alcool

PVC : Polyvinyle chlorure

PVP : Polyvinyle pyrrolidone

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

SC : Semi-conducteur

V_{fb} : Potentiel de la bande plane

ΔE : Energie d'activation

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pendant plusieurs années, la planète terre a été considérée comme un réservoir inépuisable de déchets domestiques, industriels et agricoles ce qui constituent un risque majeur pour la santé de l'homme et pour son environnement [1]. La nécessité d'adopter une bonne gestion des ressources naturelles et de réduire la pollution est apparue dans les années 60 suite aux graves problèmes observés dans le domaine de la pollution des eaux et de la pollution atmosphérique [2].

Dans l'optique de réduire la toxicité des rejets, les industriels se sont équipés de stations de détoxification physico-chimiques des eaux usées. L'action de ces stations est basée essentiellement sur une modification physique et chimique de l'espèce polluante par des procédés conventionnels tels que la précipitation, l'échange d'ions sur résines ou l'extraction liquide – liquide [3]. Cette solution est aujourd'hui reconsidérée du point de vue de la possibilité de substituer ces procédés par des technologies non conventionnelles dites propres utilisant des membranes et qui permettent d'atteindre des taux de dépollution intéressants.

Parmi les procédés membranaires mis au point ces dernières décennies, les membranes liquides supportées (MLS) paraissent particulièrement intéressantes pour le traitement des solutions hydro-métallurgiques diluées [4], elles permettent de combiner à la fois les avantages de l'extraction liquide- liquide et ceux des autres procédés membranaires (dialyse de Donnan [5], ultrafiltration [6], électrodialyse [7], l'osmose inverse, ...etc).

Cependant, malgré les avantages qu'elles procurent en termes de flux élevés et de simplicité de mise en œuvre, les MLS souffrent d'instabilité due surtout à la perte de l'extractant organique dans les phases extra-membranaires. Les membranes polymères plastifiées (MPP) dites aussi membranes polymères à inclusion (MPI) ou encore membranes à sites complexant fixes (MSF) [8-10] combinent les avantages de la sélectivité du transport facilité qu'apportent les membranes liquides avec l'apport d'une stabilité accrue, puisque le complexant est immobilisé dans une matrice polymère solide plastifiée par divers composés visqueux et hydrophobes.

La mise en œuvre des membranes polymères à sites complexant fixes met en jeu des phénomènes complexes dont la maîtrise permet d'optimiser la séparation. En effet, la sélectivité (ou le pouvoir de séparation) d'une membrane vis-à-vis d'un mélange de solutés (ions, molécules.....) résulte à la fois d'un effet tamis (c'est-à-dire d'une

discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir) et des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire et des espèces à séparer.

Dans ce concept, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'amélioration de la sélectivité membranaire par l'élaboration de nouvelles membranes chargées à base d'une matrice de polymère modifié par des poly-électrolytes.

Nous avons organisé notre mémoire en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation des membranes échangeuses d'ions, leurs propriétés et caractéristiques, leur mode de fonctionnement ainsi qu'une description sommaire des procédés qui en découlent. Nous donnerons également une revue bibliographique sur les différentes voies d'amélioration de la sélectivité de la membrane échangeuse d'ions.
- Les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées dans ce travail seront présentées dans le deuxième chapitre.
- Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse de nouvelles membranes échangeuses d'ions et leurs caractérisations par différentes techniques telles que : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction des Rayons-X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'application photo-électrochimique des semi-conducteurs et des membranes échangeuses d'ions synthétisées pour l'élimination du cadmium.

Chapitre I

**GÉNÉRALITÉS SUR LES MEMBRANES
ÉCHANGEUSES D'IONS ET ÉLECTRODIALYSE**

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR LES MEMBRANES
ÉCHANGEUSES D'IONS ET ÉLECTRODIALYSE

I.1. Les membranes échangeuses d'ions (MEI) :

I.1.1. Définition:

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

Les *co-ions* sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts à travers la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte (figure I.1) [11].

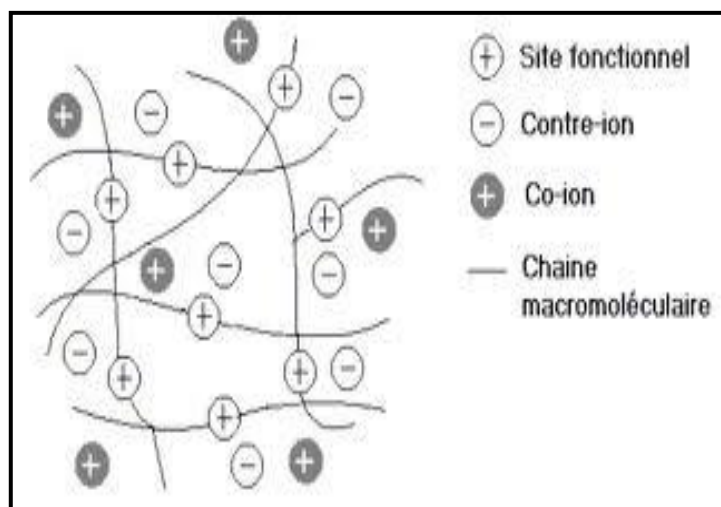


Figure I.1 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse d'anions

Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux types de charges fixes utilisées dans les MEI

Type de membrane	Nature du groupement ionique		Caractère de la membrane
MEC	Sulfonique	- SO ₃ ⁻	Acide fort
	Phosphorique	- PO ₃ ²⁻	Acide fort
	Carboxylique	- COO ⁻	Acide faible
	Arsenique	- AsO ₃ ²⁻	Acide faible
MEA	Alkylammonium	- NR ₃ ⁺ , NHR ₂ ⁺ , - NH ₂ R ⁺	Base forte
	Alkylsulfonium	- SR ₂ ⁺	Base forte
	Alkylphosphonium	- PR ₃ ⁺	Base faible
	Vinylpyridinium	- C ₅ H ₄ NH ⁺	Base faible

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

I.1.1.1. Membranes homopolaires ou monofonctionnelles: elles ne contiennent qu'un seul type de site échangeur d'ions.

I.1.1.2. Membranes bipolaires:

Elles résultent de l'association de deux couches échangeuses d'ions d'épaisseurs comparables et accolées; l'une est échangeuse de cations, l'autre échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile. Cette dernière 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 et sur l'autre face un flux d'hydroxyles [12], permettant ainsi la régénération de l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément.

La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par un schéma (figure I.2).

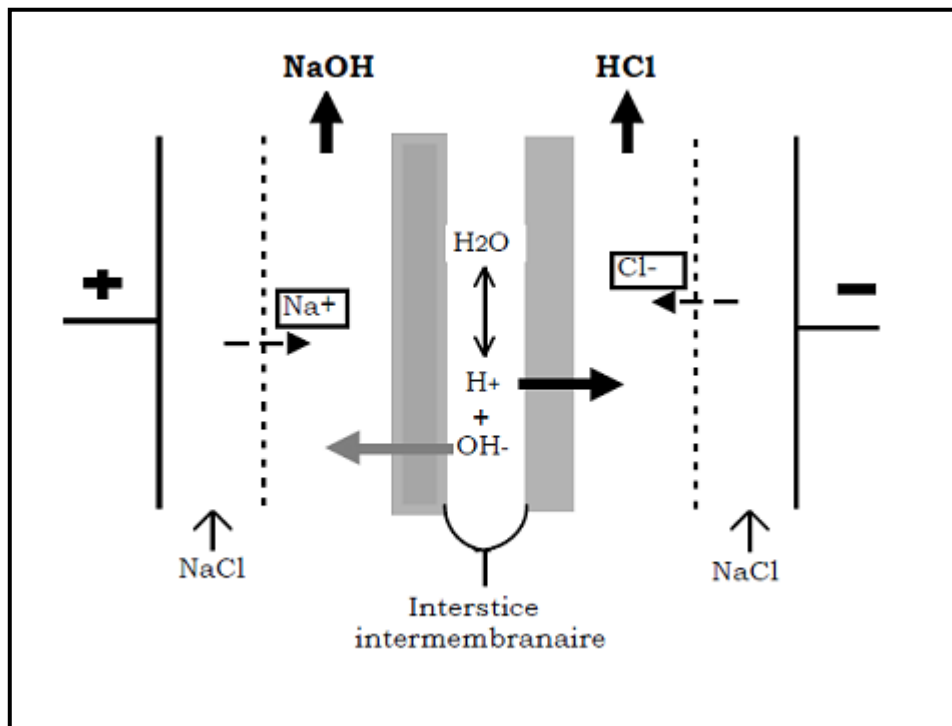


Figure I.2 : Schéma général d'une membrane bipolaire utilisée en électrodialyse [13]

I.1.1.3. Membranes mosaïques:

Elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées 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 [11].

I.1.1.4. Membranes amphotères:

Le matériau membranaire comprend à la fois des sites positifs et négatifs intimement mêlés [11].

I.1.1.5. Membranes modifiées:

Ce sont des membranes homopolaires dont une face a été revêtue d'une fine couche portant une charge fixe de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et bloquent une grande partie des contre-ions multivalents [14-16].

I.1.2. Méthodes de fabrication:

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, poly-aniline (PA), polyvinyle chlorure (PVC), poly-tétrafluoro d'éthyle (PTFE)...etc).

On distingue deux grandes familles de MEI homopolaires selon leur mode de fabrication :

➤ 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.

➤ 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.

Il existe trois méthodes de préparation des membranes [17] :

I.1.2.1. Voie chimique :

C'est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à greffer sur un latex contenant des noyaux aromatiques des groupements fonctionnels désirés par des réactions radicalaires ou par oxydation thermique ou par ozonation.

I.1.2.2. Voie radiochimique :

Elle est effectuée en deux étapes :

Des composés aromatiques sont greffés sur des supports inertes comme le polyéthylène, le polypropylène ou le polytétrafluoro-éthylène sous l'influence d'un rayonnement X, électronique ou gamma.

La deuxième étape consiste à fonctionnaliser les noyaux aromatiques par voie chimique.

I.1.2.3. Voie photochimique :

Elle emploie des rayonnements UV sur des fonctions photosensibles, telle que la fonction cétone dans une matrice polymère pour la fixation de monomères. C'est le cas de la fixation de l'acrylonitrile sur le polyvinyle-cétone par exemple.

I.1.3 .Caractérisation des MEI :

Pour être utilisées dans un procédé électro-membranaire, les MEI doivent répondre à un certain cahier de charges. Différentes propriétés sont prises en considération : structurales, mécaniques et physico-chimiques.

I.1.3.1. 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.1.3.2. Les propriétés mécaniques :

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

I.1.3.3. Les propriétés physico-chimiques :

I.1.3.3.1. Propriétés à l'équilibre:

Elles sont définies pour une membrane en équilibre dans une solution d'électrolyte donnée et en absence d'une force de transfert.

a. Capacité d'échange :

Elle est définie comme étant le nombre de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche. En pratique, elle peut aussi être évaluée par le nombre de mole d'ions (et donc d'équivalents) échangés par mètre carré de membrane.

Elle peut être déterminée soit par titrage acido-basique ou par l'utilisation de marqueurs radioactifs [18]

b. Taux de gonflement :

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant 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 solvater. 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 solvataion importante, une faible valence des contre-ions et 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 [19].

Il est déterminé expérimentalement grâce à la relation :

$$Tg = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{sèche}} \cdot 100$$

Où :

m_{humide} : est la masse de la membrane humide.

$m_{sèche}$: est la masse de la membrane sèche.

c. Exclusion ionique et potentiel de Donnan :

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui a analysé en premier ce comportement spécifique des MEI [20]. Lorsqu'un échangeur d'ions se trouve en équilibre avec une solution diluée d'un électrolyte fort, la concentration des contre-ions dans la membrane est plus élevée que celle dans la solution. Par contre, la concentration des co-ions est plus élevée en solution. Ces gradients de concentration agissent comme forces motrices d'un transport par diffusion des espèces ioniques. D'autres part, cette diffusion des charges dans des sens opposés conduit à la création de charges spatiales qui compensent l'effet du gradient de concentration et établissent un

équilibre entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre. Cette ddp électrique est appelée potentiel de Donnan.

d. Le potentiel de membrane :

Lorsqu'une membrane échangeuse d'ions sépare deux solutions électrolytiques de concentrations 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 [21], cette différence de potentiel peut être décomposée en une somme de différences de potentiels :

$$\Delta\varphi_m = \varphi_2^S - \varphi_1^S = \varphi_{diff} + \varphi_{Don2} - \varphi_{Don1}$$

Avec $\Delta\varphi_m$, φ_{diff} , φ_{Don} respectivement le potentiel de membrane, le potentiel de diffusion et le potentiel de Donnan. Φ^S est le potentiel à la surface et les indices 1 et 2 désignent les deux différentes faces de la membrane.

I.1.3.3.2. Propriétés sous forces de transfert :

Généralement, le transfert à travers une membrane échangeuse d'ions s'effectue sous l'influence d'une force de transfert due à un gradient de potentiel électrochimique

a. La perm-sélectivité :

La perm-sélectivité φ décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations.

Elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante [22] :

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t}$$

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

b. Résistance électrique :

Dans les cellules électrochimiques ou dans les modules de séparation à gradient de potentiel électrique, la résistance électrique totale est essentiellement due aux membranes. Pour cette raison, la résistance électrique des membranes doit être la plus faible possible. Elle dépend de trois facteurs, dont deux endogènes [23]:

- **La capacité d'échange** : l'augmentation du taux de réticulation crée une diminution de la capacité d'échange accessible.
- **Le taux de réticulation de la membrane** : la résistance est d'autant plus élevée que le taux de réticulation est grand.
- **La concentration et la nature des contre-ions** : la résistance électrique diminue quand les forces ioniques des solutions externes augmentent.

Elle est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{e}{R \times S}$$

Où

e : est l'épaisseur de la membrane (cm)

S : est la surface de la membrane (cm²)

R : est la résistance de la membrane (Ohm).

c. Diffusion et auto-diffusion :

Même en absence de courant électrique, les ions peuvent traverser une membrane échangeuse d'ions. On parle alors de diffusion due à une différence de la concentration de l'électrolyte de part et d'autre de la membrane. Les ions diffusent alors du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué. On parle de flux d'auto-diffusion quand les solutions sont identiques [24].

I.2. Les procédés électro-membranaires :

Ces procédés dont la force motrice est la différence de potentiel électrique appliquée entre deux électrodes séparées par une ou plusieurs membranes, combinent le caractère permselectif des membranes échangeuses d'ions et la différence de potentiel électrique qui est liée à l'aptitude des ions chargés à conduire le courant. En présence de la force motrice, les ions positifs d'une solution ionique migrent vers la cathode, tandis que les ions négatifs migrent vers l'anode.

I.2.1. Électrodialyse conventionnelle :

L'électrodialyse (ED) est un procédé électrochimique dont la force de transfert est une différence de potentiel électrique. Le principe de l'électrodialyse (Figure I.3) est basé sur la migration des espèces ioniques (chargées électriquement) à travers des membranes monopolaires à perméabilité sélective, sous l'influence d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution aqueuse riche en espèces ionisées minérales ou organiques [25-27].

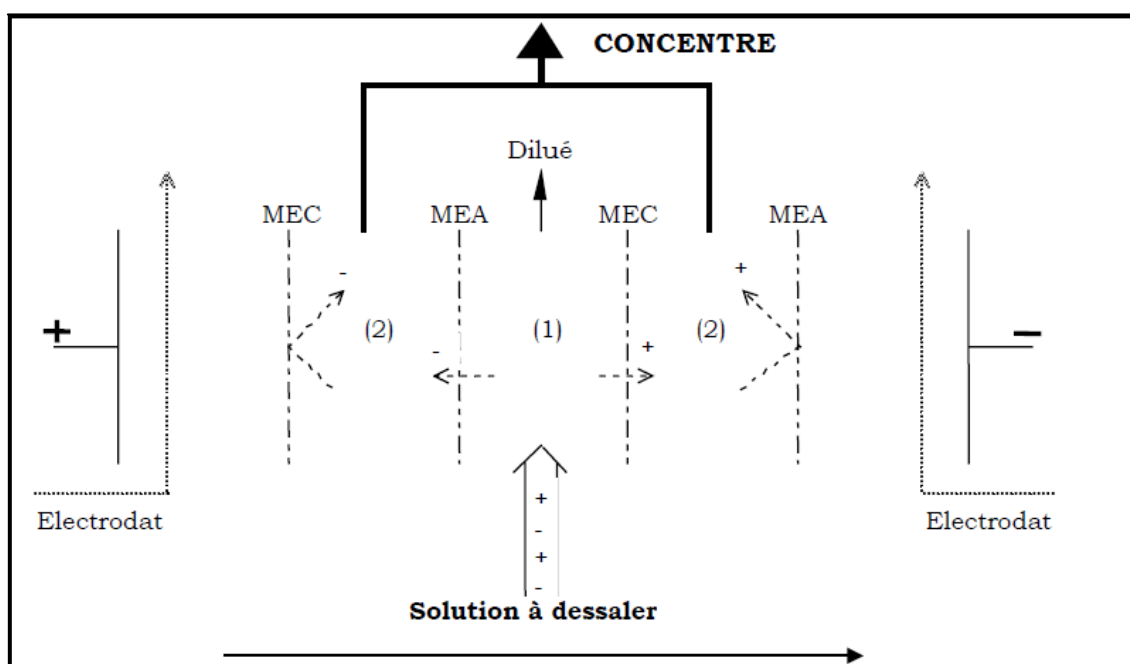


Figure I.3 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle (MEC et MEA sont des membranes cationiques et anioniques respectivement).

Dans une unité d'électrodialyse, les membranes cationiques (perméables aux cations) MEC et les membranes anioniques (perméables aux anions) MEA sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué à l'aide d'une anode et d'une cathode, 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 (concentrâts) et d'autres de dilution (diluâts). Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation parallèle au plan des membranes. L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes parallèles au plan des membranes et placées aux extrémités de

l'électrodialyseur [28]. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presse.

I.2.2. Électrodialyse à membrane bipolaire :

Quand une membrane bipolaire (MBP) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte M^+X^- (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode), 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 intermembranaire. L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une membrane échangeuse de cations (MEC) et une membrane échangeuse d'anions (MEA) entre chaque membrane bipolaire [29]. La figure I.4 reprend le schéma de base d'une unité cellulaire à 3 compartiments.

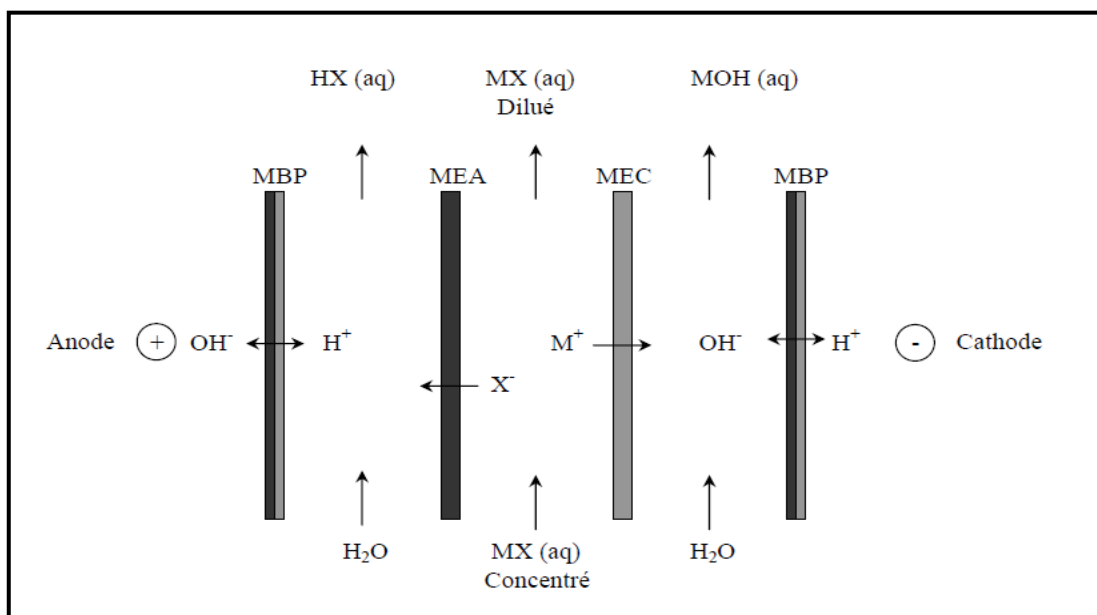


Figure I.4 : Schéma illustrant l'arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires [30]

I.2.3. Électrolyse à membrane : Electro-électrodialyse :

L'électro-électrodialyse (Figure I.5) combine les effets de l'électrodialyse et de l'électrolyse. A la migration des ions à travers une membrane sélective (anionique ou cationique) sous l'effet d'un champ électrique, s'ajoutent des réactions d'oxydation et de réduction aux électrodes. Le choix du type de membrane, dépend de la nature de l'espèce à faire migrer [31-33].

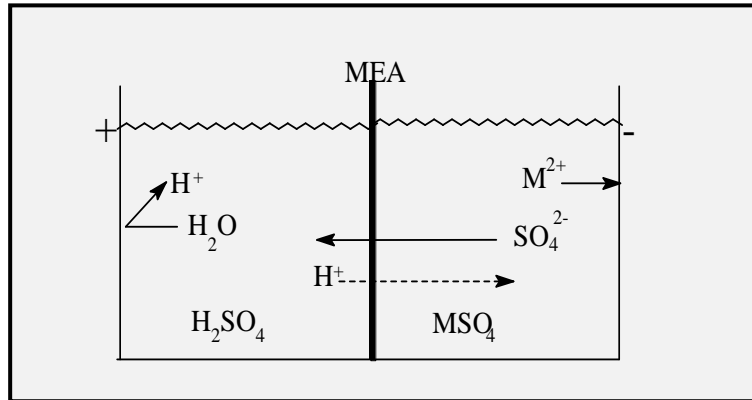


Figure I.5: Electro-électrodialyse d'une solution de sulfate de métal [34]

I.2.4. Électro-désionisation:

L'électro-désionisation est un nouveau procédé de traitement de l'eau résultant de la combinaison de deux techniques : l'électrodialyse et l'échange d'ions. C'est l'association de membranes échangeuses d'ions et de résines échangeuses d'ions permettant une régénération en continu des résines par électrodialyse dans un même appareillage comme le montre la figure I.6 [35].

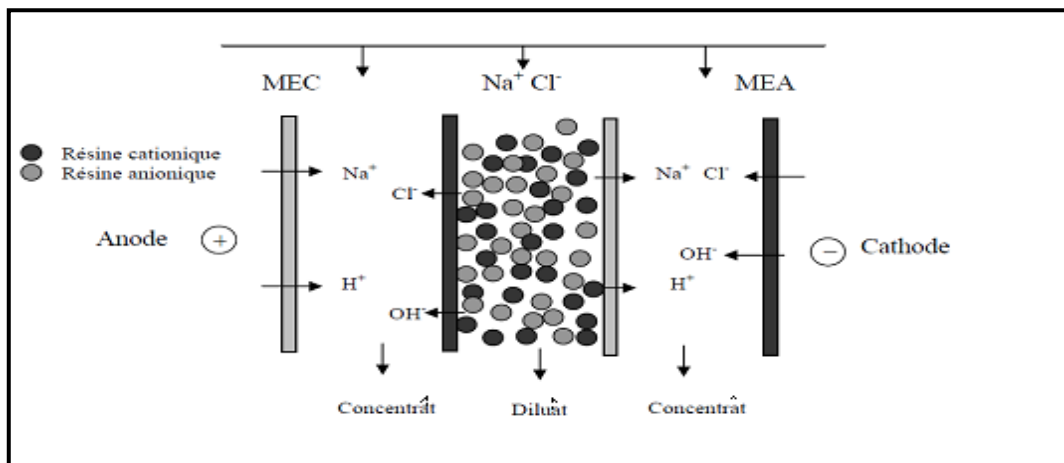


Figure I.6 : Schéma de principe de l'électrodésionisation

I.2.5. Principales applications de l'électrodialyse :

Le développement de membranes possédant une perméabilité sélective accrue a permis une extension du procédé. L'électrodialyse trouve son terrain d'application dans:

- Le traitement de l'eau (dessalement, potabilisation, production d'eau déionisée...); pour le dessalement des eaux saumâtres, l'électrodialyse est plus rentable à faible concentration par rapport à la distillation car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique donné.

- La gestion des effluents industriels (industries hydrométallurgiques, papeteries...) ; de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tannerie [36], de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [37, 38].
- La chimie pharmaceutique (purification de produits de base, concentration d'acides...)
- L'agro-alimentaire : (déminéralisation et désacidification des lactosérums, jus de fruits et des solutions sucrées).

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

I.2.6. Principaux phénomènes liés à l'électrodialyse et limitation de la technique :

Des phénomènes secondaires accompagnent le transfert électro-membranaire lors de l'électrodialyse et diminuent l'efficacité de la technique. Ces phénomènes sont la polarisation de concentration ou polarisation primaire et le colmatage ou polarisation secondaire.

