

Introduction

Beaucoup de travaux ont porté sur l'amélioration de la sélectivité des membranes et des résines dans le but d'effectuer des séparations sélectives par ED et EI respectivement. Cependant, on n'en trouve pas des travaux qui traitent l'amélioration de la sélectivité des MEIs dans le but d'une application en EP. Les RECs commerciales utilisées dans les travaux d'EP ([Spiegler et Coryell, 1951](#) ; [Strathmann et Kock, 1980](#) ; [Smara et al., 2005](#) ; [Smara et al., 2007](#)) sont généralement destinées à fixer tous les cations ou les anions présents dans la solution, quelle que soit leur valence et leurs propriétés ioniques dans les solutions aqueuses. Dans le but d'améliorer la sélectivité de certaines résines vis-à-vis des cations métalliques ayant différentes valences et différentes tailles, des études sur la modification des résines ont été réalisées ([Biesuz et al., 2001](#) ; [Cortina, et al., 1997](#) ; [Serarols et al., 2001](#) ; [Amara et Kerdjoudj, 2003](#) ; [Amara et Kerdjoudj, a2002](#) ; [Amara et Kerdjoudj, b2002](#) ; [Biji, 2005](#)). Cette amélioration de la sélectivité est généralement obtenue par la fixation de matériaux ou de réactifs sur la surface de résine, et qui sont capables de fournir à cette dernière des nouvelles propriétés adsorbantes, hydrophobiques ou de complexation ([Amara et Kerdjoudj, 2003](#)).

Afin d'améliorer la sélectivité de séparation des ions cadmium d'un mélange cadmium/sodium par procédé d'EP sur REC, l'idée est de modifier cette résine par un polyélectrolyte. La résine modifiée est caractérisée par la présence des nouveaux groupements fonctionnels ([Amara et Kerdjoudj, 2003](#)). Ces derniers retiennent de préférence les cations bivalents tels que les métaux lourds et laisse passer les monovalents tels que les cations de salinité comme le sodium, le calcium ... etc ([Amara et Kerdjoudj, a2002](#)).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la faisabilité de l'EP utilisant une résine modifiée avec l'alginate (AG) pour améliorer l'élimination sélective du Cd(II) des solutions synthétiques d'un mélange de Cd(II)/Na(I). L'AG est un polysaccharide, extrait industriellement des algues brunes pour un coût comparable à celui des molécules de synthèses, présente le gros avantage d'être non toxiques et biodégradables ([Benbrahim et al., 1998](#)). Afin d'examiner l'efficacité de fixation de la résine modifiée et sa sélectivité entre les deux cations étudiés, des expériences de fixation en mode dynamique ont été réalisées. Dans le procédé d'EP utilisant la résine modifiée, l'influence de l'équilibrage de la résine avant le procédé, de la densité du courant appliqués et de la concentration de l'acide d'ER a été étudiée. En outre, la réutilisation de la résine modifiée pour la fixation des cations métalliques et dans le procédé d'EP a été testée.

VI.1 Polyélectrolyte de modification

Le polyélectrolyte choisi pour la modification de la résine est l'AG de sodium comme polymère naturel. Les AGs sont, comme nous l'avons signalé dans l'introduction du chapitre, extrait des algues brunes (*Laminaria Hyperborea*, *Fucus Vesiculosus* ou *Ascophyllum Nodosum*) et peuvent être obtenues aussi de certains micro-organismes (par exemple, *Pseudomonas Aeruginosa*). Les alginates sont des biopolymères largement utilisés dans les industries alimentaires, textiles, et pharmaceutiques. Ce sont des polyélectrolytes anioniques, leur structure (figure VI.1) est bien connue et il a été montré qu'ils sont constitués principalement d'enchaînement d'acide D-mannuronique (M) et d'acide L-gluconique (G) (Benbrahim et al.,1998 ; Nestle, 1974). L'ensemble constitue une chaîne monofilaire dans laquelle les monomères M et G se répartissent soit en blocs homogènes, soit en blocs mixtes. Dans la pratique cette partition est relativement aléatoire et les pourcentages de M et G varient suivant l'espèce, l'âge de l'algue, la région où elle est récoltée (Benbrahim et al.,1998).

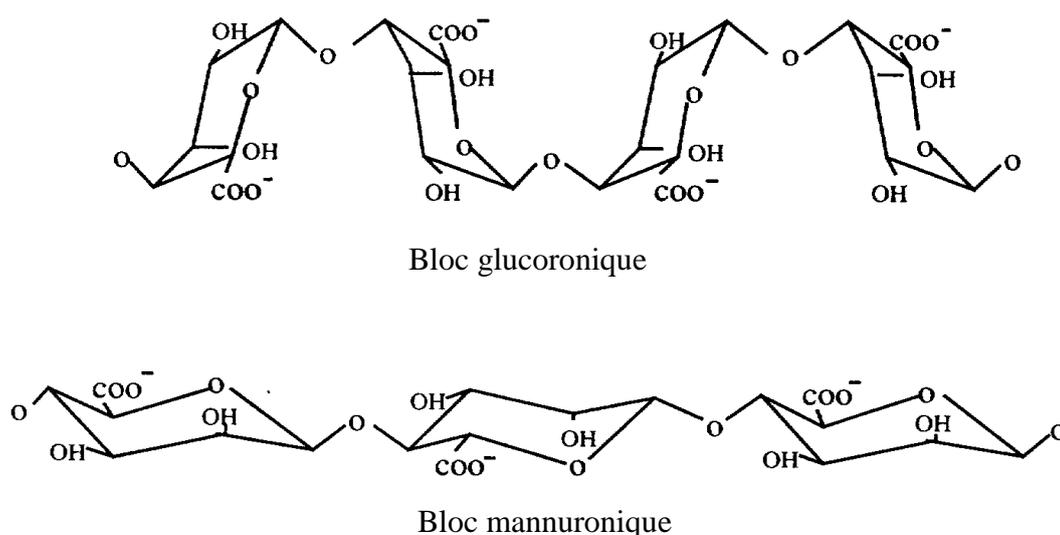


Figure VI.1: Blocs glucoronique et mannuronique formant la structure des alginates (Benbrahim et al., 1998).

Avec les contre-ions positifs monovalents, les alginates sont solubles dans l'eau, ce qui conduit à des solutions visqueuses. Cependant, qu'en contact avec la plupart des ions bivalents, des réticulations se développent entre les groupes glucoronique des chaînes d'alginate, et un gel solide est formé (Nestle, 1974). La structure responsable de la gélification de réticulation est représentée sur la figure VI.2.

La principale propriété des alginates qui nous intéresse beaucoup, est la capacité de fixer les ions de métaux lourds à partir de solutions diluées (Ferguson et Bubela, 1974). Ce phénomène rend l'alginate, ainsi que certains autres polyélectrolytes biologiques comme le chitosan, des matériaux intéressants pour la purification des eaux usées industrielles de telles contaminations.

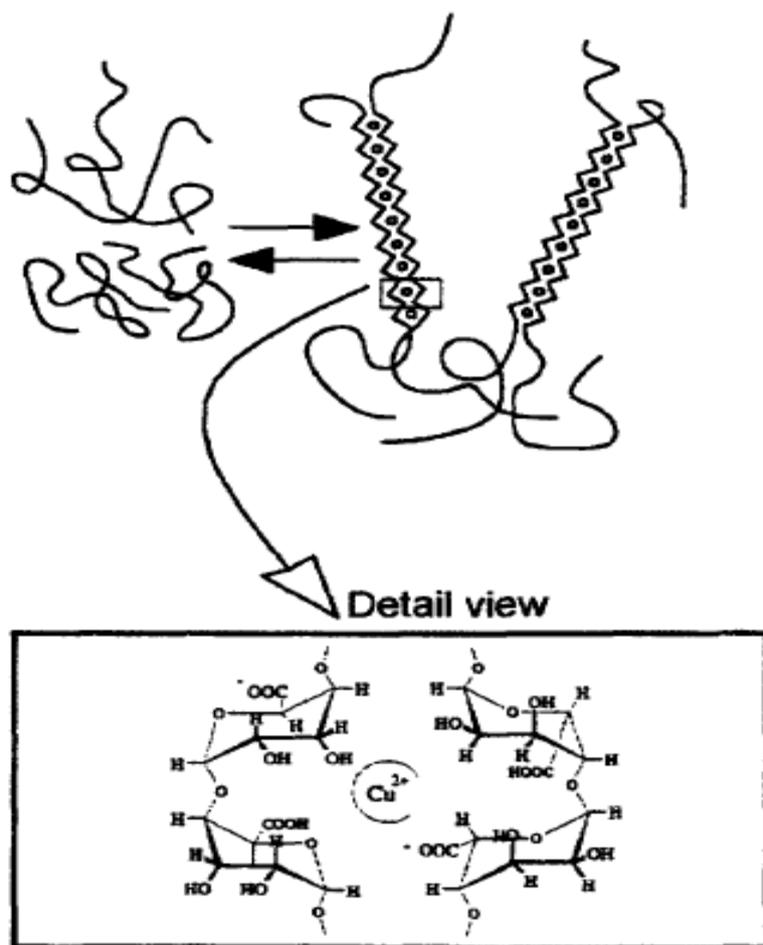


Figure VI.2: Fixation des ions divalents par l'alginate (Nestle, 1974).

