

Introduction

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

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

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

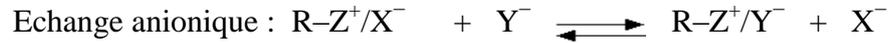
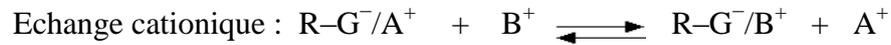
II.1.1 L'échange d'ions

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

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

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

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



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

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

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

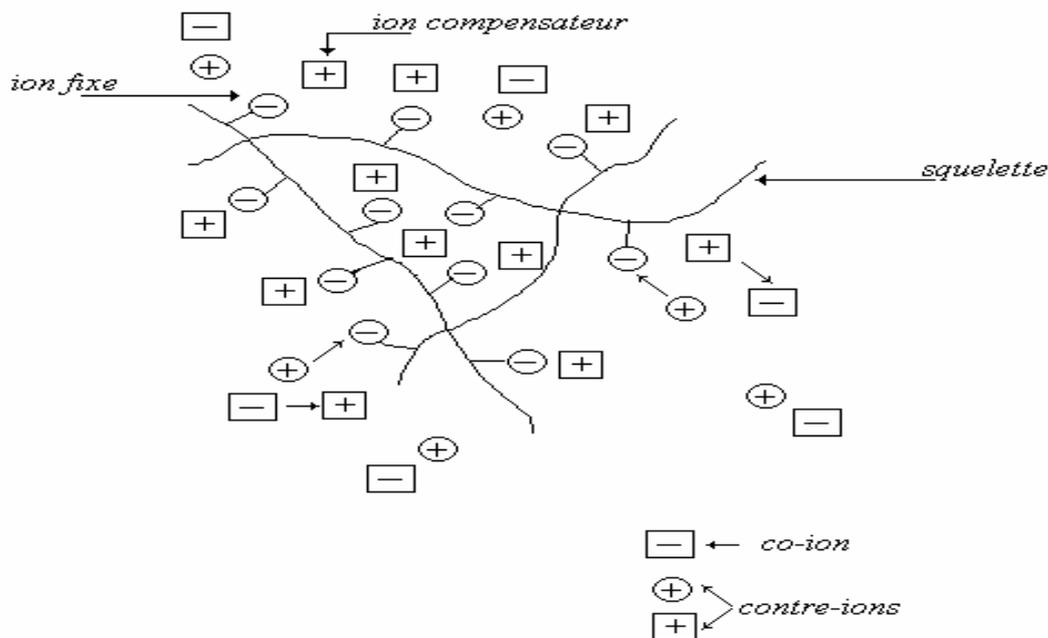


Figure II.1: Principe d'échange ionique dans un échangeur de cations (Brun, 1989).

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

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

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

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

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

II.1.3.1 Structure du squelette

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

II.1.3.2 L'échange ionique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.3.3 La cinétique d'échange

