Introduction

Le but de l'association de l'ED à l'EI est de résoudre le problème de la faible conductivité des solutions diluées rencontré lors du traitement par ED conventionnelle, et d'intensifier le transfert de masse (Akrama et Andrew, 2012). Dans cette combinaison on s'attend à un échange d'ions sur le MEI et à une migration des ions sous le champ électrique. La technique associant l'EI à l'ED est appelée électropermutation (EP) (Ezzahar et al., 1996; Danielsson et al., 2006) ou encore électrorégénération (ER) continue (Wei, 2010).

Dans ce chapitre on présentera les résultats d'une étude sur l'EP d'une solution monocationique. La solution étudiée est une solution de nitrate de cadmium de faible concentration. Le cation métallique à éliminer est le Cd(II). On s'intéresse également à l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur les performances du procédé d'EP tels que la nature du MEI, le pH et le débit de la solution à traiter, la densité du courant, concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter et dans la solution du receveur, la nature de l'acide d'ER. Ainsi, deux modes de fonctionnement de l'installation d'EP seront testés: mode de circulation de la solution en circuit fermé (CF) et mode de circulation de la solution en circuit ouvert (CO).

IV.1 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du Cd(II) par électropermutation

Au cours de cette étude nous avons réalisé plusieurs types d'essais en faisant varier certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'efficacité du procédé. Nous avons étudié l'effet de la nature du MEI et du mode fonctionnement, du débit de circulation et le pH de la solution à traiter, la densité du courant électrique appliqué, la concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter et dans la solution du concentrât, et la nature de l'acide d'ER.

IV.1.1 Nature du matériau échangeur d'ions (MEI)

L'objectif de cette étude est double : démonter l'efficacité de l'EP par rapport à l'ED conventionnelle et choisir le MEI qui assure une meilleure efficacité de traitement. Pour cela nous réaliserons une ED conventionnelle (En absence du MEI dans le compartiment central) et des EDs (en présence du MEI dans le compartiment central), c'est-à-dire des traitements par EP. Dans ce dernier cas, trois types de MEIs seront testés : deux REC (fortement acide et faiblement acide) et un TEC.

Le matériau occupe tout le volume du compartiment délimité par deux membranes. Le MEI subit la percolation de la solution à traiter qui entraine un échange entre les ions fixés sur le MEI et les ions de la solution. Les protons arrivant du compartiment donneur s'échangent aussi avec les ions fixés sur le MEI. Ce sont des phénomènes qui sous l'effet du champ électrique détermine l'élimination des cations métalliques. Tout ceci rend le choix du MEI en une étape importante.

Les MEIs seront préalablement équilibrés avec la solution à étudier avant utilisation. Les expériences de l'étude de choix du MEI ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Débit de circulation de la solution à traiter est 6 $mL.min^{-1}$;
- Densité de courant appliquée est de 5 $mA.cm^{-2}$;
- Solution à traiter contenant du Cd(II) à 56.2 $mg.L^{-1}$ et son pH est de 5.8 environ ;
- L'électrolyte d'ER est l'HNO_3 ;
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats d'ED et d'EP sur différents MEIs sont comparés dans la figure IV.1. Tout d'abord, nous remarquons que pour imposer une densité de courant de 5 $mA.cm^{-2}$ nous devons appliquer en ED une valeur de tension plus élevée qu'en EP. Ceci, implique que de point de vue consommation d'énergie, le procédé d'EP est plus économique que celui d'ED.

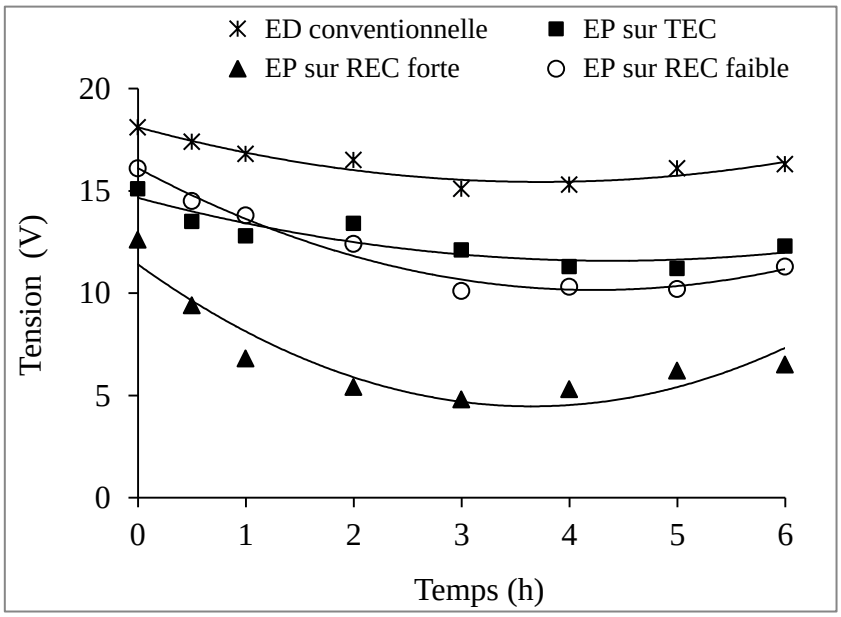

Figure IV.1: Variation de la tension aux bornes de la cellule durant les différents procédés.
(Mode CO; Q = 6 $mL.min^{-1}$; i = 5 $mA.cm^{-2}$; C^{init} = 56.2 $mg.L^{-1}$; pH ≈ 5.8;
Electrolyte d'ER : HNO_3)

Toutes les courbes présentent une diminution de la tension durant une période initiale de 2 à 3 heures. Ensuite, après une courte stabilisation, la tension augmente légèrement. La baisse de la tension est due à l'arrivée des protons au compartiment central. Les protons sont des espèces très mobiles qui augmenteront la conductivité du milieu qui se traduit par une diminution de la tension. Parmi les trois MEIs étudiés, c'est la REC forte qui pour le traitement nécessite l'application d'une tension plus faible.

Les figures IV.2 et IV.3 présentent la variation du pH et de la conductivité dans le compartiment diluât au cours le traitement avec les différents procédés. La figure IV.2 montre que pour toutes les configurations étudiées le pH diminue durant une période initiale (4 heures de temps environ) d'une façon importante pour se stabiliser ensuite, sauf dans le cas d'électrodialyse conventionnelle où l'on constate une légère augmentation. Cette diminution de pH est une due au transfert des protons du compartiment donneur au compartiment diluât.