Beaucoup de travaux récents ont utilisé l'AG comme polyélectrolyte de base pour la synthèse des nouvelles résines échangeuses d'ions (Maturana et al., 2011) et des résines chélatantes (Bayramoglu et Yakup, 2011), et encore pour la préparation des nouvelles membranes à base de biopolymère (Moraes et al., 2013 ; Zhang et al., 1999). Benbrahim et al. (1998) ont utilisé l'AG de sodium comme biopolymère complexant dans un procédé de complexation/ultrafiltration afin de remplacer les macro-ligands de synthèse. Ce polysaccharide porteur de groupements carboxyliques et hydroxyles est capable de complexer les cations bivalents, et les auteurs l'ont utilisé pour la rétention des cations (Cd(II), Cu(II), Mn(II) et Pb(II)) dans un procédé d'ultrafiltration. Il existe également quelques études classiques effectuées sur l'adsorption des

métaux lourds sur l'alginate de calcium ou de sodium pur ou de granulés fabriqués à partir d'algues entiers (Kuyucak et Volesky, 1989 ; Holan et al., 1993 ; Jang et al., 1991 ; Kuyucak et Volesky, 1989 ; Chen et al., 1993). Dans ces études, il a été clairement démontré que ces matières ont un potentiel intéressant pour une application technique.

A notre connaissance, jusqu'à présent aucune étude n'a été menée sur l'utilisation de l'alginate pour la modification des RECs commerciales. C'est pour cette raison, que notre objectif était essentiellement de modifier une REC commerciale utilisée dans un procédé d'EP par l'alginate de sodium afin d'augmenter sa sélectivité vis-à-vis d'un cation bivalent (Cd(II)) par rapport un monovalent (Na(I)).

VI.2 Modification et caractérisation de la résine

VI.2.1 Modification de la résine par l'alginate (AG)

La modification a été réalisée par immersion de la résine dans une solution d'AG à différentes concentrations (2, 5, 10 et 20 g.L⁻¹). Des échantillons de résine (1 g de résine sèche) ont été mis en contact avec 50 mL de différentes solutions d'AG de sodium, à différentes concentrations, sous une légère agitation pendant 24 h. Ensuite, les échantillons de résine ont été séparés à l'aide d'un filtre (pores de 250 µm) et ont été rincés doucement avec de l'eau désionisée afin d'éliminer l'excès du polyélectrolyte. Les résines séparées ont été séchées dans une étuve à air à 50 °C pendant 4 h. Enfin, ces résines ont été immergées dans une solution de mélange (50 % H₂SO₄ (0.1 M) et 50 % d'éthanol pur) pendant 24 h pour neutraliser les groupes fonctionnels du polyélectrolyte (Agostini de Moraes et al., 2013).

VI.2.2 Masse du polyélectrolyte déposé

La masse du polyélectrolyte déposé a été déterminée pour la résine modifiée avec les différentes concentrations d'AG par gramme de résine originale sèche. Les échantillons de résines modifiées ont été séchés (dans une étuve à air à 50 °C) et ensuite pesés et séchés plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La masse de l'AG déposé (m_{AG}) est la différence entre la masse de la résine avant (m_R) et après (m_{R-AG}) modification (équation VI.1).

$$m_{AG} = m_{R-AG} - m_R \quad (VI.1)$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau VI.1. Ces résultats montrent que les masses d'AG déposé sur les échantillons de résine sont assez importantes et augmentent avec l'augmentation de la concentration d'AG. On peut noter également que les plus importantes quantités déposées ont été obtenues avec les concentrations 10 et 20 g.L⁻¹ d'AG.

Tableau VI.1: Masse d'AG déposé sur la REC modifiée avec différentes concentrations d'AG.

[AG] g.L ⁻¹	2	5	10	20
m_{AG} (g/g)	0.0558	0.0865	0.1638	0.1759

Les résultats obtenus nous montrent que déjà à 10 g.L⁻¹ on est proche de la saturation, par conséquent utiliser une concentration supérieure à 20 g.L⁻¹ n'augmenterait que très faiblement la quantité déposée.

VI.2.3 Morphologie de la résine

Les images morphologiques des résines originales et modifiées ont été observées par MEB. Cette caractérisation nous permet d'avoir une information qualitative et/ou quantitative sur le matériau, et permet également de donner un aperçu général sur les propriétés physiques du polyélectrolyte telles que l'épaisseur du film déposé et sa densité ou sa porosité.

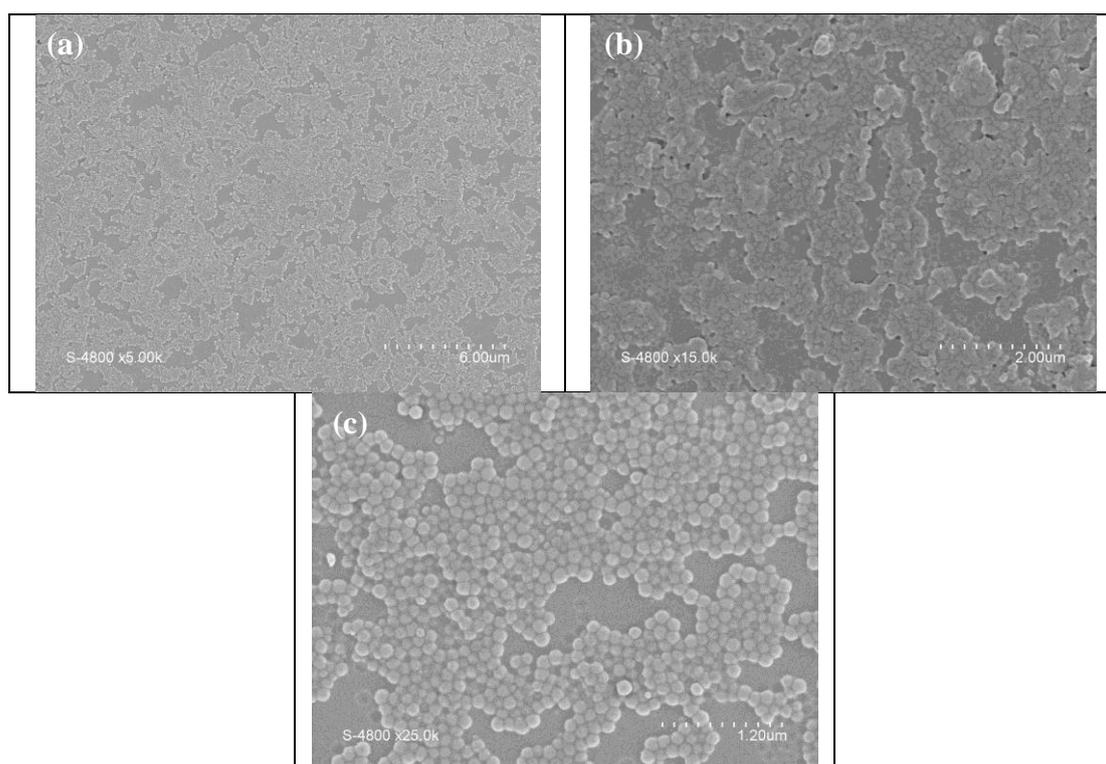


Figure VI.3: Images MEB de la résine non modifiée.

Les micrographies électroniques de la résine originale (figure VI.3) montrent une surface peu répartie de manière homogène, et n'a pas de cavités claires comme le montrent celles des images (a) et (b) de la figure VI.4 pour une résine modifiée où une faible d'homogénéité de la surface et des cavités peuvent être remarqués.

Les images (a) et (b) de la figure VI.4 montrent également que la résine modifiée présente une structure superficielle poreuse, contrairement la résine non modifiée (figure VI.3) qui a des pores internes et superficiels non visibles.