I.2.6.1. Polarisation de la concentration : polarisation primaire :

En électrodialyse, la polarisation de concentration est due à la variation du flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane. Ces variations se produisent au voisinage des interfaces membranaires [39].

I.2.6.1.1. Création des gradients de concentration :

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

Côté diluât, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentrât (figure I.7) : c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique [39-45].

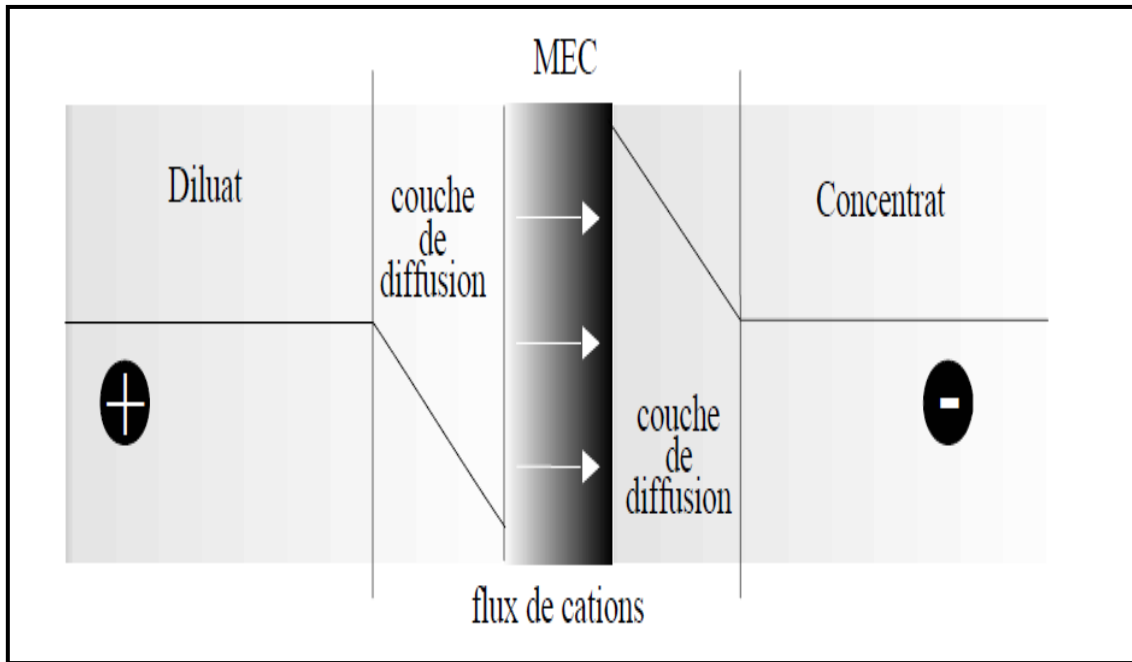


Figure I.7 : Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique

I.2.6.1.2. Densité de courant limite :

La densité de courant limite (DCL) est la première valeur à laquelle le courant est limité par la diffusion dans la couche limite [46]. Une fois atteinte, la concentration des ions à la surface des membranes en contact avec le diluât devient proche de zéro [46,47]. La DCL est proportionnelle à la concentration d'ions dans le diluât et au coefficient de transport de masse [46]. Ce dernier est déterminé principalement par la vitesse du fluide et la géométrie de la cellule [48]. Cependant, la valeur de DCL n'est pas fixe pour toute la durée du traitement et varie selon la concentration d'ions dans le milieu. Lorsque la valeur de DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est causée par une augmentation de la résistance électrique [46], qui mène à une altération drastique du pH liée à la dissociation de molécules d'eau principalement à l'interface solution-membrane anionique [49,50].

Pour éviter une polarisation de la concentration accrue et l'éventuelle dissociation d'eau, la densité de courant est souvent fixée autour de 75-85 % et même à 60 % de la valeur de DCL lorsque l'électrodialyse est démarrée [51].

I.2.6.2 Colmatage : polarisation secondaire :

Le colmatage est une accumulation (dépôt) réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane [52]. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane.

Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types [25]:

- L'encrassement qui se manifeste par la précipitation des colloïdes ou matières organiques au voisinage des membranes échangeuses d'ions.
- L'entartrage qui se manifeste par la précipitation de composés minéraux au voisinage des membranes.
- L'empoisonnement qui se traduit par la fixation de contre-ions volumineux dans la membrane.

I.3. Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses d'ions :

Afin de résoudre les problèmes de polarisation et de colmatage des membranes échangeuses d'ions, plusieurs chercheurs ont essayé d'améliorer la sélectivité par la modification de la surface et par l'optimisation des paramètres de fabrication des membranes. Actuellement, la séparation de différents ions intéresse fortement l'industrie hydrométallurgique. De ce fait, plusieurs études académiques et industrielles se focalisent sur la synthèse des membranes ioniques avec une sélectivité préférentielle dans le but de récupérer les acides et les métaux lourds à partir des déchets industriels contenant des mélanges d'acides et de sels métalliques en utilisant l'électrodialyse comme technique de séparation [53,54].

I.3.1. Amélioration de la sélectivité par optimisation des paramètres de fabrication de la membrane échangeuse d'ions :

La perméabilité sélective des ions spécifiques à travers la membrane échangeuse d'ions dépend de la méthode de préparation de la membrane tandis que la sélectivité de cette dernière vis-à-vis d'ions spécifiques, peut être changée en modifiant les interactions entre ces ions spécifiques, les groupements échangeurs d'ions et la matrice de la membrane.

Jusqu'à présent peu de travaux de recherches ont été réalisés en utilisant cette voie pour la synthèse des membranes ioniques sélectives aux ions monovalents [55-57].

I.3.2. Amélioration de la sélectivité par modification de la surface de la MEI :

La modification chimique de la surface de la membrane permet de changer les propriétés physico-chimiques de cette dernière. L'avantage de la modification de la surface est de ne pas altérer les propriétés intrinsèques de la membrane. C'est une technique qui a été adaptée pour améliorer la sélectivité préférentielle de la membrane ionique. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de modifier superficiellement les membranes échangeuses d'ions.

I.3.2.1. Modification par adsorption :

C'est une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre. Elle consiste à adsorber (et/ou) échanger un poly-électrolyte chargé à la surface de la membrane, soit par immersion de la membrane dans une solution du poly-électrolyte engendrant ainsi la modification des deux faces [58-61], soit par électro-déposition (adsorption sur une seule face sous l'effet d'un champ électrique produit par deux électrodes) [62-66]. Dans les deux méthodes, le poly-électrolyte est partiellement fixé à la surface de la membrane par des liens ioniques entre quelques sites chargés positivement du poly-électrolyte et les groupements négatifs fixes de la membrane.

La modification des MEI par adsorption d'un poly-électrolyte dépend de plusieurs paramètres :

- La nature du poly-électrolyte [14].
- Le poids moléculaire [60,65].
- L'équilibre hydrophile/lipophile(HLB) [67].
- La nature de la membrane à modifier [14,15].

I.3.2.2. Modification par plasma :

Il s'agit d'un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (P.E.V.C.D : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) déjà utilisée pour la réalisation de films pour l'optique, la micro-électronique ou la mécanique. Cette méthode utilise un plasma froid, c'est-à-dire de basse pression et de faible densité d'énergie [68-71]. L'avantage de cette technique est de travailler à température ambiante.

I.3.2.3. Modification par greffage photo-induit des monomères vinyliques sur la surface de la membrane:

C'est un processus qui consiste à irradier à travers un film de polymère une solution de monomères en grande concentration contenant un photo-initiateur de telle

façon à ce que les radicaux libres soient formés à la surface du film sur lequel viennent alors se greffer les monomères [72]. Les polymères qui se prêtent le mieux à ce type de modification sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) car ce sont d'une manière générale des polymères comprenant des liaisons C-H. Ces liaisons peuvent être coupées par l'énergie fournie par les UV. Le principe du greffage comprend donc la séquence des réactions suivantes :

- Une première étape consiste à créer à la surface du polymère des radicaux libres par irradiation UV.
- Dans la deuxième étape le monomère est greffé à la surface du film polymère.

I.3.2.4. Formation d'un film superficiel par des liens sulfonamides :

La modification de la surface de la membrane échangeuse d'ions par adsorption de poly-électrolyte produit des membranes sélectives aux ions monovalents. Cependant cette méthode fournit des membranes avec une courte durée de vie à cause de la désorption graduelle du film qui tapisse la surface, ce qui nécessite une reconstitution périodique du film désorbé. La modification par électrodéposition du poly-électrolyte produit également des membranes sélectives et durables mais elle nécessite l'ajout de poly-électrolyte d'une façon régulière à la solution à traiter. Pour améliorer une telle propriété, plusieurs recherches se sont orientées vers la formation du film superficiel par des liens covalents stables tels que des liens sulfonamides [73,74].

Chapitre II

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

II.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

II.1.1. Introduction :

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

II.1.2. Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibrations et déformations angulaires des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [75].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau II.1 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Tableau II.1 : Fréquences de vibrations et déformations angulaires des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques en FTIR

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i> OH <i>déformation</i>	1050-1250
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300
	NH <i>déformation</i>	1650-1550
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à un nombre d'onde donné est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

II.1.3 Appareillage :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.1 décrit le schéma d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

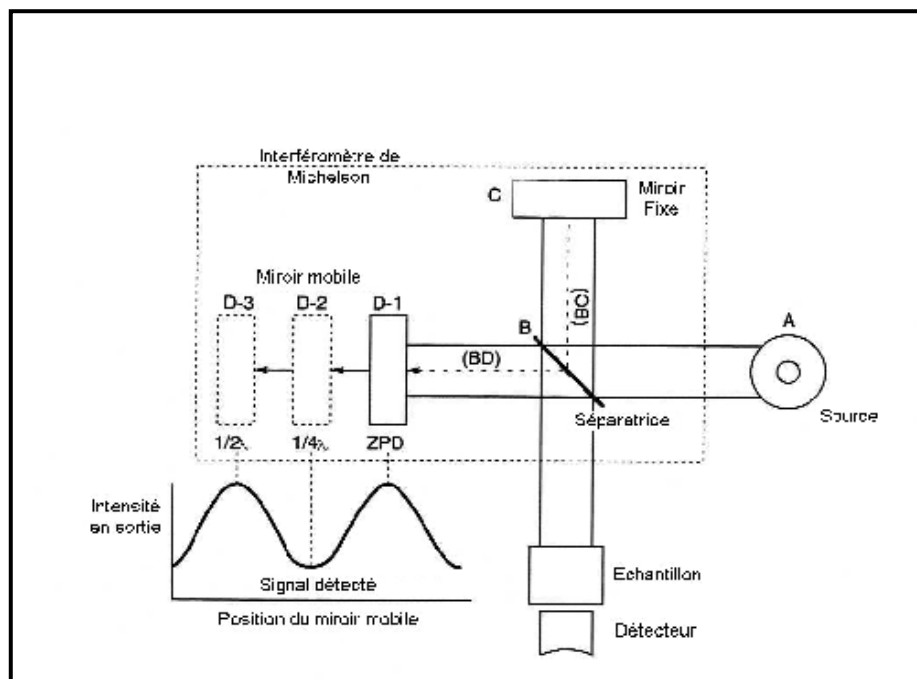


Figure II.1 : Schéma d'un spectromètre IR à transformée de Fourier

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

où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Dans notre travail, les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un appareil de Type Perkin-Elmer Spectrum One.

II.2 Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) :

II.2.1. Introduction :

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) apporte des informations sur le comportement thermodynamique des matériaux. Cette technique permet de déterminer avec une bonne précision la perte de poids en fonction de la température du chauffage. Elle nous donne aussi une idée sur la température de transition vitreuse T_g des polymères ainsi que sur les enthalpies correspondantes à cette transition [76].

II.2.2. Principe :

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée (dite aussi en mode programmée) dans une atmosphère déterminée. Elle permet aussi de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse » [77].

Il y a trois modes de mesure possibles :

- a) **mode isotherme**: la mesure se fait à température constante
- b) **mode quasi-isotherme**: l'échantillon est chauffé seulement quand sa masse ne varie pas. Lorsque la masse change la température est maintenue constante.
- c) **mode dynamique** (le plus utilisé): l'échantillon est chauffé dans un environnement contrôlé (sous vide, gaz neutre, etc.). La montée en température est réglée de sorte à chauffer l'échantillon progressivement, de préférence d'une manière linéaire.

II.2.3. Appareillage :

Les mesures ont été effectuées sur un thermo-analyseur de marque SETARAM type TG 96 avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sur une gamme de températures allant de 0 à 500°C .

II.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

II.3.1 Introduction :

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

II.3.2 Principe :

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

II.3.3 Appareillage :

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électro-magnétiques. Des bobines défléctrices en x et en y permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon [78]. La figure II.2 représente une vue générale d'un MEB.

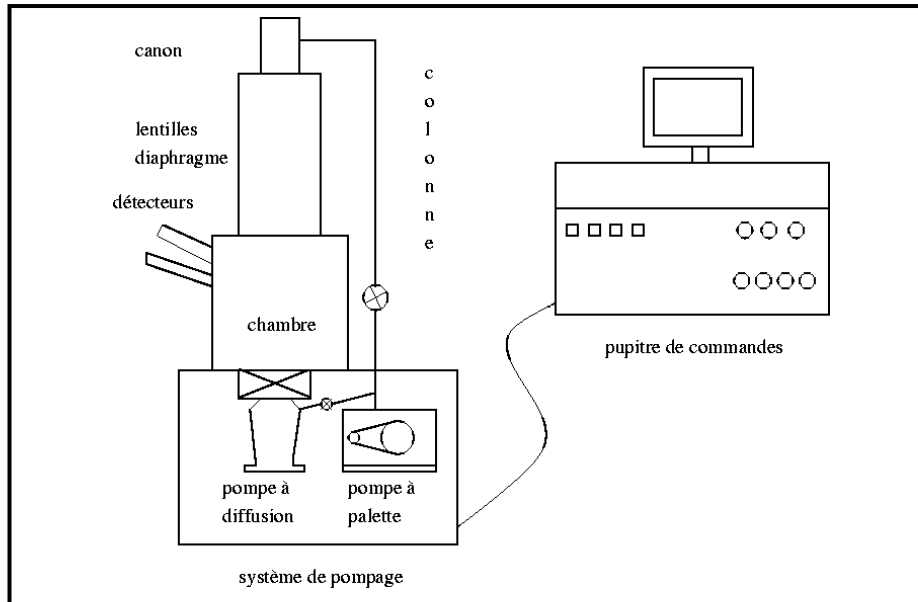


Figure II.2: *Vue générale d'un MEB*

Dans notre travail, les morphologies des membranes ont été réalisées en utilisant un appareil de Type JOEL JSM-6360 LV.

II.4. Diffraction des rayons X (DRX) :

II.4.1. Introduction :

L'utilisation de la technique de diffraction des rayons X (DRX) est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des matériaux (structure cristalline ou amorphe).

II.4.2 Principe :

La méthode la plus couramment utilisée dans les laboratoires de métallurgie est la méthode des poudres ou méthode de Debye-Scherrer qui a l'avantage d'être simple, nécessite peu de matériel tout en étant très efficace, elle exige un échantillon polycristallin ou un échantillon finement broyé et aggloméré sous la forme d'une pastille. Cette méthode consiste à irradier un échantillon polycristallin avec un faisceau de rayons X monochromatique (figure II.3). À chaque phase cristalline correspond un spectre Debye et Scherrer bien défini qui constitue sa fiche d'identification. Il est donc facile d'identifier qualitativement une phase en se référant au fichier de spectres et en comparant le diagramme de diffraction obtenu aux diagrammes types indiqués sur les fiches [79].

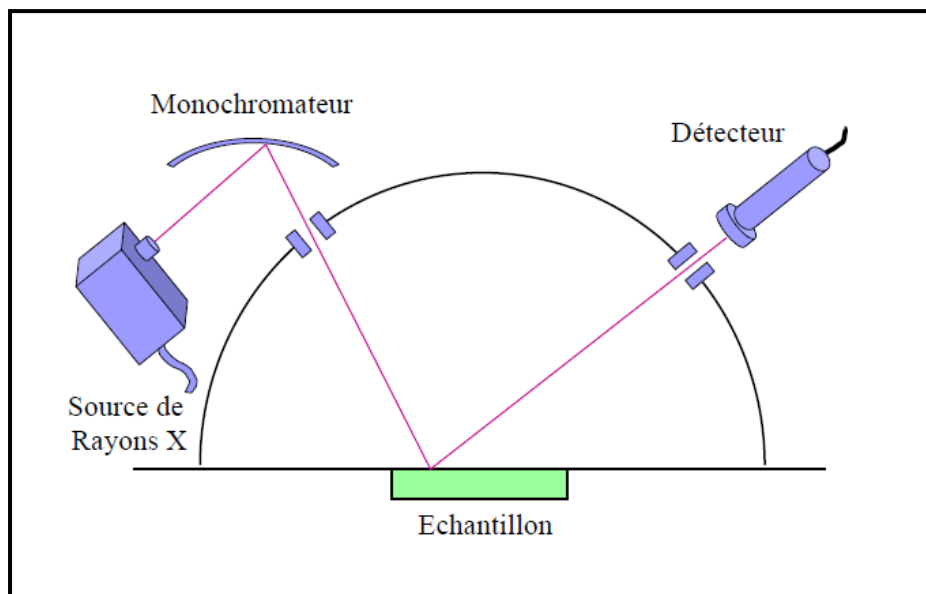


Figure II.3 : *principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X*

II.4.3 Appareillage:

L'appareillage assez simple permet une approche intuitive et visuelle de l'emploi des rayons X, il consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle θ) et du détecteur (angle 2θ) par rapport au faisceau incident de rayons X. Cette source de rayon X doit être monochromatique.

Le dispositif expérimental utilisé dans notre travail est de type BRUKER D8 ADVANCE AXS.

II.5. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) :

II.5.1 Introduction :

La spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) permet le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats. Elle étudie l'absorbance de lumière par l'atome libre. Généralement, seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Cette technique a été utilisée dans notre travail pour doser les ions cadmium.

II.5.2 Principe :

L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement. Les atomes libres peuvent donc absorber la lumière à leur longueur d'onde de résonance, par suite de transitions électroniques. L'absorption de chaque élément est spécifique et permet de le déterminer. Après la calibration de l'instrument avec des standards de concentrations

connues, les mesures de concentrations des éléments sont déterminées par une droite d'étalonnage.

Dans le cas où les échantillons sont liquides ou solides, les atomes ou les ions doivent être vaporisés dans une flamme ou dans un four graphite [80].

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière suivant la loi de *Beer Lambert* selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire ϵ , au trajet optique l et à la concentration c [81].

$$A = \epsilon.l.c$$

où $A = \log I_0/I$.

Avec

I : l'intensité rayonnante après absorption par les atomes.

I_0 : l'intensité rayonnante initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. C'est le cas notamment si la concentration devient trop élevée.

II.5.3 Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique est de type VARIAN Spectre AA 110. Il se compose d'un brûleur et un nébuliseur, d'une lampe à cathode creuse, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

Chapitre III

**SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES
MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS**

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS

III.1. Introduction :

Nous avons tenté la préparation d'une nouvelle membrane échangeuse d'ions à base de triacétate de cellulose modifié par des poly-électrolytes et en se basant sur la procédure reportée par Sugiura et al [82]. La synthèse de cette membrane nécessite des conditions opératoires particulières. Il est à noter que ce type de membrane n'a pas été utilisé jusqu'à présent, par contre des membranes similaires mais non chargées ont été largement utilisées notamment pour le transport des ions métalliques en utilisant des éthers couronnes ou celui du césium en utilisant des calixarènes comme transporteur [83-87].

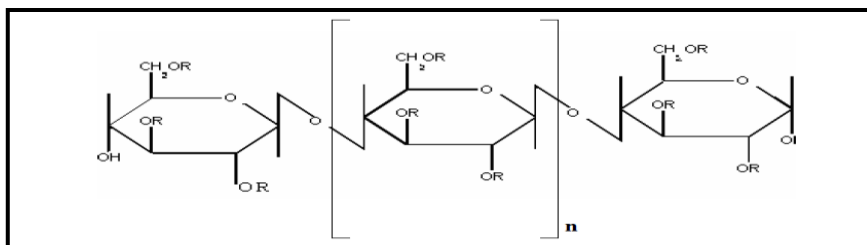
L'originalité de ce travail réside dans l'ajout d'une étape chimique visant à fixer les charges ioniques à l'intérieur de la membrane formée. Cette étape adaptée pour la première fois consiste à ajouter des poly-électrolytes au cours de la préparation de la membrane.

III.2. Produits utilisés :

III. 2. 1. Les polymères utilisés :

III.2.1.1.Triacétate de cellulose (TAC):

C'est un polymère artificiel à base de cellulose, constitué de trois unités d'acétate. Il est fabriqué par estérification des groupements hydroxyle libres de la cellulose par l'acide acétique. Utilisé pour la synthèse des membranes organiques, le TAC a pour rôle de support dans les membranes polymères à inclusion [88]. Sa formule est présentée dans la figure III.1



R = H (Cellulose)

R = COCH₃ (Cellulose triacétate).

Figure III.1. Formule générale du triacétate de cellulose.

III.2.1.2. Les poly-électrolytes :

Les poly-électrolytes sont des polymères qui portent des charges, ces charges proviennent des groupements ionisables qui se dissocient dans des solvants polaires, tels que l'eau [89,90]. On distingue selon la nature des groupements ioniques trois types de poly-électrolytes: Les poly-électrolytes anioniques (polyacides), les poly-électrolytes cationiques (poly-bases) et les poly-ampholytes qui contiennent à la fois des groupements acides et basiques et par conséquent ils possèdent des charges positives et négatives.

Dans notre travail, nous avons utilisé les trois types de poly-électrolytes dont les structures moléculaires sont présentées dans la figure III.2 et leurs propriétés dans le tableau III.1.

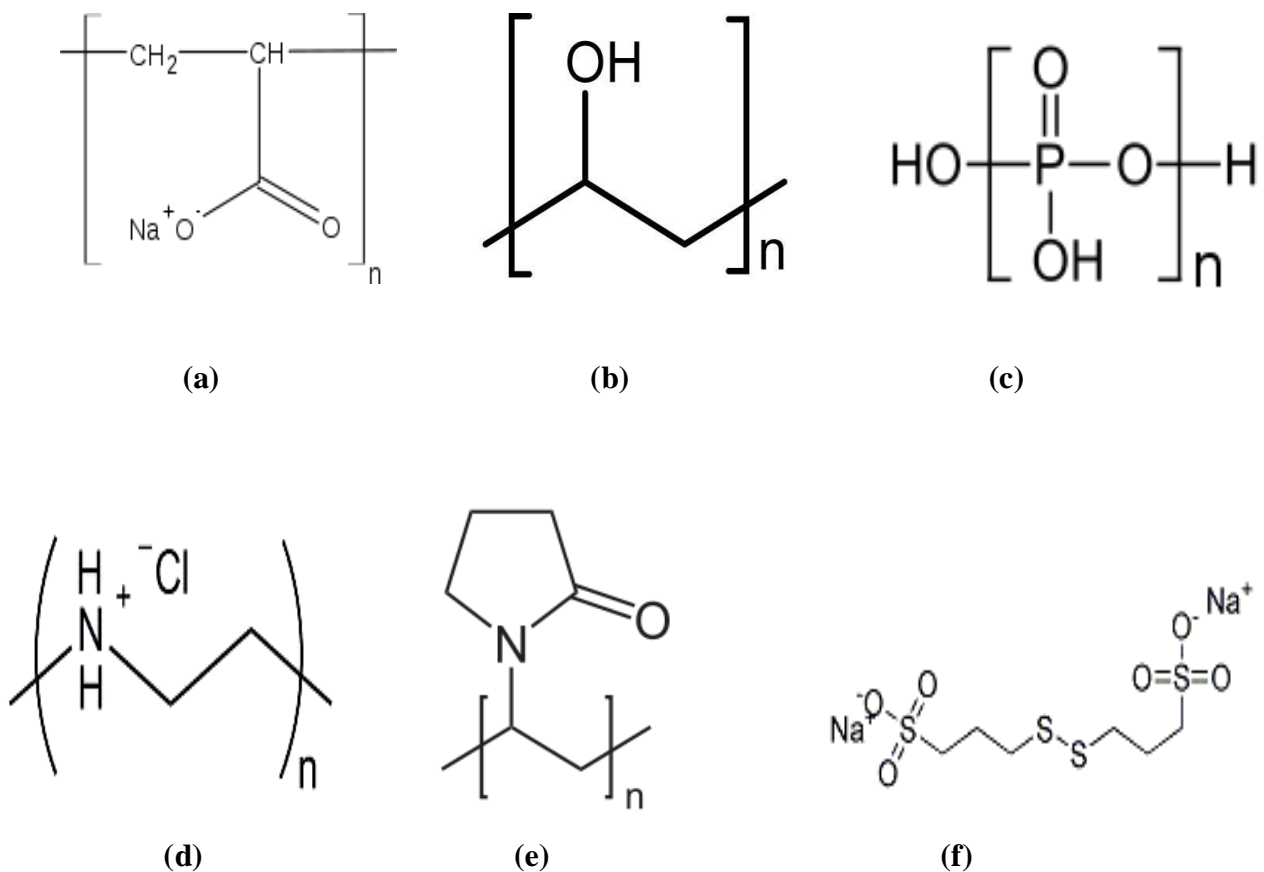


Figure III.2 : Les structures moléculaires des poly-électrolytes : (a) le polyacide acrylique (b) polyvinyle alcool (c) le polyacide phosphorique (d) polyéthylèneimine (e) polyvinyle pyrrolidone (f) le polyanétholsulfonique

Tableau III.1 : Propriétés des poly-électrolytes utilisés

Propriétés Polyélectrolytes	Fournisseurs	Aspects	Types
Le polyacide acrylique (PAA)	Fluka	Poudre blanche	Polyacide
Polyvinyle alcool (PVA)	Merck	Poudre blanche	Polybase
Le polyacide phosphorique (PPA)	Merck	Liquide visqueux	polyampholyte
Polyéthylène imine (PEI)	Fluka	Liquide visqueux	Polybase
Polyvinyle pyrrolidone (PVP)	Fluka	Poudre blanche	polyampholyte
Le polyanetholsulfonique acide (PTSA)	Fluka	Poudre jaune	Polyacide

III.2. 2. Les plastifiants utilisés :

Le plastifiant est utilisé pour donner au polymère les propriétés mécaniques requises, il doit présenter une viscosité moyenne et il doit assurer la solubilité et la mobilité du transporteur.

