

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'efficacité de l'EP sur REC pour l'élimination des ions Cd(II) d'une solution monocationique a été démontrée. Plusieurs paramètres influençant la technique ont été également étudiés. Selon la littérature, beaucoup de travaux antérieurs ont montré d'ailleurs l'efficacité de cette technique pour l'élimination des métaux lourds des solutions de faibles concentrations (Ezzahar et al., 1996; Basta et al., 1998; Smara et al., 2005; Vasilyuk et al., 2004; Dzyazko et Belyakov, 2004), des nitrates des eaux potables (Kabay et al., 2007; Danielsson et al., 2006), pour la séparation du césium (Mahendra et al., 2013) et pour l'épuration des acides (Boutemine, 2009; Mecibah, 2012). Cependant très peu de travaux ont porté sur l'étude des phénomènes qui gouvernent le processus de ce procédé ainsi que la corrélation qui existe entre eux. C'est pourquoi ce chapitre porte sur l'étude de la corrélation entre l'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques bivalents et les processus conduisant à leur élimination (échange et transfert) par EP. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi des cations métalliques (Cd(II), Zn(II), Pb(II) et Mg(II)) qu'on rencontre souvent dans la pollution minérale. Ces cations ont la même valence et possèdent des propriétés physico-chimiques nettement différentes lors qu'ils sont en solution aqueuse, telles que la mobilité et la taille ionique d'hydratation (Kielland, 1937; Marcus, 1988).

Afin de corréler les résultats d'élimination au transfert des cations étudiés et à l'affinité des MEIs vis-à-vis de ces cations, des études expérimentales ont porté d'une part sur détermination de l'affinité des MEIs vis-à-vis des cations étudiés et sur la quantification de l'élimination et du transfert des mêmes cations à travers les MEIs d'autre part. L'EP a été appliquée dans les conditions opératoires optimisées dans le chapitre précédent à une solution multicationique. L'interprétation des résultats de transfert de masse et d'élimination sera faite par rapport à la nature de la MEC utilisée, du cation d'ER et du co-ion.

V.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions

L'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques étudiés pourrait jouer un rôle important dans les processus qui gouvernent l'EP de solution de cations métalliques. Dans le but d'examiner cette affinité, des expériences d'équilibrage en mode batch ont été réalisées. Pour cela des morceaux de 4 cm² (2 cm × 2 cm) de différents types de MECs (CMX, CDS et N-117), et 1 g de REC (C-100) à l'état sec ont été utilisés. La solution multicationique étudiée contient les quatre cations métalliques (Cd(II), Pb(II), Zn(II) et Mg(II)) à une concentration de 10⁻³ éq.L⁻¹

pour chaque cation. La procédure expérimentale d'équilibrage est décrite dans le chapitre III (§ III.2.4.1). Les résultats de cette étude sont exprimés en termes de capacité de fixation, de taux de fixation et de coefficient de sélectivité des cations métalliques par les MEIs.

Les résultats obtenus (tableau V.1) montrent que pour des cations métalliques présents à la même concentration dans un mélange, la capacité de fixation sur le même MEI diffère d'un métal à un autre. On constate que pour tous les MEIs testés, la capacité de fixation ainsi que le taux de fixation des cations métalliques, qui reflètent l'affinité des MEIs pour les cations étudiés suivent le même ordre : $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$. Ce résultat signifie que l'affinité des MEI étudiés est déterminée beaucoup plus par les propriétés physico-chimiques des cations métalliques (Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) et Mg(II)) que par celles des MEIs.

Tableau V.1: Capacité de fixation et taux de fixation des cations métalliques sur les différents MEIs.

IEMs		Cd(II)		Zn(II)		Pb(II)		Mg(II)	
		$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$	$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$	$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$	$C^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$	$T^F (\%)$
CEMs	CMX	0.262	27.5	0.200	21.0	0.325	34	0.167	17.5
	CDS	0.299	26.5	0.247	22.0	0.371	33	0.207	18.5
	N-117	0.129	25.7	0.117	23.3	0.141	28	0.115	23.0
CER	C-100	0.190	23.0	0.158	19.5	0.398	48	0.078	09.5

Il faut signaler qu'en général les plus faibles valeurs de C^F et T^F ont été obtenues avec la membrane N-117. On remarque également que les différences entre les valeurs de C^F ainsi qu'entre celles de T^F des cations métalliques obtenues avec la membrane N-117 sont moins prononcées que celles observées avec les membranes CMX et CDS. Ceci est dû probablement à la structure de la membrane N-117 qui est différente de celles de CMX et CDS.

Le coefficient de sélectivité (α_B^A) des MEIs a été calculé pour quelques couples de cations métalliques (tableau V.2). Les résultats obtenus confirment l'ordre d'affinité suivant: $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$ obtenu par les différents MEIs.

L'ensemble des résultats obtenus montrent des différences d'affinité des MEIs (résine et membranes) pour les quatre cations entre eux. Cependant, le même ordre d'affinité a été obtenu par les MEIs vis-à-vis de ces cations étudiés: $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$.

Tableau V.2 : Coefficient de sélectivité des MEIs pour quelques couples de cations métalliques.

IEMs		α_B^A					
		$\alpha_{Cd(II)}^{Pb(II)}$	$\alpha_{Zn(II)}^{Cd(II)}$	$\alpha_{Mg(II)}^{Zn(II)}$	$\alpha_{Mg(II)}^{Cd(II)}$	$\alpha_{Pb(II)}^{Mg(II)}$	$\alpha_{Zn(II)}^{Pb(II)}$
MEC	CMX	1.261	1.324	1.213	1.600	0.492	1.665
	CDS	1.274	1.215	1.204	1.465	0.539	1.536
	N-117	1.190	1.039	1.035	1.067	0.782	1.227
REC		2.093	1.112	2.031	2.449	0.199	2.509

Les différentes interactions entre les cations métalliques et les MEIs, notamment les échanges se produisant au sein des MEIs vont certainement influencer les processus de transfert et d'élimination des cations dans le procédé d'EP. On doit souligner que le comportement des cations vis-à-vis de la résine est semblable envers les membranes car ces types d'échangeurs utilisés portent les mêmes sites d'échange (sulfoniques).