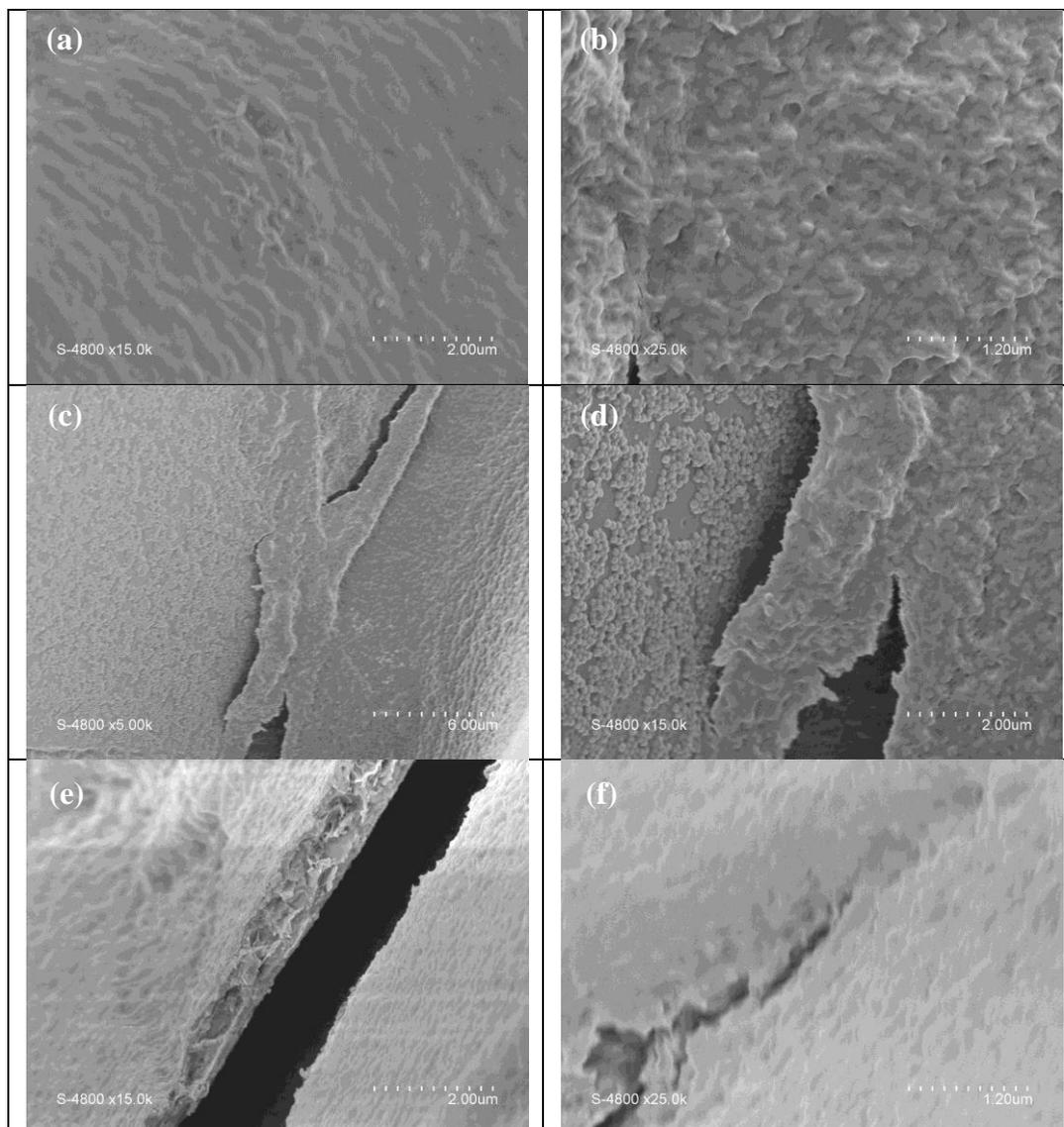


Figure VI.4: Images MEB de la résine modifiée.

Les images (c) et (d) de la figure VI.4 présentent la surface d'un grain de résine non entièrement couverte par le film d'AG. D'après ces images, nous pouvons voir clairement la différence structurale entre la surface de la résine non modifiée et celle du film d'AG déposé. En outre, ces images montrent que le film déposé a une épaisseur importante. Les images (e) et (f) de la figure VI.4 confirme l'épaisseur du film déposé, l'estimation de cette épaisseur suggère qu'elle est environ de 1 μm . En effet, les images morphologiques des résines modifiées montrent clairement

leur nature poreuse, et montrent également l'existence de deux phases représentées par AG déposé et la phase de la résine originale.

VI.2.4 Analyse de la résine par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La modification de la résine par l'AG a été suivie par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres obtenus sont présentés dans les figures VI.5, VI.6 et VI.7. Nous signalons l'existence d'une bande large d'absorption vers 3400 cm^{-1} dans tous les spectres obtenus. Cette bande est due à l'élongation du groupe OH résultante de la présence des molécules d'eau, même en travaillant avec des échantillons bien séchés.

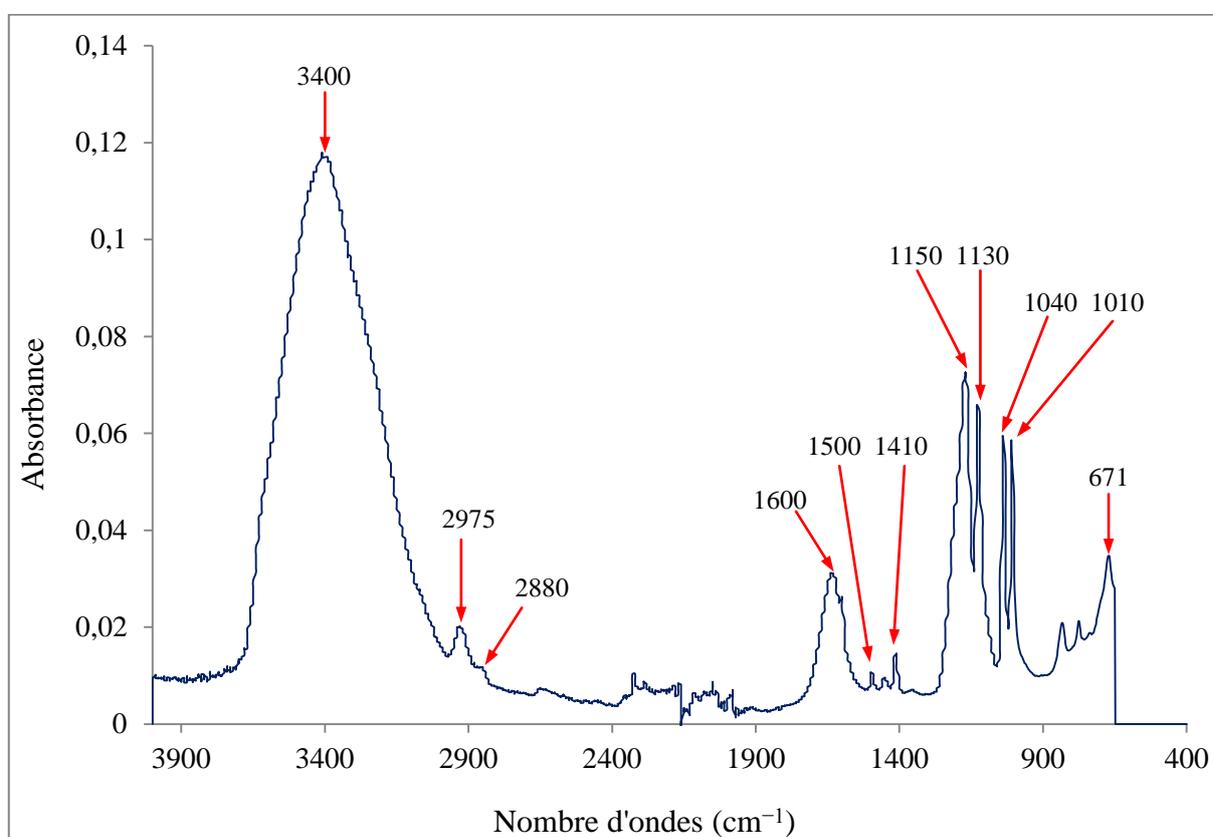


Figure VI.5: Spectre FTIR de la résine non modifiée

Sur le spectre de la résine non modifiée (figure VI.5) on constate la présence de deux pics à 2975 et 2880 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique du groupe CH_2 présent dans le polystyrène formant la structure de la résine. Ensuite, ce spectre présente également une bande moyennement faible à 1600 cm^{-1} , cette bande est due à l'élongation de la liaison insaturée $\text{C}=\text{C}$ présente dans le cycle benzénique du réticulant (DVB). Les pics qui apparaissent dans l'intervalle $1500\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la déformation de CH et de CH_2 .