Nous avons au cours de ce travail utilisé deux plastifiants :

- Le Tris - (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP)
- La Glycérine

III.2.2.1. Le Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate :

Le Tris (2-Ethylhexyl) phosphate fournit par (MERCK) est un liquide incolore et visqueux de densité $0.92 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, il appartient à la famille des phosphates de trialkyl. Sa formule brute est $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$, sa masse molaire est de 434.65 g/mol . Son point d'ébullition est de 220°C . Sa structure développée est illustrée dans la figure III.3

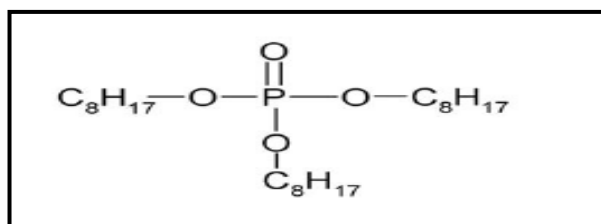


Figure III.3. Structure développée du Tris (2-Ethylhexyl) phosphate

III.2.2.2. La glycérine :

La glycérine (figure III.4) appelée aussi glycérol est un triol (possède trois fonctions alcool) de formule brute $C_3H_8O_3$, sa masse molaire est de 92,09 g/mole. C'est un sous-produit issu de la fermentation malolactique du vin [91], de la réaction de saponification, dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales et de la trans-estérification d'huiles végétales lors de la production d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) qui servent de carburants sous la dénomination de biodiesel ou diester [92]. La glycérine se présente sous la forme d'un liquide transparent très visqueux, incolore, inodore et non toxique. Elle est utilisée dans plusieurs domaines tels que l'industrie pharmaceutique, cosmétique et chimique pour ces propriétés lubrifiantes et son goût principalement [93].

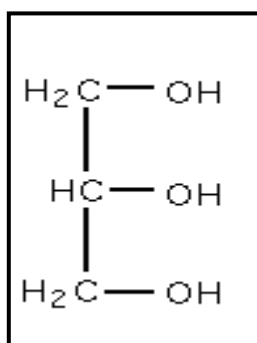


Figure III.4 : Structure développée de la glycérine

III.2.3. L'extractant utilisé :

Dans notre travail, nous avons utilisé le 2 hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) comme extractant qui est un liquide visqueux de couleur jaunâtre et de formule brute

$C_{19}H_{30}O_2$ donnant une masse moléculaire de 290.44 g/mole. La figure III.5 représente sa structure développée.

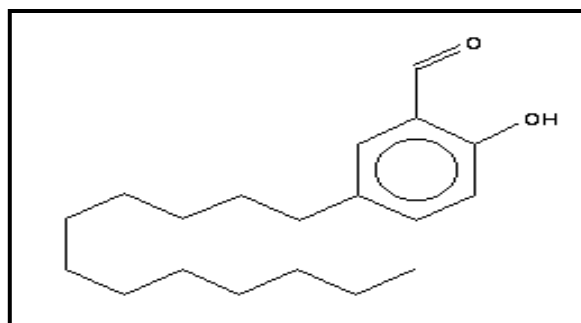


Figure III.5 : Structure développée de HDBA

III.2.4. Le solvant utilisé :

Le chloroforme ou le trichlorométhane (CHCl_3) est le solvant utilisé dans notre travail pour sa capacité de solubiliser les polymères utilisés, c'est un liquide hautement volatil, limpide et incolore d'origine naturelle issue des réactions d'halogénéation et sa présence dans l'environnement est due pour 90% à des émissions non anthropiques. C'est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que les graisses, les huiles, les résines, les cires, etc... Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques et non miscible dans l'eau [94]. La structure développée du chloroforme est donnée dans la figure III.6.

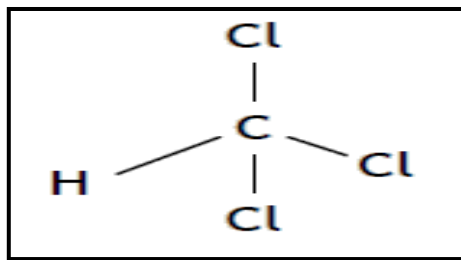


Figure III.6 : *Structure développée du chloroforme*

III.3. Synthèse des membranes échangeuses d'ions :

Les membranes ont été préparées selon la procédure rapportée par Sugiura et al [82, 95], en dissolvant, dans 20 ml de chloroforme, de variables quantités (0.1-0.3g) de triacétate de cellulose (TAC) (fig.III.1) utilisé comme support sous agitation pendant 4 heures. Ensuite un volume de 0.4ml de plastifiant approprié à savoir le Tris (2-Ethylhexyl) Phosphate (TEHP) (Fig.III.3) ou la glycérine (Fig.III.4) est rajouté à la solution tout en maintenant cette dernière sous agitation pendant une demi-heure. Après cette étape, des quantités variables de poly-électrolytes (le polyacide acrylique, polyvinyle alcool, le polyacide phosphorique, le polyéthylène imine, le polyvinyle pyrrolidone et le polyanetholsulfonique acide) (Fig.III.2) sont dissoutes dans la solution TAC-Plastifiant/Chloroforme pendant 30 minutes. Enfin, un volume de 0.1 ml de transporteur le 2 hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) est rajouté au mélange TAC-Plastifiant-poly-électrolyte/Chloroforme en maintenant l'agitation pendant une heure. La solution obtenue est disposée dans une boîte de pétri en verre de 9 cm de diamètre et laissée s'évaporer lentement pendant au moins 24 heures. La membrane formée est ensuite enlevée en rajoutant quelques gouttes d'eau distillée, puis séchée

avec un papier absorbant. Le tableau III.2 présente les différentes membranes synthétisées ainsi que leurs compositions.

Tableau III.2 : Compositions des membranes synthétisées

	TAC (g)	PLASTIFIANTS		POLYELECTRLYTES					
		TEHP (ml)	Glycérine (ml)	PAA (g)	PVA (g)	PPA (ml)	PEI (ml)	PVP (g)	PTSA (g)
M1	0.1	-	0.4	0.1	-	-	-	-	-
M2	0.1	-	0.4	-	0.1	-	-	-	-
M3	0.3	0.4	-	-	-	0.2	-	-	-
M4	0.2	-	0.4	-	-	-	0.1	-	-
M5	0.2	-	0.4	-	-	-	-	0.1	-
M6	0.1	-	0.4	-	-	-	-	-	0.1

III.4. Caractérisations structurales des membranes :

Les nouvelles membranes synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques décrites dans le chapitre II telles que : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction des Rayons – X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) dans le but de déterminer les différentes caractéristiques physico – chimiques des membranes synthétisées.

III.4.1. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation et l'étude qualitative des différentes membranes élaborées ont été effectuées par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, en utilisant un nombre de balayage égal à 32 et une résolution de 2 cm⁻¹.

Les figures (III.7 – III.12) représentent les spectres FTIR des différentes membranes synthétisées et utilisées pour l'élimination du cadmium.

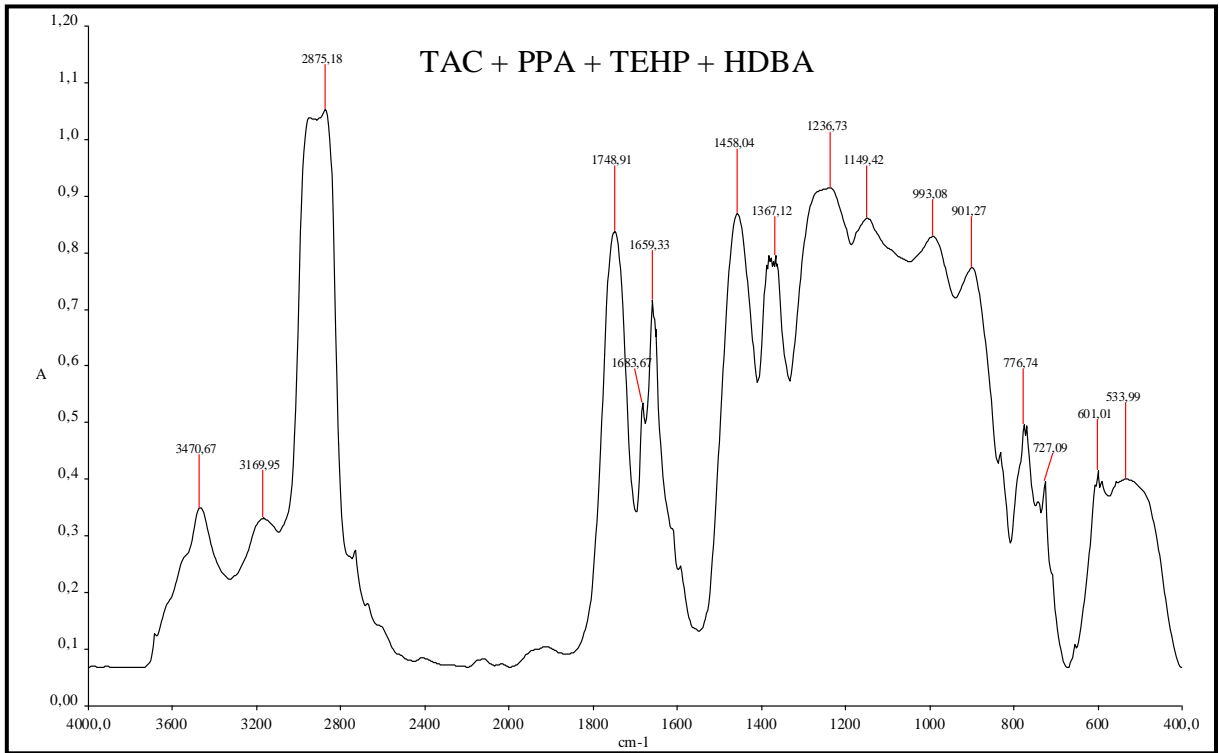


Figure III.7 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PPA + TEHP + HDBA

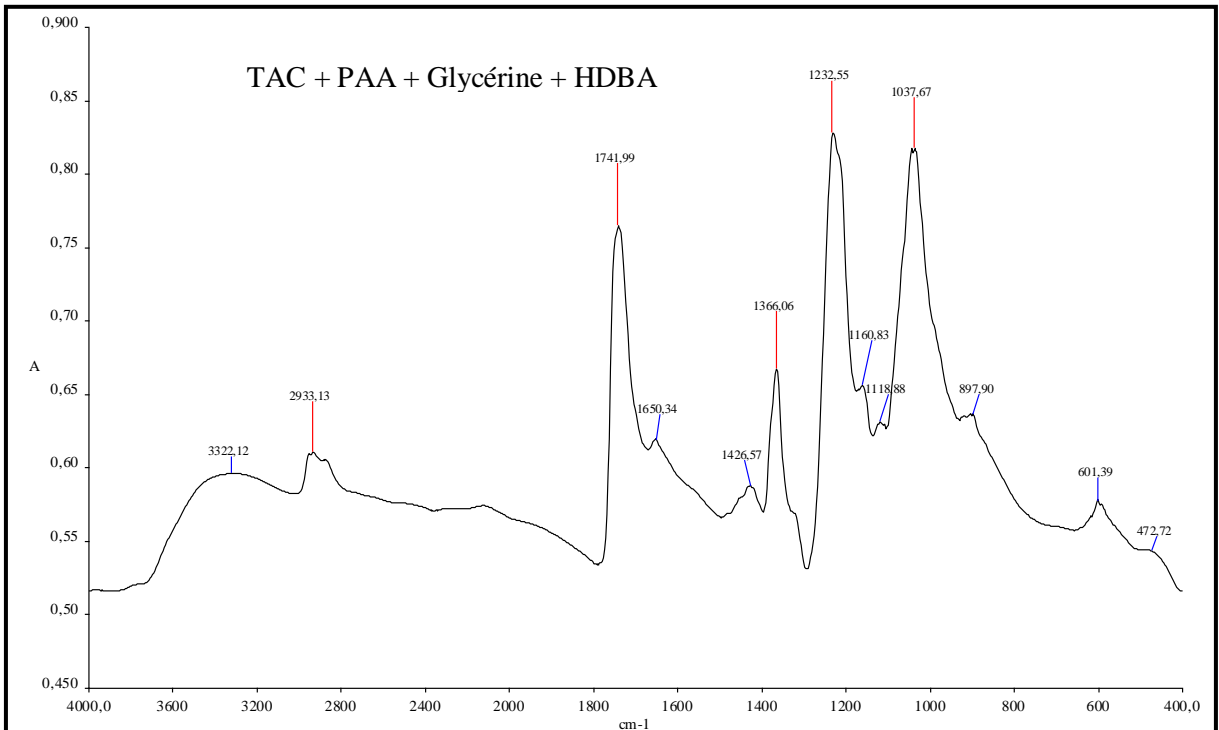


Figure III.8 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PAA + Glycérine + HDBA

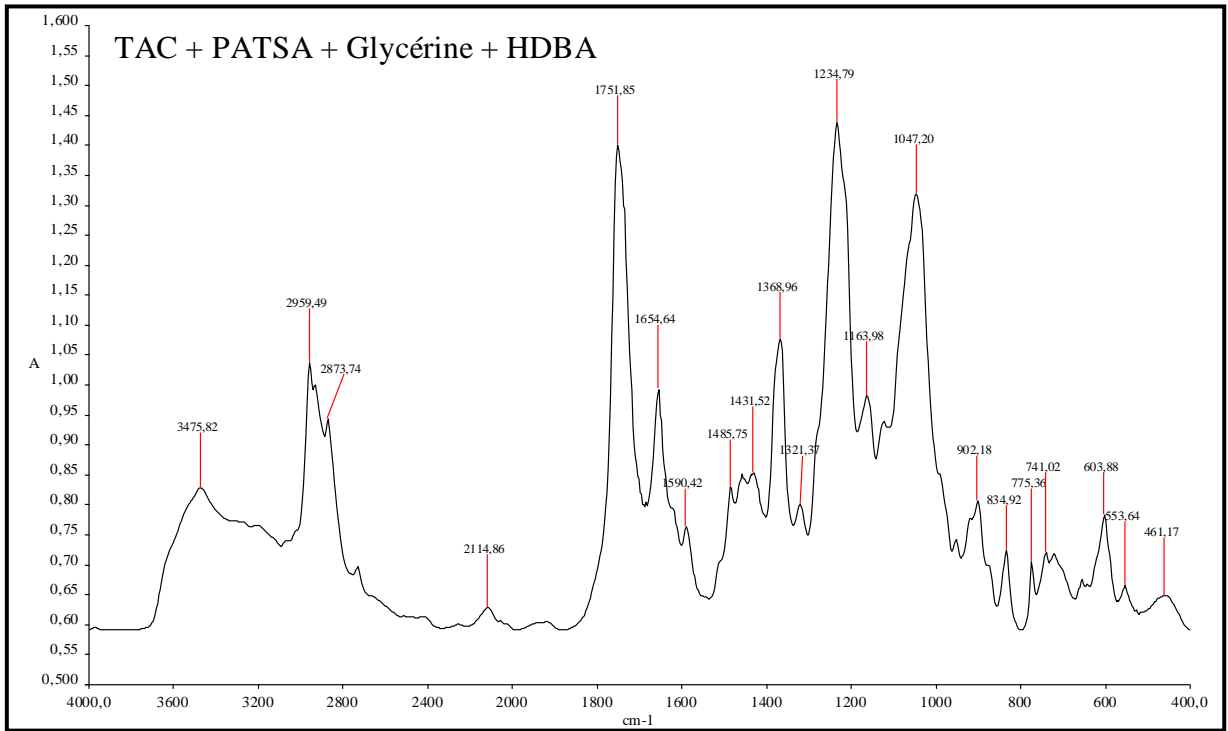


Figure III.9 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PATSA + Glycérine + HDBA

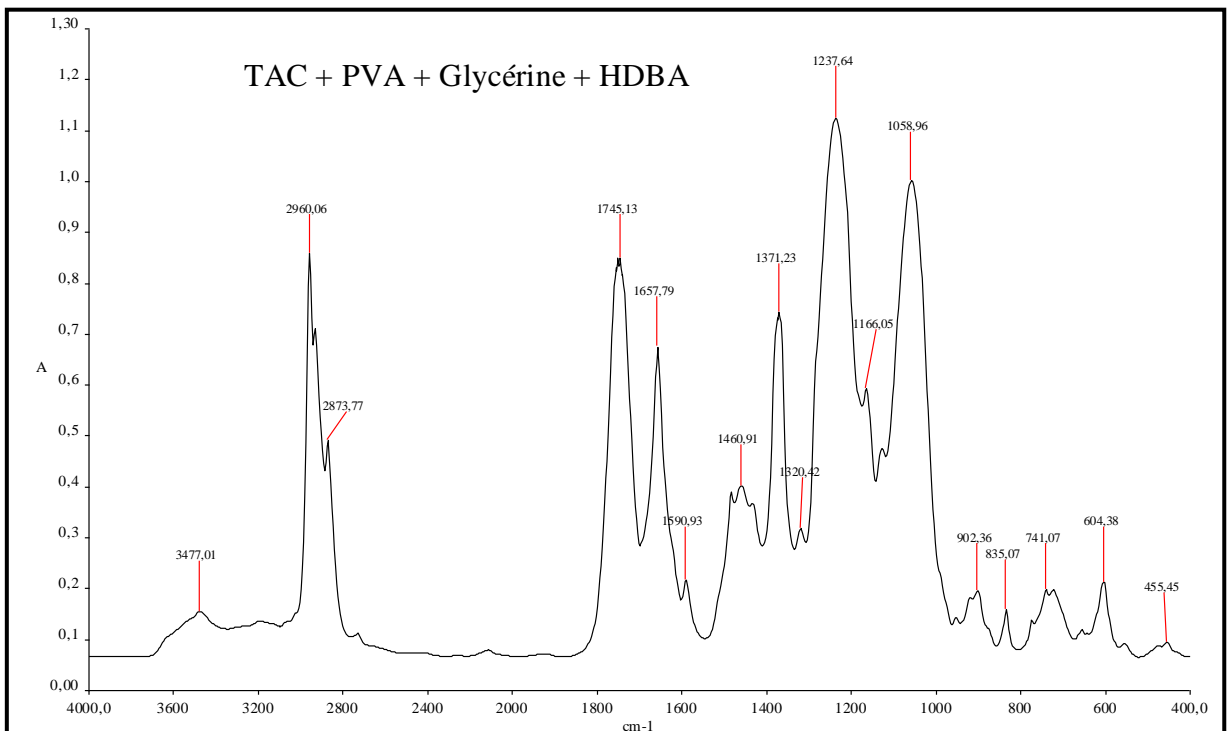


Figure III.10 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PVA + Glycérine + HDBA

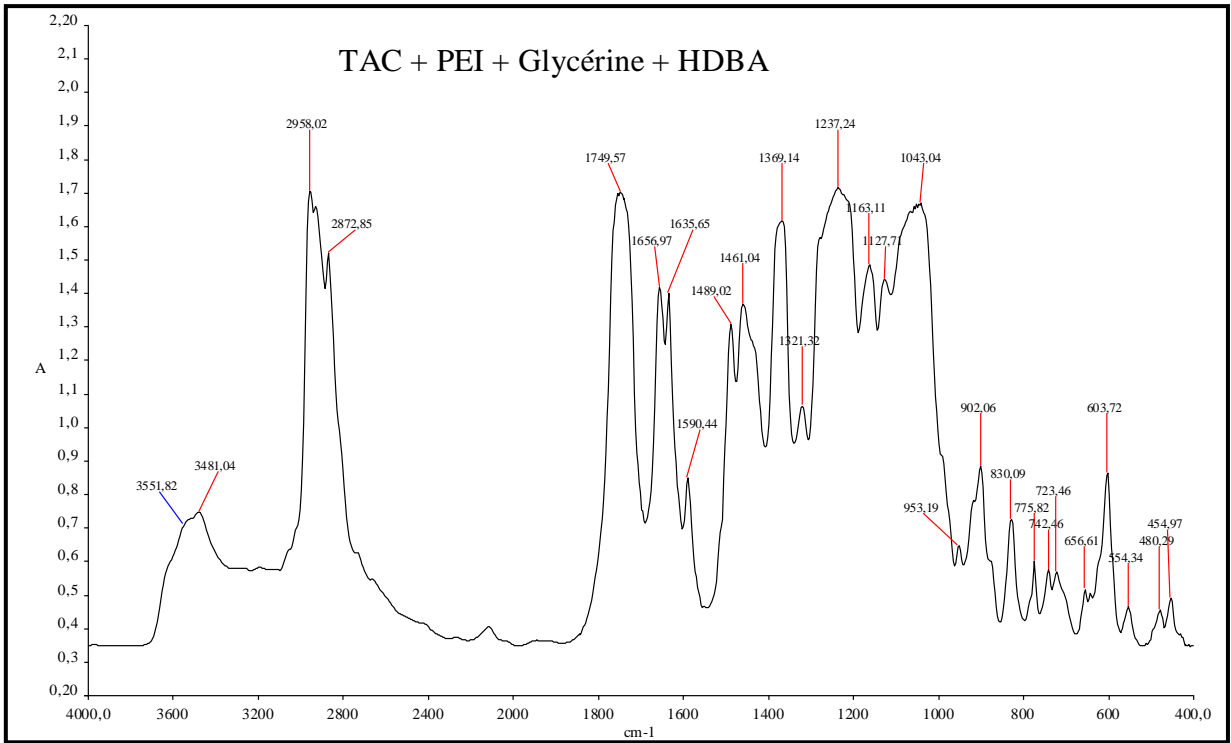


Figure III.11 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PEI + Glycérine + HDDBA

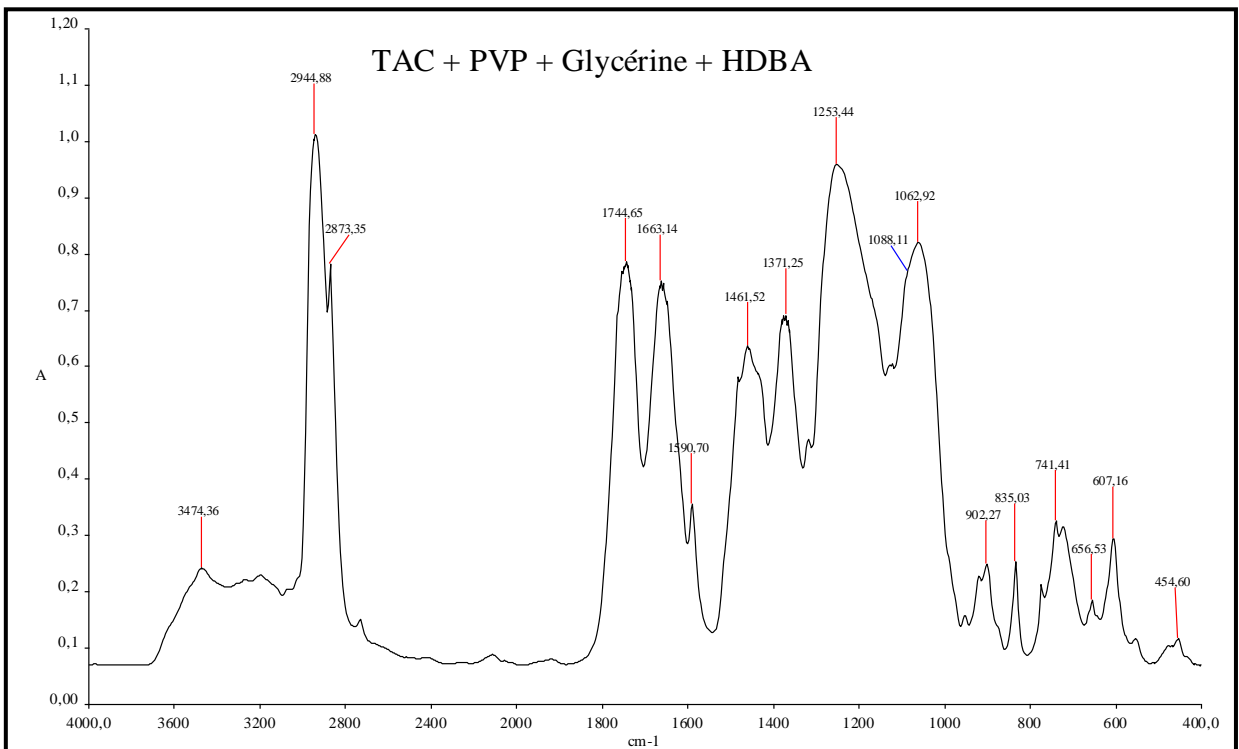


Figure III.12 : Spectre FTIR de la membrane TAC + PVP + Glycérine + HDDBA

Le tableau III.3 regroupe les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenus à partir des spectres FTIR des différentes membranes préparées.

Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants de chaque membrane (polymères, plastifiant et transporteur). Ce résultat confirme que dans toutes les membranes élaborées, les chaînes des polymères interconnectés englobent le plastifiant et le transporteur.

Tableau III.3: Valeurs des pics et les radicaux correspondants des différentes membranes obtenus par FTIR.

Membrane	Valeur du Pic (cm ⁻¹)	Radical Correspondant
TAC + PPA + TEHP + HDBA	3471	O – H (TAC, HDBA)
	2875	C – H
	1749	C = O (TAC, HDBA)
	1659	C = C (HDBA)
	1458	– CH₂ (TAC)
	1367	– CH₃ (TAC, HDBA)
	1237	C – O – C assym (TAC)
	1149	P=O (PPA, TEHP)
	993	P – O – H (PPA)
	901	P – O – C (TEHP)
TAC + PATSA + Gly + HDBA	3476	O – H (TAC, Gly, HDBA)
	2959	C – H
	1752	C = O (TAC, HDBA)
	1655	C = C (HDBA)
	1486	– CH₂ (TAC, Gly)
	1369	– CH₃ (TAC, HDBA)
	1235	C – O – C assym (TAC)
	1164	S(=O)₂ (PATSA)
	1047	C – O – C sym (TAC)
	461	S – S (PATSA)

Membrane	Valeur du Pic (cm ⁻¹)	Radical Correspondant
TAC + PAA + Gly + HDBA	3322	O – H (TAC, Gly, HDBA)
	2933	C – H
	1742	C = O (TAC, PAA, HDBA)
	1650	C = C (HDBA)
	1426	– CH ₂ (TAC, PAA, Gly)
	1366	– CH ₃ (TAC, HDBA)
	1232	C – O – C assym (TAC)
	1037	C – O – C sym (TAC)
TAC + PVA + Gly + HDBA	3477	O – H (TAC, PVA, Gly, HDBA)
	2960	C – H
	1745	C = O (TAC, HDBA)
	1658	C = C (HDBA)
	1461	– CH ₂ (TAC, PVA, Gly)
	1371	– CH ₃ (TAC)
	1237	C – O – C assym (TAC)
	1059	C – O – C sym (TAC)
TAC + PEI + Gly + HDBA	3552	O – H (TAC, Gly, HDBA)
	3481	N – H (PEI)
	2958	C – H
	1749	C = O (TAC, HDBA)
	1657	C = C (HDBA)
	1635	N – H (PEI) déformation
	1461	– CH ₂ (TAC, PEI, Gly)
	1369	– CH ₃ (TAC, HDBA)
	1237	C – O – C assym (TAC)
	1128	C – N (PEI)
	1043	C – O – C sym (TAC)
900-700	Balancement N – H	

TAC + PVP + Gly + HDBA	3474	O – H (TAC, Gly, HDBA)
	2945	C – H
	1744	C = O (TAC, PVP, HDBA)
	1663	C = C (HDBA)
	1461	– CH₂ (TAC, PVP, Gly)
	1371	– CH₃ (TAC, HDBA)
	1253	C – O – C assym (TAC)
	1088	C – N (PVP)
	1063	C – O – C sym (TAC)
900-700	Balancement N – H	

Les spectres de tous les composés des différentes membranes pris séparément sont regroupés dans l'annexe FTIR.

III.4.2. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrique (ATG):

Les expériences de l'ATG ont été réalisées en utilisant une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹. Les Figures (III.13 – III.18) représentent les thermo-grammes ATG et dTG des différentes membranes élaborées.

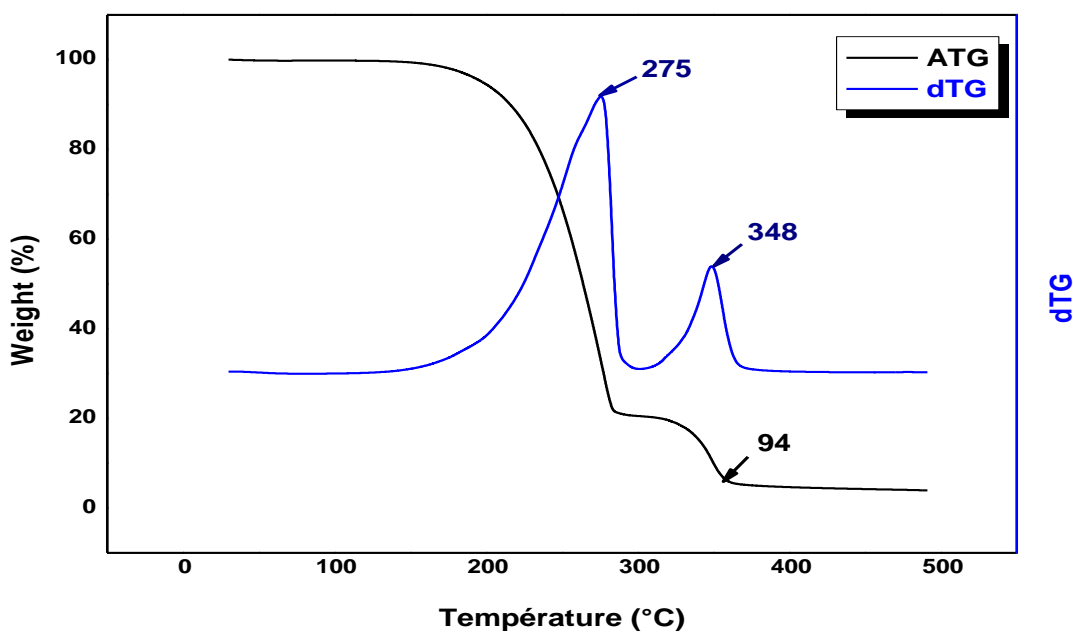


Figure III.13 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PPA + TEHP + HDBA

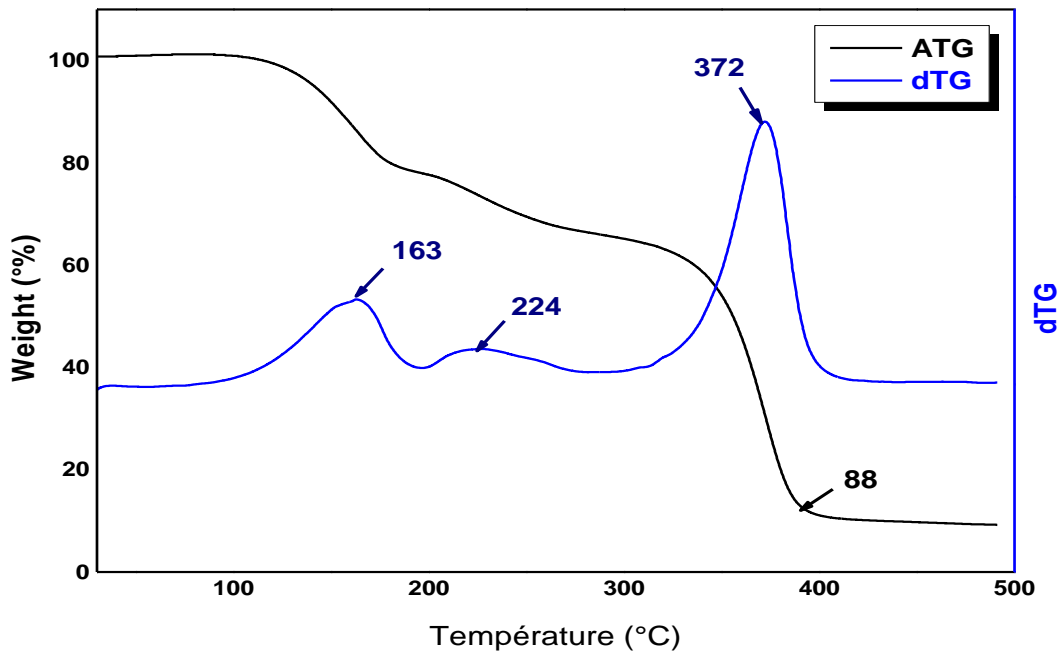


Figure III.14 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PAA + Glycérine + HDDBA

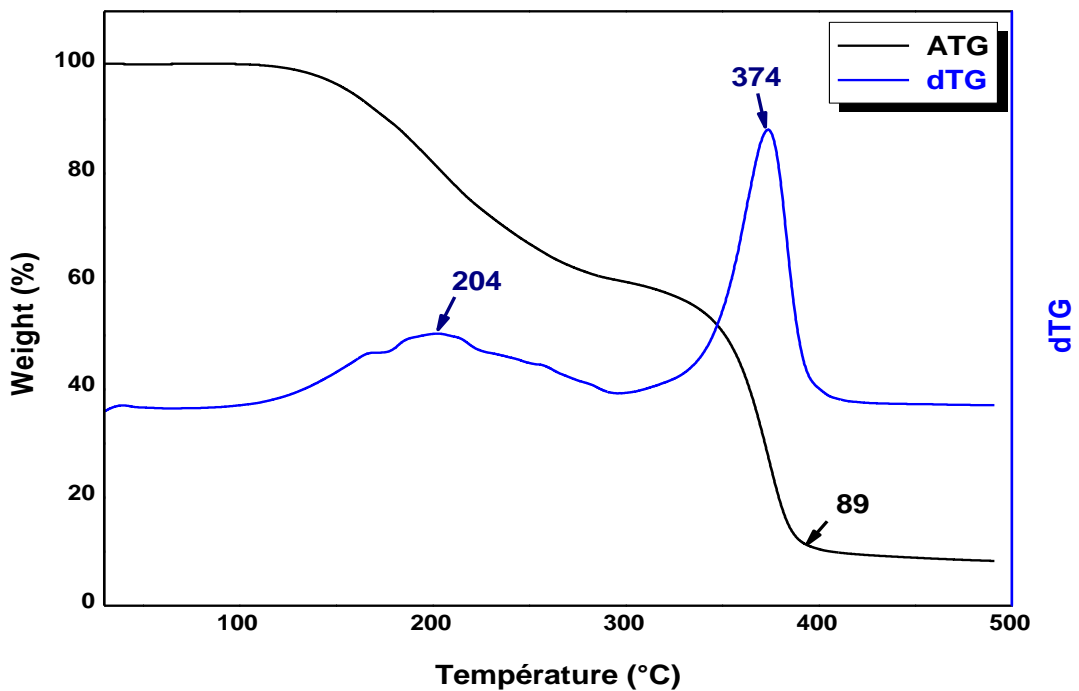


Figure III.15 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PATSA + Glycérine + HDDBA

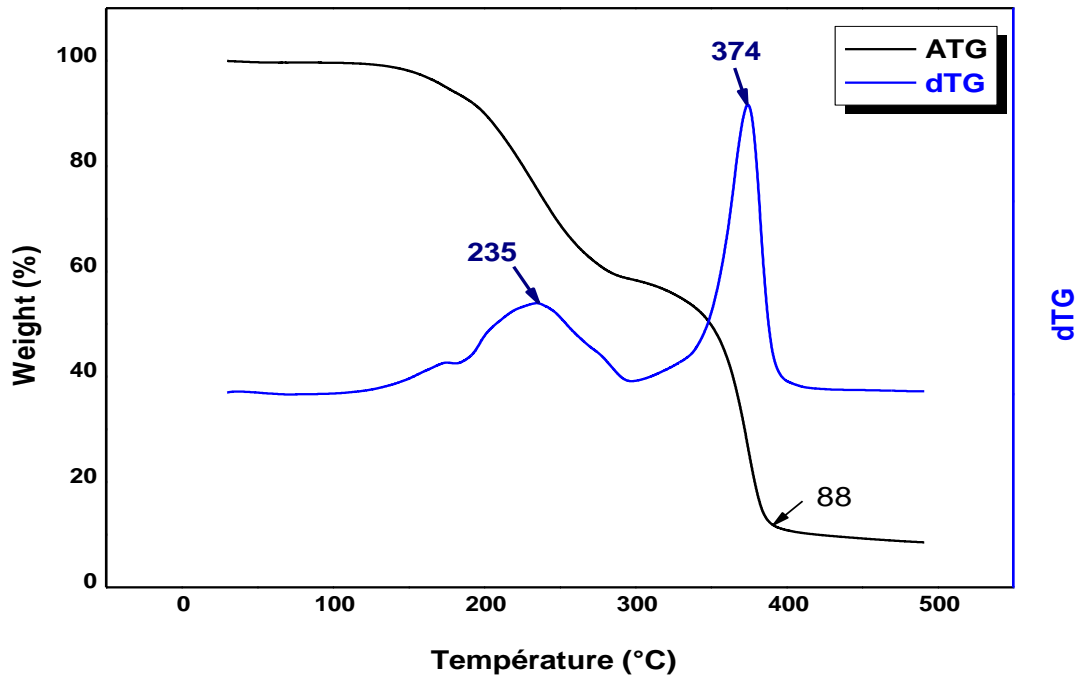


Figure III.16 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PVA + Glycérine + HDBA

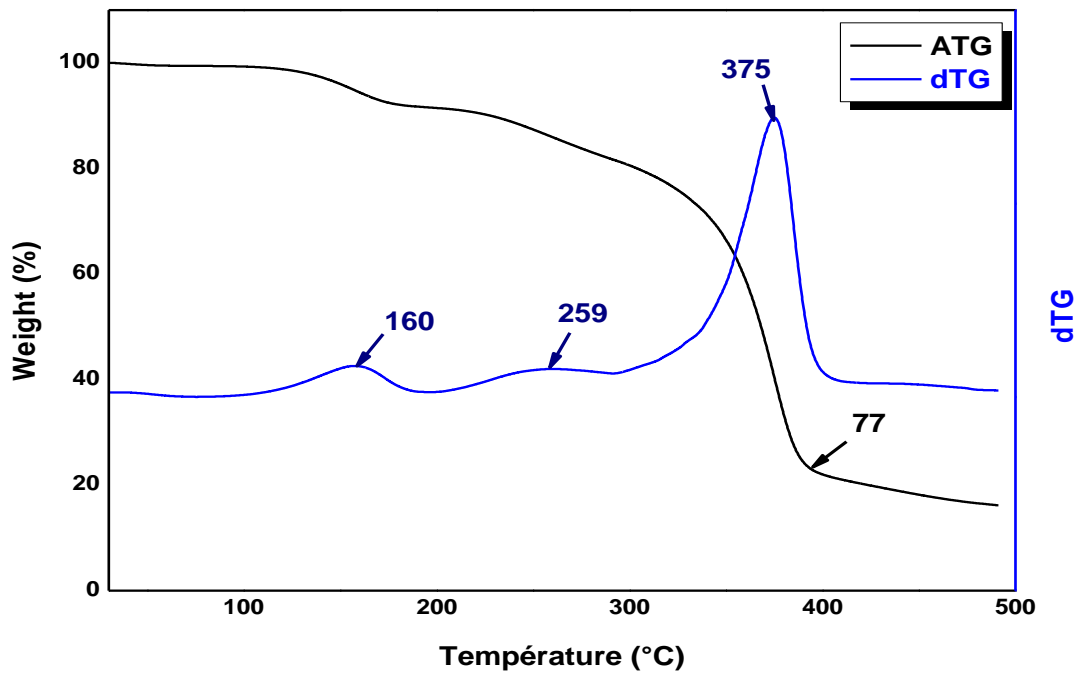


Figure III.17 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PEI + Glycérine + HDBA

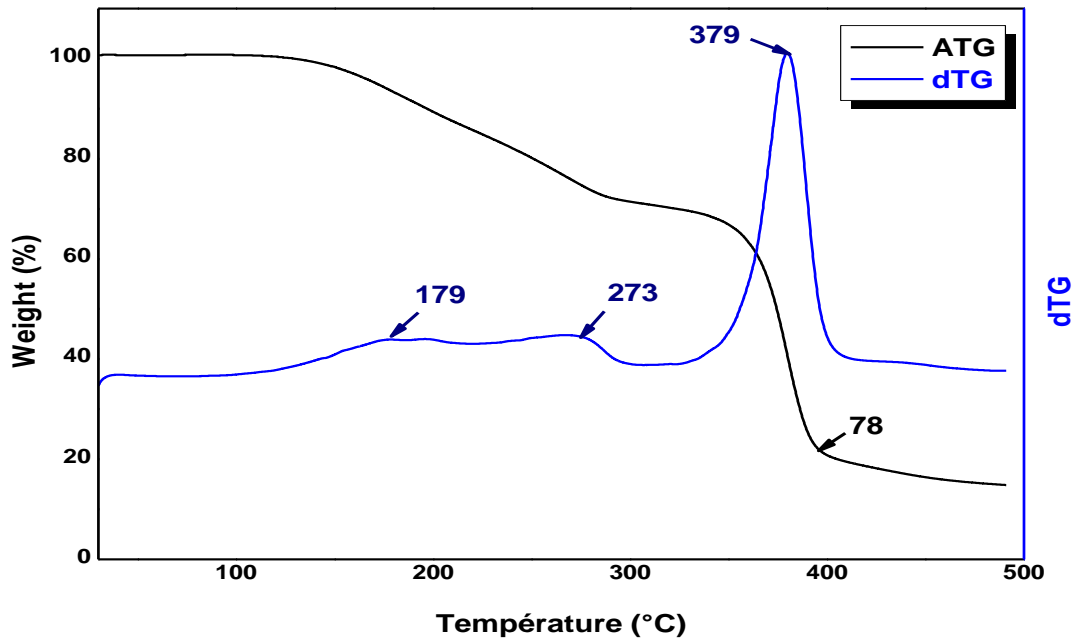


Figure III.18 : Thermogramme ATG de la membrane TAC + PVP + Glycérine + HDBA

En se basant sur ces figures ci-dessus nous remarquons que:

- Toutes les membranes synthétisées manifestent une très bonne stabilité thermique (aucune perte de masse entre 0°C et 150°C).
- Les membranes synthétisées à base de (TAC + PPA + TEHP + HDBA), (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA) et (TAC + PVA + Glycérine + HDBA) se dégradent en deux étapes seulement. La première, entre 200 °C et 300°C, représente les cassures des chaînes polymériques (dégradation des polymères). La seconde étape, entre 350°C et 400 °C représente la carbonisation du produit dégradé.
- Les membranes synthétisées à base de (TAC + PAA + Glycérine + HDBA), (TAC + PEI + Glycérine + HDBA) et (TAC + PVP + Glycérine + HDBA) se dégradent en trois étapes. La première, entre 150 °C et 200°C, représente la dégradation des polymères PAA, PEI et PVP. La seconde étape, entre 200°C et 300 °C représente la dégradation du polymère TAC. La troisième étape, entre 300°C et 400 °C représente la carbonisation du produit dégradé.

Il est à noter que dans tout les cas le nombre de pertes de masse (2 ou 3) est inférieur au nombre de constituants qui forment la membrane. Ce résultat confirme l'existence de fortes interactions entre les différents constituants des membranes élaborées.

III.4.3. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) :

La Caractérisation par diffraction aux rayons X est une analyse qui nous permet de prévoir le mécanisme du transport à travers les membranes synthétisées et pour cette raison beaucoup de chercheurs ont étudiés le mécanisme de transport des ions métalliques à travers les membranes polymère à inclusion. D'après la bibliographie; deux mécanismes de transport peuvent exister [96,97]:

- 1) Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline.
- 2) Le mécanisme par diffusion du transporteur quand la membrane est amorphe.

La caractérisation par DRX des différentes membranes élaborées a été effectuée par un diffractomètre en utilisant une anticathode de cuivre.

Les figures (III.19 - III.24) représentent les diffractogrammes DRX des membranes synthétisées, Ces diffractogrammes montrent que les membranes synthétisées ne présentent aucune diffraction donc toutes les membranes sont amorphes et à partir de ces résultats en peut dire que le mécanisme de transport d'ions métalliques est par diffusion du transporteur.