V.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation

Le principe de l'électroextraction consiste tout d'abord en la fixation de l'ion à extraire sur un lit échangeur d'ions (la résine), ensuite le déplacer par un autre ion (provenant du compartiment donneur) et enfin sous l'effet du champ électrique l'ion à extraire est transféré dans le concentrât (Ezzahar et al., 1996; Basta et al., 1998; Smara et al., 2005). On peut résumer que l'EP s'appuie alors sur trois processus: fixation, déplacement et transfert (figure V.1). Le but de l'électroextraction des cations métalliques par EP est double: (i) Epurer une solution contenant des cations polluants à faibles concentrations; (ii) Obtenir par ailleurs une solution suffisamment concentrée pour récupérer ces métaux par électrodéposition (Smara et al., 2007).

Afin d'éviter une période transitoire qui consiste en la fixation des cations sur le MEI, ce dernier est équilibré préalablement avec la solution multicationique à traiter. Tous les paramètres opératoires ont été fixés à leurs valeurs optimales obtenues dans le chapitre précédent. Pour l'étude de l'influence de la nature de la MEC nous avons testé trois types de membranes (CMX, CDS et N-117). Pour l'étude de l'influence de la nature du cation d'ER et celle du co-ion nous avons testé deux groupes d'électrolytes: (HNO_3 , $NaNO_3$ et NH_4NO_3) et (HNO_3 , HCl et H_2SO_4) respectivement. À fin de déterminer les quantités de cations métalliques retenus par les MEIs à la fin de chaque expérience, ces MEIs ont été désorbés dans une solution de HNO_3 (à 1 N).

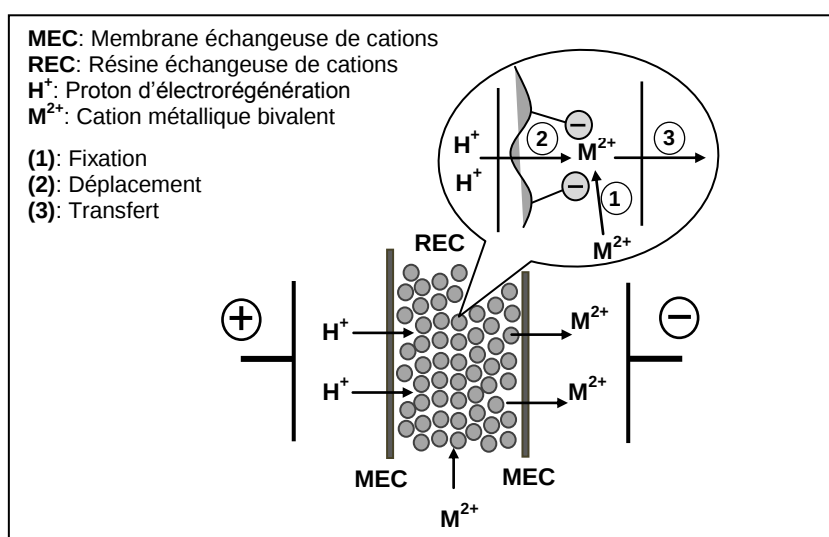


Figure V.1: Principe d'extraction des cations métalliques par électropermutation.

Les résultats de transfert des cations métalliques sont analysés en termes d'évolution de leurs concentration dans le concentrât, de flux de transfert, de nombre de transport et de nombre d'équivalents transférés. Cependant, l'élimination est analysée en termes d'évolution des concentrations dans le diluât et de taux d'élimination.

V.2.1 Influence de la nature de la membrane échangeuse de cations

Cette étude a été réalisée en testant trois types de MEC (CMX, CDS et N-117). Ces types de membranes présentent généralement de très bonnes propriétés chimiques, mécaniques et de transfert de matière. La CMX et la CDS sont des membranes de structure hydrocarbonée homogène, formées principalement du polystyrène sulfoné (Kariduraganavar et al., 2006; Xu et al., 2005). La N-117 est une membrane perfluorées sulfoniques, formée d'un squelette principal de polytétrafluoroéthylène, avec des groupes d'éthers perfluorovinyls terminés par un groupe fonctionnel sulfonique (Kariduraganavar et al., 2006; Xu et al., 2005; Nasef et Yahaya, 2009).

L'évolution durant l'EP, des concentrations des cations métalliques dans le diluât et dans le concentrât obtenue avec les trois membranes testées, sont décrites dans les figures V.2a, V3.a, V4.a et les figures V.2b, V3.b, V4.b respectivement.