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.3.4 Stabilité et longévité

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

II.1.3.5 Géométrie

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

II.1.3.6 Gonflement

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

II.1.3.7 Capacité d'échange

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

II.1.3.8 Groupements fonctionnels

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

II.1.3.9 Stabilité thermique et chimique

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

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

II.1.3.10 Résistance électrique

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

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

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

II.1.4 Les membranes échangeuses d'ions

II.1.4.1 Définition

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

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

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

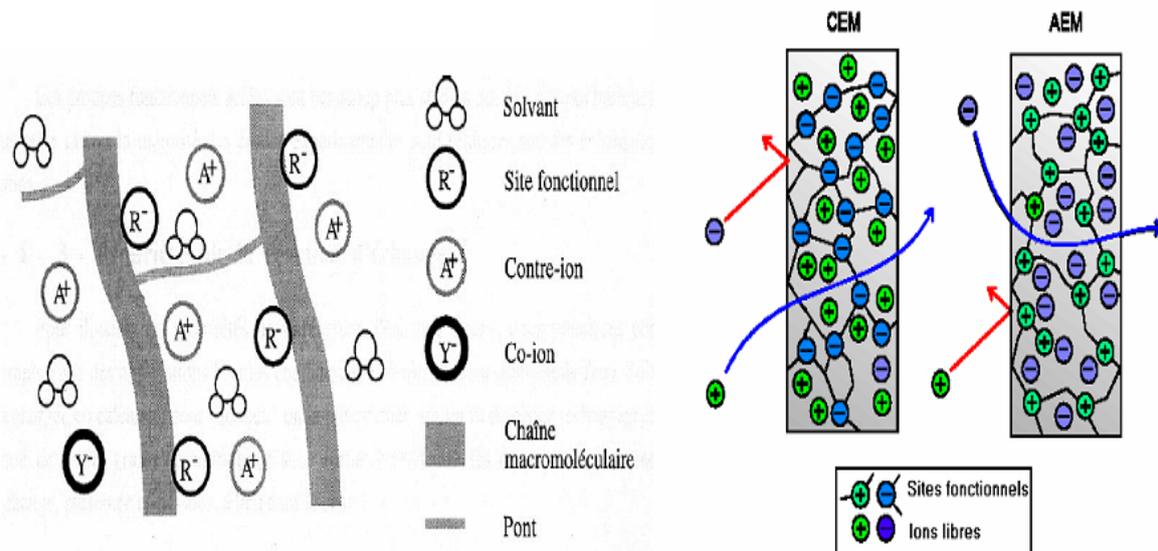


Figure II.2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions.

II.1.4.2 Classification des membranes échangeuses d'ions

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

a) Membrane homopolaires :

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

b) Membranes bipolaires :

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

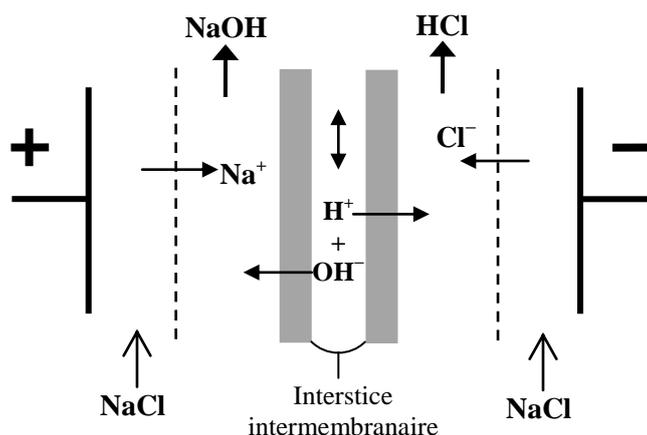


Figure II.3: Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire.

c) Membranes mosaïques :

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

d) Membranes amphotères :

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

e) Membranes modifiées :