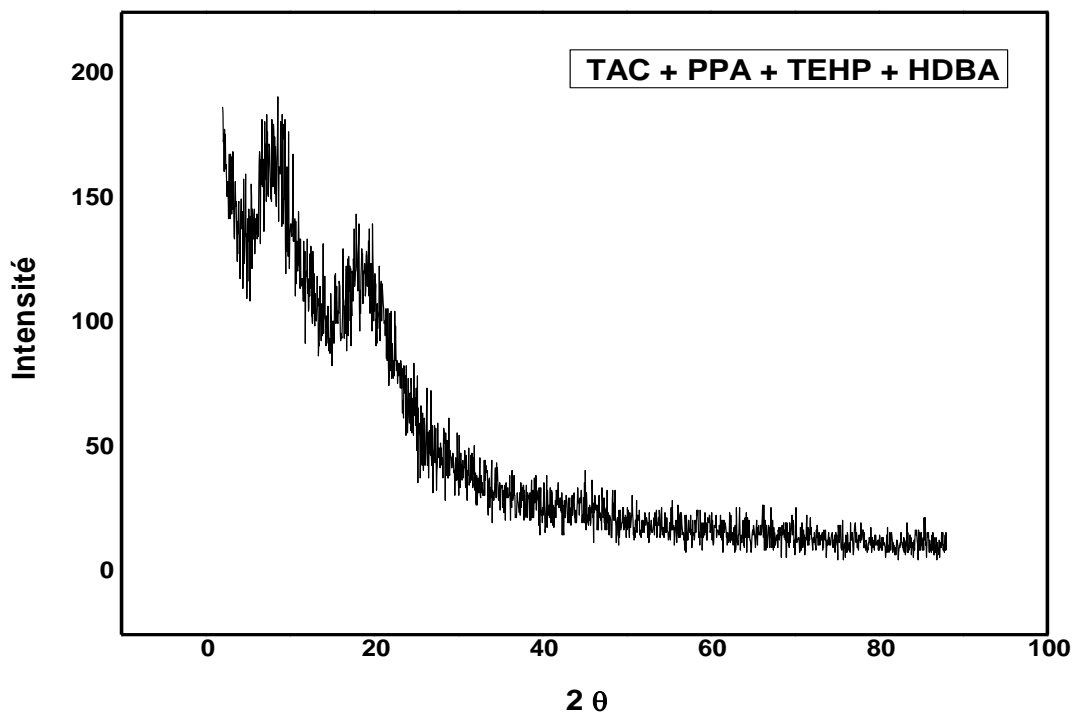


Figure III.19 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PPA + TEHP + HDDBA

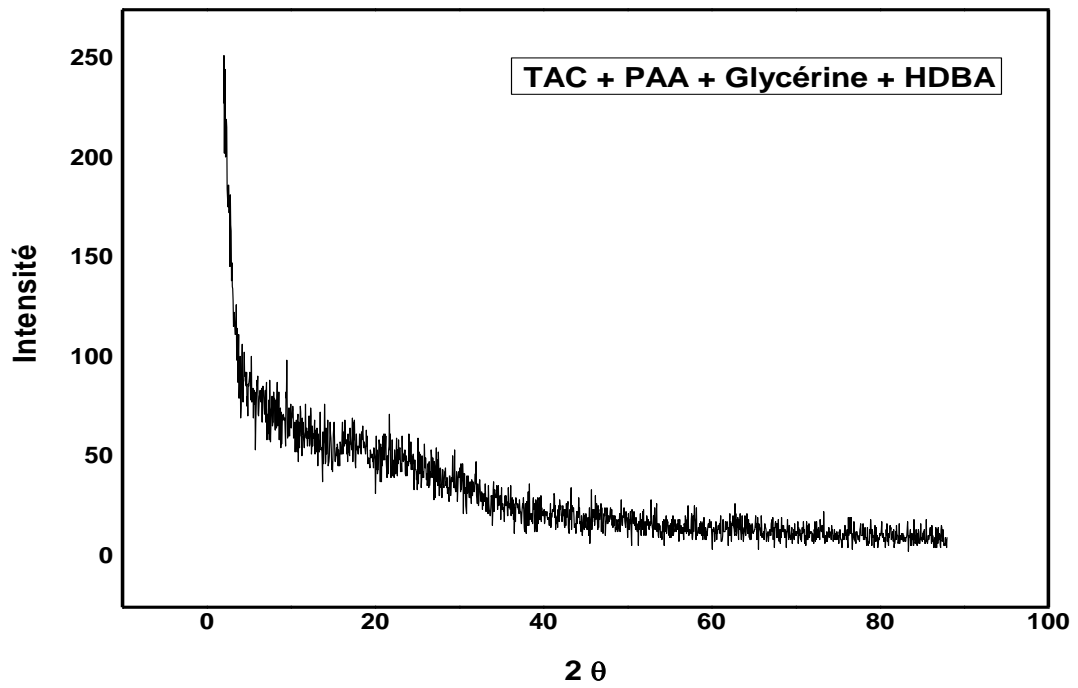


Figure III.20 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PAA + Glycérine + HDBA

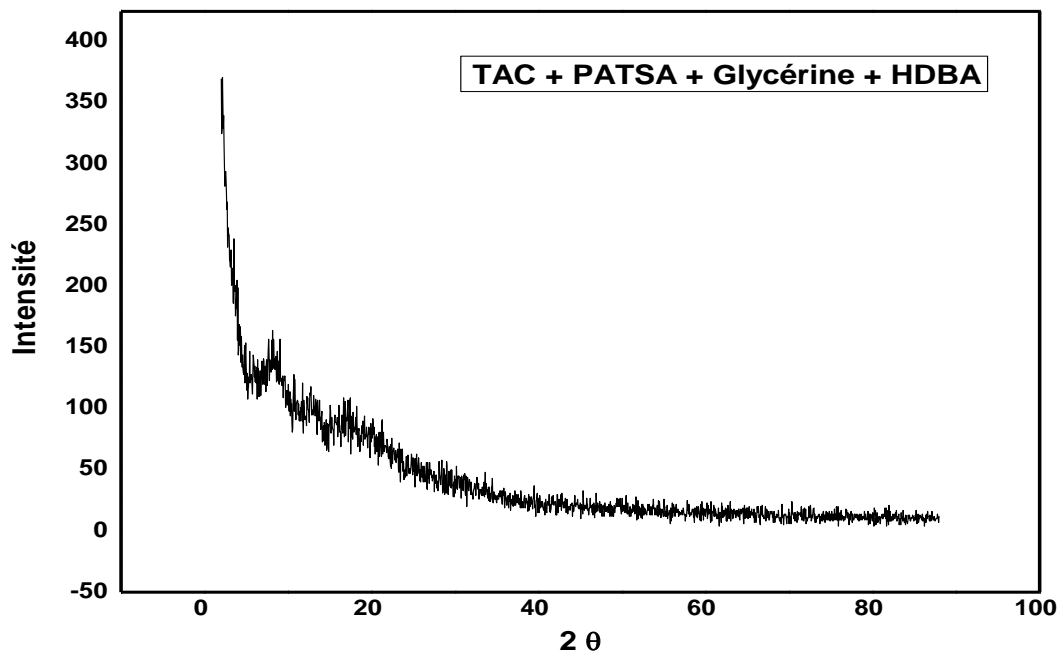


Figure III.21 : Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PATSA + Glycérine + HDBA

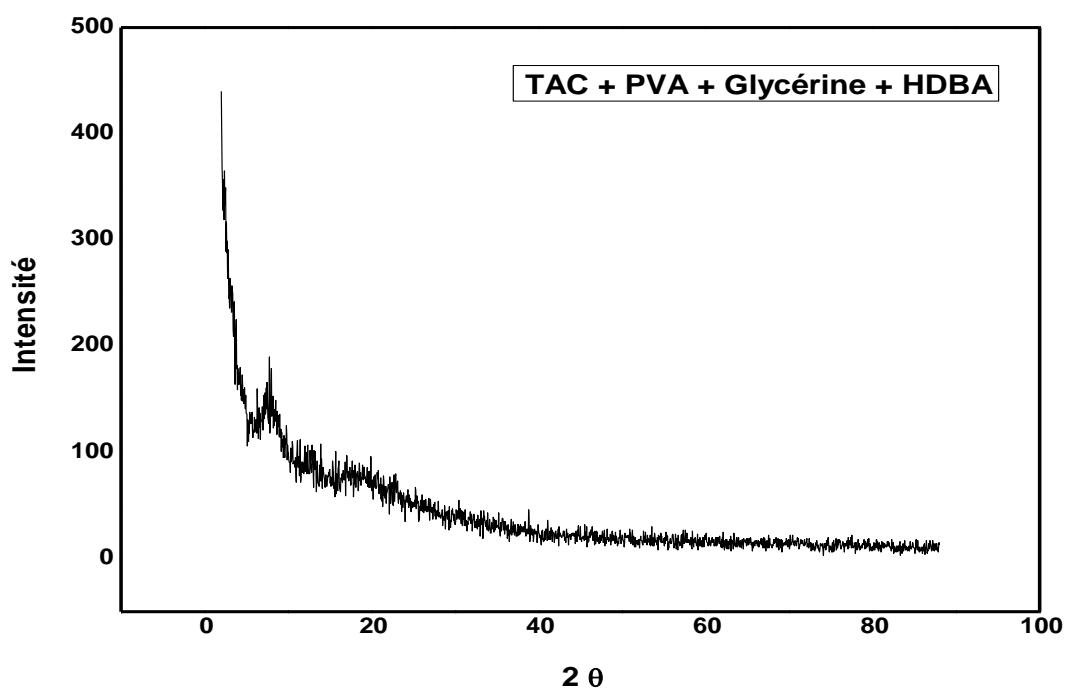


Figure III.22 : *Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PVA + Glycérine + HDBA*

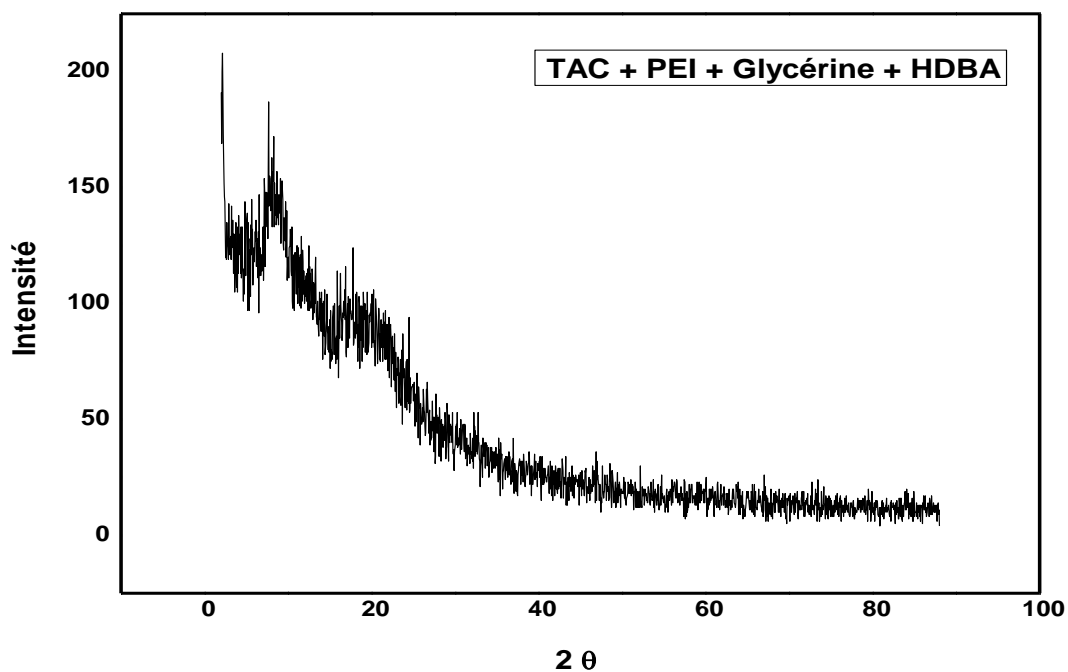


Figure III.23 : *Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PEI + Glycérine + HDBA*

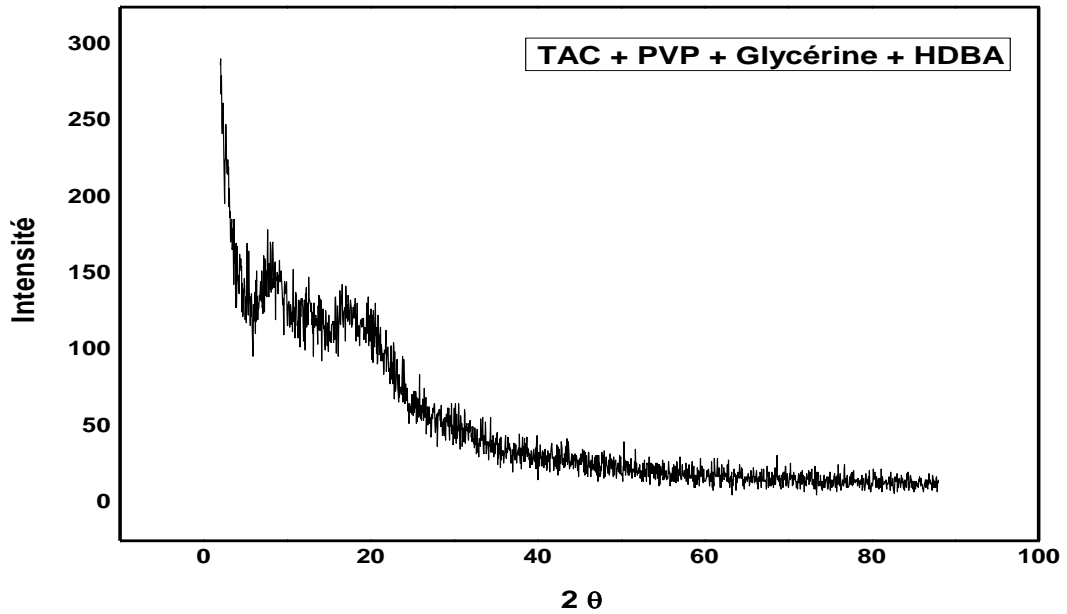


Figure III.24 : *Diffractogramme R-X de la membrane TAC + PVP + Glycérine + HDBA*

III.4.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage :

Nous avons caractérisé nos membranes par la microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'informations sur l'état de surface et sur l'homogénéité des matériaux synthétisés. Les figures III.25 – III.30 représentent les différentes morphologies en surfaces des membranes élaborées.

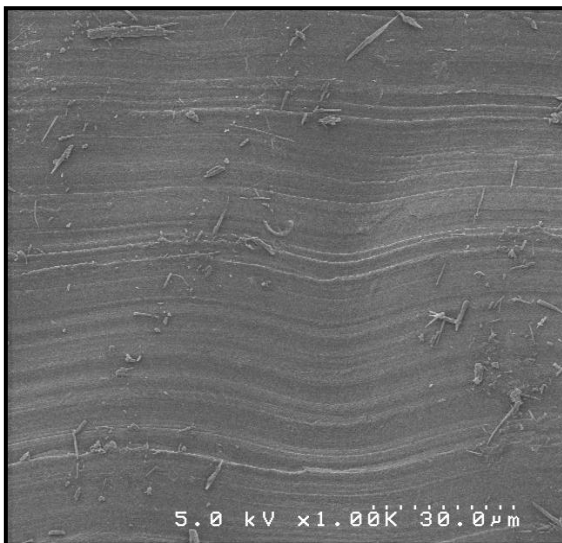


Figure III.25 : *Morphologie de La membrane TAC+PPA+TEHP+HDBA*

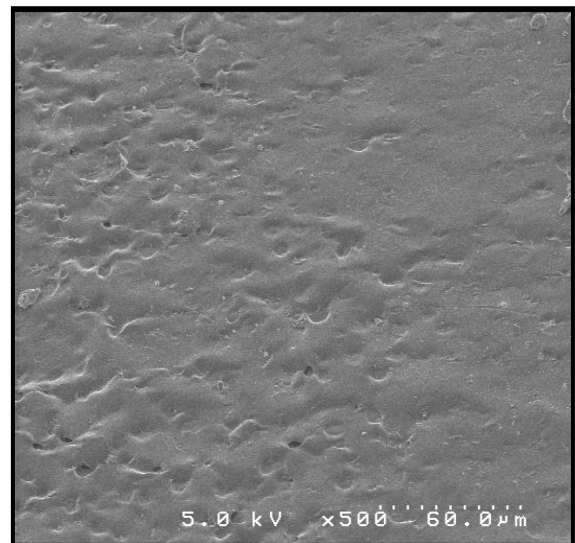


Figure III.26 : *Morphologie de La membrane TAC+PAA+Glycérine+HDBA*

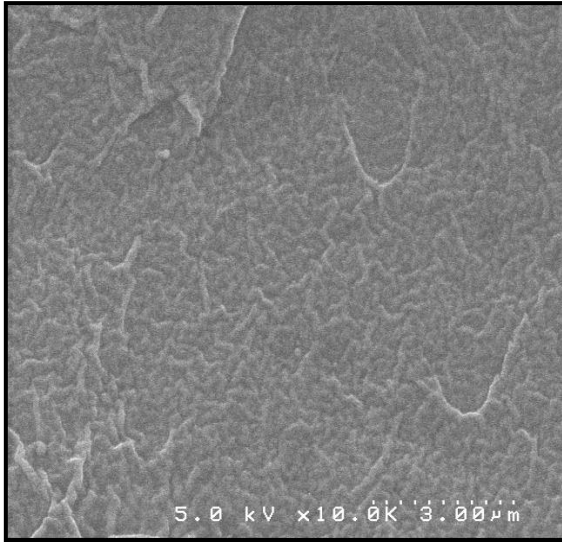


Figure III.27 : *Morphologie de
La membrane TAC+PATSA+Glycérine+HDBA*

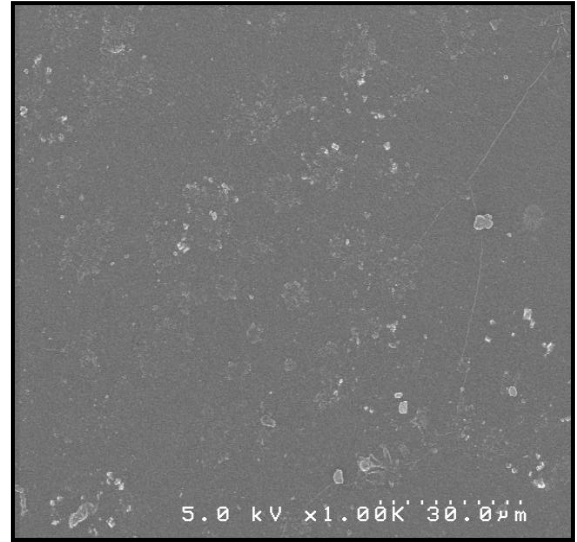


Figure III.28 : *Morphologie de
La membrane TAC+PVA+ Glycérine +HDBA*

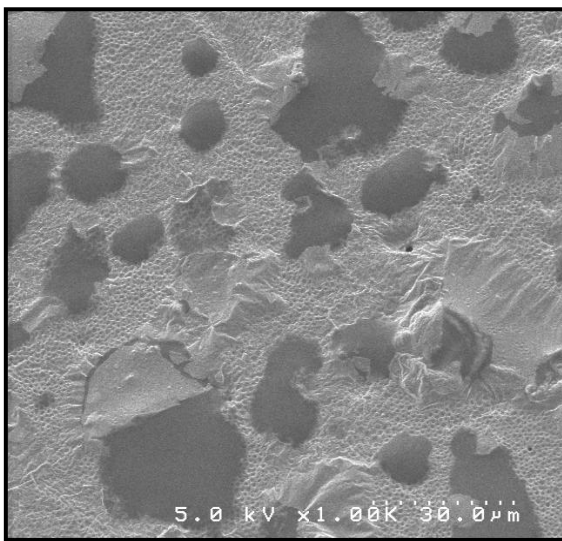


Figure III.29: *Morphologie de
La membrane TAC+PEI+ Glycérine+HDBA*

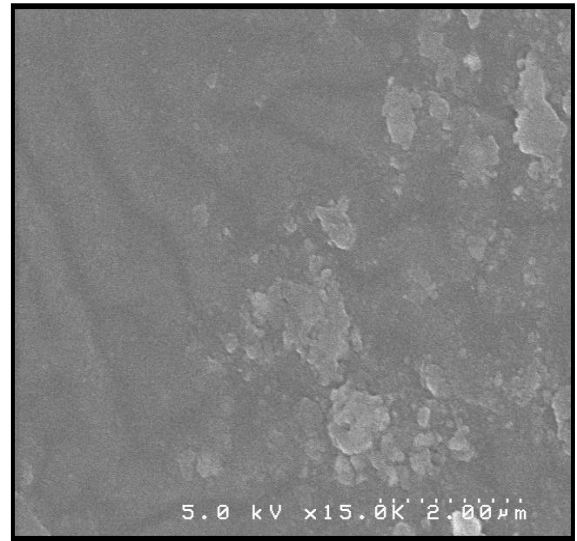


Figure III.30 : *Morphologie de
La membrane TAC+PVP+ Glycérine+HDBA*

D'après ces photos, nous remarquons que toutes les membranes synthétisées sont homogènes et non poreuses (membranes denses). Néanmoins, nous observons quelques imperfections dans les surfaces des membranes (TAC + PEI + Glycérine + HDBA) et (TAC + PVP + Glycérine + HDBA). Ces défauts sont probablement liés à des répulsions entre les différentes chaînes polymériques, ce qui donne la formation de quelques agrégats.

Chapitre IV

**APPLICATION DE LA PHOTO-ÉLECTROCHIMIE
POUR LA RÉCUPÉRATION DU CADMIUM**

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA PHOTO-ÉLECTROCHIMIE POUR LA RÉCUPÉRATION DU CADMIUM

IV.1. Introduction :

La voie photo-électrochimique qui combine des semi-conducteurs et des membranes polymères à inclusion a fait l'objet d'études récentes [98-100] afin, d'une part, d'augmenter au maximum la sélectivité des membranes élaborées vis à vis les ions métalliques, et d'autre part, pour essayer d'améliorer la durée de vie de ces membranes.

IV.2. METHODES EXPERIMENTALES :

IV.2.1. La cellule utilisée :

La cellule utilisée dans notre travail (figure IV.1) est constitué de trois compartiments en Téflon de forme cylindrique et de volume égale à 50 ml chacun: un compartiment centrale d'alimentation et deux autres récepteurs appelés aval 1 et aval 2 séparés par deux joints en caoutchouc sur lesquelles les membranes synthétisées sont placées, l'ensemble est serré par des tiges filetées.



Figure IV.1: Cellule de transport utilisée.

IV.2.2. Les Semi-conducteurs utilisés :

Dans notre travail nous avons utilisé deux types de semi-conducteur : un semi-conducteur de type p (CuFeO_2) et un semi-conducteur de type n (WO_3).

IV.2.2.1. CuFeO_2 :

Un grand intérêt est accordé aux méthodes photo-électrochimiques, par conséquent le semi-conducteur (SC), qui représente le matériau incontournable, apparaît actuellement comme un nouveau champ d'investigation [99,100]. En effet, lorsque le SC absorbe une quantité d'énergie plus grande ou égale à l'écart énergétique entre sa bande de valence et sa bande de conduction, des e^- se libèrent pour passer de la bande de valence à la bande de conduction :



Ces électrons accèdent à l'interface SC / électrolyte grâce au champ électrique de la jonction qui est créé spontanément et vont soit réduire l'eau pour produire de l'hydrogène ou bien réduire les M^{n+} pour déposer des ions métalliques sur le SC. Ce passage d' e^- libère un site oxydant (lacune) dans la bande de valence qui migre dans le sens opposé pour oxyder l'espèce disponible en solution.

La structure delafossite CuFeO_2 est formée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions Fe^{3+} . Les ions Cu^+ associés linéairement à deux oxygènes de couches consécutives forment des groupement CuO_2^{3-} dans des sites linéaires parallèle à l'axe c . Chaque ion Cu^+ possède six proches voisins Cu^+ dans un plan parallèle à celui des doubles couches oxygénées. La figure IV.2 représente la structure de CuFeO_2 .

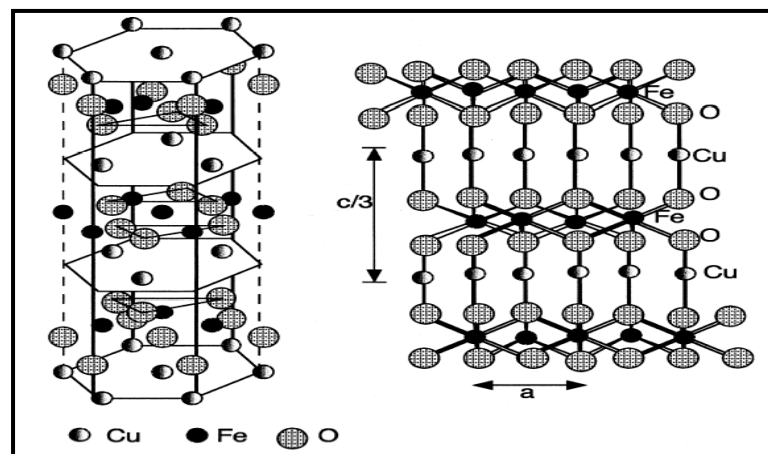


Figure IV.2: Structure de CuFeO_2 dans le plan et dans l'espace [101].

IV.2.2.1.1 Analyse Thermique (ATG/DSC)

La figure IV.3 représente l'analyse thermique (ATG / DSC) de CuFeO_2 . Une première perte à 95°C est attribuée à l'élimination de l'eau, deux pertes successives sont attribuées respectivement à la décomposition des nitrates cuivreux et ferreux à 220°C et 276°C , proches des températures signalées dans la référence [100]. Au-delà de 800°C , la masse reste stable ce qui indique le début de formation de la phase delafossite.

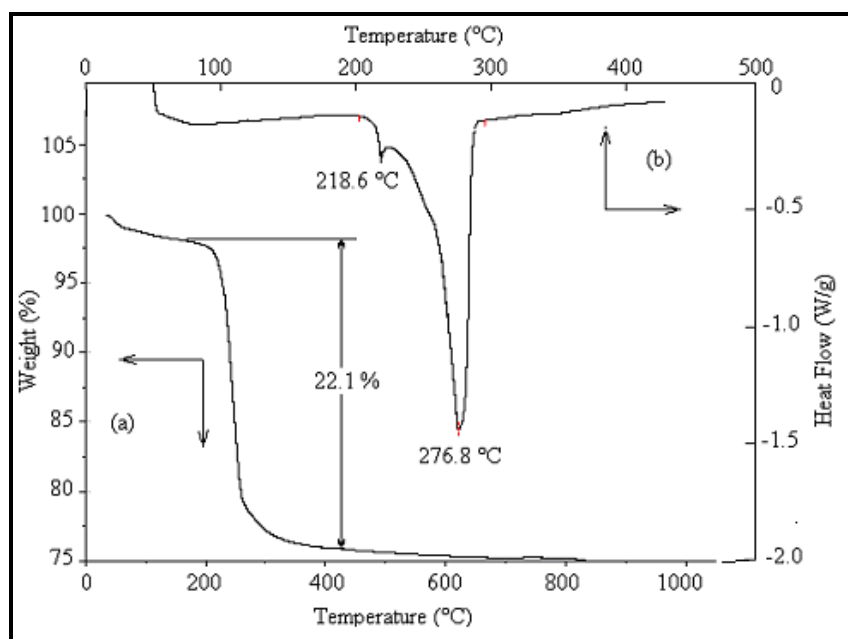


Figure IV.3 : Analyse thermique (ATG/DSC) de CuFeO_2

IV.2.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons x :

Le produit final obtenu a été analysé par DRX. La figure IV.4 représente le spectre de diffraction X sur poudre du produit final CuFeO_2 de couleur noire. Ce spectre révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche ASTM N° 39-0246 [102], il est exempt des oxydes de départ ou de la phase parasite telle que CuFe_2O_4 . Tous les pics s'indexent dans le système hexagonale (Groupe spatiale $R\bar{3}m$) avec les valeurs des paramètres de maille $a= 303.3$ pm, $c=1730$ pm, en accord avec celles de la littérature.