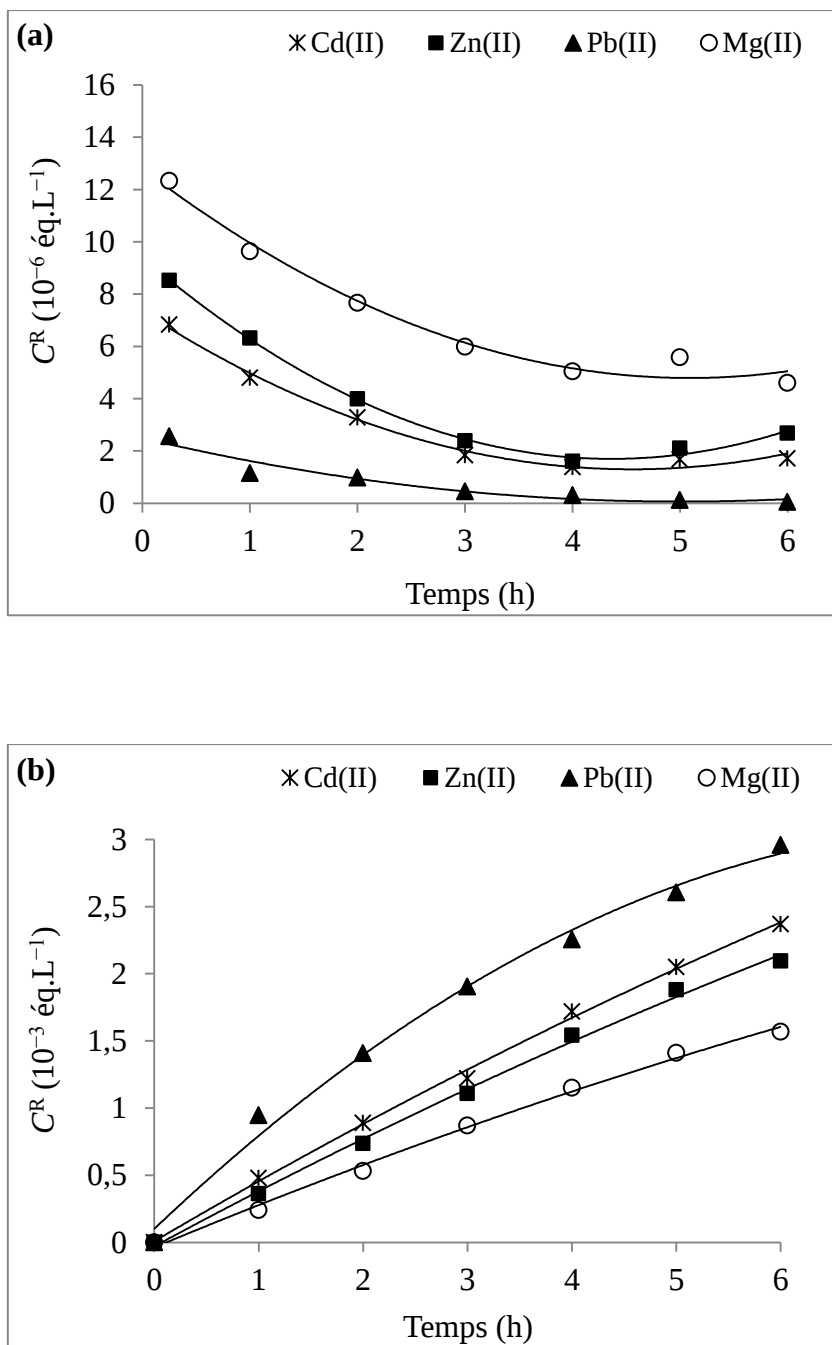


Figure V.2: Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane CMX. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

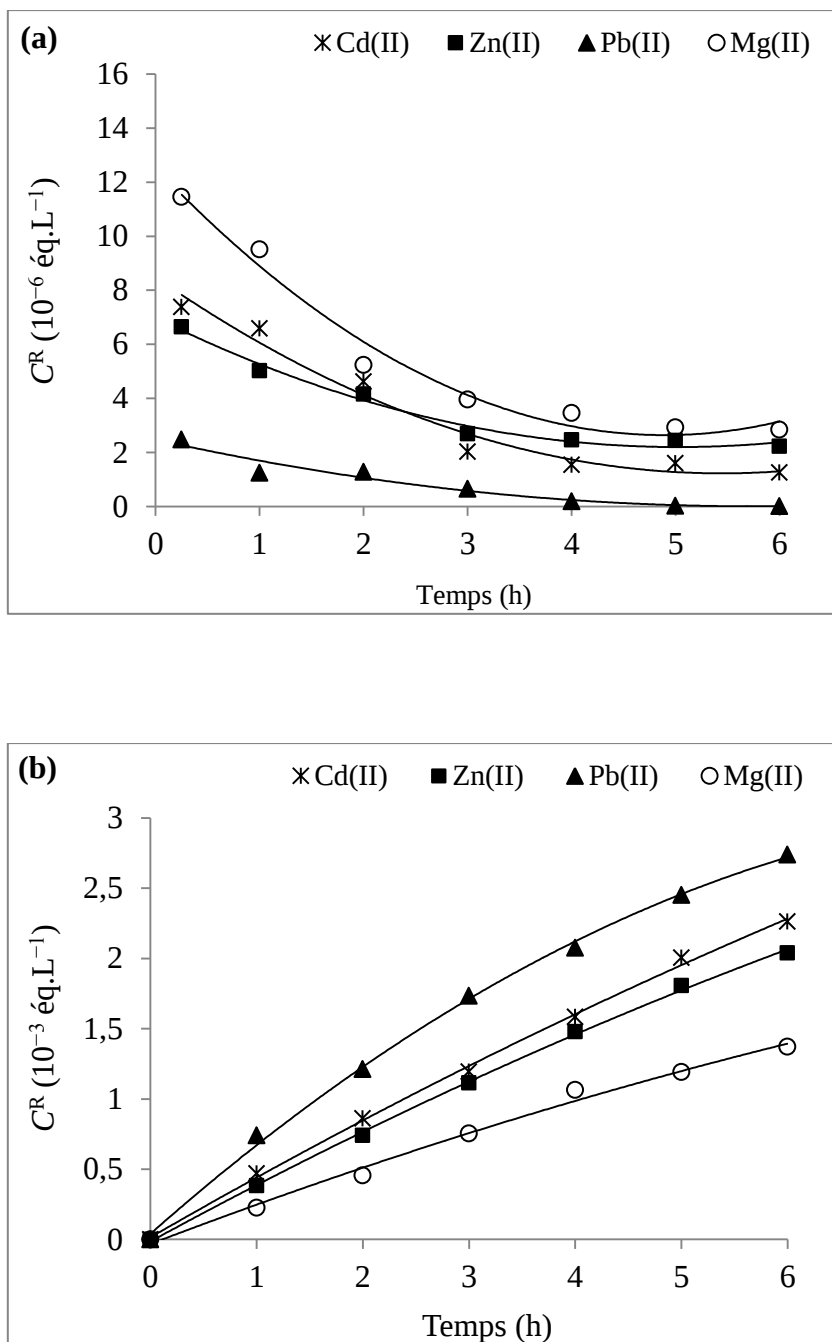


Figure V.3: Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane CDS. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