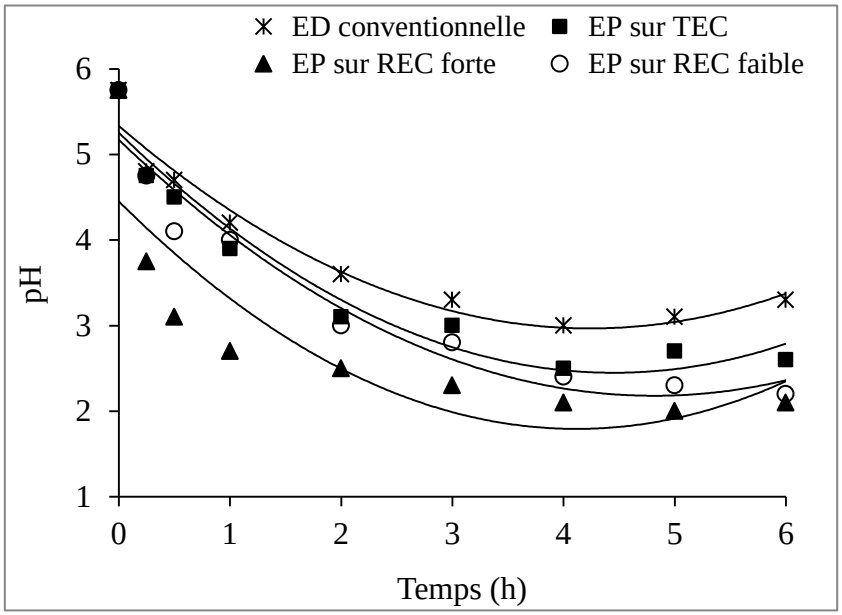

Figure IV.2: Variation du pH dans le diluât durant les différents procédés.
(Mode CO; Q = 6 mL.min^{-1}; i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8;
Electrolyte d'ER : HNO_3)

La figure IV.3 montre que pour toutes les variantes de traitement, on observe un accroissement progressif de la conductivité pour se stabiliser vers la fin du traitement. On retrouve également un ordre de conductivité des différentes variantes inverse à celui de la tension.

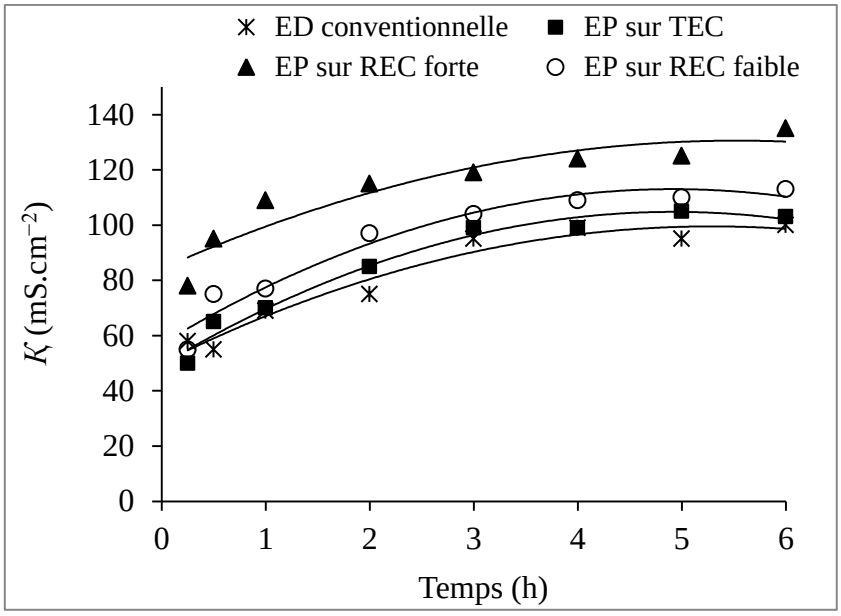

Figure IV.3: Variation de la conductivité du diluât durant les différents procédés. (Mode CO; Q = 6 mL.min^{-1}; i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

À partir des concentrations finales du Cd(II) dans le concentrât, nous avons déterminé la quantité transférées (nombre de moles) et le facteur de concentration de ce cation. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.1. Ces résultats montrent que le transfert du Cd(II) est amélioré par la présence du MEI. Cependant, dans les différents cas d'EP, une différence de quantité transférée est observée. Le transfert le plus important est obtenu avec la REC forte. Les valeurs des facteurs de concentration montrent aussi que, la meilleure reconcentration du Cd(II) est obtenue par EP sur REC forte, cela est expliqué par le pouvoir de cette résine à fixer une grande quantité du Cd(II) qui sera par la suite déplacée par les protons et transférée dans le concentrât sous l'effet du champ électrique.

Tableau IV.1: Nombre de moles transférées et facteur de concentration du Cd(II) obtenus avec les différents procédés. (Mode CO; Q = 6 mL.min^{-1}; i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Procédé		C^R (mg.L^{-1})	n^T (10^{-3} mol)	F^C
ED conventionnelle		102.9	0.458	1.830
EP sur	TEC	189.7	0.845	3.375
	REC faible	157.3	0.701	2.798
	REC forte	226.7	1.010	4.033

L'analyse des concentrations du Cd(II) dans le diluât durant les différents procédés, nous a permis de calculer les taux d'élimination de Cd(II). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Taux d'élimination du Cd(II) obtenus avec les différents procédés. (Mode CO; Q = 6 mL.min^{-1}; i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Procédé		T^E (%)
ED conventionnelle		46.47
EP sur	TEC	85.45
	REC faible	74.33
	REC forte	93.11

Ces résultats permettent de quantifier l'apport du MEI à l'ED. L'efficacité d'élimination du Cd(II) est nettement améliorée en présence de REC et de TEC. L'ordre d'efficacité des procédés est comme suit :

EP (REC forte) > EP (TEC) > EP (REC faible) > ED conventionnelle

Parmi les trois types de MEIs testés, la REC forte est la plus efficace, où la concentration du Cd(II) dans la solution à traiter diminue de 56.2 mg.L^{-1} à 3.87 mg.L^{-1}, ce qui correspond à un taux d'élimination de 93.11 %. Cette efficacité s'interprète par la quantité importante de sites actifs (échangeurs d'ions) présents dans la REC forte, qui contribuent directement au transfert et à l'élimination des ions. Signalons que la REC forte a une capacité d'échange relativement élevée (2 méq.mL^{-1}) par rapport à celle du TEC (0.75 méq.mL^{-1}).

Cependant, pour la REC faible, malgré qu'elle possède une capacité d'échange importante (4.1 méq.mL^{-1}) elle présente le taux d'élimination le plus faible. Ce résultat s'explique par la dissociation partielle des sites fonctionnels de la résine qui conduit à un échange faible entre les protons et les ions de Cd(II).

IV.1.2 Mode de fonctionnement (Circuit ouvert (CO) ou Circuit fermé (CF))

Dans cette étude, nous avons essayé d'appliquer deux modes de circulation de la solution à traiter, afin de choisir le mode approprié à l'application de la technique. L'étude consiste principalement en le passage de la solution à traiter en CO ou en CF dans la cellule d'EP. En CO, la solution à traiter effectue un seul passage dans la cellule et elle est recueillie à la sortie du

compartiment central en tant que solution traitée. Cependant, en CF la solution à traiter effectue des passages en continue dans la cellule et ce n'est qu'à la fin de la durée de traitement que la solution est considérée comme traitée. Une EP sur REC forte de la solution du Cd(II) a été réalisée en deux modes de traitement. Les deux modes ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires. En outre, la circulation en CF a été réalisée en appliquant deux débits différents pour le même volume de solution à traiter.