Les bandes comprises entre 1150 et 1040 cm^{-1} correspondent aux élongations C–C de blocs $\text{CH}_2\text{--CH}_2$. Le pic qui apparaît à 1010 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de SO dans le groupement sulfonique (SO_3) présent sur la résine. A l'extrémité droite du spectre on observe l'existence d'un pic moyennement intense à 671 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations de C–S.

Afin de bien analyser la modification chimique de la surface de la résine modifiée avec l'AG, les spectres FTIR de la résine non modifiée et la résine modifiée ont été superposés (figure VI.6).

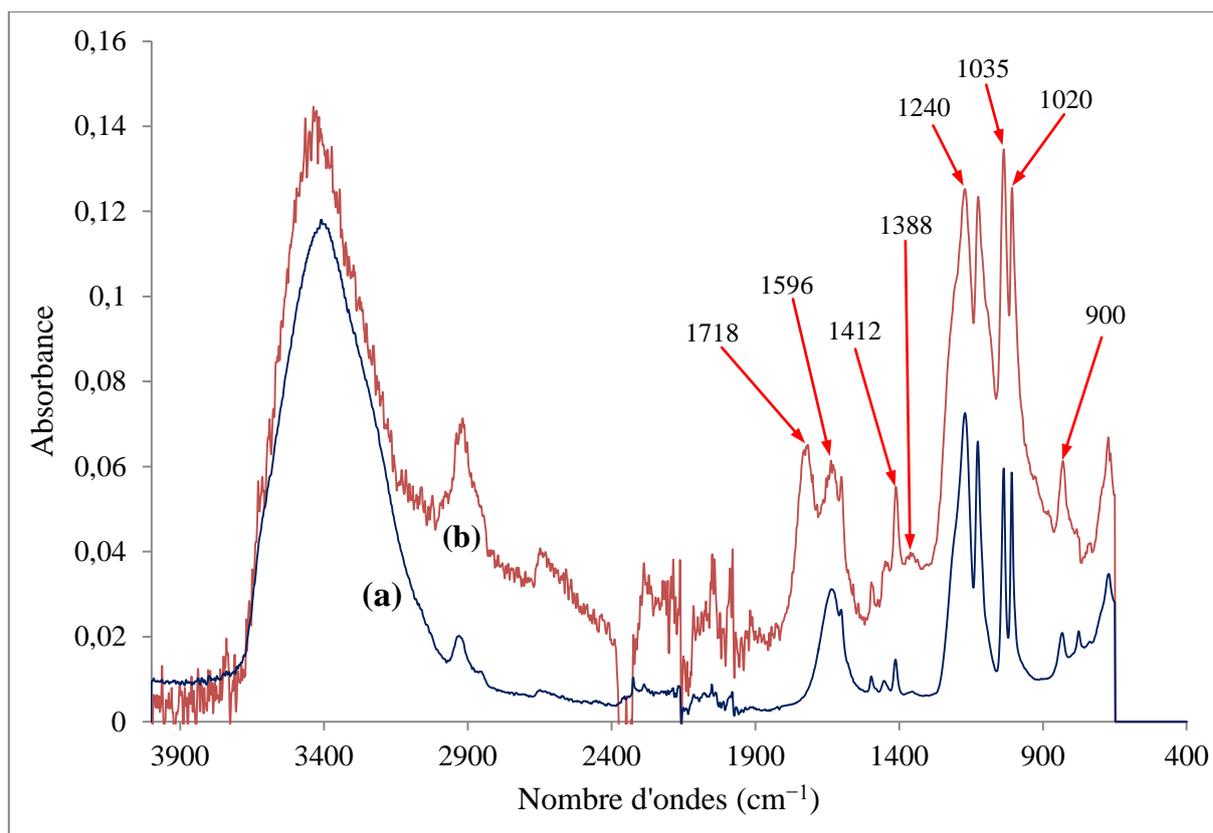


Figure VI.6: Spectres FTIR (a) de la résine non modifiée et (b) de la résine modifiée

Un certain nombre de pics et bandes observés dans le spectre de la résine non modifiée sont également existants dans le spectre de la résine modifiée. Néanmoins, la comparaison du spectre de la résine non modifiée avec celui de la résine modifiée (figure VI.6) révèle la présence des nouvelles bandes principales pour la résine modifiée par rapport à celle non modifiée.

La première bande est observée à 1718 cm^{-1} , cette bande correspond à l'élongation du groupe C=O de la fonction acide carboxylique (COOH) présent dans les blocs mannuronique et glucuronique de l'AG. Deux autres bandes se situant à 1596 et 1412 cm^{-1} correspondent à l'élongation asymétrique et symétrique du carboxylate (COO^-) présents dans l'AG. Toutes ces bandes ont été également observées par [Lawrie et al., \(2007\)](#) dans leur étude sur l'AG.

La déformation du carbonyle (C–O) dans le groupement acide carboxylique est produite à 1388 cm^{-1} . Le pic observé à 1240 cm^{-1} est dû à la vibration du squelette de l'alginate, et les deux autres pics observés à 1035 et 1020 cm^{-1} sont liés à l'élongation asymétrique du groupement C–O–C. La déformation de OH du groupement acide carboxylique est observée à 900 cm^{-1} . Notre analyse est également en accord avec celle donnée par [Agostini de Moraes et al., \(2013\)](#) dans leur analyse effectuée sur une membrane synthétisée à partir de l'AG.

A titre d'information, le tableau VI.2 reprend les assignations IR proposées par [Lawrie et al., \(2007\)](#) utilisées dans l'analyse d'alginate de sodium et de l'acide alginique par FTIR. Les assignations que nous avons proposées sont compatibles avec celles mentionnées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2: Bandes FTIR de l'AG de sodium et de l'acide alginique avec les assignations correspondantes ([Lawrie et al., 2007](#)).

sodium alginate vibration (cm^{-1})	alginic acid vibration (cm^{-1})	assignment
3700–3000 (broad)	3700–3000 (broad)	OH stretch
3000–2850	3000–2850	CH stretch
	1722	C=O stretch of COOH
	1635	water
1596		antisymmetric CO_2^- stretch
1412		symmetric CO_2^- stretch
	1385, 1347	O–H deformation and C–O stretch modes
1297	1237	skeletal vibration
1081–1027	1081–1027	antisymmetric stretch C–O–C

Afin de confirmer les résultats de l'analyse FTIR de la résine modifiée avec l'AG, une analyse FTIR pour un film d'AG pur a été effectuée. La figure VI.7 présente une superposition des spectres de la résine modifiée et du film d'AG pur. Cette superposition des spectres nous permettrait de confirmer la présence de l'AG sur la résine modifiée.

Sur les spectres de la figure VI.7 nous remarquons que la majorité des pics et bandes cités précédemment (figure VI.6) caractérisant la présence de l'AG sur la résine modifiée sont également présents dans le spectre de l'AG pur, avec de faibles écarts des valeurs du nombre d'ondes (tableau VI.3).