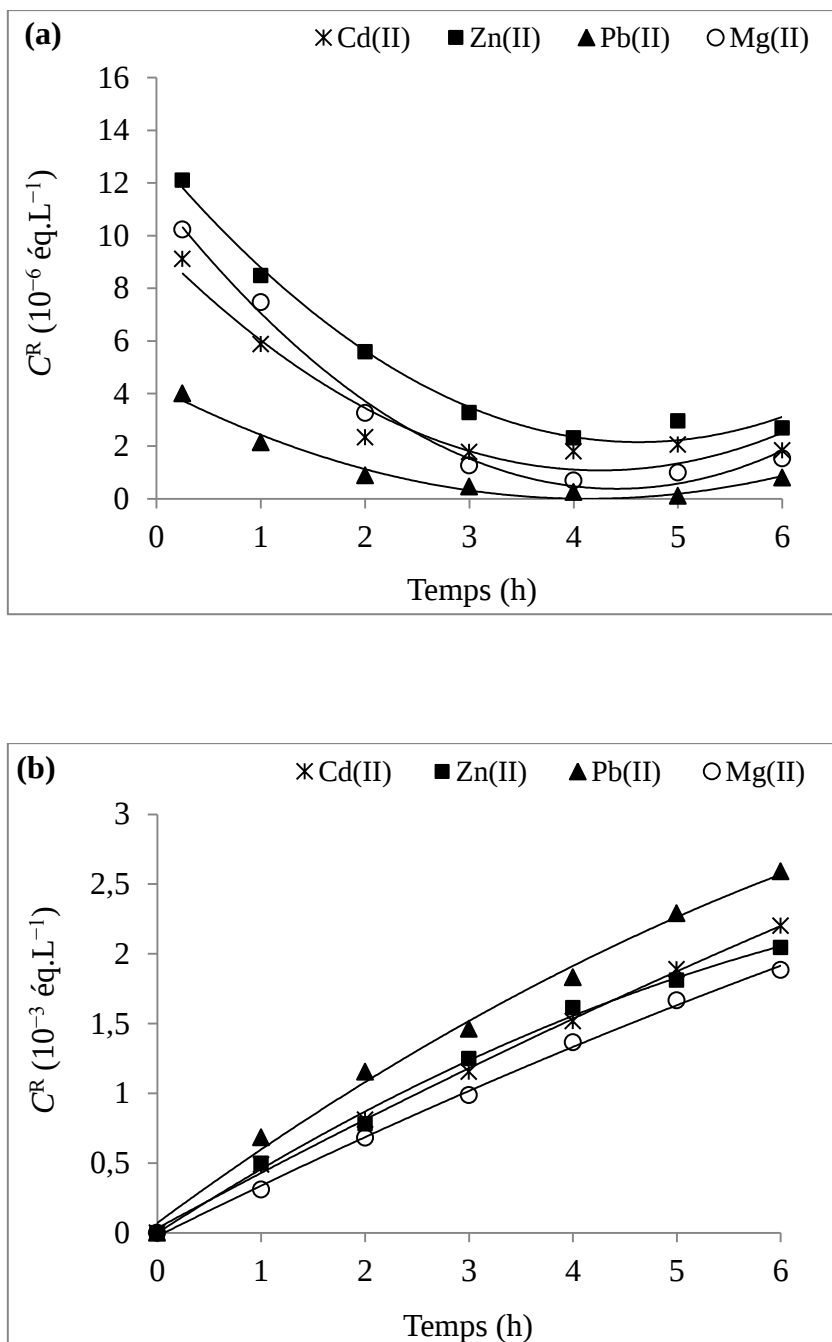


Figure V.4: Evolution de la concentration des cations métalliques (a) dans le diluât et (b) dans le concentrât durant l'EP avec la membrane N-117. (Cation d'ER: H⁺; Co-ion: NO₃⁻)

Les courbes obtenues pour les différents cations métalliques ont des allures semblables. Sur les figures V.2a, V3.a et V4.a nous remarquons que la concentration en cation métallique, à la sortie du compartiment central (diluât), diminue au fur et à mesure pour se stabiliser après trois heures de temps environ. Il faut dire qu'au début de l'EP les processus de fixation et de déplacement sont négligeables parce que la quantité de protons régénérateurs, arrivant au compartiment central, est très faible. Et au fur et à mesure que la quantité de protons régénérateurs augmente, les processus de fixation et de déplacement s'accroissent et par conséquent l'élimination augmente. Après une durée de temps bien déterminée, il s'établira un pseudo-équilibre entre le flux de protons régénérateurs entrant dans le compartiment central et les quantités de cations fixés et déplacés donnant lieu à une optimisation du mécanisme fixation-déplacement (Mahmoud et al., 2003; Akrama et Andrew, 2012). Il faut signaler que l'élimination des cations métalliques par processus d'EP est efficace puisque la concentration de chaque cation métallique diminue de 10^{-3} eq.L^{-1} à 0.4×10^{-6} eq.L^{-1} . Cependant, l'importance du transfert diffère d'un cation à un autre (figures V.2b, V3.b, V4.b).

On constate que pour toutes les membranes testées (tableau V.3), l'ordre des flux de transfert est identique et il est comme suit: $J_{Pb(II)} > J_{Cd(II)} \geq J_{Zn(II)} > J_{Mg(II)}$. Il faut signaler que pour toutes les membranes testées notamment dans le cas de N-117, les écarts les plus faibles entre les flux de transfert ont été observés pour les cations Cd(II) et Zn(II) dont les rayons ioniques d'hydratation et les mobilités sont presque égaux (Kielland, 1937; Marcus, 1988).

Tableau V.3: Flux moyen de transfert et nombre de transport des cations métalliques à travers les différentes MECs durant l'EP. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

MEC utilisée en EP	Cd(II)		Zn(II)		Pb(II)		Mg(II)	
	$J \times 10^8$ (mol.s^{-1})	t	$J \times 10^8$ (mol.s^{-1})	t	$J \times 10^8$ (mol.s^{-1})	t	$J \times 10^8$ (mol.s^{-1})	t
CMX	2.742	0.069	2.424	0.061	3.422	0.087	1.815	0.046
CDS	2.618	0.066	2.358	0.059	3.170	0.080	1.588	0.040
N-117	2.548	0.064	2.367	0.060	2.998	0.076	2.180	0.055

Nous remarquons que les concentrations des cations métalliques dans la solution traitée (figures V.2a, V3.a et V4.a) sont en corrélation avec les flux de transfert. En effet, plus le transfert est grand plus l'élimination est importante. La seule exception observée est celle obtenue avec la membrane N-117 pour le cation Mg(II), où son élimination est plus importante que celle obtenue

avec les deux autres membranes CMX et CDS. Cette particularité s'explique par le nombre de transport du cation $Mg(II)$ à travers la membrane N-117 qui est plus élevé que ceux obtenus avec les membranes CMX et CDS (tableau V.3).

L'analyse des résultats du tableau V.3 en fonction de la nature de la membrane testée montre, qu'à l'exception du cas du flux de transfert du cation $Mg(II)$ à travers la membrane N-117, l'importance du flux de transfert des cations métalliques ($M(II)$) en fonction de la nature de la membrane s'écrit comme suit : $J_{M(II)}(CMX) > J_{M(II)}(CDS) > J_{M(II)}(N-117)$. Ce résultat s'explique par la différence qui existe entre les caractéristiques physico-chimiques des membranes testées (tableau III.1). Pour le transfert des cations métalliques, la membrane CMX semble un peu plus performante que les deux autres. C'est pourquoi la suite de l'étude a été réalisée avec cette membrane.