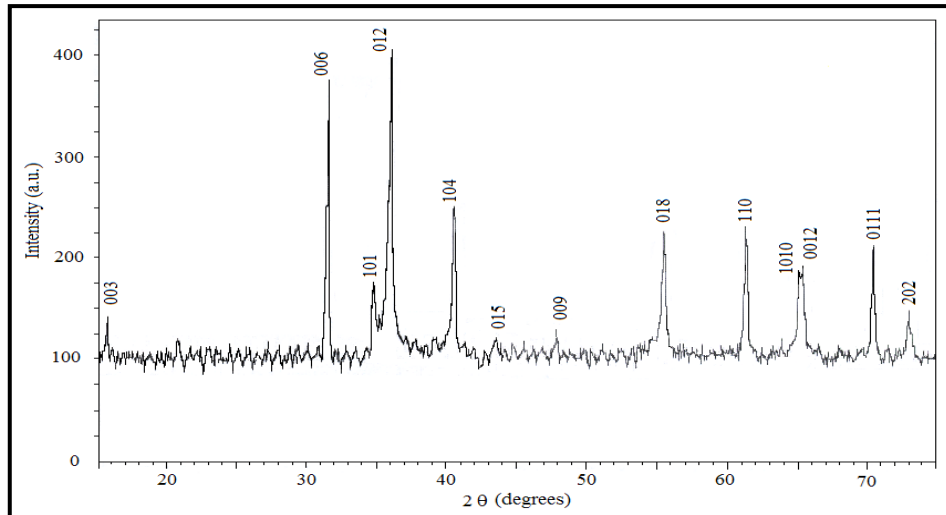


Figure IV.4 : Spectre de diffraction X de CuFeO_2 synthétisé à partir des nitrates

IV.2.2.1.3 Diagramme énergétique de CuFeO_2 :

Le CuFeO_2 est un semi-conducteur de type p donc le niveau de la bande de valence a été déterminé à partir du potentiel de la bande plane (V_{fb}) selon la relation suivante : $V_{BV} = V_{fb} + \Delta E$

Le calcul de la valeur du potentiel V_{BV} nous a permis de déterminer le niveau de la bande de conduction (BC) comme suit : $V_{BC} = V_{BV} - E_g$

Le diagramme Energétique du semi-conducteur CuFeO_2 est représenté dans la figure IV.5.

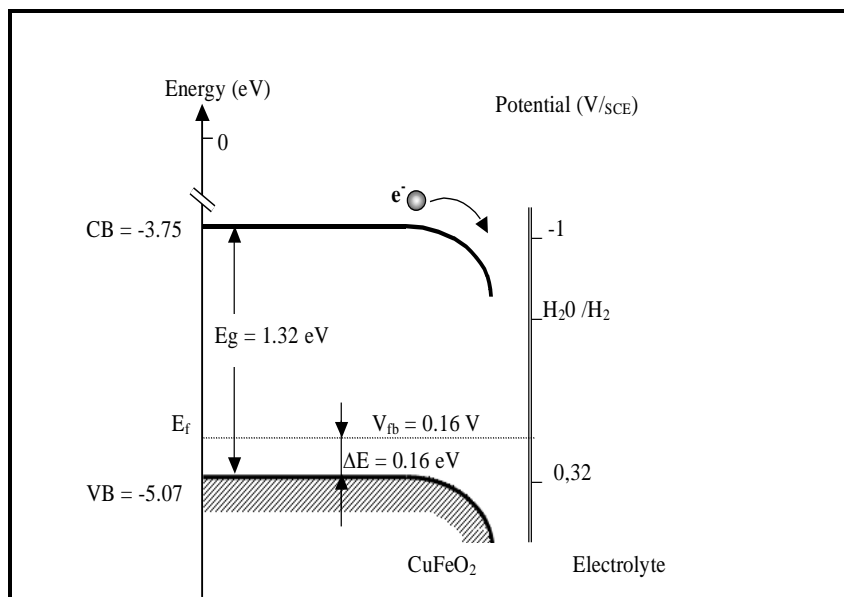


Figure IV.5 : Diagramme Energétique du semi-conducteur CuFeO_2 [103]

IV.2.2.2. WO₃ :

Le semi-conducteur WO₃ est un composé commercial de couleur vert claire fournis par Merck, c'est un oxyde anhydre très pur (pureté > 99.9 %). Sa masse molaire est de 231.85 g/mol. Nous avons préparé plusieurs pastilles à partir de la poudre de WO₃ en utilisant une presse à pastille et nous avons réalisé un frittage dans un four jusqu'à 800°C.

Le caractère de type n du semi-conducteur WO₃ nous a permis de calculer le niveau de la bande de conduction à partir du potentiel de la bande plane (V_{fb}) selon la relation suivante : $V_{BC} = V_{fb} - \Delta E$

Le calcul de la valeur du potentiel V_{BC} nous a permis de déterminer le niveau de la bande de valence à partir de la relation suivante : $V_{BV} = V_{BC} + E_g$

Le diagramme Energétique du semi-conducteur WO₃ est représenté dans la figure IV.6.

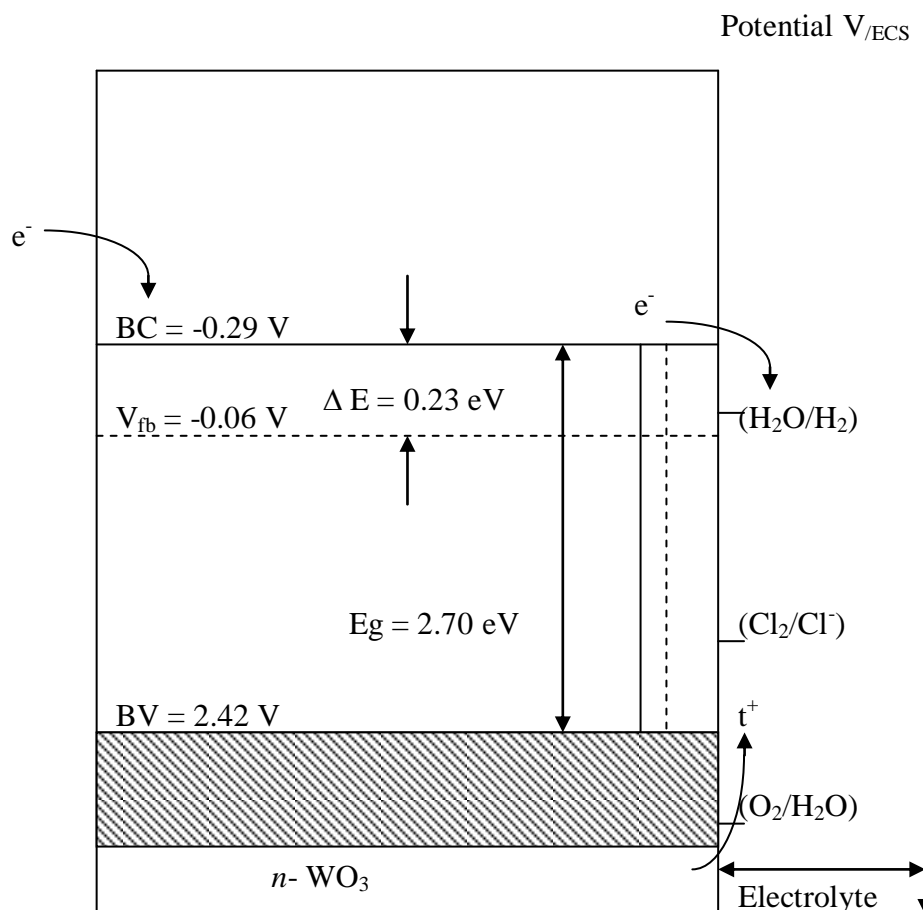


Figure IV.6 : Diagramme Energétique du semi-conducteur WO₃

IV.2.3. Les solutions utilisées :

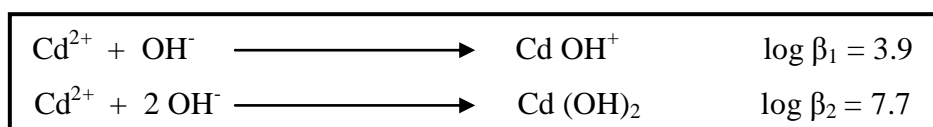
La solution d'alimentation (0.001 M) a été préparée à partir de chlorure de cadmium (fournis par Fluka). La solution réceptrice est constituée d'eau bi-distillée.

IV.2.3.1. Sel métallique :

Pour être complexés par l'extractant à l'interface membrane – solution d'alimentation et transportés efficacement dans la membrane, il faut que la concentration des cations libres soit importante en regard de celles d'autres espèces comme les hydroxydes qui peuvent précipiter.

IV.2.3.2. Le Cadmium :

La formation des hydroxydes de cadmium est donnée selon les réactions suivantes [104] :



Nous pouvons voir que la quantité de cations libres reste majoritaire par rapport aux hydroxydes jusqu'au pH égale à 10. Cela nous fournit une large gamme de pH pour trouver les conditions optimales de transport du cadmium. Cependant, nous voulons éviter que l'apparition d'hydroxydes puisse influencer le transport ; nous avons donc décidé que le pH maximum pour un bon fonctionnement du système sera égal à 7. CdCl_2 est un solide blanc de masse molaire 183.31 fourni par Merck comme un composé ultra pur. Il est très soluble dans l'eau. Le cadmium est détecté par absorption atomique à la longueur d'onde d'absorption optique de 228.8 nm pour un domaine de concentration allant de 0.5 à 3 mg/l.

IV.2.4. Procédure du transfert de Cd^{2+} à travers les membranes élaborées :

Les expériences du transfert d'ions Cd^{2+} à travers les membranes synthétisées ont été effectuées en utilisant le montage décrit dans le paragraphe IV.2.1.

Les membranes synthétisées ont été placées en couple (échangeuse de cations /échangeuse d'anions) de part et d'autre du compartiment central (Figure IV.7).

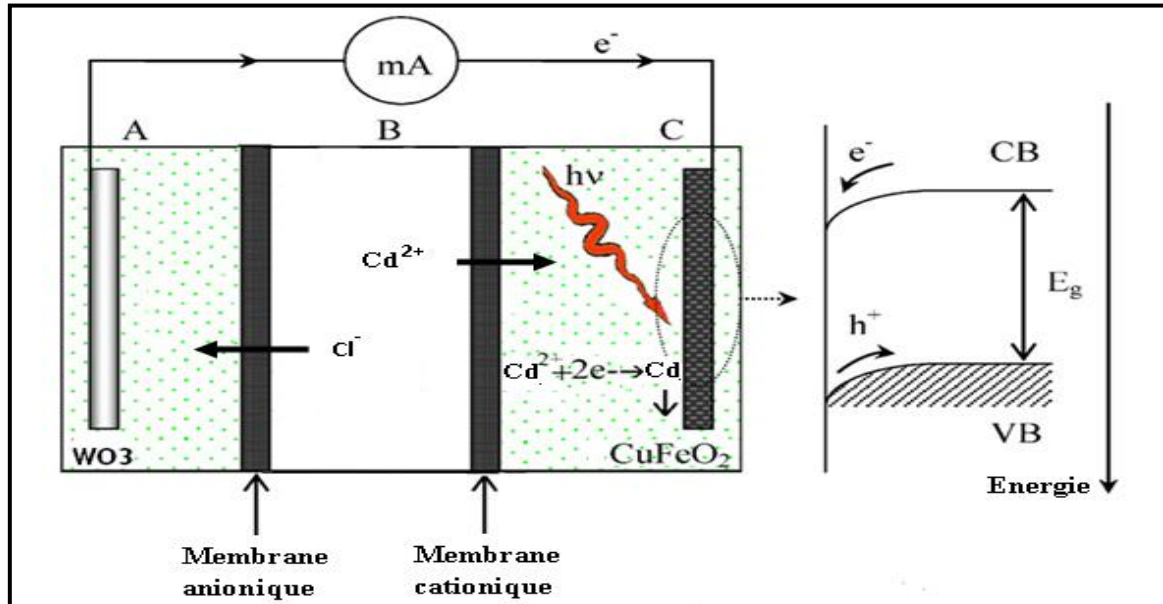


Figure IV.7 : Schéma général sur le transfert du cadmium par photo-électrodialyse

Le temps $t=0$ correspond au démarrage de l'agitation dans le compartiment de l'alimentation. Le transport est effectué dans l'obscurité et sous illumination.

➤ Dans l'obscurité :

Avant le démarrage de l'agitation deux électrodes en platine sont placées dans les compartiments récepteurs.

➤ Sous illumination :

Dans les deux extrémités, sont placés deux électrodes, l'une constituée par le semi-conducteur CuFeO_2 et l'autre en Titane platiné, le même dispositif est utilisé en plaçant le semi-conducteur CuFeO_2 du côté de la membrane échangeuse de cations et le semi-conducteur WO_3 de l'autre côté. Ces derniers sont illuminés au laboratoire à l'aide d'une lampe en tungstène.

Un prélèvement de 1 ml de la phase réceptrice 1 (Aval 1) est analysé après 6 heures de transport à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (décrit dans le chapitre II).

IV.3. Résultats et discussion :

Nous avons appliqué les membranes élaborées pour la récupération du cadmium. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur le transport de ce métal à savoir :

- La nature des électrodes.
- La nature de la membrane cationique.
- La nature de la membrane anionique.
- La nature du couple (membrane cationique / membrane anionique).

IV.3.1. Effet de la nature des électrodes :

La nature de l'électrode est un paramètre très important dans le domaine de la photo-électrochimie. Les figures IV.8 et IV.9 représentent les quantités du cadmium transférées (en %) en fonction de la nature des électrodes utilisées. Nous remarquons que l'efficacité du transport du cadmium augmente sensiblement en passant de deux électrodes en titane platiné à deux semi-conducteurs CuFeO_2 et WO_3 . Nous remarquons une bonne amélioration du rendement (27% d'augmentation dans le cas des membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA / TAC + PPA + TEHP + HDBA) et 16% d'augmentation dans le cas des membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA / TAC + PVA + TEHP + HDBA). Ces résultats confirment aussi que les deux types de semi-conducteurs participent dans le transfert du cadmium.

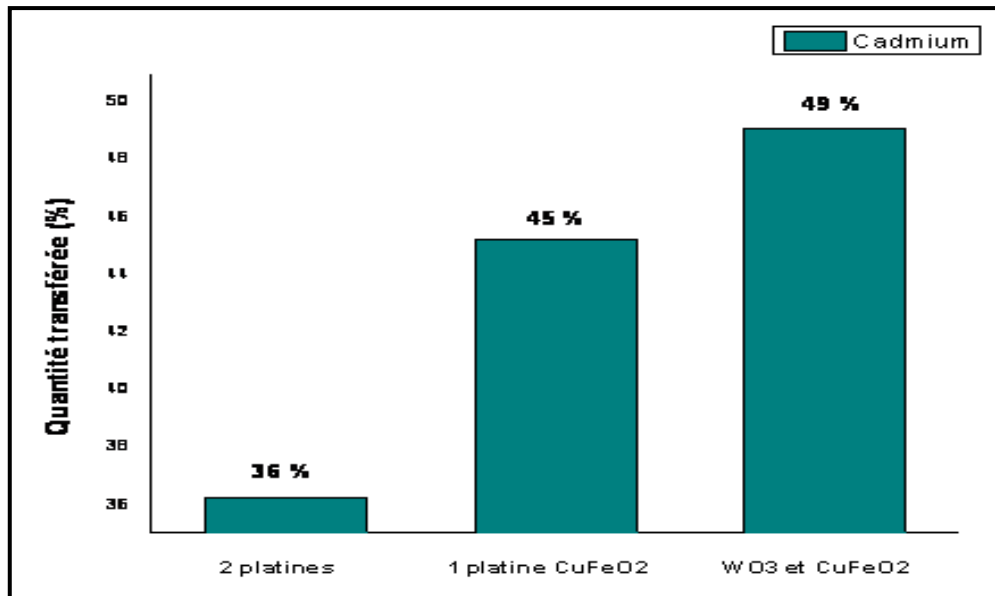


Figure IV.8. *Quantité de Cadmium transférée à travers le couple de membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA / TAC + PPA + TEHP + HDBA) en fonction de la nature des électrodes*

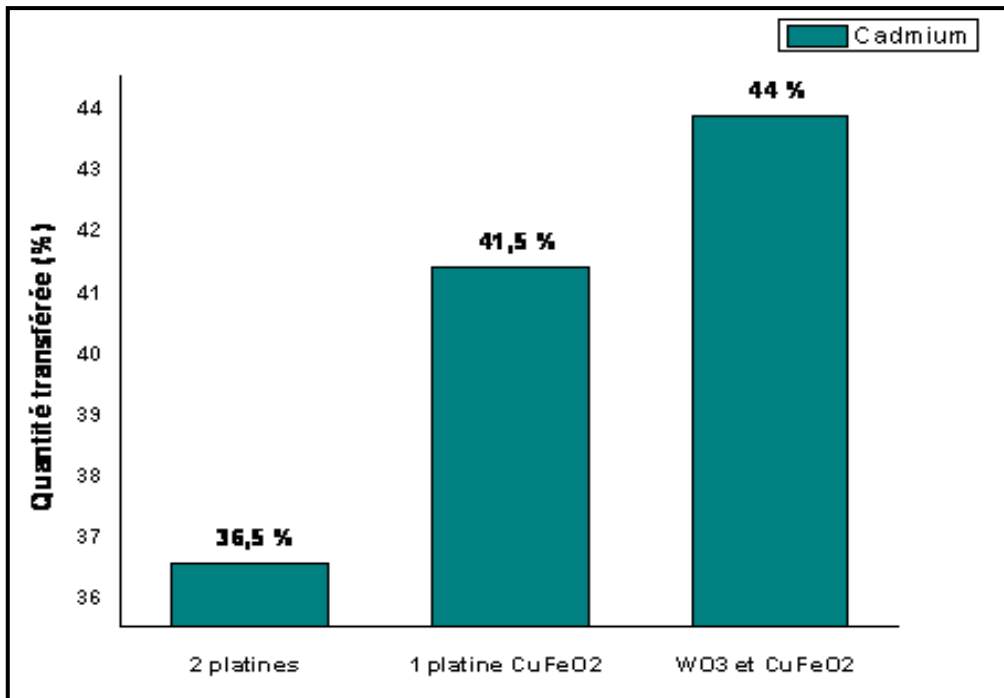


Figure IV.9. *Quantité de Cadmium transférée à travers le couple de membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA / TAC + PVA + Glycérine + HDBA) en fonction de la nature des électrodes*

IV.3.2. Effet de la nature du couple (cationique/anionique) :

Nous avons étudié par la suite l'effet de la nature du couple (membrane cationique / membrane anionique) en utilisant les deux semi-conducteurs CuFeO₂ et WO₃. Pour cela, nous avons gardé la même membrane cationique à base des polymères (TAC et PATSA) et nous avons changé la membrane anionique. La figure VI.10 représente les quantités du cadmium transférées (en %) en fonction de la nature des membranes anioniques. Nous remarquons que le maximum de transport (49%) est observé en utilisant la membrane anionique à base des polymères (TAC + PPA), par contre les deux autres membranes anioniques (TAC + PEI) et (TAC + PVA) ont donné pratiquement le même rendement (~ 43 %).

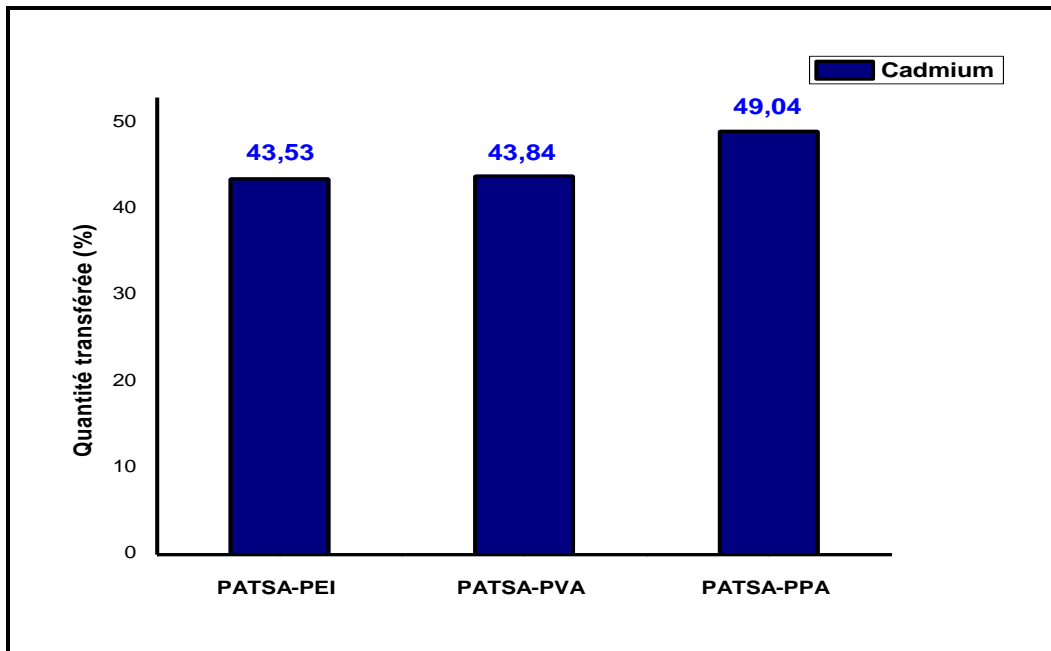


Figure IV.10. *Quantité de Cadmium transférée à travers la membrane cationique TAC + PATSA + Glycérine + HDBA en fonction de la nature de la membrane anionique (TAC + PEI + Glycérine + HDBA ou TAC + PVA + Glycérine + HDBA ou TAC + PPA + TEHP + HDBA)*

Nous avons remplacé la membrane cationique à base des polymères (TAC + PATSA) par la membrane à base des polymères (TAC + PAA) (figure IV.11) et nous avons varié la nature de la membrane anionique. Nous constatons que la quantité du cadmium transférée de la phase d'alimentation vers la phase de réception est pratiquement constante (41%), ce résultat confirme que c'est la membrane cationique qui gère le processus du transport des ions métalliques. Il est à noter que l'expérience du transport du cadmium n'a pas marché en utilisant la membrane anionique à base des polymères (TAC + PEI) où nous avons remarqué une dégradation de la membrane (troues et perte de masse).

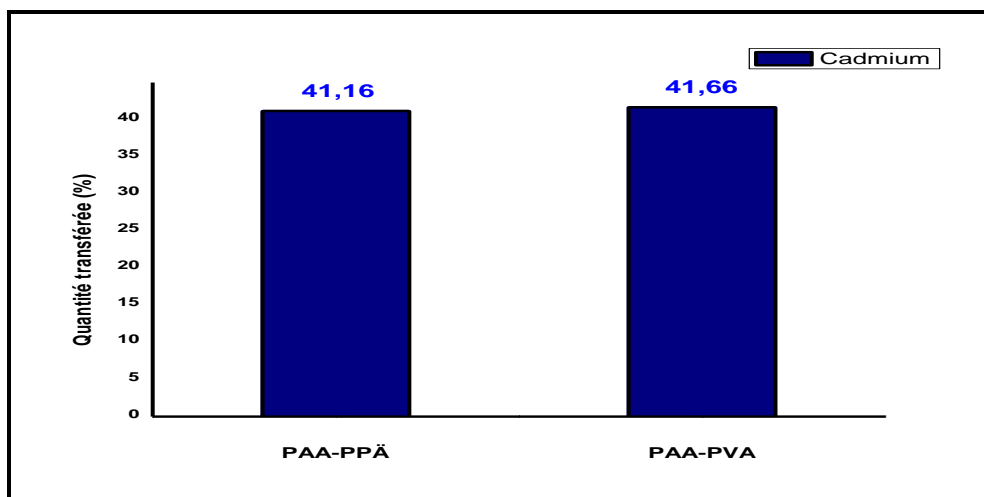


Figure IV.11. *Quantité de Cadmium transférée à travers la membrane cationique TAC + PAA + Glycérine + HDBA en fonction de la nature de la membrane anionique (TAC + PVA + Glycérine + HDBA ou TAC + PPA + TEHP + HDBA)*

La dernière combinaison possible a été réalisée en utilisant une autre membrane cationique à base des polymères (TAC + PVP).

La figure IV.12 représente les quantités du cadmium transférées (en %) en fonction de la nature des membranes anioniques. Nous remarquons que l'efficacité du transport du cadmium varie très peu en utilisant les trois membranes anioniques (39.87%, 41.25%, 42.63%). Ceci prouve que les membranes anioniques participent faiblement dans le transport des ions Cd^{2+} .