- Débit de circulation de la solution à traiter Q = 6 et 24 mL.min^{-1} ;
- Densité de courant appliquée est de 5 mA.cm^{-2} ;
- Solution à traiter contenant du Cd(II) à 56.2 mg.L^{-1} et son pH est de 5.8 environ ;
- Electrolyte d'ER est l'HNO_3.
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats du transfert sont exprimés en termes de concentration du Cd(II) dans le concentrât, en nombre de moles transférées et en flux moyen de transfert. Cependant, les résultats de l'élimination sont exprimés en concentration moyenne dans le diluât et en taux d'élimination pour les deux modes. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3: Nombre de moles transférées et flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du mode de traitement. (EP sur REC forte; Q = 6 mL.min^{-1}; i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Mode de fonctionnement	Q (mL.min^{-1})	C^R (mg.L^{-1})	n^T (10^{-3} mol)	J^{moy} (10^{-7} mol.s^{-1})
CO	6	226.7	1.010	4.678
CF	6	216.1	0.963	4.459
	24	238.1	1.061	4.913

Les résultats du transfert des ions Cd(II) dans le concentrât (tableau IV.3) montrent que lors de l'application du même débit (6 mL.min^{-1}), le mode CO donne le flux de transfert le plus élevée. Cependant, l'augmentation du débit en mode CF de 6 à 24 mL.min^{-1} donne un flux de transfert plus important que celui obtenu en CO. Il faut signaler que dans le cas de notre installation d'EP, l'application des débits supérieurs à 24 mL.min^{-1} pourrait conduire à des fuites de solutions.

La comparaison des résultats (tableau IV.4) des deux modes pour le débit faible (6 mL.min^{-1}), montre que l'élimination du Cd(II) en mode CO est meilleure que celle obtenue avec le mode CF. En général pour l'ED, lorsqu'il s'agit du mode CO, l'efficacité du procédé est plus élevée

aux débits plus faibles. Par contre, le traitement en mode CF est plus efficace lorsque le débit est plus élevé (Mecibah, 2013). Pour cela nous avons appliqué également un débit élevé (24 $mL.min^{-1}$) pour le mode CF à fin d'augmenter l'efficacité. Nous remarquons également que même avec un débit élevé l'élimination en mode CF reste moins efficace que celle obtenue en mode CO.

Tableau IV.4: Concentration moyenne dans le diluât et taux d'élimination du Cd(II) en fonction du mode de traitement. (EP sur REC forte; Q = 6 $mL.min^{-1}$; i = 5 $mA.cm^{-2}$; C^{init} = 56.2 $mg.L^{-1}$; pH ≈ 5.8; ER avec HNO_3)

Mode de fonctionnement	Q ($mL.min^{-1}$)	C^{moy} ($mg.L^{-1}$)	T^E (%)
CO	6	3.871	93.11
CF	6	9.021	83.94
	24	5.580	90.07

L'efficacité de cette technique d'EP sur REC forte et en mode CO peut être encore améliorée en optimisant d'autres paramètres physico-chimiques.

IV.1.3 Débit de circulation de la solution à traiter

Le débit est un des paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Ce paramètre influe en effet sur la cinétique de permutation des ions dans le MEI et sur leur cinétique de transfert vers le concentrât. Pour mettre en évidence son influence sur le procédé, nous avons réalisé une série d'expériences d'EP en appliquant les mêmes conditions opératoires mais à différents débits de circulation de la solution à traiter. Les débits étudiés sont choisis dans la gamme: Q = 1.5-24 $mL.min^{-1}$. Les autres conditions opératoires sont les suivantes:

- Densité de courant appliquée est de 5 $mA.cm^{-2}$;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 $mg.L^{-1}$ et son pH est de 5.8 environ ;
- L'électrolyte d'ER est l'HNO_3 ;
- Durée de traitement est de 6 h.

L'importance du transfert des ions Cd(II) vers le concentrât en fonction du débit appliqué peut être analysée à partir des courbes d'évolution de la concentration dans le concentrât (figure IV.4) du nombre de moles transférées et du flux moyen de transfert (tableau IV.5).

D'après les courbes de la figure IV.4, on remarque que pour les cas étudiés, on a une évolution régulière de la concentration du Cd(II) dans le concentrât avec le débit de circulation de solution. Cependant, il existe une proportionnalité entre la concentration du Cd(II) dans le concentrât et le débit appliqué. En effet, plus le débit est élevé plus la concentration du Cd(II) dans le concentrât est grande.

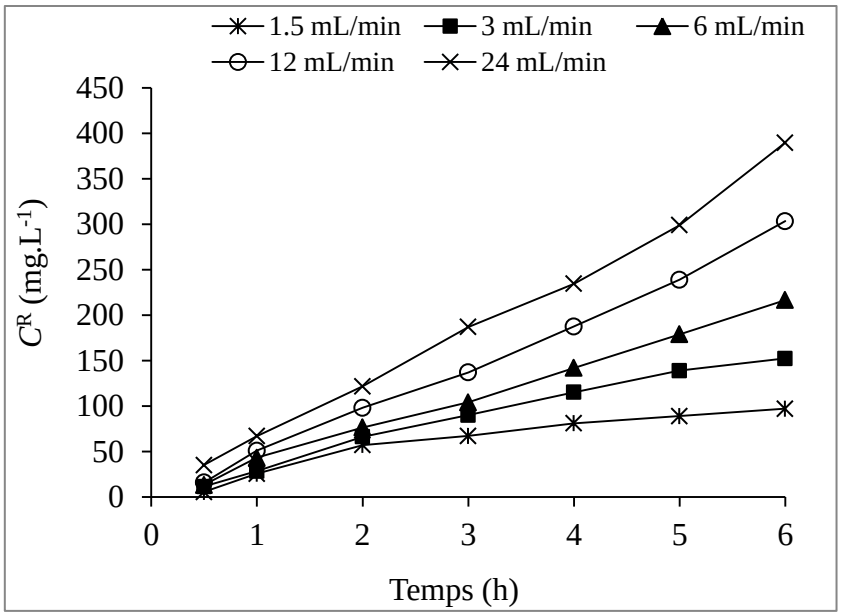

Figure IV.4: Evolution de la concentration du Cd(II) dans le concentrât durant l'EP aux différents débits. (i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Les résultats (nombre de moles transférées et flux moyen de transfert) présentés dans le tableau IV.5 mettent en évidence l'augmentation du transfert vers le concentrât avec le débit. Ce résultat est logique puisque les débits élevés permettent de renouveler rapidement la solution dans le compartiment central et par conséquent d'éviter l'appauvrissement de la solution. L'augmentation du nombre de moles transférées et du flux de transfert avec le débit peut être expliquée aussi par le fait que l'augmentation du débit diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion au niveau de la membrane et permet de garder une concentration constante et relativement élevée par le renouvellement rapide continue de la solution (Bouhidel, 2000).

L'efficacité d'élimination du Cd(II) est analysée à partir de sa concentration moyenne dans le diluât et du taux d'élimination (tableau IV.6).

Tableau IV.5: Nombre de moles transférées et flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du débit. (i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Q (mL.min^{-1})	1.5	3	6	12	24
C^R (mg.L^{-1})	97.12	152.3	216.5	303.3	389.8
n^T (10^{-3} mol)	0.432	0.679	0.965	1.352	1.737
J^{moy} (10^{-7} mol.s^{-1})	2.003	3.144	4.469	6.259	8.043

Tableau IV.6: Concentration moyenne dans le diluât et taux d'élimination du Cd(II) en fonction du débit. (i = 5 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Q (mL.min^{-1})	1.5	3	6	12	24
C^{moy} (mg.L^{-1})	0.281	1.647	3.870	6.917	16.77
T^E (%)	99.49	97.06	93.11	87.69	70.15

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du débit entraîne une diminution du taux d'élimination. Nous remarquons également que le doublement du débit de 1.5 à 3 mL.min^{-1} conduit à une diminution très faible du taux d'élimination (de 99.49 à 98.97 %), et la concentration du Cd(II) dans le diluât reste inférieure à la norme exigée aux effluents liquides (< 2 mg.L^{-1}). Cependant le passage du débit de 3 à 6 mL.min^{-1} entraîne une diminution importante du taux d'élimination. Sur la base de ces résultats nous estimons que 3 mL.min^{-1} est un débit optimal, qu'on appliquera dans la suite de l'étude.