Il est à noter que les valeurs du nombre de transport des cations métalliques (tableau V.3) sont faibles et que leur somme est égale à 0.25 environ. Ceci peut être expliqué par la présence des protons qui sont très mobiles et compétitifs et qui par conséquent transportent majoritairement le courant électrique (Lteif et al., 2000; Koter, 2001).

A fin de voir l'effet du champ électrique et de l'échange des cations métalliques avec les protons provenant du compartiment donneur sur les propriétés des MEIs, nous avons déterminé la quantité de cations fixés sur les MEIs à la fin du procédé d'EP (Q_{ApEP}^F) (tableau V.4).

Tableau V.4: Quantité de cations métalliques fixés sur la REC et les MECs après EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

MEC utilisée en EP	MEIs	$Q_{ApEP}^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$			
		Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
CMX	MEC	0.258	0.203	0.344	0.071
	REC	0.167	0.177	0.302	0.177
CDS	MEC	0.184	0.152	0.224	0.064
	REC	0.186	0.175	0.311	0.170
N-117	MEC	0.068	0.066	0.087	0.064
	REC	0.190	0.180	0.354	0.120

La comparaison des valeurs données dans les tableaux V.1 et V.4 montre qu'après un traitement par EP les quantités des cations Cd(II) et Pb(II) fixés sur la résine diminuent légèrement et celle de Zn(II) augmente légèrement. Cependant, dans le cas de Mg(II) la quantité des cations a augmenté d'une façon importante. Ces résultats sont probablement dûs à la différence dans l'aptitude des cations à s'échanger avec les protons et à se transférer à travers les différentes membranes testées.

V.2.2 Influence de la nature du cation d'électrorégénération (ER)

Pour étudier l'influence de la nature du cation d'ER sur les processus de transfert et d'élimination des cations métalliques, nous avons étudié trois électrolytes différents (HNO_3 , NaNO_3 et NH_4NO_3). Ces électrolytes ont pour rôle de fournir des cations qui seront dirigés par le champ électrique vers le compartiment central où ils réalisent une régénération continue de la résine (Basta et al., 1998).

Les résultats des nombres d'équivalents des cations métalliques transférés (n^T) et les quantités de cations fixés sur la résine après EP avec les différents cations d'ER (Q_{ApEP}^F) sont exprimés dans la figure V.5 et le tableau V.5 respectivement.

L'analyse des résultats obtenus permet de dresser pour tous les cations métalliques, un ordre de variation du nombre d'équivalents transférés en fonction du cation d'ER: $n_{M(II)}^T(\text{H}^+) > n_{M(II)}^T(\text{NH}_4^+) > n_{M(II)}^T(\text{Na}^+)$, et un ordre de variation de quantité de cations fixés après EP avec différents cations d'ER : $Q_{\text{ApEP}}^F(\text{Na}^+) > Q_{\text{ApEP}}^F(\text{NH}_4^+) > Q_{\text{ApEP}}^F(\text{H}^+)$. On remarque dans la figure V.5 que l'ordre de transfert des cations métalliques, obtenu pour les trois électrolytes d'ER est identique ($\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mg(II)}$). Ce résultat montre que la nature du cation d'ER n'a pas d'effet sur l'ordre de transfert des cations métalliques. Cependant, l'importance du transfert et de la fixation d'un cation métallique par la résine sont influencées par la nature du cation d'ER. On remarque également que pour un cation métallique, n^T varie dans le sens inverse de Q_{ApEP}^F . Ce résultat signifie que plus la quantité du cation déplacé est grande (plus la C_{ApEP}^F est petite) plus le transfert est important. En effet, dans le cas de l'ER avec les protons (H^+), on enregistre les plus petites C_{ApEP}^F et les plus grands n^T .

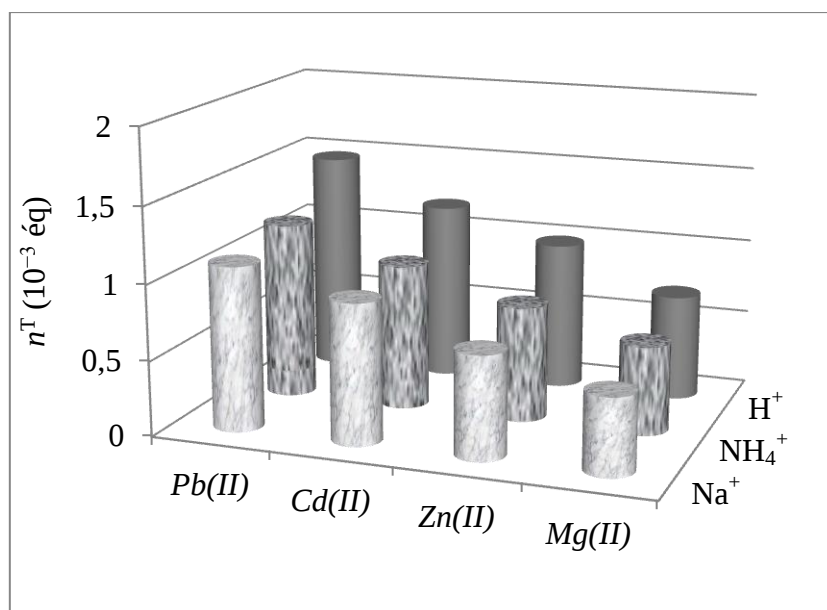


Figure V.5: Nombre d'équivalents des cations métalliques transférés durant l'EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO₃⁻)

Tableau V.5: Quantité de cations métalliques fixés sur la REC après EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO₃⁻)

Cation d'ER	$Q_{ApEP}^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$			
	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
H ⁺	0.167	0.177	0.303	0.176
Na ⁺	0.237	0.263	0.403	0.231
NH ₄ ⁺	0.227	0.245	0.405	0.208

Les résultats présentés dans le tableau V.6 montrent qu'avec les trois électrolytes d'ER utilisés, l'EP assure des taux d'élimination variant entre 89 et 99 %. Nous constatons que dans le cas de l'ER avec les protons, les taux d'élimination des quatre cations métalliques sont quasiment identiques (> 99 %). Cependant, avec les deux autres cations NH₄⁺ et Na⁺, les taux d'élimination varient d'un cation métallique à un autre. Du même on relève également un ordre de variation des taux d'élimination en fonction de la nature du cation d'ER: $T^E(\text{H}^+) > T^E(\text{NH}_4^+) > T^E(\text{Na}^+)$. On constate également que l'ordre de variation des taux d'élimination est identique à celui des transferts des cations métalliques.