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

II.1.4.3 Propriétés spécifiques des membranes échangeuses d'ions

II.1.4.3.1 Exclusion ionique et potentiel de Donnan

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

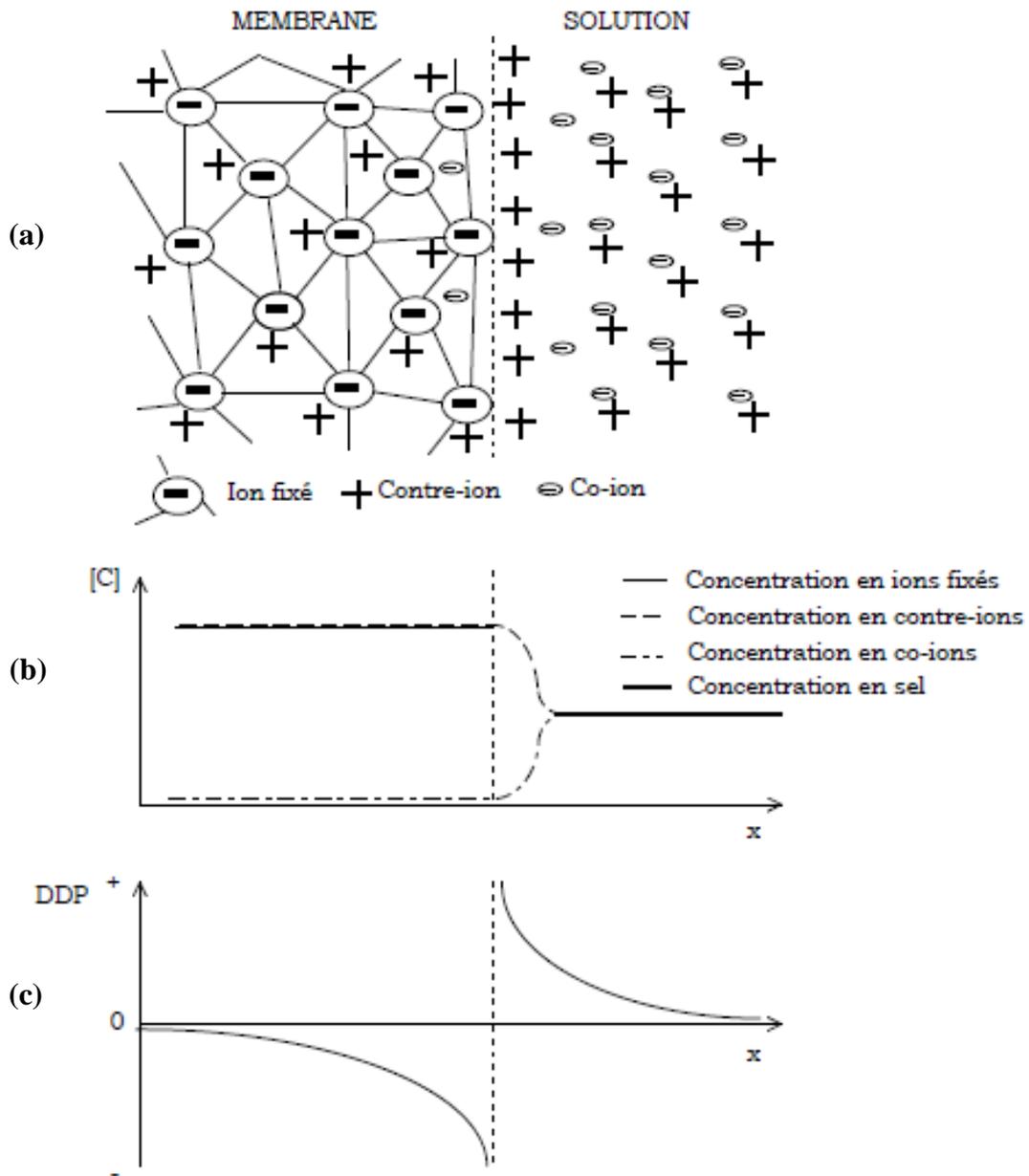


Figure II.4: Schéma illustrant : (a) La distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations, (b) Le profil de concentration et (c) Le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution (Violleau, 1999).

II.1.4.3.2 Permsélectivité

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.4.3.3 Diffusion et autodiffusion

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

II.1.4.3.4 Résistance électrique des membranes

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

II.1.4.3.5 Equations de transport membranaire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.4.4 Quelques applications des membranes échangeuses d'ions

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

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

II.1.5 Les résines échangeuses d'ions

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

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

II.1.5.1 Classification des résines échangeuses d'ions

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

a) Résines échangeuses de cations

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

b) Résines échangeuses d'anions

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

II.1.5.2 Propriétés spécifiques des résines échangeuses d'ions

II.1.5.2.1 Le squelette

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

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

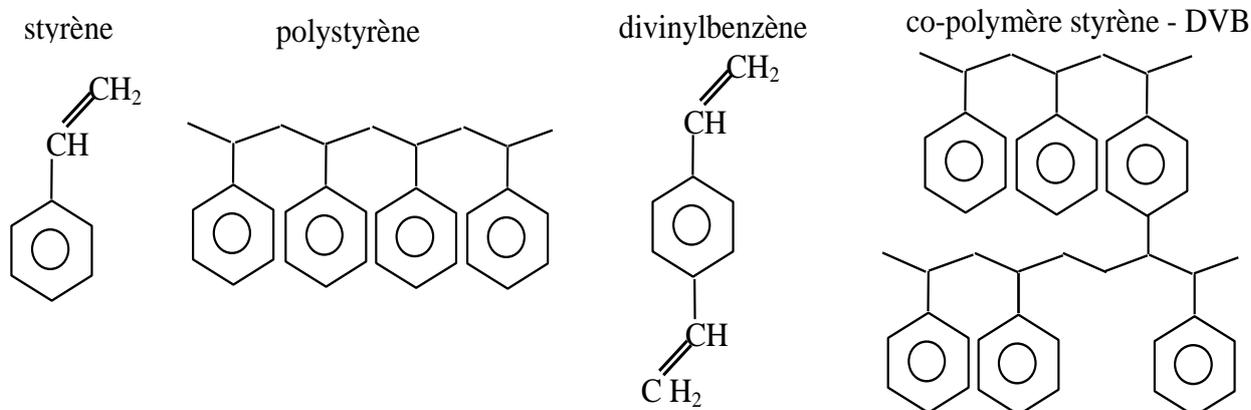
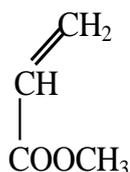