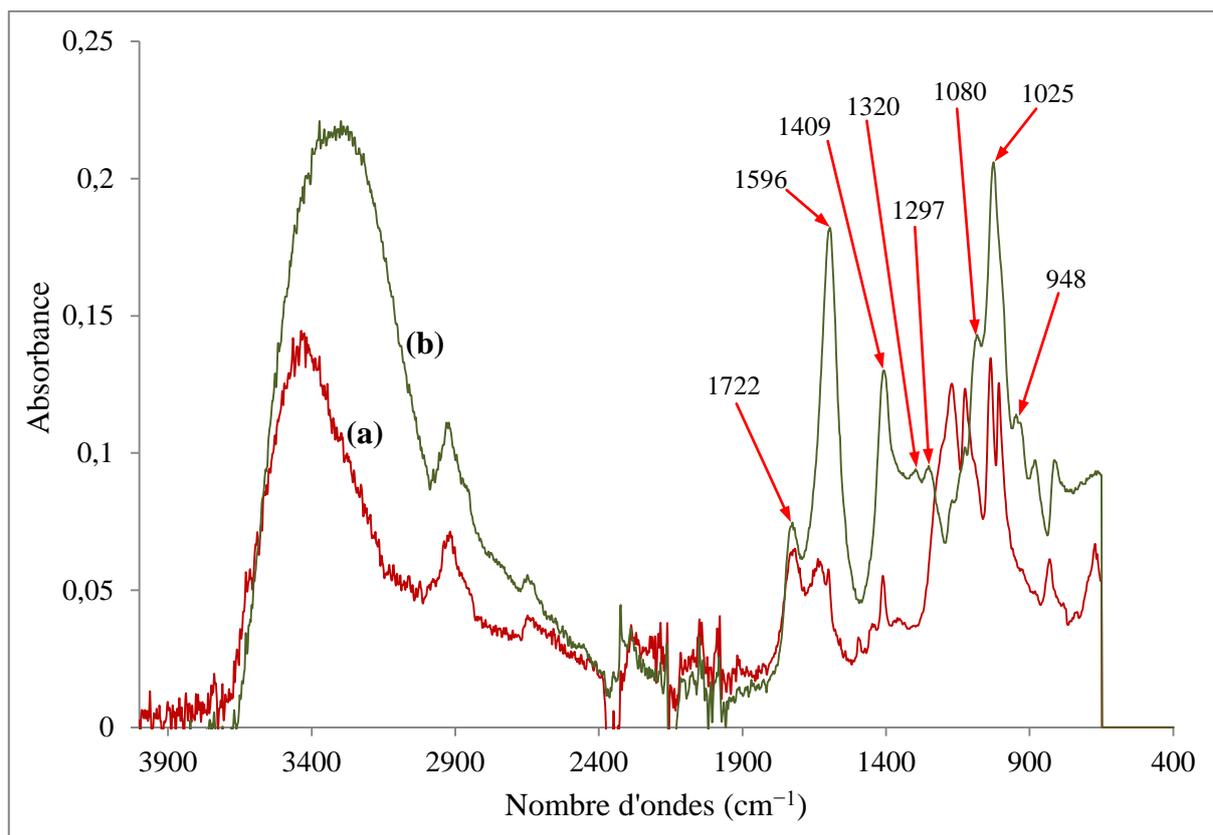


Figure VI.7: Spectre FTIR (a) de la résine modifiée et (b) du film d'AG pur.

Tableau VI.3: Assignation des bandes et des pics caractérisant la présence de l'AG pour la résine modifiée et pour le film d'AG pur.

Assignation des bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
	Résine modifiée	Film d'AG
L'élongation du groupe C=O de COOH	1718	1722
L'élongation asymétrique du carboxylate (COO ⁻)	1596	1596
L'élongation symétrique du carboxylate (COO ⁻)	1412	1409
La déformation du carbonyle (C-O) dans COOH	1388	1320
La vibration du squelette de l'AG	1240	1297
L'élongation asymétrique du groupement C-O-C	1035 et 1020	1080 et 1025
La déformation de OH du groupement acide carboxylique	900	948

En fin, cette analyse par FTIR nous permis de confirmer donc la modification chimique de la surface de la résine par déposition de l'AG.

VI.3 Fixation des cations métalliques sur les résines échangeuses d'ions

Le but de cette étude est de déterminer la sélectivité de la résine modifiée avec les différentes concentrations d'AG pour les deux cations étudiés (Cd(II) et Na(I)). Pour cela des expériences d'équilibrage en mode dynamique ont été réalisées en suivant la procédure décrite dans le chapitre III (voir § III.2.4.2). Les solutions d'équilibrage étudiées contenant les deux cations étudiés à différents rapports de concentrations ((75%/25%), (50%/50%) et (25%/75%) pour le Cd(II) et Na(I) respectivement) et avec concentration totale de 10^{-2} éq.L⁻¹ en cations.

Après leur équilibrage en dynamique, les échantillons de résine ont été utilisés pour désorber les cations fixés à l'aide d'une solution d'acide (HNO₃ à 0.5 N). Ces expériences ont été effectuées plusieurs fois et des valeurs moyennes ont été calculées. La concentration d'AG qui présente la meilleure différence de sélectivité entre le Cd(II) et le Na(I) sera utilisée pour la modification de la résine utilisée dans le procédé d'EP. Mentionnons que la concentration 0 g.L⁻¹ d'AG correspond à la résine non modifiée.

La sélectivité de la résine est analysée à l'aide du coefficient de sélectivité et du taux de fixation des cations sur la résine. La capacité totale de fixation des cations fixés sur la résine a été également déterminée, où elle représente la somme des capacités de fixation des deux cations (Cd(II) et Na(I)) (équation VI.2).

$$C_{\text{Totale}}^F = C_{\text{Cd(II)}}^F + C_{\text{Na(I)}}^F \quad (\text{VI.2})$$

Les résultats du coefficient de sélectivité des résines pour les deux cations étudiés sont regroupés dans le tableau VI.4. Rappelons que, si le coefficient de sélectivité d'un MEI pour deux ions A et B (α_B^A) est supérieur à l'unité, le MEI a donc plus d'affinité pour l'ion A, par contre s'il est inférieur à l'unité, l'ion B est le plus préféré (Helfferich, 1962). Les résultats obtenus font apparaître que le coefficient de sélectivité $\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}}$ est toujours supérieur à l'unité même pour la résine non modifiée ([AG] = 0), et pour les différents rapports de concentrations étudiés α est compris entre 1 et 1.8.

On constate que pour toutes les concentrations en AG étudiées, lorsque la concentration du Cd(II) dans le mélange augmente le coefficient de sélectivité augmente également. On remarque également que la résine non modifiée ([AG] = 0) est sélective pour le Cd(II) lorsque le rapport Cd(II)/Na(II) \geq 50%/50%. Cependant, pour la résine modifiée, cette dernière est sélective pour Cd(II) même pour le rapport Cd(II)/Na(II) = 25%/75%

Les résultats des taux de fixations des cations sur les différentes résines (tableau VI.5) montrent également une augmentation du taux de fixation du Cd(II) avec l'augmentation de la concentration d'AG, cependant qu'il diminue pour le Na(I).

En effet, l'ensemble des résultats obtenus montrent que la modification fait augmenter la sélectivité de la résine vis-à-vis du Cd(II) au détriment de celui du Na(I). Cette augmentation de la fixation des ions Cd(II) résultant de la modification, est due à la présence de nouvelles fonctions qui préfèrent plus les ions bivalents aux ions monovalents pour former des cages entre les chaînes polymériques du polyélectrolyte (figure VI.2). Ces fonctions sont représentées par les groupements hydroxyles et carboxyliques présents dans les blocs glucoroniques et mannuroniques formant la structure de l'AG.

Tableau VI.4: Coefficient de sélectivité des différentes résines modifiées pour les deux cations métalliques en fonction de la concentration d'AG.

Concentration d'AG (g.L ⁻¹)	$\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}}$		
	Mélange Cd(II)/Na(I)		
	(25%/75%)	(50%/50%)	(75%/25%)
0	1.09	1.37	1.83
2	1.53	2.09	2.61
5	2.09	2.67	5.88
10	2.56	4.13	11.14
20	3.20	6.03	19.66

Tableau VI.5: Taux de fixation des ions métalliques sur les différentes résines modifiées en fonction de la concentration d'AG.

Concentration d'AG (g.L ⁻¹)	T^F (%)					
	Mélange Cd(II)/Na(I)					
	(75%/25%)		(50%/50%)		(25%/75%)	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
0	52.28	47.71	57.97	42.02	64.70	35.29
2	60.58	39.41	67.72	32.27	72.33	27.66
5	67.69	32.30	72.81	27.18	85.47	14.52
10	71.94	28.05	80.51	19.48	91.76	8.23
20	76.20	23.79	85.78	14.21	95.16	4.83

Les résultats de détermination des capacités totales de fixation (tableau VI.6) des résines non modifiées et modifiées avec différentes concentrations d'AG montrent que cette modification entraîne une diminution de la capacité de fixation de la résine. On constate également que cette diminution de la capacité est une fonction de la concentration de l'agent de modification (AG), où elle diminue avec l'augmentation de sa concentration du modifiant. Par exemple, pour la résine modifiée avec l'AG à 20 g.L^{-1} , sa capacité de fixation a été diminuée avec des pourcentages compris entre 17 et 26 % environ par rapport à la résine non modifiée. La diminution de la capacité de fixation de la résine modifiée s'interprète par la déposition du film d'AG qui permet probablement de couvrir la surface et les pores des grains de la résine. Ce film déposé pourrait contenir moins de sites actifs et une plus faible surface spécifique que la résine non modifiée.

Tableau VI.6: Capacité de fixation totale des cations métalliques sur les différentes résines modifiées.

Concentration d'AG (g.L^{-1})	$C_{\text{Totale}}^{\text{F}}$ ($10^{-3} \text{ éq.g}^{-1}$)		
	Mélange Cd(II)/Na(I)		
	(75%/25%)	(50%/50%)	(25%/75%)
0	4.68	4.10	4.28
2	4.27	3.94	4.19
5	3.91	3.88	3.75
10	3.73	3.72	3.83
20	3.45	3.38	3.53

VI.4 Electropermutation de la solution du mélange Cd(II)/Na(I) sur résine modifiée

Afin d'examiner l'amélioration de l'élimination sélective du Cd(II) d'un mélange Cd(II)/Na(I), des expériences d'EP avec résine modifiée par l'AG (à 20 g.L^{-1}) ont été réalisées. Cette étude a été réalisée sur la solution de rapport (50%/50%), c'est-à-dire $5 \times 10^{-3} \text{ éq.L}^{-1}$ pour chaque cation métallique, dont les concentrations massiques sont 281.02 et 114.9 mg.L^{-1} pour le Cd(II) et le Na(I) respectivement. La durée de traitement était de 6 h pour toutes les expériences d'EP. Le débit de circulation de la solution à étudier a été fixé à la valeur optimisée dans le chapitre IV (3 mL.min^{-1}).