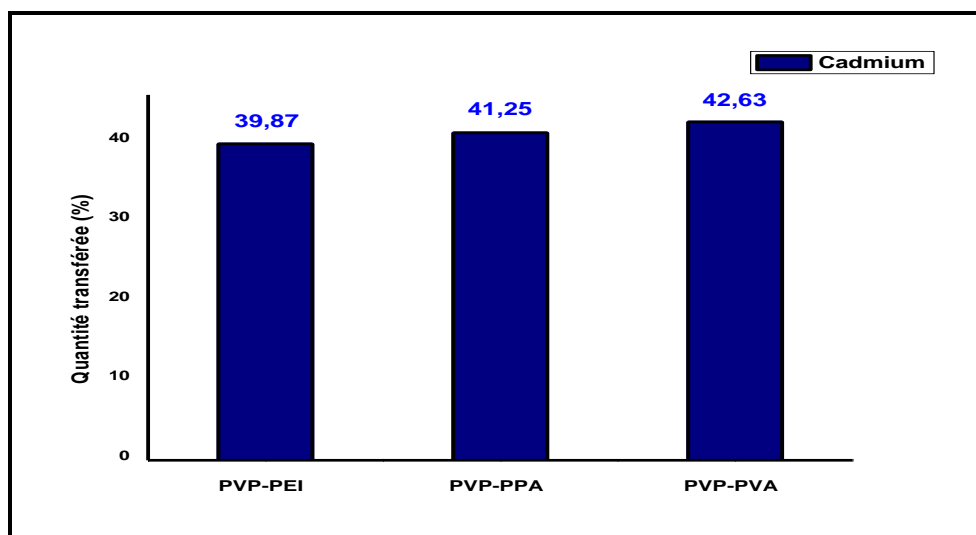


Figure IV.12. *Quantité de Cadmium transférée à travers la membrane cationique TAC + PVA + Glycérine + HDBA en fonction de la nature de la membrane anionique (TAC + PEI + Glycérine + HDBA ou TAC + PPA + TEHP + HDBA ou TAC + PVA + Glycérine + HDBA)*

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail qui s'inscrit dans l'axe de recherche du Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire est relatif à la mise en œuvre de techniques avancées de la recherche pour la récupération et la séparation d'ions métalliques en solution aqueuse.

Au cours de ce mémoire de Magister, nous avons synthétisé une série de membranes organiques chargées dont le polymère de base, le Triacétate de cellulose (TAC), est mélangé à un poly - électrolyte (cationique ou anionique).

L'originalité de ce travail se situe dans l'élaboration de nouvelles membranes en mélangeant un polymère neutre avec un polymère chargé (l'acide polyacrylique (PAA), le polyvinyle alcool (PVA), l'acide poly-phosphorique (PPA), le polyéthylène imine (PEI), le polyvinyle pyrrolidone (PVP) et l'acide polyanetholsulfonique (PATSA)) et en utilisant pour la première fois la glycérine comme plastifiant et le 2- hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) comme transporteur liquide.

Les membranes synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction des Rayons – X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La caractérisation des membranes élaborées par l'infra rouge à transformée de Fourier a montré que tous les pics caractéristiques des différentes fonctions relatives aux constituants des différentes membranes sont présents dans les spectres FTIR.

L'utilisation de la technique de diffraction des rayons X a montré que toutes les membranes synthétisées ne présentent aucune diffraction donc elles sont amorphes.

L'étude par ATG a montré que :

- Toutes les membranes synthétisées manifestent une très bonne stabilité thermique (aucune perte de masse entre 0°C et 150°C).
- Toutes les membranes synthétisées se dégradent en deux ou trois étapes selon la nature des polymères.

L'analyse des différentes membranes par microscopie électronique à balayage a révélé que toutes les membranes synthétisées sont homogènes et non poreuses (membranes denses). Néanmoins, nous observons quelques imperfections dans les surfaces des membranes (CTA + PEI + Glycérine + HDBA) et (CTA + PVP + Glycérine + HDBA). Ces défauts sont probablement liés à des répulsions entre les différentes chaînes polymériques.

Concernant le transfert des ions Cd^{2+} à travers ce nouveau type de membranes en combinant le procédé membranaire et le procédé photo-électro-chimique en utilisant deux semi-conducteurs CuFeO_2 et WO_3 , nous avons obtenu les résultats suivants :

- L'efficacité du transport du cadmium augmente sensiblement en passant de deux électrodes en titane platiné à deux semi-conducteurs CuFeO_2 et WO_3 .
- Les deux types de membranes (cationique et anionique) participent dans le transfert du cadmium avec une bonne amélioration du rendement pratiquement 27% d'augmentation dans le cas des membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA) / (TAC + PPA + TEHP + HDBA) et 16% d'augmentation dans le cas des membranes (TAC + PATSA + Glycérine + HDBA) / (TAC + PVA + TEHP + HDBA).
- Le maximum de transport est observé en utilisant la membrane anionique à base des polymères (TAC et PPA).
- Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les deux semi-conducteurs combinés à la membrane cationique à base des polymères (TAC + PATSA) et la membrane anionique à base des polymères (TAC + PPA).

1 / 1 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Institute of medicine of the national academics, Dietary references intakes of water, potassium, sodium, chloride and sulfate. In: Evaluation of dietary reference intakes. *Washington: National Academics press, (2004)* 1-91.
- [2] M. Laaidi, K. Laaidi, J. P. Besancenot, Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air : les risques croisés. *Environnement, risques et santé, 1 (2002)* 9-42.
- [3] G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, Solvent Extraction. Principles and application to process. *Ed 1, Elsevier (1984)*.
- [4] J. de Gyves, E. Rodriguez de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999)* 2182-2202.
- [5] M. Hichour, F. Persin, J. SandeauX, J. Molénat, C. Gavach, Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse, *Revue des Sciences de l'Eau, 12 (1999)* 671-686.
- [6] O. Yahiaoui, H. Lounici, N. Abdi, N. Drouiche, N. Ghaffour, A. Paus and N. Mameri, Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 50 (2011)* 37-41.
- [7] Y. Hu, M. Wang, D. Wang, X. Gao, C. Gao, Feasibility study on surface modification of cation exchange membranes by quaternized chitosan for improving its selectivity, *J. Membr. Sci. 319 (2008)* 5-9.
- [8] N. Pereira, A. St John, R.W. Cattrall, J. M. Perer and S.D. Kolev, Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility, *Desalination, 236 (2009)* 327–333.
- [9] M. Sugiura, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol, 25 (1990)* 1189-1199.
- [10] N. Benosmane, S. M. Hamdi, M. Hamdi and B. Boutemour, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology, 65 (2009)* 211-219.
- [11] H.Strathmann, Membrane Separation Processes, *Journal of Membrane Science, 9 (1981)* 121-189.

- [12] L. Lebrun, E. Da Silva et M. Métayer, Élaboration d'une membrane à Caractère bipolaire: Influence du procédé d'assemblage sur les propriétés majeures, *Revue Roumaine de Chimie*, **52** (2007) 403–408.
- [13] V. Voilleau, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant - Application au lactosérum, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).
- [14] T. Sata, Modification of properties of ion exchange membranes. IV. Change in transport properties of cation exchange membranes by various polyelectrolytes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **16** (1978) 1063-1080.
- [15] T. Sata, Y. Mizutani. Modification of properties of ion exchange membranes. VI. Electrolytic transport properties of cation exchange membranes with an electrodeposition layer of cationic polyelectrolytes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, **17** (1979) 1199-1213.
- [16] T. Sata, Modification of properties of ion exchange membranes. II. Transport properties of cation exchange membranes in the presence of water-soluble polymers, *J. Colloid Interface Sci*, **44** (1973) 393-406.
- [17] A. El Midaoui, Synthèse et caractérisation d'une membrane bifonctionnelle. Etude de la diffusion des électrolytes à travers des membranes échangeuses d'ions, *thèse de Doctorat d'état*, USTL, Montpellier, (1988).
- [18] A. T. Cherif, Récupération sélective et concentration des acides minéraux et des ions métalliques par des procédés membranaires et électro-membranaires, *Thèse de Doctorat d'état*, USTHB, ALGER, (1990).
- [19] 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).
- [20] F. G. Donnan, The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem*, **17** (1911) 572-581.
- [21] I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem, Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane, *Desalination*, **69** (1988) 101-114.
- [22] K. Kneifel, K. Hattenbach, Properties and long-term behavior of ion exchange membranes, *Desalination*, **34** (1980) 77-95.
- [23] C. Chakravarti, Electrolytic separation of ions of different valency by ion-exchange membranes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85** (1981) 127-129.

- [24] M. Amara, Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses de cations par modification de leur surface. *Thèse de magister*, USTHB, (1998).
- [25] C. Gavach, Electrodialyse. In G. Daufin , F. René, & P. Aimar (Eds.), Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. France: Lavoisier *Tec & Doc*, (1998) 86-96.
- [26] Z. Amor, B. Bariou, N.Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination*, **133** (2001) 215-223.
- [27] N. Drouiche, H. Mahmoudi, N. Mameri, H. Lounici, N. Ghaffour, Utilization of electrodialysis for the regeneration of granular activated carbon packed in beds saturated with H₂S, *Desalination*, **200** (2006) 629–631.
- [28] 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).
- [29] N. Drouiche, H. Grib, N. Abdi, H. Lounici, A. Paus, N. Mameri, Electrodialysis with bipolar membrane for regeneration of a spent activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2009) 197–202.
- [30] R. Dibiani, Comportement des membranes bipolaires sous l'effet de mesures électrochimiques à l'état stationnaire et dans des conditions transitoires, *Thèse de doctorat*, Université libre de Bruxelles, (2001).
- [31] A.T. Cherif, E. Dauverchain et C. Gavach, Récupération des acides minéraux par électro-électrodialyse, *Information Chimie*, **311** (1989) 165-169.
- [32] D.E. Akretche, H. Kerdjoudj, C. Gavach, Electrodialysis of copper-thiourea solutions, *Hydrometallurgy*, **34** (1993) 231-238.
- [33] D.E. Akretche, S. Kara Slimane et H. Kerdjoudj, Selective leaching of a polymetallic complex ore by sulphuric acid and thiourea mixed with sea water , *Hydrometallurgy*, **38** (1993) 189-204.
- [34] O.Arous, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes à sites complexants fixes, *Thèse de Doctorat*, USTHB, (2005).
- [35] Y. Tanaka, Chapter 4: Electro-deionization, *Membrane Science and Technology*, **12** (2007) 437-460
- [36] J. Raghava, B.G.S. Prasad, V. Narasimhan, T. Ramasami, P.R. Shah, A.A. Khan, Electrodialysis in the Recovery and Reuse of Chromium from Industrial Effluents, *J. Membr. Sci.*, **46** (1989) 215-224.

- [37] D. E. Akretche, H. Kerdjoudj, C. Gavach, Influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électrodialyse de solutions cyanurées, *Gruttee Proceedings*, Poitiers, **59 (1994)** 1-10.
- [38] K. L. Gering, J. F. Scamehorn, Use of electrodialysis to remove heavy metals from water, *Separation Science and Technology*, **23 (1988)** 2231-2267.
- [39] M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon, C. Gavach. Polarisation phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion-exchange membrane. Part I. Ion transfer with a cation-exchange membrane, *J. Electroanal. Chem.*, **336 (1992)** 171- 194.
- [40] M. Taky, G. Pourcelly, C. Gavach, Polarisation phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion-exchange membrane. Part II. Ion transfer with an anion exchange membrane, *J. Electroanal. Chem.*, **336 (1992)** 195-212.
- [41] T. Yamabe, M. Senô, The concentration polarization effect in ion exchange membrane electrodialysis, *Desalination*, **2 (1967)** 148-153.
- [42] W. Kooistra, Characterization of ion exchange membranes by polarization curves, *Desalination*, **2 (1967)** 139-147.
- [43] V. Mavrov, W. Pusch, O. Kominek, S. Wheelwright, Concentration polarization and water splitting at electrodialysis membranes, *Desalination*, **91 (1993)** 225-252.
- [44] V. Barragan, C. Ruiz-Bauza, Current–Voltage Curves for Ion-Exchange Membranes: A Method for Determining the Limiting Current Density, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **205 (1998)** 365-373.
- [45] J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann, Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation, *J. Membr. Sci.*, **162 (1999)** 145-154.
- [46] M. Greiter, S. Novalin, M. Wendland, K.D. Kulbe, J. Fischer, Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand, *Journal of Membrane Science.*, **210 (2002)** 91-102.
- [47] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, L'électro-acidification avec membranes bipolaires: une électro-technologie environnementale pour la production d'isolats de protéines de soya, *Industries Alimentaires et Agricoles (1998b)* 1-7.
- [48] D. A. Cowan, J. H. Brown, Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells, *Industrial and Engineering Chemistry*, **51 (1959)** 1445-1448.
- [49] R. Simons, Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochimica Acta*, **29 (1984)** 151-158.

- [50] R. Simons, Water splitting in ion-exchange membranes, *Electrochimica Acta*, **30** (1985) 275-282.
- [51] L. J. Andrés, F. A. Riera, R. Alvarez. Skimmed milk demineralization by electro dialysis: conventional versus selective membranes, *Journal of Food Engineering*, **26** (1995) 57-66.
- [52] E. Korngold, F. D. Körösy, R. Rahav, M. F. Taboch, Fouling of anionselective membranes in electro dialysis, *Desalination.*, **8** (1970) 195-220.
- [53] A. Chapotot, V. Lopez, A. Lindheimer, N. Aouad, C. Gavach, Electro dialysis of acid solutions with metallic divalent salts: cation-exchange membranes with improved permeability to protons, *Desalination*, **101** (1995) 141-153.
- [54] M. Siali, C. Gavach, Transport competition between proton and cupric ion through a cation exchange membrane. I. Equilibrium properties of the system: membrane-CuSO₄+H₂SO₄ solution, *J. Membr. Sci.*, **71** (1992) 181-188.
- [55] T. Sata, T. Yoshida, K. Matsusaki., Transport properties of Phosphonic acid and sulfonic acid cation exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, **120** (1996) 101-110.
- [56] Y. Mizutani, Ion exchange membranes with preferential permselectivity for monovalent ions , *J. Membr. Sci.*, **54** (1990) 233-257.
- [57] J. Balster, O. Krupenko, I. Pünt, D. F. Stamatialis, M. Wessling, Effect of the polypropylene type on polymer–diluent phase diagrams and membrane structure in membranes formed via the TIPS process: Part I. Metallocene and Ziegler–Natta polypropylenes, *J. Membr. Sci.*, **263** (2005) 137-145.
- [58] T.Sata, T.Sata, W.Yang, Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, **206** (2002) 31–60.
- [59] T. Sata, Properties of a cation exchange membrane adsorbed or ion-exchanged with hexa- decylpyridinium chloride, *Electrochim. Acta*, **18** (1973) 199-203.
- [60] N. Ohmura, Y. Kagiya, Y. Mizutani, Interaction of cation exchange membrane with polycation I. Poly(*N*-methyl-4-vinylpyridinium chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **34** (1987) 1173-1185.
- [61] T. Sata, R. Izuo, K. Takata, Modification of the transport properties of ion exchange membranes. IX. Layer formation on a cation exchange membrane by acid-amide bonding, and transport properties of the resulting membrane, *J. Membr. Sci.*, **45** (1989) 197-208.
- [62] M. Amara, H. Kerdjoudj, Modified membranes applied to metallic ion separation and mineral acid concentration by electro dialysis, *Sep. Purf. Technol.*, **29** (2002) 79-87.

- [63] M. Amara, H. Kerdjoudj, Modification of cation-exchange membrane properties by electro-adsorption of polyethyleneimine, *Desalination.*, **155** (2003) 79-87.
- [64] C. Vallois, P. Sizat, S. Roualdes, G. Pourcelly, Separation of H⁺/Cu²⁺ cations by electrodialysis using modified proton conducting membranes, *J. Membr. Sci.*, **216** (2003) 13-25.
- [65] K.Takata, Y.Yamamoto, T.Sata, Modification of transport properties of ion exchange membranes: XIV. Effect of molecular weight of polyethyleneimine bonded to the surface of cation exchange membranes by acid–amide bonding on electrochemical properties of the membranes, *J. Membr. Sci.*, **179** (2000) 101-107.
- [66] M. Amara, H. Kerdjoudj, Modification de l'etat de surface des membranes échangeuses de cations et caractérisation des propriétés physico-chimiques, *J. Soc. Alger Chem*, **95** (1999) 277-286.
- [67] T. Sata, Monovalent cation permselective exchange membrane, *Kolloid.Z.u. Z.Polymer.*, **250** (1972) 980-982.
- [68] Z. Ogumi, Y. Uchimoto, M. Tsujikawa, Z. Tokehara, Enhancement of proton selectivity of cation exchange membrane by plasma modification, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1247-1248.
- [69] Z.Ogumi, Y.Uchimoto, M.Tsujikawa, Z.Takehara, A novel thin film of anion exchanger prepared from plasma polymerization, *Chem. Lett.*, (1990) 513-514.
- [70] Z.Ogumi, Y.Uchimoto, M.Tsujikawa, K.Yasuda, Z.Takehara, Modification of ion-exchange membrane surface by plasma process. Part 2. Monovalent cation permselective membrane from perfluorosulfonate cation exchange membrane, *J. Membr. Sci.*, **54** (1990) 163-174.
- [71] K.Matsuoka, S.Chiba, Y. Iriyama, T. Abe, M.Matsuoka, K.Kikuchi, Z.Ogumi, Preparation of anion-exchange membrane by plasma polymerization and its use in alkaline fuel cells, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 3309-3313.
- [72] T. Sata, Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, **93** (1994) 117-135.
- [73] H. Boulehdid, Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique mono-sélective par modification chimique d'un film ETFE. *Thèse de doctorat*, Université libre de Bruxelles, (2007).
- [74] Y. Roussy-Huard, Modification chimique d'une membrane échangeuse d'ions par la formation d'un pont sulfonamide. *Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie*, Université du Québec à Montréal, (2006).

- [75] R.Poilblanc, F.Crasnier, Spectroscopies infrarouge et Raman, *EDP Sciences*, **2006**, 674 pages.
- [76] M. M. NASEF, Structural investigation of polystyrene grafted and sulfonated Poly-(tetra-fluoro-ethylene) membranes, *European Polymer Journal*, **38 (2002)** 87-95.
- [77] P.Claudy, Analyse calorimétrique différentielle : Théorie et Applications de la D.S.C, *éditions TEC&DOC: Lavoisier*, (**2005**) 390 pages.
- [78] F.Brisset, M.Repoux, Microscope électronique à balayage et microanalyses. *EDP Science*, (**2009**) 892 pages.
- [79] M.Michel, Méthodes physiques d'analyse en métallurgie, *technique de l'ingénieur*, (**1991**) 18.
- [80] F.Rouessac, A.Rouessac, Analyse chimiques. Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6^{ème} Edition *Dunod*, (**2004**) 481 pages.
- [81] J.Lynch, Analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels, *Manuel pratique de caractérisation*, (**2001**), XVI, 313 pages.
- [82] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol*, **22 (1987)** 2263.
- [83] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci*, **241 (2004)** 177-185.
- [84] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng, C* **25 (2005)** 436-443.
- [85] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli,, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III), *J. Membr. Sci*, **228 (2004)** 149-157.
- [86] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Synthesis and characterization of cellulose triacetate and poly (ethylene imine) membranes containing a polyether macrobicyclic: their application to the separation of copper(II) and silver(I) ions, *J. Appl. Polym. Sci*. **93 (2004)** 1401-1410.
- [87] M. Ulewicz, K. Sadowska, J. F. Biernat. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers, *Desalination* **214 (2007)** 352-364

- [88] O. Arous, F. Saad Saoud, H. Kerdjoudj, Cellulose triacetate properties and their effect on the thin films morphology and performance, *Materials Science and Engineering*, **12** (2010) 012001
- [89] A.V, Dobrynin, and M. Rubinstein, Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Prog. Polym. Sci*, **30** (2005) 10491118.
- [90] B. Jönsson, B. Lindman, , K. Holmberg, and B. Kronberg, Surfactants and polymers in aqueous solution, *John Wiley & Sons Ltd, England*, (1998) 438 p.
- [91] ZX. Wang, J. Zhuge, H. Fang, BA. Prior, Glycerol production by microbial fermentation: a review, *Biotechnol Adv*, **19** (2001) 201-223.
- [92] D. Naviglio, R. Romano, F. Pizzolongo, A. Santini, A. De Vito, L. Schiavo, G. Nota, S. Spagna Musso, Rapid determination of esterified glycerol and glycerides in triglyceride fats and oils by means of periodate method after transesterification, *Food Chemistry*, **102** (2007) 399-405
- [93] C. Cordella, Le glycérol un alcool pas comme les autres, *Biofutur* n° 241, (2004) 15-17.
- [94] INERIS, (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chloroforme.
- [95] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci*, **42** (1989) 47-55.
- [96] R.D. Noble, Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes, *J. Membr. Sci*, **75** (1992) 121-129.
- [97] A.A. Kalachev, L.M. Kardivarenko, N.A. Plate, V.V. Bagreev, Facilitated diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification of the “jumping” mechanism and percolation threshold in membrane transport, *J. Membr. Sci*, **75** (1992) 1-5.
- [98] M. Amara, H. Kerdjoudj, A. Bouguelia, M. Trari, A combination between membrane selectivity and photoelectrochemistry to the separation of copper, zinc and nickel in aqueous solutions, *Journal of Membrane Science*, **312** (2008) 125-131.
- [99] M.Amara, O.Arous, F.Smail, H.Kerdjoudj, M.Trari, A.Bouguelia, An assemblies poly-4-vinyl pyridine and cellulose triacetate membrane and Bi₂S₃ electrode for photoelectrochemical diffusion of metallic ions, *Journal of Hazardous Materials*, **169** (2009) 195-202.

- [100] O.Arous, M.Amara, M.Trari, A.Bouguelia, H.Kerdjoudj, Cadmium (II) and lead (II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO₂ as a polarized photo electrode, *Journal of Hazardous Materials*, **180** (2010) 493–498.
- [101] P. Dordor, J.P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Doumerc, M. Pouchard P. Hagenmuller, A. Ammar, Crystal growth and electrical properties of CuFeO₂ single crystals, *J. Solid State Chem*, **75** (1988) 105-112.
- [102] S. Omeiri, B. Bellal, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud, M. Trari, Electro- chemical and photoelectrochemical characterization of CuFeO₂ single crystal, *J. Solid State Electrochem*, **13** (2009) 1395-1401.
- [103] S. Omeiri, Y. Gabés, A. Bouguelia, M. Trari, Photoelectrochemical characterization of the delafossite CuFeO₂ : Application to removal of divalent metals ions, *J.Electroanalytical Chem*, **614** (2008) 31-40.
- [104] R.M. Smith, A.E. Martell, Critical stability constants, *Inorganic complexes Plenum Press*, New York **6** (1989) 643.