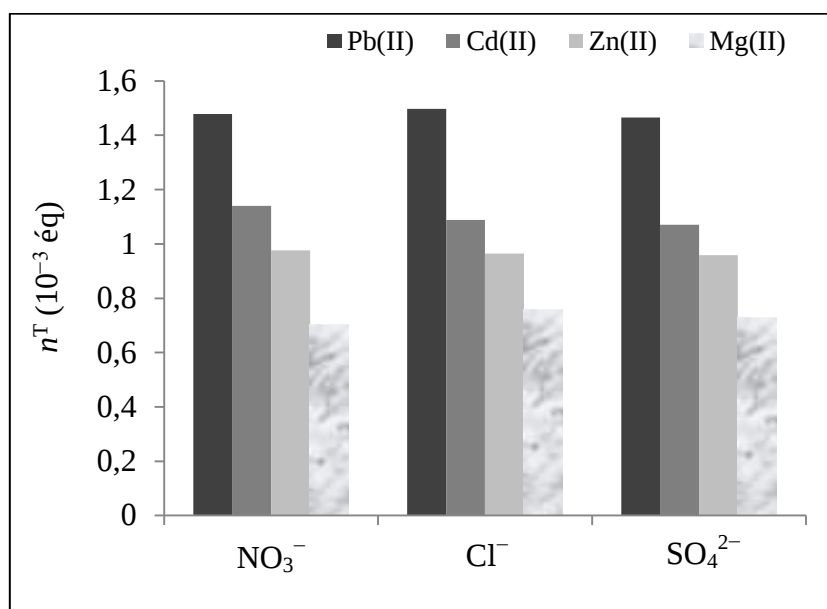
Tableau V.6: Taux d'élimination des cations métalliques par EP avec différents cations d'ER. (MEC: CMX; Co-ion: NO_3^-)

Cation d'ER	T^E (%)			
	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
H^+	99.6	99.5	99.8	99.2
Na^+	92.2	91.5	94.9	89.5
NH_4^+	95.7	92.1	97.4	90.1

V.2.3 Influence de la nature du co-ion

Pour étudier l'influence de la nature du co-ion sur les processus de transfert et d'élimination des cations métalliques, nous avons préparé la solution multicationique contenant un seul type de co-ion (nitrate (NO_3^-), ou chlorure (Cl^-) ou sulfate (SO_4^{2-})) à partir de sels de métaux.

Les résultats exprimés par la figure V.6 ne montrent pas de différences significatives sur les nombres d'équivalents des cations métalliques transférés obtenus pour les différents co-ions. On conclue que la nature du co-ion n'a pas d'effet sur le transfert des cations métalliques. Dans tous les cas des co-ions testés, on note également une efficacité d'élimination $\geq 99\%$ pour tous les cations métalliques.

Figure V.6: Nombre d'équivalents des cations métalliques transférés durant l'EP avec différents co-ions. (MEC: CMX; Cation d'ER: H^+)

V.3 Analyse des résultats

V.3.1 Fixation des cations métalliques sur les matériaux échangeurs d'ions

Selon Kielland et Marcus ([Kielland, 1937](#); [Marcus, 1988](#)), le classement des cations métalliques étudiés en fonction du rayon ionique d'hydratation croissant est comme suit: $r_{Pb(II)} < r_{Cd(II)} \leq r_{Zn(II)} < r_{Mg(II)}$. Cet ordre permet de dire que l'affinité des MEIs testés vis-à-vis des cations métalliques étudiés ($Mg(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II)$) augmente avec la diminution de leur rayon ionique d'hydratation. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par [Smara et al., \(2007\)](#).

V.3.2 Electroextraction des cations métalliques par électropermutation

L'examen des résultats donnés dans les tableaux V.1 et V.3 permet de constater que l'ordre de flux de transfert des cations métalliques suit l'ordre de l'affinité des MEIs pour tous les cations étudiés. L'importance des flux de transfert ($J_{Pb(II)} > J_{Cd(II)} \geq J_{Zn(II)} > J_{Mg(II)}$) peut être également corrélée aux rayons et aux mobilités ioniques des ions. On déduit que plus le rayon ionique d'hydratation d'un cation est petit et sa mobilité est importante, plus son flux de transfert est grand.

Le tableau V.7 montre qu'après une EP, la quantité sur la résine de Pb(II) et Cd(II) diminue ($\Delta Q^F < 0$, sauf pour le Cd(II) avec N-117) et celle des cations Zn(II) et Mg(II) augmente ($\Delta Q^F > 0$). La comparaison des données du tableau V.7 avec celles du tableau V.1 permet de dire que pour une membrane donnée, plus la diminution de Q^F sur la résine est grande plus le flux de transfert des cations est important.

Tableau V.7: Variation entre les quantités (ΔQ^F) des cations métalliques fixés sur la REC après (C_{ApEP}^F) et avant (C_{AvEP}^F) EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

MEC utilisée en EP	$\Delta Q^F = Q_{ApEP}^F - Q_{AvEP}^F$ (10^{-3} éq.g $^{-1}$)			
	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mg(II)
CMX	-0.023	+0.019	-0.096	+0.099
CDS	-0.004	+0.017	-0.087	+0.092
N-117	0.000	+0.022	-0.044	+0.042

Dans le tableau V.8 on regroupe les valeurs de capacité totale de fixation des métaux sur les MEIs équilibrés avec la solution à traiter (Avant EP) et celles déterminées pour ces mêmes MEIs après leur utilisation en EP (Après EP).

Tableau V.8: Quantité totale (Q_{Totale}^F) des cations métalliques fixés sur les MEIs avant et après EP avec différentes MECs. (Cation d'ER: H^+ ; Co-ion: NO_3^-)

	$C_{\text{Totale}}^F (10^{-3} \text{ éq.g}^{-1})$			
	CMX	CDS	N-117	CER
Avant EP	0.954	1.124	0.502	0.824
Après EP	0.876	0.624	0.285	0.832

L'examen du tableau V.8 montre qu'après utilisation des MEIs dans le processus d'EP, la Q_{Totale}^F des trois membranes étudiées diminuent, notamment dans le cas de la membrane N-117. Dans le cas de cette dernière ce résultat est logique. La N-117 est une membrane échangeuse de protons et donc est une bonne conductrice de protons. Pour la résine étudiée on a constaté des variations des quantités des cations métalliques fixés (tableaux V.1 et V.4), cependant, on n'enregistre pas de variation sensible de C_{Totale}^F (tableau V.8). Donc il s'agit d'une redistribution entre les cations métalliques suite à l'effet du champ électrique et de l'échange avec les protons.