Figure II.5: Structures du styrène, du polystyrène, du divinylbenzène et du polystyrène réticulé (De Dardel, 1998).

acrylate de méthyle



co-polymère acrylate de méthyle - DVB

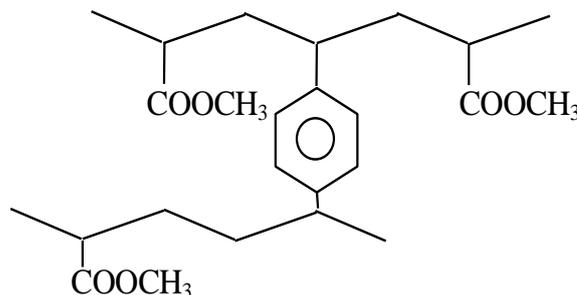


Figure II.6: Exemple de squelette polyacrylique (De Dardel, 1998).

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

II.1.5.2.2 Structure et porosité

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

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

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

II.1.5.2.3 Granulométrie

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

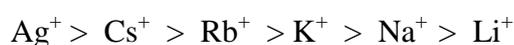
- le diamètre moyen qui correspond au tamis laissant passer 50 % des billes,
- le coefficient d'uniformité égal au rapport de l'ouverture (côté de la maille carrée) du tamis laissant passer 60 % des billes à celle du tamis laissant passer 10 % des billes. Ce dernier tamis théorique est aussi appelé taille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

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

II.1.5.2.4 Affinité

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

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



Pour les cations bivalents, l'ordre est :



II.1.5.2.5 Masse volumique

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

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

II.1.5.2.6 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions

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

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

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

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

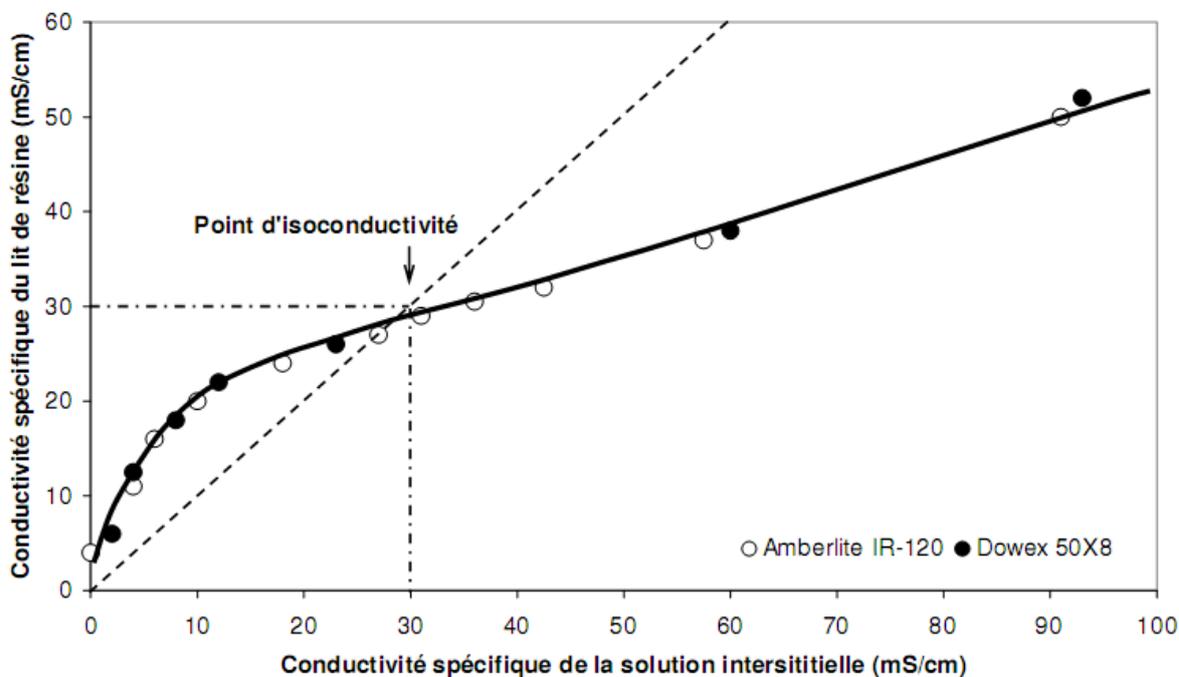


Figure II.7: Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution interstitiel (NaCl) (Helfferich, 1962): ● valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120 ○ valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8.

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

b) Le nombre de transport

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