La diminution du taux d'élimination avec l'augmentation du débit s'explique par la forte convection du fluide (entraînement fort des ions Cd(II) par le fluide vers la sortie), par conséquent un séjour plus court dans le compartiment central qui réduit la possibilité de fixation des ions sur la résine et de transfert à travers la membrane. Il faut noter que pour l'intervalle de débit étudié, correspondant à des débits relativement faibles, la diminution du taux d'élimination est faible (Mecibah, 2013 et Bouhidel, 2000).

IV.1.4 Densité du courant

La densité de courant qui correspond à une concentration nulle à la surface de la membrane est appelée densité du courant limite (i_{lim}). Le dépassement de i_{lim} engendre la dissociation de l'eau à la surface de la membrane et la densité de courant augmente à nouveau à cause de la présence des ions H^+ et OH^-. Des variations locales de pH peuvent causer des détériorations irréversibles

de la membrane. Il faudrait alors travailler au en-dessous de la valeur de courant limite (Berezina et al., 2008; Krol et al., 1999; Wang et al., 2012).

Pour déterminer expérimentalement la valeur de la densité de courant limite nous avons utilisé le montage décrit dans la figure III.1. Cette détermination consiste à varier la tension aux bornes de la cellule, et enregistrer l'intensité du courant qui traverse l'ensemble résine-membrane. Les intensités du courant enregistrées ont été tracées en fonction des tensions appliquées dans la figure IV.5. Le tracer de la courbe $I = f(U)$ (figure IV.5) nous a permet de mettre en évidence le palier de diffusion et par conséquent la valeur du courant limite (Hamani, 2012).

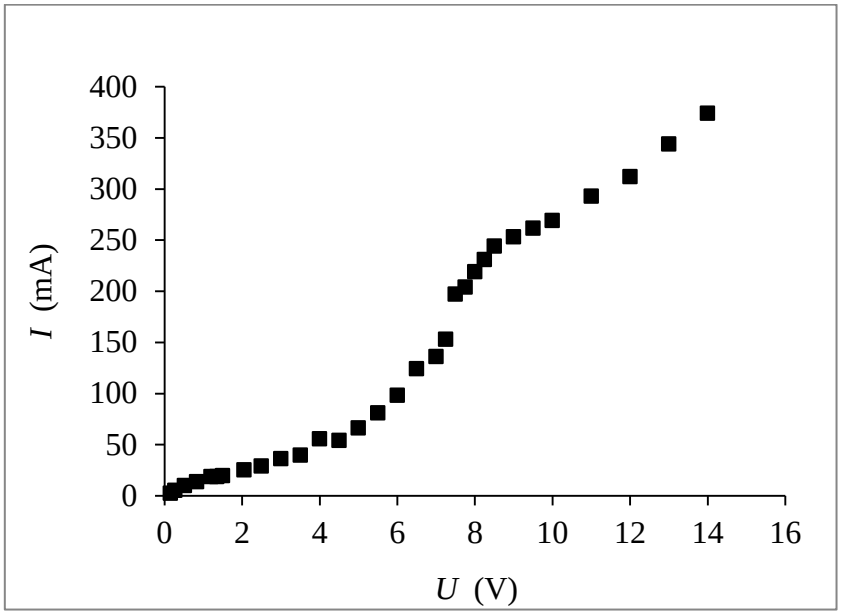

Figure IV.5: Courbe intensité-potentiel du système d'ED utilisé

Le tracé de la courbe $I = f(U)$ (figure IV.5) nous a permis de mettre en évidence le palier de diffusion et la valeur du courant limite. La valeur de l'intensité du courant limite obtenue est égale à 261.89 mA qui correspond à une densité de courant de 34.46 $mA.cm^{-2}$.

Afin de réaliser l'étude de l'influence de la densité du courant sur le procédé sur l'efficacité de l'EP on a été amené à choisir plusieurs densités de courant. Les différentes densités de courant appliqué ont été choisies dans un intervalle limité par la densité du courant limite (entre 0 et i_{lim}), où les densités étudiées varient de 1 à 30 $mA.cm^{-2}$, ce qui correspond respectivement à des intensités de courant de 7.6 et 228 mA. Les autres conditions opératoires ont été appliquées comme suit :

- Débit de la solution à traiter est de 3 $mL.min^{-1}$;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 $mg.L^{-1}$ et son pH est de 5.8 environ ;

- Electrolyte d'ER est l'HNO_3.
- Durée de traitement est de 6 h.

Sur les figures IV.6 et IV.7 sont présentées respectivement les variations des flux moyens de transfert et des nombres de moles transférées des ions Cd(II) en fonction de la densité du courant appliqué.

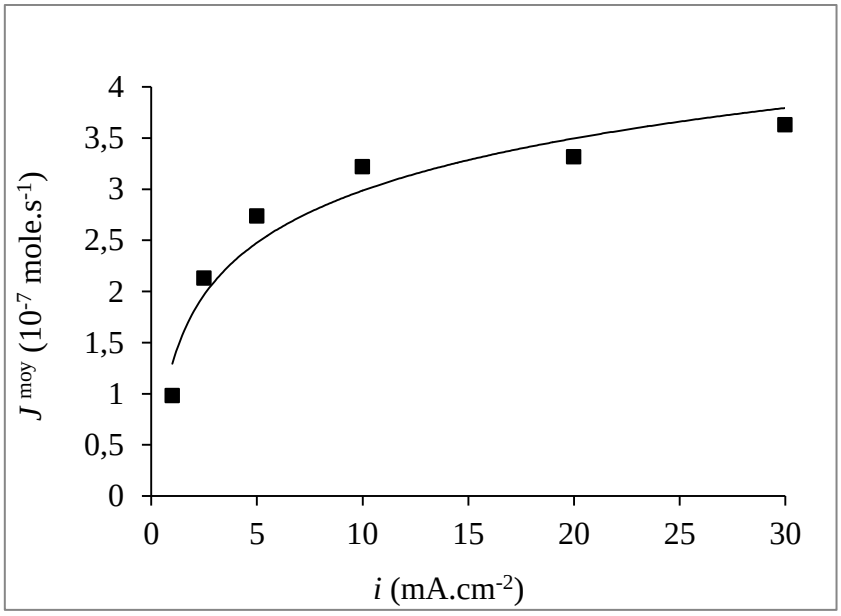

Figure IV.6: Variation du flux moyen du transfert du Cd(II) en fonction de la densité du courant. (Q = 3 mL.min^{-1}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