Sur la base des résultats obtenus (diminution de Q_{Totale}^F des membranes, constance de Q_{Totale}^F de la résine et la faible valeur de $t_{M(II)}$) nous concevons que le mécanisme de l'EP se produit comme suit: (i) Une faible partie des protons arrivant du compartiment donneur déplace une certaine quantité de cations métalliques fixés sur la résine, en même temps une certaine quantité de cations métalliques, de la solution qui percole la résine, se fixent sur la résine conduisant à une nouvelle redistribution des métaux dans la résine; (ii) La majeure partie des protons, sous l'effet du champ électrique, emprunte le chemin le plus facile qui est l'espace interstitiel (phase liquide) entre les grains de résine. Ces protons transportent majoritairement le courant à travers la membrane étudiée réduisant ainsi d'une façon importante la capacité de fixation des cations métalliques sur les membranes (tableau V.8) ainsi que le nombre de transport de ces derniers (tableau V.3). Ce mécanisme probable est schématisé dans la figure V.7.

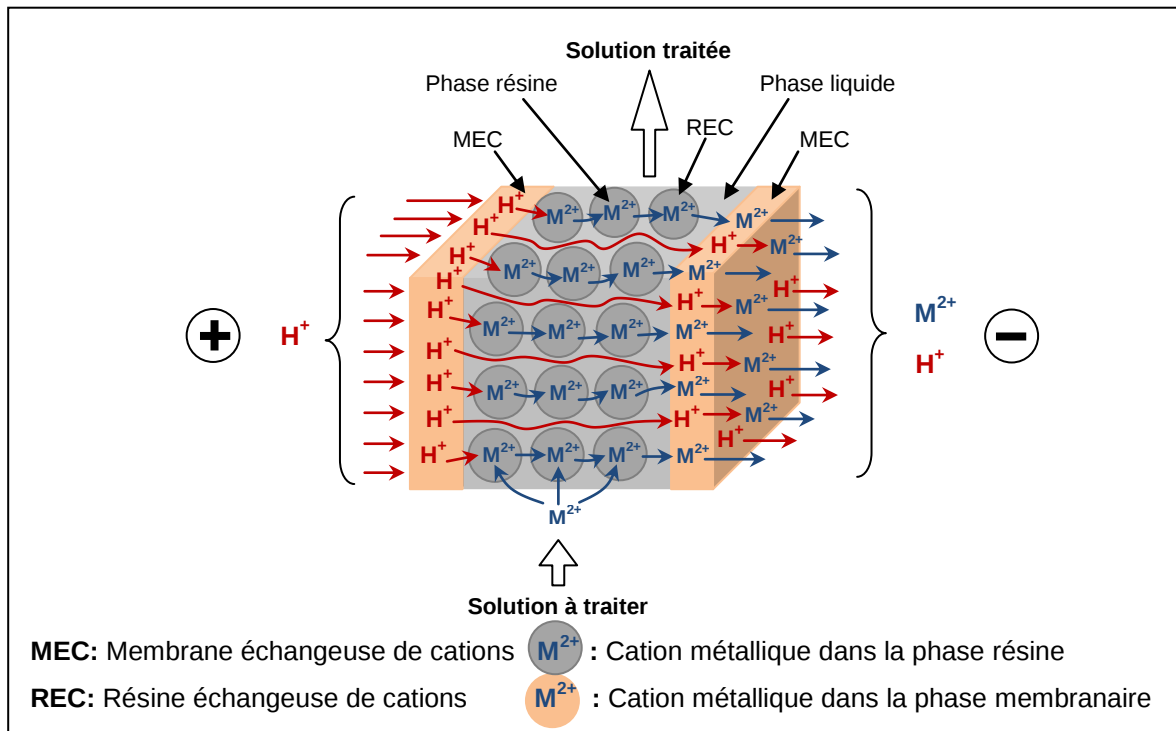


Figure V.7: Mécanisme de transport des protons et des cations métalliques dans l'EP.

Le flux peut être calculé à partir de l'équation de Nernst-Planck qui décrit le flux d'un ion sous l'action combinée d'un gradient d'activité et d'un champ électrique. Pour les solutions diluées, nous pouvons l'écrire comme suit:

$$J_i = \bar{D}_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} + Z_i \bar{C}_i \bar{u}_i \text{grad}\phi \quad (\text{V.1})$$

Où, J_i : flux de l'espèce i ; $\bar{C}_i$ et $\bar{D}_i$: concentration et coefficient de diffusion de l'espèce i dans le MEI, $\text{grad}\phi$: gradient de potentiel; Z_i et $\bar{u}_i$: valence et mobilité de l'espèce i respectivement.

La mobilité est liée au coefficient de diffusion par l'équation suivante :

$$\bar{u}_i = \frac{\bar{D}_i F}{RT} \quad (\text{V.2})$$

Avec, F : est la constante de Faraday; R : constante des gaz et T : la température absolue.

En négligeant le terme de diffusion et en substituant la mobilité par l'équation (V.2), l'équation (V.1) est simplifiée comme suit:

$$J_i = \frac{Z_i \bar{D}_i \bar{C}_i F}{RT} \text{grad}\phi \quad (\text{V.3})$$

Le rapport de flux de deux contre-ions (par exemple, Pb(II) et Mg(II) ayant des affinités sensiblement différentes pour les MEIs) de même valence et présents dans la même solution est aisément établi à partir de l'équation (V.3):

$$\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}} = \frac{\bar{c}_{\text{Pb(II)}} \times \bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}} \times \bar{D}_{\text{Mg(II)}}} \quad (\text{V.4})$$

Le rapport de coefficient de diffusion peut être dérivé de l'équation (V.4):

$$\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}} = \frac{J_{\text{Pb(II)}} / J_{\text{Mg(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}} / \bar{c}_{\text{Pb(II)}}} \quad (\text{V.5})$$

Par conséquent, une meilleure analyse des résultats d'EP peut être effectuée en termes de rapports de concentration en cation et de coefficient de diffusion.