Quand une résine sous forme de H^+ est utilisée en EP, les cations contenus dans la solution à traiter qui percole la résine se fixent sur cette dernière. Au fur et à mesure que le processus d'EP

se déroule, la quantité des cations fixés augmente jusqu'à atteindre un état stationnaire. Afin d'éviter cet état transitoire qui après une période de temps conduit à un état stationnaire, nous procédons à l'équilibrage préalable de la résine avec la solution étudiée.

Quelques paramètres physico-chimiques, qui peuvent influencer le processus d'ER de la résine modifiée ont été étudiés telles que la densité du courant électrique appliqué et la concentration de l'acide d'ER. Pour déterminer la quantité de cations métalliques fixés sur la résine après le procédé d'EP, la résine est lavée avec de l'eau bidistillée, et ensuite mise en contact avec une solution de désorption (HNO_3 à 0.5 M).

Les valeurs des taux d'élimination des cations étudiés sont présentées dans la figure VI.8. Sur cette figure nous constatons que, pour la résine non modifiée, l'écart entre les taux d'élimination des deux cations est faible (88.46 % pour le Cd(II) et 81.41 % pour le Na(I)). Cependant, pour la résine modifiée, l'écart est important (96.98 % pour le Cd(II) et 51.47 % pour le Na(II)). On déduit que, c'est la résine modifiée qui assure la meilleure séparation entre les deux cations (Cd(II) et Na(II)).

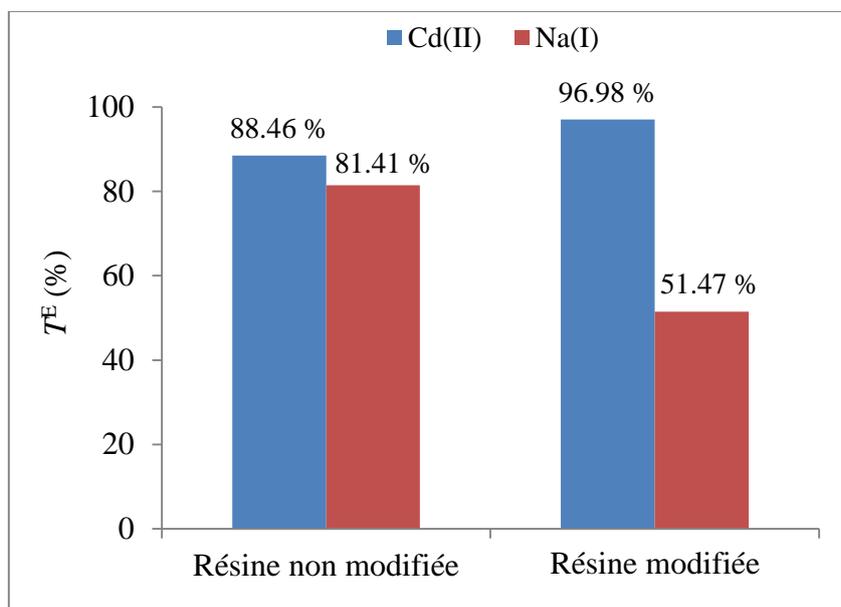


Figure VI.8: Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) obtenus avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Le transfert des cations au cours de l'EP avec résine non modifiée et modifiée est exprimé par le nombre d'équivalents transférés et le facteur de concentration des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât.

Le tableau VI.7 permet de comparer entre les résultats obtenus avec la résine non modifiée et la résine modifiée. On remarque que la modification de la résine renforce l'écart entre les quantités des cations transférés dans le concentrât. Ce résultat est également interprété par les valeurs des facteurs de concentration obtenus. Les valeurs des rapports de quantités (tableau VI.8) de Cd(II) et Na(I) fixées sur la résine et déterminées à la fin du traitement par EP confirment l'amélioration de la sélectivité de la résine par la modification.

Tableau VI.7: Variation du nombre d'équivalents transférés et du facteur de concentration des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Résine	Non modifiée		Modifiée	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
n^T (10^{-3} éq)	4.10	3.78	2.71	2.40
F^C	1.64	1.51	1.08	0.96

Tableau VI.8: Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les résines non modifiée et modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Résine	Non modifiée		Modifiée	
	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
Q^F (10^{-3} éq.g $^{-1}$)	0.55	0.36	1.37	0.16
$Q_{\text{Cd(II)}}^F / Q_{\text{Na(I)}}^F$	1.52		8.56	

L'évolution de la tension a été également suivie au cours de l'EP avec la résine non modifiée et la résine modifiée en appliquant la même densité de courant (10 mA.cm^{-2}) (figure VI.9). La figure VI.9 montre une différence entre la résine non modifiée et la résine modifiée de point de vue tension à appliquer pour assurer la même valeur de densité de courant. En effet, la résine modifiée nécessite l'application d'une tension plus élevée. Ce résultat s'explique par la capacité d'échange de la résine modifiée qui est plus faible que celle de la résine non modifiée.

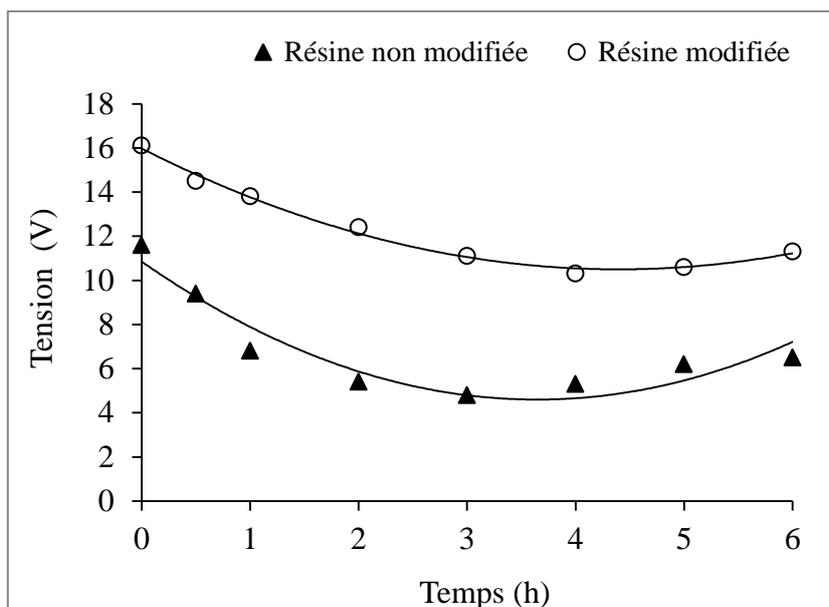


Figure VI.9: Variation de la tension aux bornes de la cellule durant l'EP avec résine non modifiée et modifiée. ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $\text{Cd(II)/Na(I)} = 50\%/50\%$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Les résultats de cette étude nous ont montré que la modification de la résine permet d'améliorer nettement le taux d'élimination du Cd(II) et diminuer celui du Na(I). Le transfert dans le concentrât est amélioré également en faveur de Cd(II). Cependant, la modification de la résine engendre une augmentation de la résistance et par conséquent celle de la tension.

VI.5 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le procédé

VI.5.1 Influence de la densité du courant

Dans le but de favoriser le processus d'ER continue de la résine modifiée et par conséquent favoriser le transfert du Cd(II) dans le concentrât, une augmentation de la densité du courant a été effectuée, où les valeurs appliquées sont les suivantes: 10, 15, 20 et 30 mA.cm^{-2} .

Les valeurs de quantités des cations transférés (n^T) dans le concentrât sont présentées dans le tableau VI.9. Ces résultats montrent que la quantité transférée augmente avec l'augmentation de la densité du courant. Cependant, la quantité (Q^F) des cations fixés sur la résine et déterminée à la fin du traitement par EP (tableau VI.10) diminue avec cette augmentation de la densité de courant. Nous remarquons également que les quantités de cations transférés et celles des cations fixés sont en corrélation, c'est-à-dire que l'augmentation de la densité du courant favorise la désorption des cations de la résine et ces cations seront ensuite transférés dans le concentrât.