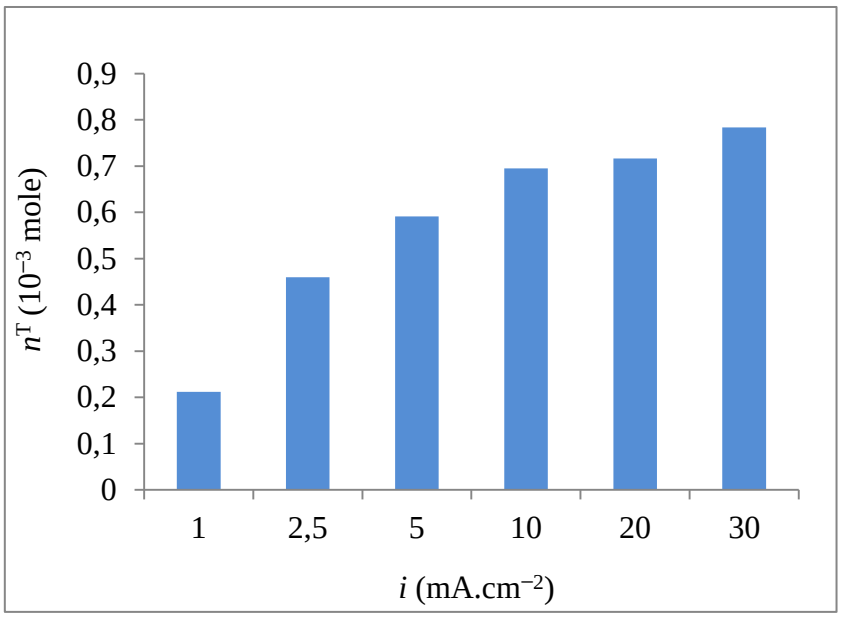

Figure IV.7: Variation du nombre de moles transférées du Cd(II) en fonction de la densité du courant. (Q = 3 mL.min^{-1}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Nous constatons que le flux de transfert et le nombre de moles transférées augmentent avec la densité du courant appliqué. Nous remarquons aussi que lorsque la densité de courant augmente dans l'intervalle 1-10 mA.cm^{-2} le transfert des ions Cd(II) augmente d'une façon drastique. Cependant, l'augmentation davantage de la densité de 10 à 30 mA.cm^{-2} n'entraînerait qu'une légère augmentation du flux de transfert.

Les résultats des taux d'élimination présentés dans la figure IV.8 montrent une augmentation du taux d'élimination avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une densité de 10 mA.cm^{-2} (où T^E > 99 %). Au-delà de 10 mA.cm^{-2} l'augmentation du taux d'élimination n'est pas significative puisque à la densité de courant 10 mA.cm^{-2} l'élimination est quasiment totale. Ce résultat est logique, puisque le transfert et par conséquent l'élimination des ions en EP dépend fortement de la densité de courant appliqué.

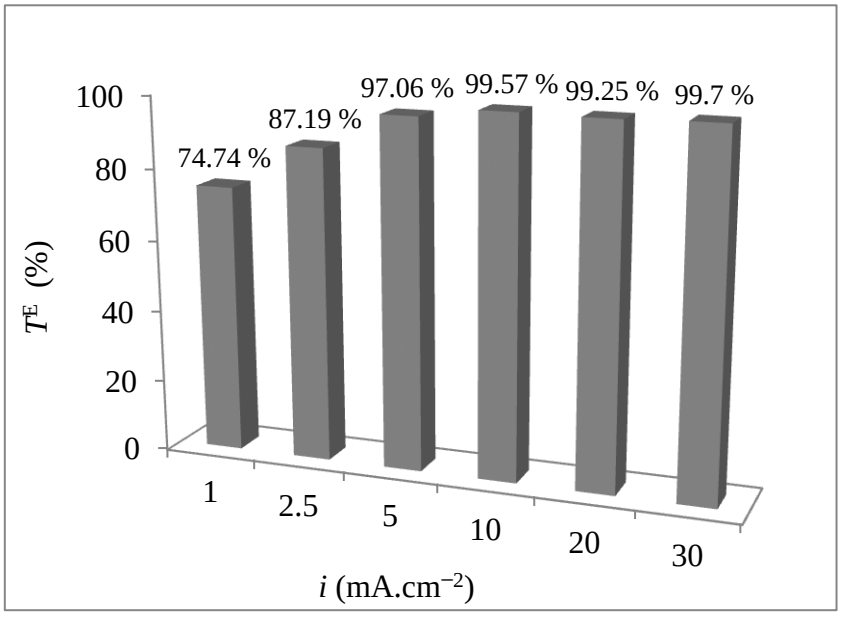

Figure IV.8: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la densité du courant.
(Q = 3 mL.min^{-1}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Le tableau IV.7 illustre la variation de la quantité des ions Cd(II) fixé sur la résine après EP avec la densité du courant appliquée. D'après ces résultats nous constatons que la résine est de moins en moins saturée en Cd(II) quand la densité de courant augmente. Nous remarquons également que l'écart de la diminution de la quantité retenue est plus important au-delà de la valeur de 10 mA.cm^{-2}. Ce qui signifie que la légère augmentation du flux de transfert et du nombre de moles transférées (figure IV.6 et IV.7) obtenus à une densité > 10 mA.cm^{-2} où l'élimination était quasiment totale (figure IV.8) est due à la quantité du Cd(II) libérée par la résine.

Tableau IV.7: Variation de la quantité du Cd(II) fixé sur la REC après EP à différentes densités de courant. (Q = 3 mL.min^{-1}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER : HNO_3)

i (mA.cm^{-2})	1	2.5	5	10	20	30
Q^F (10^{-3} mol.g^{-1})	0.599	0.556	0.475	0.421	0.315	0.188

Le tableau IV.8 permet de comparer les rendements faradiques obtenus à différentes densités de courant. Nous avons montré que l'augmentation de la densité du courant favorise le transfert de masse dans le concentrât et par conséquent l'amélioration de l'épuration de la solution. Néanmoins, elle induit aussi à une augmentation de la tension et une diminution du rendement faradique, et par conséquent une augmentation de la consommation énergétique. Il faut noter que les rendements faradiques sont faibles, le courant électrique est donc principalement transporté par les protons qui sont des espèces ioniques de très grande mobilité.

Tableau IV.8: Variation du rendement faradique en fonction de la densité du courant. (Q = 3 mL.min^{-1}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; pH ≈ 5.8; Electrolyte d'ER avec HNO_3)

i (mA.cm^{-2})	1	2.5	5	10	20	30
R^F (%)	0.249	0.216	0.138	0.081	0.042	0.030

En effet, nous choisissons la densité 10 mA.cm^{-2} comme densité de courant optimale pour la suite de l'étude. Ce choix se justifie par le rendement d'élimination (T^E > 99 %) obtenu avec cette densité et qui est presque égal à l'unité et également par la consommation d'énergie électrique qui est plus faible que celles enregistrées à 20 et 30 mA.cm^{-2}.

IV.1.5 pH de la solution à traiter

Il est bien connu que le pH est un paramètre important qui influencent les performances des procédés électromembranaires. Plusieurs travaux antérieurs ont montré que pour certains cations métalliques le maximum d'élimination par ED a été obtenu à des pH proches de la neutralité (pH = 7) (Abou-Shady et al., 2012 ; Melnyk et Goncharuk, 2009 ; Lambert et al., 2006 ; Chen, et al., 2009 ; Dermentzis, 2010). Le pH de la solution à traiter influe sur les processus de fixation des ions à éliminer sur le MEI et sur leur transfert à travers la membrane. Quand le pH est acide les protons entrent en compétition avec les cations à éliminer pour se fixer sur la résine et ensuite se transférer à travers la membrane. Cependant, les pH basiques entrainent des précipitations sous forme d'hydroxyde au niveau de la membrane notamment dans le cas des cations de métaux lourds (Mohammadi et al., 2004 ; Abou-Shady et al., 2012). Nous avons montré aussi auparavant

(§ IV.1) que pendant l'EP, le pH de la solution traitée change d'une façon remarquable où il chute à cause de la substitution des cations métalliques par des protons venant de la solution d'ER.