Les valeurs calculées de $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$ (tableau V.9) sont inférieures à 0.4. Ceci est contraire au cas de solution aqueuse où il est supérieur à l'unité, comme il est montré dans la littérature: $\frac{D_{\text{Pb(II)}}}{D_{\text{Mg(II)}}} = 1.34$, Avec: $D_{\text{Pb(II)}} = 0.945 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$ et $D_{\text{Mg(II)}} = 0.706 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$ (Lide, 2002-2003).

L'inversion de supériorité entre les coefficients de diffusion de Pb(II) et Mg(II) dans le MEI comparé à ceux dans la solution est évidente pour le Pb(II), pour lequel le MEI a une plus grande affinité, devrait avoir la plus basse mobilité.

Tableau V.9: Rapport de concentration, de flux de transfert et de coefficient de diffusion entre les cations Pb(II) et Mg(II).

MEC utilisée en EP	$\bar{c}_{\text{Pb(II)}}/\bar{c}_{\text{Mg(II)}}$ dans la REC	$J_{\text{Pb(II)}}/J_{\text{Mg(II)}}$	$\bar{D}_{\text{Pb(II)}}/\bar{D}_{\text{Mg(II)}}$	$\bar{D}_{\text{Mg(II)}}/\bar{D}_{\text{Pb(II)}}$
CMX	5.10	1.89	0.37	2.7
CDS	5.10	1.99	0.39	2.6
N-117	5.10	1.38	0.27	3.7

Le tableau V.9 montre que pour $\frac{\bar{c}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}}} = 5.1$ et $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}} = 0.27-0.39$, le rapport de flux de transfert ($\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}}$) varie entre 1.4 et 2. Ces résultats sont expliqués par une analyse basée sur les équations (V.3) et (V.4). En effet, l'équation (V.3) montre qu'à une tension donnée, le flux de transfert d'un ion est directement proportionnel à la concentration et au coefficient de diffusion et par conséquent à la mobilité de l'ion. En outre, d'une différence nette entre les affinités du MEI pour deux ions, tels que le Pb(II) et le Mg(II), résulte une concentration plus élevée et une mobilité plus faible pour le Pb(II) dans le MEI, et une concentration plus faible et une mobilité plus élevée pour le Mg(II). Plus cette différence dans l'affinité est importante plus le rapport $\frac{\bar{c}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{c}_{\text{Mg(II)}}}$

est important et le rapport $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$ est faible. L'équation (V.4) montre que la valeur du rapport

$\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}}$ dépend des valeurs des rapports $\frac{\bar{C}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{C}_{\text{Mg(II)}}}$ et $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$.

La relation (V.1) montre que le flux de transfert d'un ion à travers une membrane dépend de la concentration et de la mobilité (ou coefficient de diffusion) de l'ion dans la membrane. D'autre part pour une solution contenant deux ions en contact d'un MEI, l'ion qui a une plus grande affinité pour le MEI, aura une plus grande concentration et une plus faible mobilité dans le MEI :

c'est le cas du Pb(II) par rapport au Mg(II). Donc, dans l'équation (V.4) la valeur de $\frac{\bar{C}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{C}_{\text{Mg(II)}}}$ sera

supérieure à 1 et la valeur de $\frac{\bar{D}_{\text{Pb(II)}}}{\bar{D}_{\text{Mg(II)}}}$ sera inférieure à 1. Les valeurs des rapports $\frac{J_{\text{Pb(II)}}}{J_{\text{Mg(II)}}}$ sont

inférieure à 1, cela signifie que la supériorité de $\bar{C}_{\text{Pb(II)}}$ devant $\bar{C}_{\text{Mg(II)}}$ est plus importante que celle de l'infériorité de $\bar{D}_{\text{Pb(II)}}$ devant $\bar{D}_{\text{Mg(II)}}$.

Conclusion

L'objectif de cette étude était de corréler l'affinité des MEI utilisés en EP vis-à-vis des cations métalliques bivalents, à l'importance de leur processus de transfert et d'élimination en EP. La compréhension du ou des mécanismes (fixation, déplacement et transfert) qui gouvernent le processus d'EP contribuerait à l'amélioration de l'efficacité du procédé. Les résultats obtenus ont montré que :

- L'affinité des MEIs vis-à-vis des cations métalliques suit l'ordre suivant : Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mg(II) et varie dans le sens inverse des rayons ioniques d'hydratation de ces cations : $r_{\text{Mg(II)}} > r_{\text{Zn(II)}} \geq r_{\text{Cd(II)}} > r_{\text{Pb(II)}}$.
- L'importance du transfert des cations métalliques à travers les MECs testées en EP, s'effectue selon le même ordre de leur affinité pour les MEIs: $J_{\text{Pb(II)}} > J_{\text{Cd(II)}} \geq J_{\text{Zn(II)}} > J_{\text{Mg(II)}}$. Cependant, l'ordre des flux de transfert des cations métalliques en fonction de la nature de la MEC est comme suit : $J_{\text{M(II)}}(\text{CMX}) > J_{\text{M(II)}}(\text{CDS}) > J_{\text{M(II)}}(\text{N-117})$.
- La nature du cation d'ER n'a pas d'effet sur l'ordre de transfert des cations métalliques. Cependant, l'importance du transfert et le taux d'élimination sont effectivement influencés par la nature des cations d'ER et suivent l'ordre: $(\text{H}^+) > (\text{NH}_4^+) > (\text{Na}^+)$. Les taux d'élimination obtenus varient dans l'intervalle 89 à 99 %.

- Il existe également pour tous les cations métalliques une corrélation entre la quantité déplacée et la quantité transférée. En effet, quand la quantité de cations métalliques déplacés est grande, leur quantité transférée est grande.
- La nature du co-ion n'a aucun effet significatif sur le transfert ou encore sur l'élimination des cations métalliques étudiés en EP.
- Il a été trouvé que la quantité totale de cations fixés sur la résine après EP ne change pas. Cependant, une nouvelle distribution, entre les cations métalliques sur les sites fonctionnels de la résine, a lieu.
- Le flux de transfert d'un cation métallique à travers les MEIs est influencé beaucoup plus par la concentration du cation que par sa mobilité.

En effet, cette étude a permis de conclure que l'ordre d'affinité des MEIs pour les cations métalliques et leur ordre de transfert à travers les différentes IEMs sont identiques. Ces ordres sont principalement déterminés par les propriétés des cations métalliques tels que la mobilité et le rayon ionique hydratation. En outre, l'importance de l'affinité et du transfert est une fonction de la nature des MEIs.