Tableau VI.9: Variation du nombre d'équivalents transférés des ions Cd(II) et Na(I) dans le concentrât en EP avec différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO₃ à 0.1 N)

i (mA.cm ⁻²)	10		15		20		30	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
n^T (10 ⁻³ éq)	2.71	2.40	3.07	3.05	4.17	3.22	4.55	3.49

Tableau VI.10: Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO₃ à 0.1N)

i (mA.cm ⁻²)	10		15		20		30	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
Q^F (10 ⁻³ éq.g ⁻¹)	1.37	0.16	0.97	0.07	0.80	0.05	0.73	0.04

D'après les résultats présentés dans la figure VI.10, nous remarquons que l'augmentation de la densité de courant de 10 à 30 mA.cm⁻² entraîne une amélioration de l'élimination du Cd(II) de 96.9 % à 99.5 % environ et une augmentation du taux d'élimination de Na(I) de 22 % environ (de 51.47 % à 73.89 %).

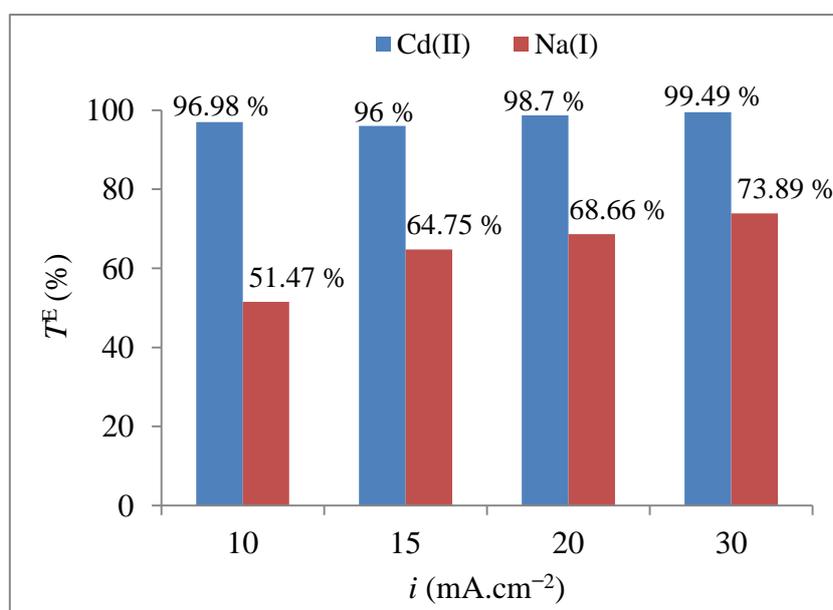


Figure VI.10: Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) pour les différentes densités. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; ER avec HNO₃ à 0.1 N)

En effet, l'augmentation de la densité du courant favorise le processus d'ER sur la résine modifiée, et permet également d'améliorer le taux d'élimination du Cd(II). Cependant, cette augmentation de la densité diminue l'écart entre les taux d'élimination des deux cations (Cd(II) et Na(I)), c'est-à-dire elle réduit la tendance à la séparation entre le Cd(II) et le Na(I).

VI.5.2 Influence de la concentration de l'acide d'électrorégénération (ER)

Pour voir l'effet de la concentration de l'acide d'ER sur la régénération continue de la résine modifiée, des expériences d'EP avec différentes concentrations (0.1, 0.2, 0.4 et 0.8 N) de l'acide (HNO₃) circulant dans le compartiment donneur, ont été réalisées.

Les quantités (n^T) des cations transférés en fonction de la concentration de l'acide d'ER sont données dans le tableau VI.11. L'augmentation de la concentration de l'acide d'ER favorise d'une façon remarquable le transfert du Cd(II) vers le concentrât. En effet, l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER de 0.1 à 0.8 N entraîne une augmentation de la quantité du Cd(II) transféré de $2.71 \cdot 10^{-3}$ à $3.98 \cdot 10^{-3}$ éq. Cependant, cette même augmentation de la concentration conduit à la diminution de la quantité de Na(I) transféré de $2.4 \cdot 10^{-3}$ à $1.97 \cdot 10^{-3}$ éq.

La diminution de la quantité (Q^F) des cations fixés, autrement dit la quantité retenue sur la résine en EP avec l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER (tableau VI.12), confirme l'apport de l'augmentation du flux des protons à l'amélioration du déplacement des cations de la résine modifiée.

Tableau VI.11: Variation du nombre d'équivalents transférés dans le concentrât en EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

[HNO ₃] (M)	0.1		0.2		0.4		0.8	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
n^T (10^{-3} éq)	2.71	2.40	2.91	2.29	3.75	2.29	3.98	1.97

Tableau VI.12: Quantité des ions Cd(II) et Na(I) fixés sur la résine après EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

[HNO ₃] (N)	0.1		0.2		0.4		0.8	
Cation	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)	Cd(II)	Na(I)
Q^F (10^{-3} éq.g ⁻¹)	1.37	0.16	1.01	0.13	0.94	0.11	0.77	0.09

Cependant, l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER a un effet négatif sur l'élimination des cations. Sur la figure VI.11 on remarque que lorsque la concentration de l'acide d'ER augmente, les taux d'élimination des deux cations diminuent. Nous interprétons ce résultat par l'augmentation de la quantité de protons entrant dans le compartiment diluât résultante de l'augmentation de la concentration de l'acide d'ER. En effet, plus la quantité de protons est grande plus la quantité des cations déplacés de la résine est grande. Cette quantité déplacée se partage en deux parties: une partie de cations est transférée dans le compartiment concentrât et l'autre partie se retrouve entraînée par le mouvement de circulation de la solution vers la sortie du compartiment diluât. Donc plus la quantité déplacée est grande plus la quantité des cations transférée est grande et plus la quantité sortant du compartiment diluât est encore grande.

Nous remarquons également qu'à la concentration 0.8 M en acide d'ER malgré que les taux d'élimination de Cd(II) et Na(I) sont plus faible, il existe une meilleure séparation entre Cd(II) et Na(I) dans la solution traitée.

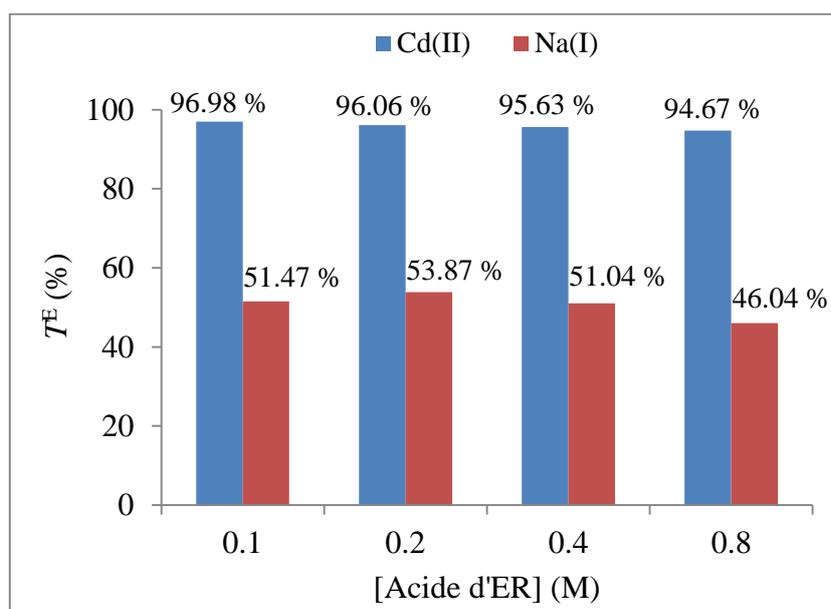


Figure VI.11: Taux d'élimination des ions Cd(II) et Na(I) par EP avec les différentes concentrations d'acide d'ER. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$)

VI.6 Réutilisation de la résine modifiée

Afin d'étudier la possibilité de réutiliser les résines modifiées pendant plusieurs cycles, et d'examiner également leur stabilité chimique et physique, les mêmes échantillons de résines modifiées ont été lavés avec de l'eau bidistillée, et réutilisés à nouveau dans le processus fixation/désorption pendant cinq fois. Dans le processus d'EP, la résine modifiée a été testée cinq

fois consécutives. Toutes ces études ont été effectuées sur la résine modifiée par AG à 20 g/L^{-1} , et un rapport de concentration Cd(II)/Na(I) = 50%/50% correspondant à une concentration totale de $10^{-2} \text{ éq.L}^{-1}$ en cations.