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur l'élimination et le transfert des ions Cd(II), une série d'expériences a été réalisée en fixant les autres paramètres opératoires, et en faisant varier le pH de la solution contenant les ions Cd(II), d'une valeur de 1 jusqu'à une limite supérieure choisie de manière à éviter la formation d'hydroxyde susceptible de précipiter le Cd(II) et de perturber les résultats. Le pH supérieur choisi est 7.5 parce que un pH = 8 correspond à la précipitation des ions Cd(II) sous forme d'hydroxyde, même si la concentration est faible (Lide, 2002-2003). Les différents pHs étudiés sont : 1, 3, 5.7 et 7.5. L'ajustement du pH a été effectué à l'aide des solutions de HNO_3 et NaOH à 1 N. Les autres conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Débit de la solution à traiter est de 3 $mL.min^{-1}$;
- Densité de courant appliquée est du 10 $mA.cm^{-2}$;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 $mg.L^{-1}$;
- Electrolyte d'ER est l'HNO_3 ;
- Durée de traitement est de 6 h.

Pendant toutes les expériences, nous avons suivi la variation du pH dans le diluât (figures IV.9) et dans le concentrât (figures IV.10).

La figure IV.9 fait apparaitre que pour les solutions dont les pHs initiaux sont 5.7 et 7.5, le pH de la solution à la sortie du compartiment central baisse rapidement pour se stabiliser après une période de temps (3-4 heurs) vers 2.8 et 3 respectivement. Cette diminution du pH est due à l'acidification des solutions à traiter par les protons d'ER. Cependant, les solutions de pH 1 et pH 3 ne subissent pas de variation sensible de pH.

La variation du pH de la solution à traiter influence le pH du concentrât (figure IV.10) que dans les cas des pHs extrêmes étudiés (pH 1 et pH 7.5). En effet, quand le pH du de la solution est 1, le concentrât subit une légère diminution du pH et lorsque le pH de la solution est 7.5 on enregistre une légère augmentation du pH du concentrât. Cependant, dans le cas des pH 3 et 5.7, la variation du pH dans le concentrât est négligeable.

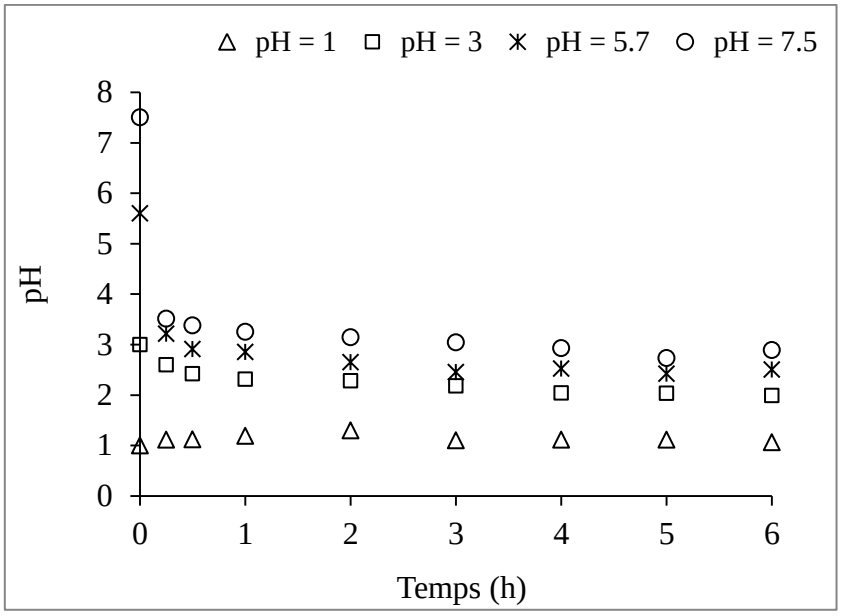

Figure IV.9: Variation du pH dans le diluât durant l'EP à différents pH.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; Electrolyte d'ER : HNO_3)

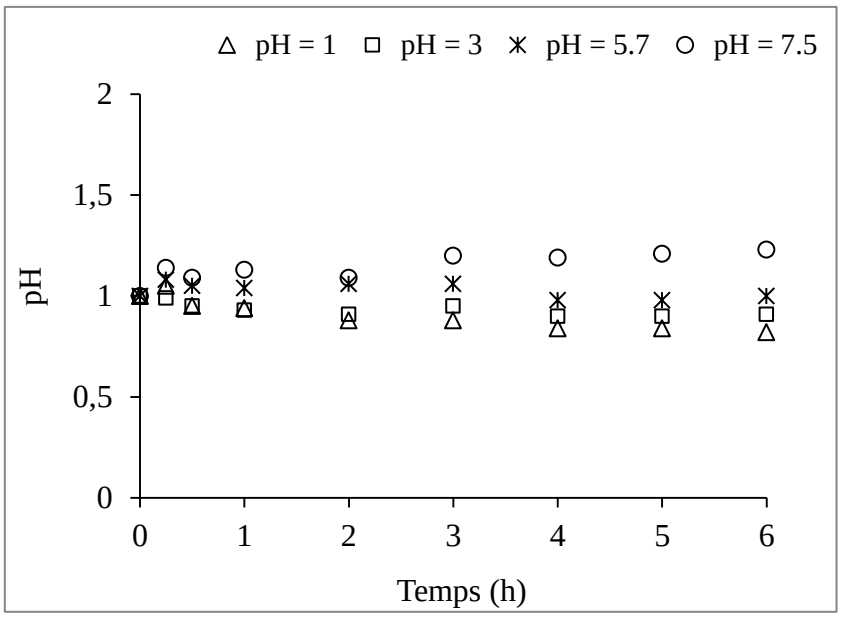

Figure IV.10: Variation du pH dans le concentrât durant l'EP à différents pH.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; Electrolyte d'ER : HNO_3)

L'effet du pH de la solution à traiter sur le transfert et l'élimination du Cd(II) a été également analysé. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.11, IV.12 et IV.13 et le tableau IV.9.

La figure V.11 montre que dans les deux expériences réalisées aux pHs 5.7 et pH 7.5, l'écart entre les nombres de moles transférées durant le procédé augmente seulement dans les 3

dernières heures. Ceci peut être interprété par le début de formation du dépôt après 3 heures de traitement d'une solution de pH 7.5. La formation de ce dépôt constatée à partir d'une durée dépassant trois heures (dans l'expérience à pH 7.5) explique la diminution du flux de transfert des ions Cd(II).

La figure V.12 montre que le flux de transfert des ions Cd(II) augmente avec le pH jusqu'au pH 5.75. Ceci peut être expliqué par la diminution de la concentration des protons en augmentant le pH. Les protons qui sont très mobiles et compétitifs et qui par conséquent se déplacent et se transfèrent majoritairement dans la résine et la membrane. Cependant, on constate une diminution du flux des ions Cd(II) au pH 7.5. On note qu'à la fin de cette expérience (expérience à pH 7.5) nous avons observé la formation d'un dépôt fin sur la membrane cathodique. L'analyse du dépôt a révélé qu'il est constitué principalement de cadmium.