ANNEXE FTIR

Annexe FTIR

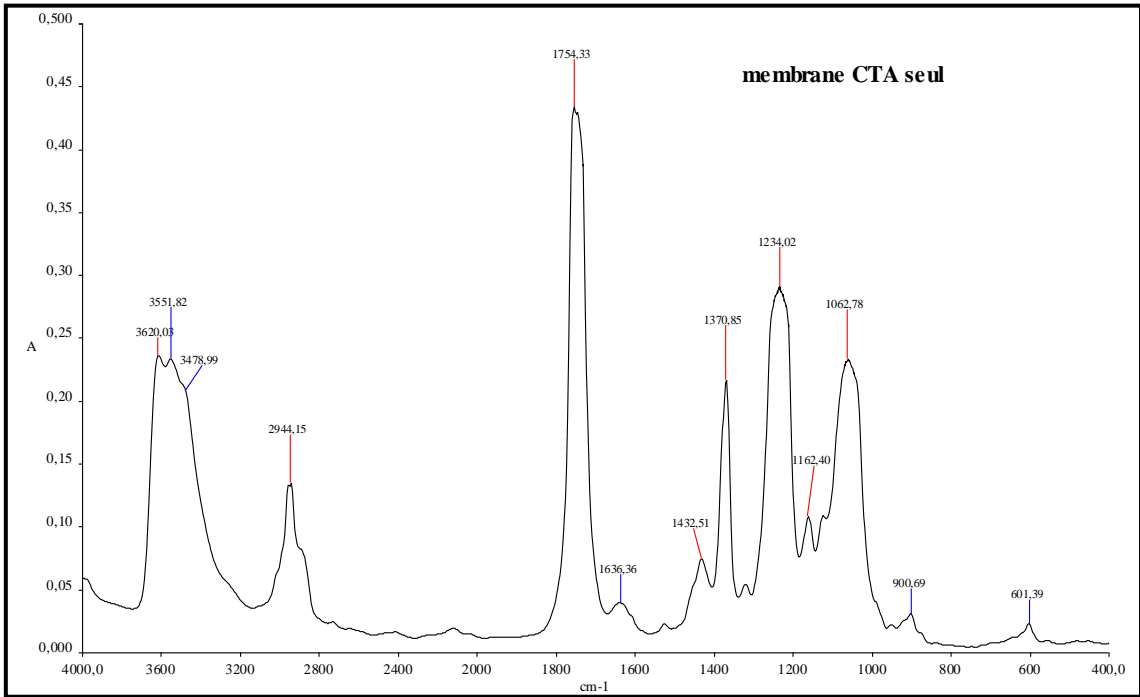


Figure 1 : Spectre FTIR de la membrane TAC

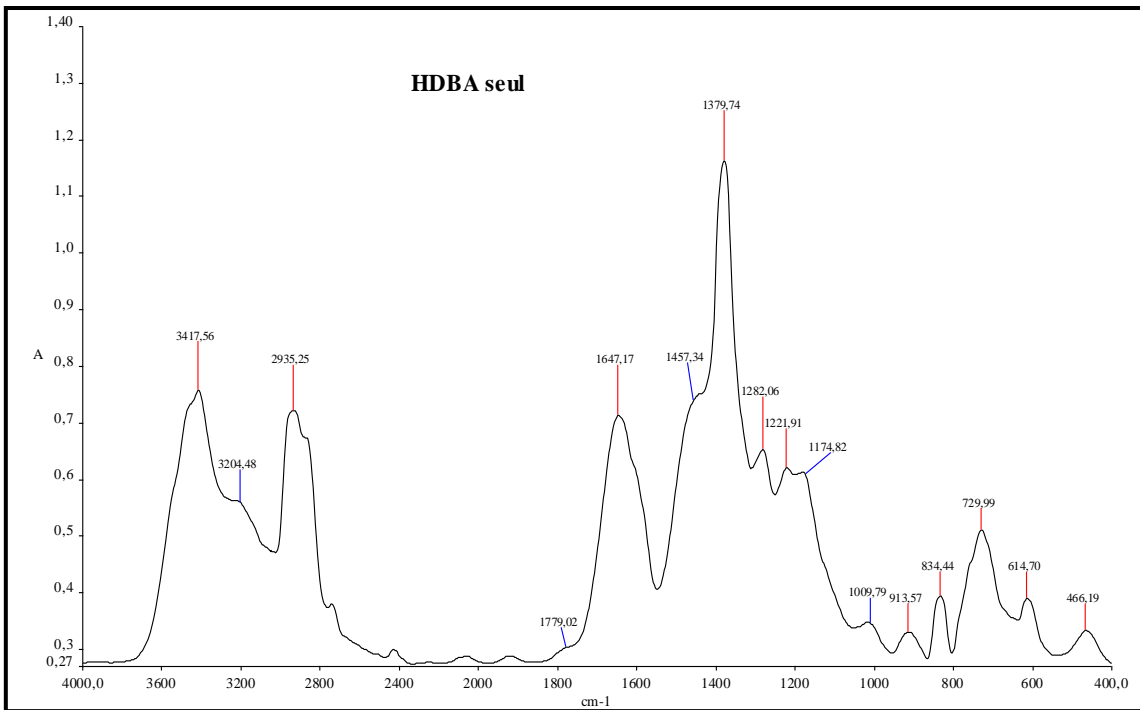


Figure 2 : Spectre FTIR du HDBA seul

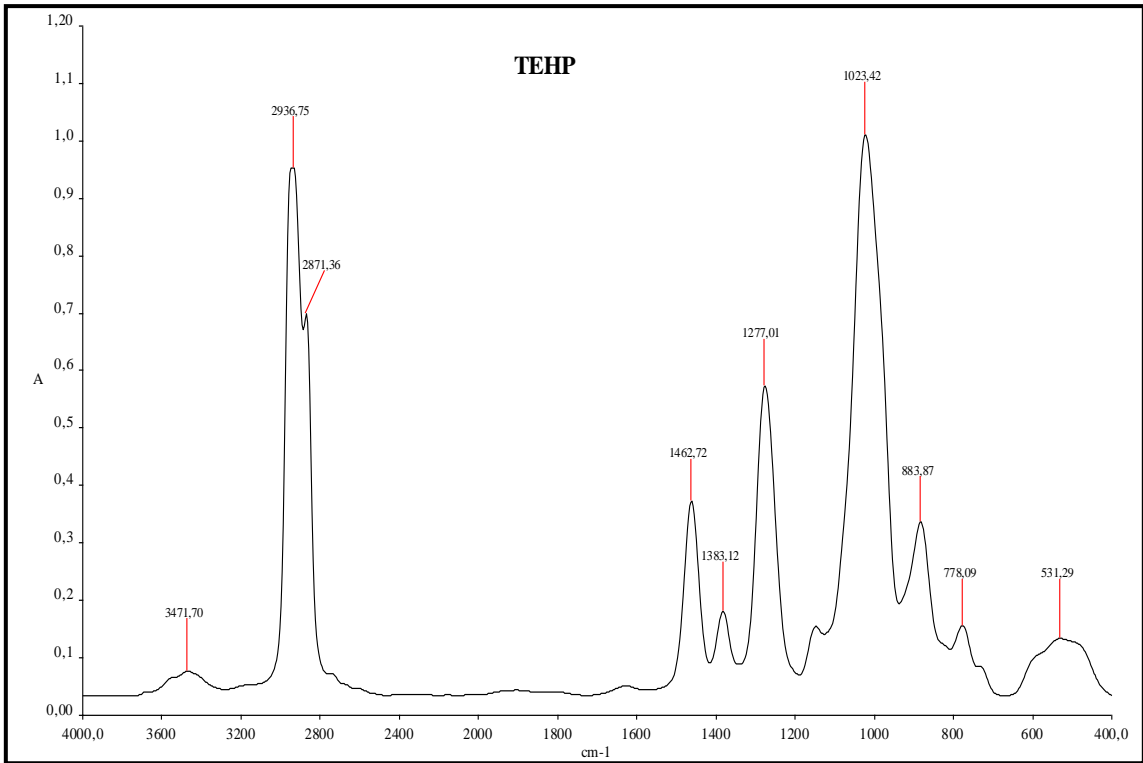


Figure 3 : Spectre FTIR du TEHP seul

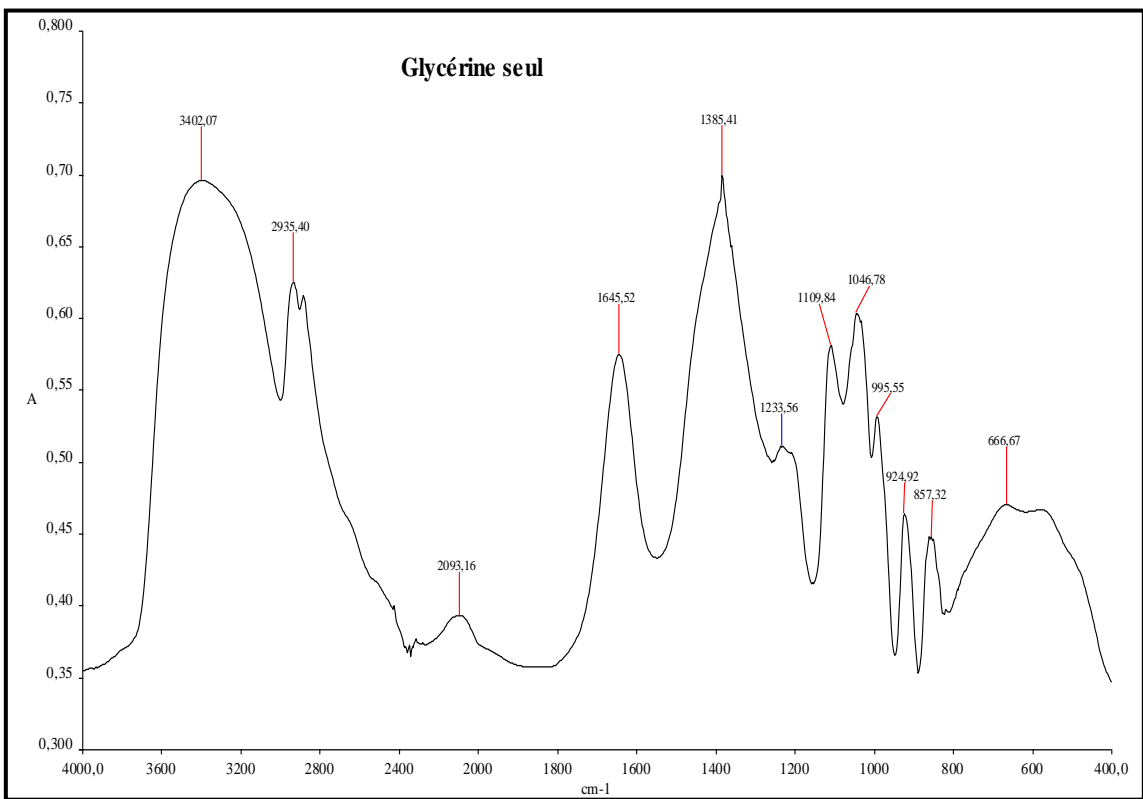


Figure 4 : Spectre FTIR de la glycérine seule

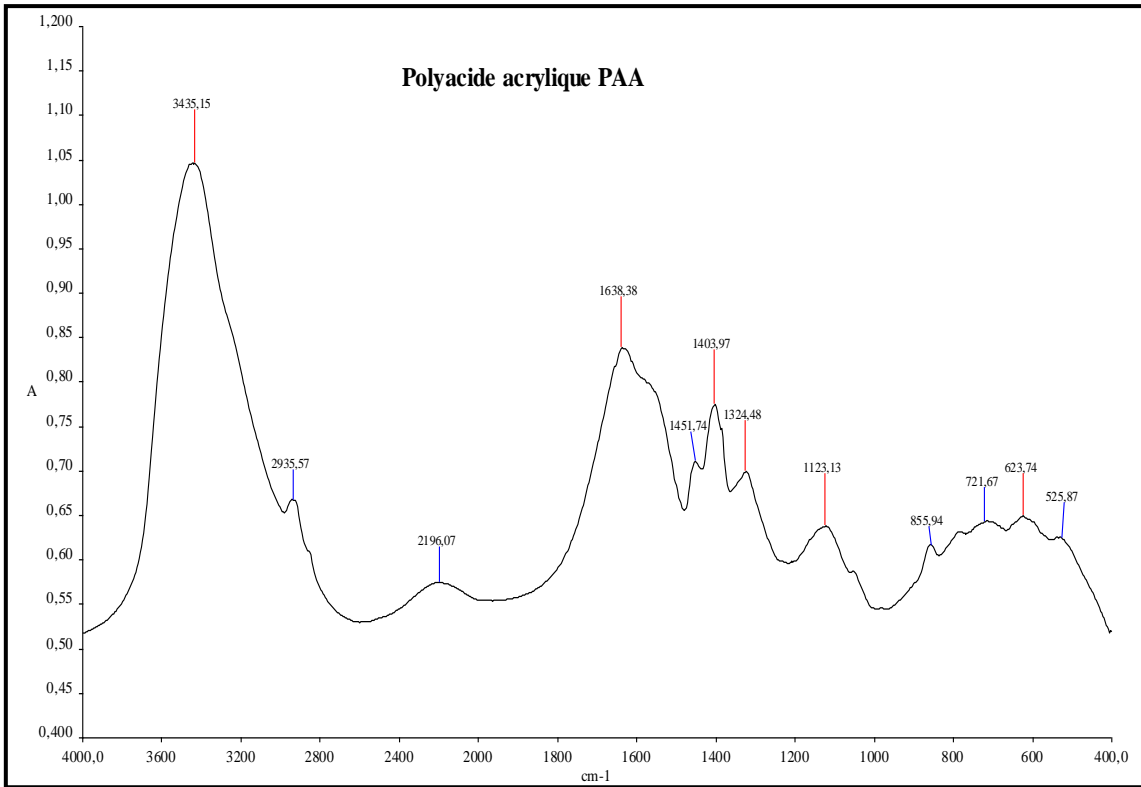


Figure 5 : Spectre FTIR du PAA seul

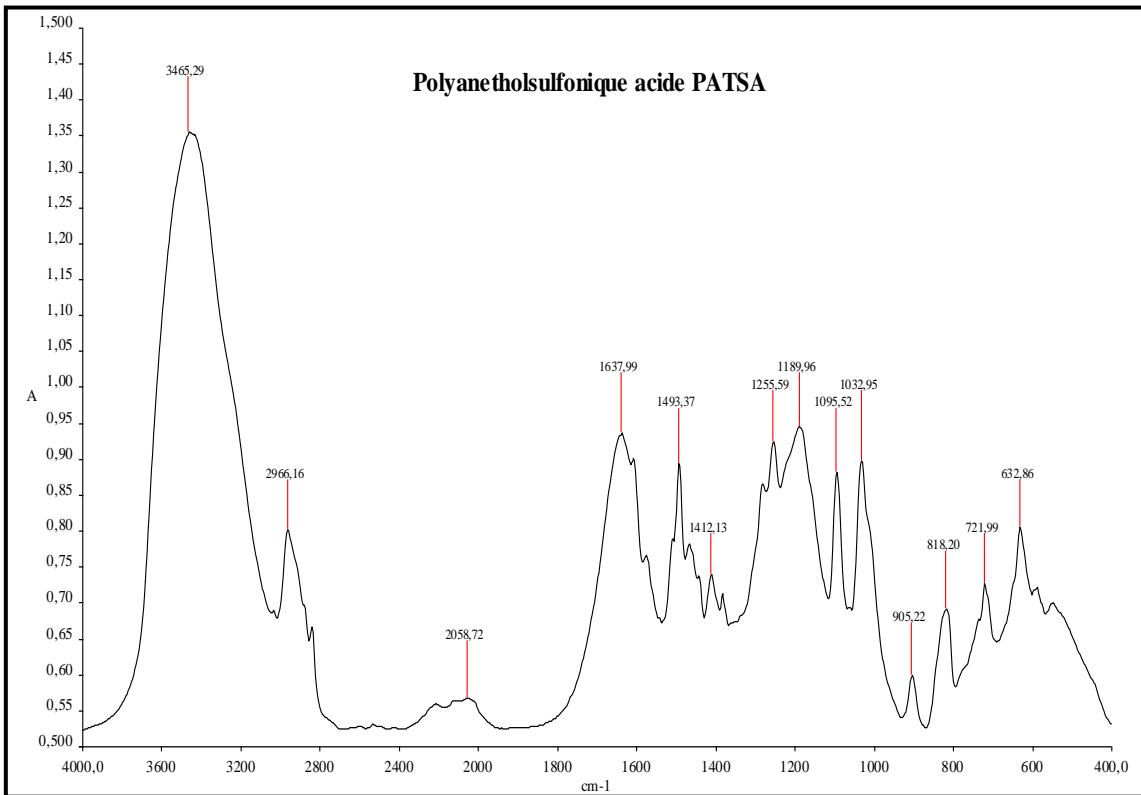


Figure 6 : Spectre FTIR du PATSA seul

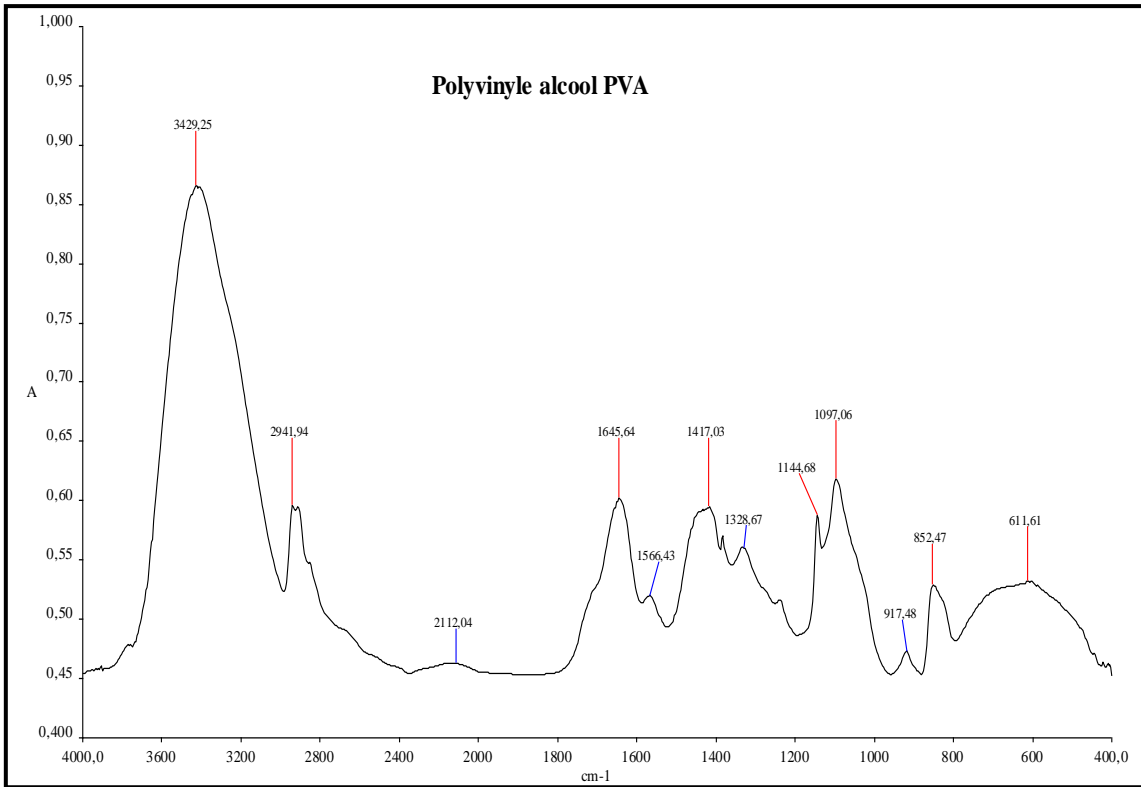


Figure 7 : Spectre FTIR du PVA seul

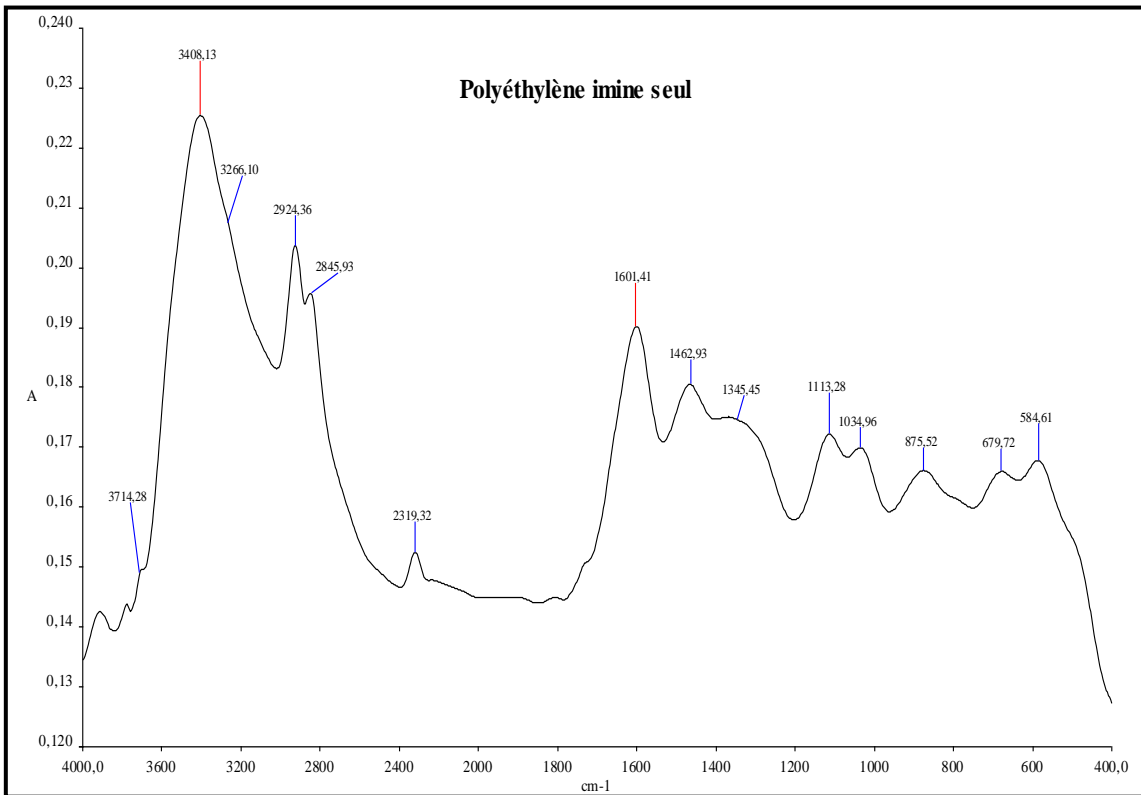


Figure 8 : Spectre FTIR du PEI seul

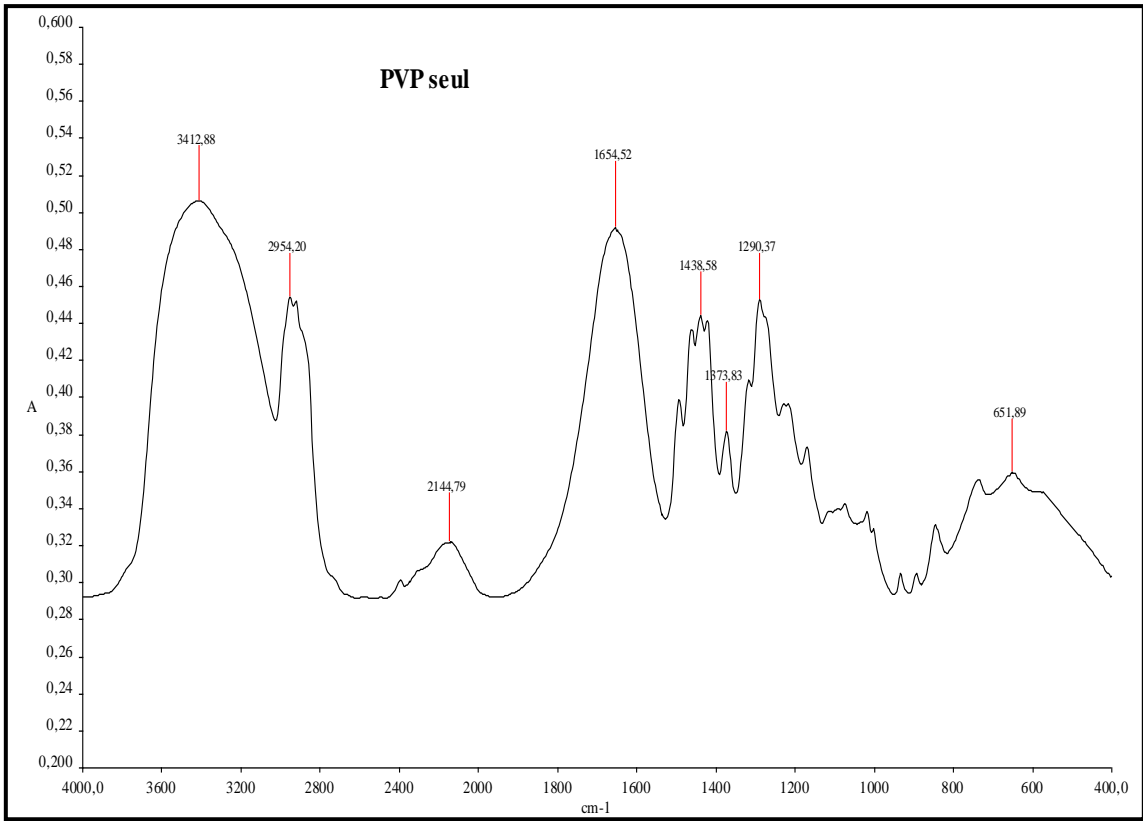


Figure 9 : Spectre FTIR du PVP seul

خلاصة :

هذا العمل متعلق بتحضير الأغشية المتداخلة المتماثرات الشاردية ابتداءً من هيكل من سيلولوز ثلاثي الخلات و مدعم بواسطة ممتاثرات شاردية أخرى.

تنقيـل شوارـد الكادميوم تم باستعمال الأغشية للممتاثرات المدعمة بالمركبات النصف ناقلة للكهرباء.

هذه الأغشية تمت معاينتها باستعمال الأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه و تحليل مقياس النقل النوعي الحراري و المكروسكوب الالكتروني.

Résumé :

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé de nouvelles membranes à base du polymère triacétate de cellulose (TAC) mélangé avec d'autres poly-électrolytes en utilisant le 2 hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) comme transporteur et le tris éthyle hexyl phosphate (TEHP) ou la glycérine comme plastifiants. Le transport du cadmium à travers ces membranes en couplage avec les semi-conducteurs (CuFeO_2 or WO_3) a été réalisé.

Les membranes synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction aux rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Abstract:

In this work, a development of polymeric inclusion membranes for the cations separation is reported. The membrane was made up of cellulose triacetate (CTA) modified by polyelectrolytes using 2 hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) as a carrier and tris ethyl hexyl phosphate (TEHP) or Glycerine as plasticizers. The transport of cadmium (II) ions using Polymer Inclusion Membrane coupled with photo -chemical electrode (CuFeO_2 or WO_3 semi-conductor) has been investigated. The membranes polymer + plasticizer + Carrier were synthesized and characterized by FTIR, X-ray diffraction, Thermo-gravimetric analysis (ATG) and scanning electron microscopy (SEM).