VI.6.1 Réutilisation en fixation

Les résultats obtenus (tableaux VI.13) montrent qu'après trois cycles d'utilisation de la résine, la sélectivité de cette résine exprimée par le coefficient de sélectivité n'a pas changé. Cependant, au terme du quatrième cycle d'utilisation, la sélectivité de la résine est fortement altérée ($\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}} = 6.01$ à $\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}} = 3.36$). Ce résultat est également confirmé par les valeurs du taux de fixation (figure V.12) qui changent seulement à partir du quatrième cycle de réutilisation. En effet, la diminution significative du coefficient de sélectivité et l'augmentation du taux de fixation du Na(I) au détriment de celui du Cd(II) à partir du quatrième cycle d'utilisation, signifient que la résine commence à perdre les nouvelles caractéristiques obtenues par modification chimique.

Tableau VI.13: Coefficient de sélectivité de la résine modifiée pour les deux cations étudiés en fonction du nombre de cycles de réutilisation.

Nombre de cycles	1	2	3	4	5
$\alpha_{\text{Na(I)}}^{\text{Cd(II)}}$	5.98	6.35	6.01	3.36	2.02

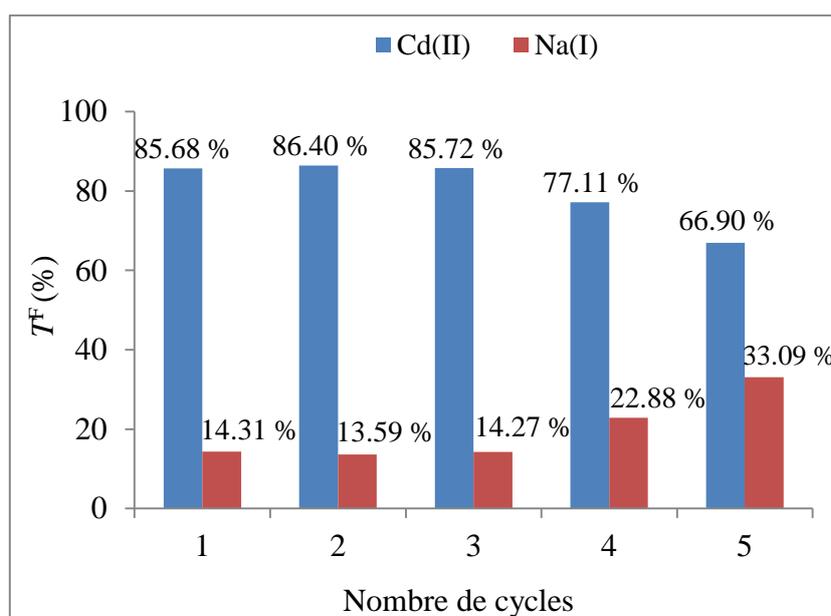


Figure VI.12: Taux de fixation des deux cations étudiés sur la résine modifiée en fonction du nombre de cycles de réutilisation.

VI.6.2 Réutilisation en électroperméation

Le principal obstacle des performances des procédés utilisant des MEIs modifiés est l'instabilité des caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux. De ce fait, il est intéressant d'examiner la stabilité de la résine modifiée en la réutilisation plusieurs fois en EP.

Afin d'examiner la stabilité de la résine modifiée, les résultats des cinq utilisations successives de la même résine dans l'EP ont été analysés en termes de taux d'élimination et de nombre d'équivalents transférés dans le concentrât (figure VI.13 et tableau VI.14).

La figure VI.13 montre que c'est à partir du quatrième cycle d'utilisation que les valeurs des taux d'élimination commencent à être perturbées conduisant à la réduction de l'écart entre les taux d'élimination des cations Cd(II) et Na(I). Cependant, pour les trois premiers cycles, l'efficacité d'élimination est intacte. Les résultats présentés dans le tableau VI.14 montrent que pour le Cd(II), la quantité transférée dans le concentrât commence à diminuer également à partir du quatrième cycle d'utilisation. Cependant, pour le Na(I) on enregistre une tendance à l'augmentation de la quantité transférée à partir du troisième cycle.

Cette étude montre que les résultats de la réutilisation de la résine modifiée en EP sont presque en accord avec ceux obtenus dans l'étude de réutilisation en fixation, où aucun changement significatif n'est observé dans les propriétés de la résine pendant les trois premiers cycles d'utilisation.

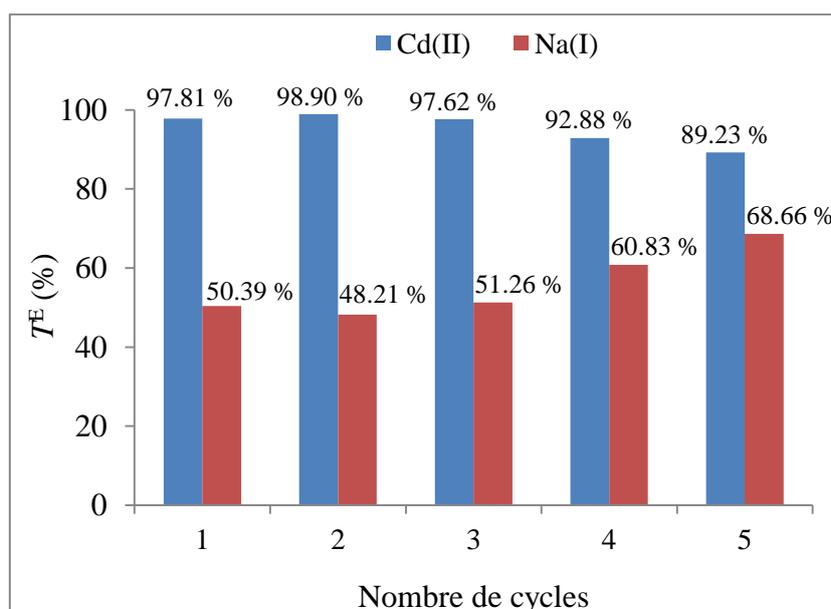


Figure VI.13: Taux d'élimination des cations étudiés par EP en fonction du nombre de cycles d'utilisation de la résine modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Tableau VI.14: Nombre d'équivalents transférés des cations dans le concentrât en fonction du nombre de cycles d'utilisation de la résine modifiée. (Rapport Cd(II)/Na(I) = 50%/50%; REC modifiée; $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; ER avec HNO_3 à 0.1 N)

Nombre de cycles	1		2		3		4		5	
	Cd(II)	Na(I)								
$n^T(10^{-3}\text{éq})$	3.13	2.60	3.01	2.50	3.07	2.93	2.93	2.82	2.82	3.15

Par ailleurs, aucun changement physique apparent n'a été observé sur les grains de résine modifiée après cinq cycles d'utilisation que ce soit en fixation ou en EP, nous attribuons la dégradation de ses caractéristiques de sélectivité et de fixation après trois cycles d'utilisation à l'enlèvement partiel du film d'AG déposé. Cette altération du film d'AG déposé est probablement due à deux effets: (i) un effet physique résultant du frottement des grains de résine en mouvement dans la solution de désorption dû à l'agitation magnétique; (ii) un effet chimique résultat de l'attaque acide pendant la désorption.

Conclusion

Cette étude a mis en évidence la faisabilité d'utilisation d'une résine commerciale modifiée par déposition d'un polyélectrolyte naturel (AG), pour améliorer la séparation sélective entre le Cd(II) et le Na(I) par EP d'un mélange Cd(II)/Na(I).

Les caractérisations morphologiques (MEB) et spectroscopiques (FTIR) des résines nous ont permis de confirmer la modification de la structure physique et chimique de la surface des résines modifiées par rapport à celle de la résine non modifiée.

L'étude de fixation des cations Cd(II) et Na(I) sur les différentes résines montre clairement que la modification fait augmenter efficacement la sélectivité de la résine pour le Cd(II). Cependant, cette modification entraîne également une diminution des capacités totales de fixation des résines.

L'application de l'EP utilisant la résine modifiée avec l'AG, nous a permis de conclure que :

- L'EP avec résine modifiée permet d'augmenter efficacement l'écart entre les éliminations des deux cations Cd(II) et Na(I) (jusqu'à un écart de 45 % environ).
- L'augmentation de la densité de courant a conduit à une intensification du transfert des cations, à une diminution de la fixation des cations sur la résine et à une diminution de l'écart entre les taux d'élimination de Cd(II) et Na(I).

- Pour la gamme de concentration étudiée, l'effet de la concentration de l'acide d'ER sur les taux d'élimination est perceptible qu'à la concentration relativement élevée (0.8 M). Cependant, la séparation sélective est meilleure à 0.8 M en acide d'ER.

L'étude de la stabilité chimique et physique de la résine modifiée, en fonction du nombre de cycles d'utilisation a montré que :

- La sélectivité de la résine modifiée est intacte pendant les trois cycles d'utilisation.
- Les taux d'élimination des cations (Cd(II) et Na(I)) obtenus avec la résine modifiée pour les cycles consécutifs sont pratiquement les mêmes.