L'influence du pH de la solution à traiter sur la quantité du Cd(II) fixé sur la résine, et déterminée à la fin de l'EP, a été également remarquée (tableau IV.9). Cette quantité du Cd(II) fixé augmente avec le pH. Ceci est expliqué partiellement par la diminution de la concentration des protons et par conséquent la diminution de leur compétition avec les cations Cd (II) à se fixer sur les sites échangeurs d'ions de la résine.

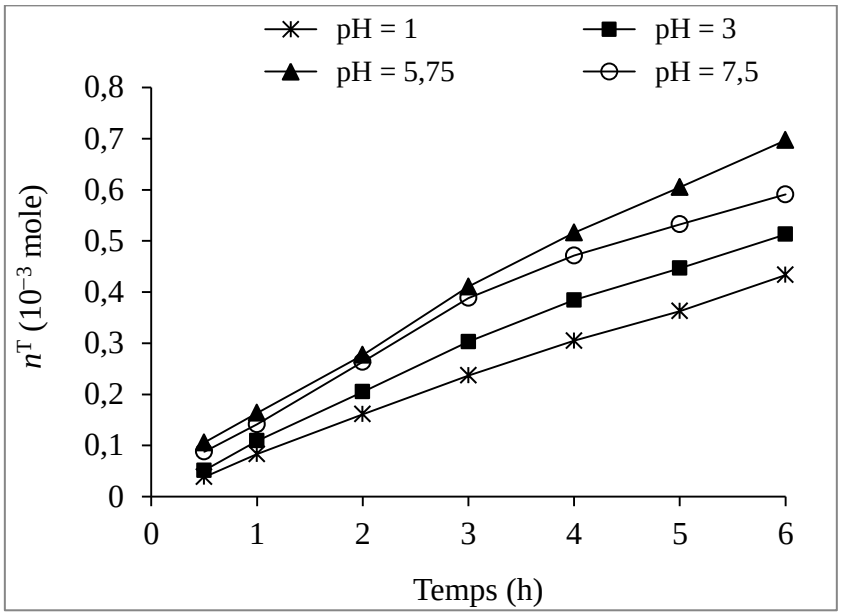

Figure IV.11: Variation du nombre de moles transférés du Cd(II) durant l'EP à différents pH. (Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; Electrolyte d'ER : HNO_3)

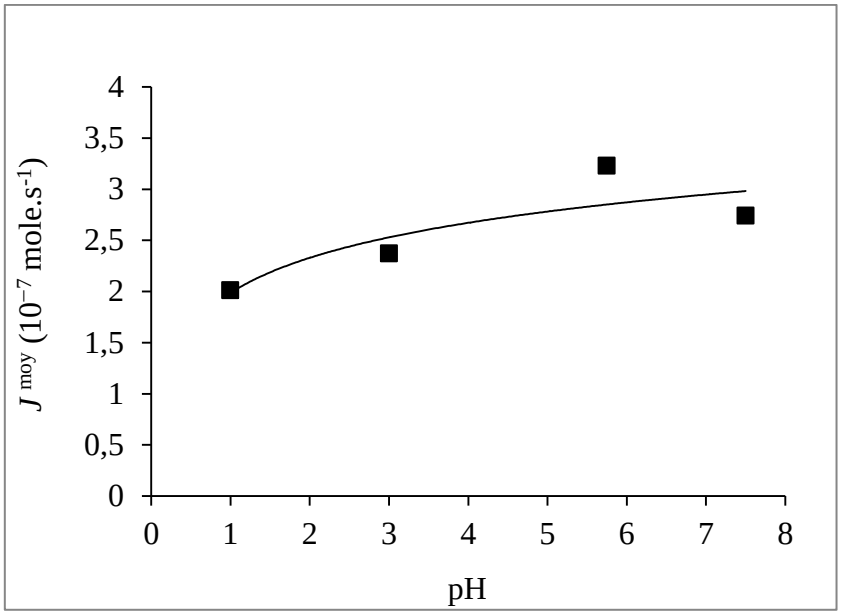

Figure V.12: Variation du flux moyen de transfert du Cd(II) en fonction du pH.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Tableau IV.9: Quantité du Cd(II) fixé sur la REC déterminée à la fin d'EP à différents pH.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; Electrolyte d'ER : HNO_3)

pH	1	3	5.7	7.5
C^F (10^{-3} mol.g^{-1})	0.231	0.328	0.421	0.432

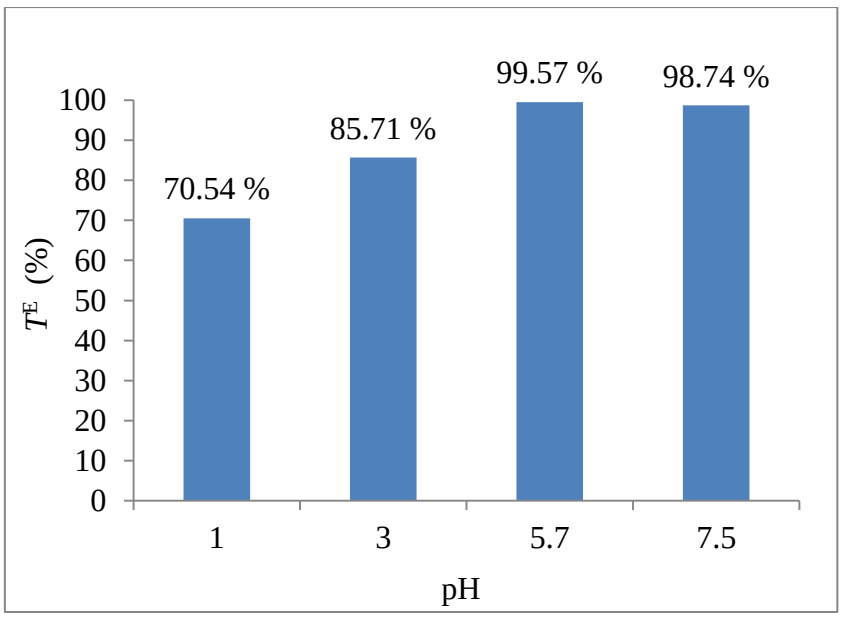

Figure IV.13: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction du pH.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; Electrolyte d'ER : HNO_3)

Les résultats d'épuration des solutions de différents pH ont permis de calculer les taux d'élimination (figure IV.13). Ces résultats montrent qu'effectivement lorsque le pH augmente dans l'intervalle 1-5.7 le taux d'élimination augmente. L'augmentation du pH dans cet intervalle entraine une diminution de la concentration des protons et par conséquent une diminution de la compétition des protons avec les ions Cd(II).

Pour les pH 1 et 3, les solutions étudiées sont très acides on s'attend à une forte compétition de fixation sur la résine et de transfert à travers la membrane entre les ions Cd(II) et les protons. C'est pour cette raison que les taux d'élimination à ces pHs sont plus faibles. A pH 7.5, malgré que la concentration des protons est encore plus faible, le taux d'élimination à ce pH est plus faible qu'avec le pH 5.7. Ce résultat s'explique par la précipitation partielle d'hydroxyde de Cd(II) obtenu sur la membrane.

IV.1.6 Nature de l'acide d'électrorégénération (ER)

Dans le procédé d'EP, l'ER continue du MEI est assurée par le transfert des ions du compartiment donneur au compartiment diluât (Basta et al., 1998; Smara et al., 2005; Kourda, 2000). Pour ce but, on fait circuler une solution d'électrolyte dans le compartiment adjacent au compartiment diluât du côté anodique dans le cas où il s'agit de cations d'ER. Les ions d'ER peuvent être des anions ou des cations selon la nature du MEI à régénérer. Basta et al., (1998) et Kourda, (2000) ont montré que les meilleures ER de REC et de TEC couplées à l'ED pour l'électroextraction des cations métalliques est obtenue avec les solutions acides.

Dans le but d'examiner l'influence de la nature de l'acide d'ER sur le transfert et l'élimination du Cd(II), nous avons étudié quatre solutions d'acides différents (HNO_3, HCl, H_2SO_4 et H_3PO_4). Ces solutions d'acides ayant la même concentration circulent dans les compartiments E_1, D, R et E_2 à une concentration normale identique (0.1 N). Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires suivantes :

- Débit de la solution à traiter est 3 $mL.min^{-1}$;
- Densité de courant appliquée est de 10 $mA.cm^{-2}$;
- Solution à traiter contenant du Cd(II) à 56.2 $mg.L^{-1}$ à un pH de 5.75;
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.10 et par la figure IV.14. Ces résultats ne montrent pas d'effet significatif de la nature de l'acide d'ER sur le transfert ou l'élimination des ions Cd(II). Les concentrations et par conséquent les nombres de moles des ions Cd(II) transférés

(tableau IV.10) en utilisant les différents acides sont très proches. Sauf dans le cas d'ER avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) où la quantité transférée et légèrement faible par rapport aux autres cas d'ER.

Tableau IV.10: Variation de la concentration, du nombre de moles transférées du facteur de concentration du Cd(II) dans le concentrât en fonction de la nature de l'acide d'ER.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; pH = 5.7; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1})

Acide d'ER	HCl	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4
C^R (mg.L^{-1})	123.9	125.6	122.7	112.3
n^T (10^{-3} mol)	0.552	0.559	0.547	0.500
F^C	2.204	2.234	2.183	1.998

L'élimination des ions Cd(II) (figure IV.14) n'est pas influencée par la nature de ces acides d'ER et sa concentration moyenne dans le diluât demeure faible dans tous les cas : $C^{moy} \leq 1$ mg.L^{-1}.

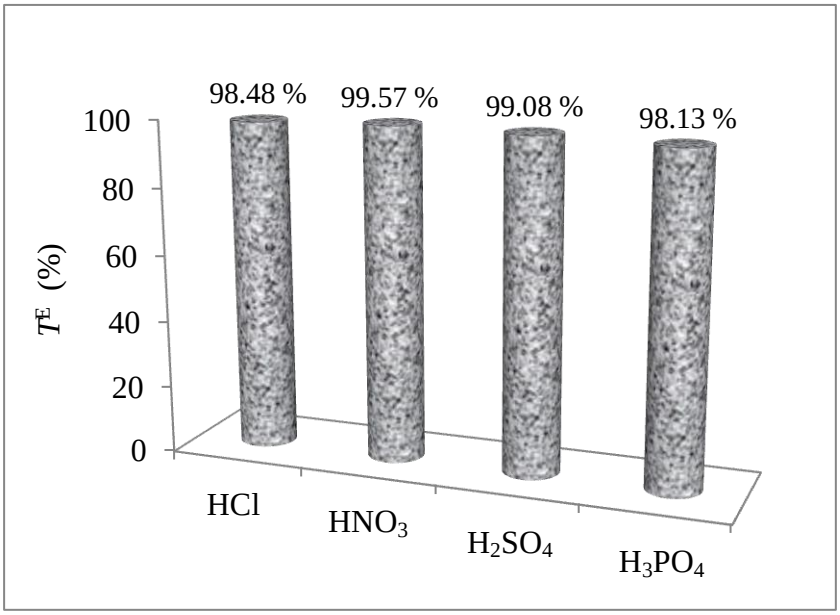

Figure IV.14: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la nature de l'acide d'ER.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; pH = 5.7; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1})

En effet, la nature de l'acide d'ER n'a pas d'effet significatif sur le transfert des ions Cd(II). Dans tous les cas des acides étudiés, on note également une efficacité d'élimination ≥ 98 %. Une étude similaire a été effectuée par Smara et al., (2005) pour l'électroextraction de certains cations métalliques (Cd(II), Pb(II), Zn(II) et Cu(II)). Les auteurs ont trouvé que pour les quatre cations l'épuration de la solution n'est pas influencée par la nature de l'acide et la concentration dans le

diluât demeure faible (≤ 3 mg.L^{-1}). Par contre ils ont noté une différence entre les concentrations dans le concentrât. Leur étude a montré également qu'en utilisant les solutions de HCl et de H_2SO_4 comme solutions d'ER pour l'électroextraction des ions Pb(II), un précipité se forme au niveau de la résine. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la faible solubilité du chlorure et du sulfate de plomb.

Sur la base des résultats obtenus dans cette étude et ceux obtenus par Smara et al., (2005) tous les acides peuvent être utilisés dans l'ER de la résine en EP. Néanmoins l'acide nitrique sera choisi pour la suite de l'étude afin d'éviter les phénomènes de précipitation lors de l'introduction des autres cations métalliques dans la solution à étudier.

IV.1.7 Influence de la concentration initiale du Cd(II) dans le concentrât

Dans le but d'étudier l'influence de la présence des ions Cd(II) dans le compartiment receveur (concentrât) sur l'efficacité du procédé, des expériences d'EP ont été réalisées en faisant circuler, dans le concentrât une solution contenant initialement le Cd(II).

Les concentrations étudiées dans le concentrât sont relativement élevées par rapport à celle de la solution à traiter (C_0 = 56.2 mg.L^{-1}). Ces concentrations ont été préparées selon la manière suivante : C_0×0, C_0×2, C_0×5, C_0×10 et C_0×15 qui correspondent aux concentrations : 0, 112.4, 281, 562 et 843 mg.L^{-1} respectivement. Pour toutes les expériences, les autres paramètres opératoires ont été fixés à leurs valeurs optimales :

- Débit de la solution à traiter est 3 mL.min^{-1} ;
- Densité de courant appliquée est de 10 mA.cm^{-2} ;
- Solution à traiter contenant le Cd(II) à 56.2 mg.L^{-1} à un pH de 5.7;
- Electrolyte d'ER est l'HNO_3.
- Durée de traitement est de 6 h.

Les résultats du transfert sont exprimés en nombre de moles d'ions de Cd(II) transférés en fonction de la concentration initiale dans le concentrât (figure V.15). Rappelons que dans cette étude le nombre de moles transférées est la différence entre le nombre de moles initial et final. Ces nombres de moles initiaux et finaux ont été calculés à partir des concentrations initiales et finales de la solution du concentrât.

Les résultats présentés dans la figure V.15 montrent que le processus de transfert reste efficace pour une concentration égale ou inferieure à 112.4 ppm. Après cette concentration la quantité du Cd(II) transférée commence à diminuer.

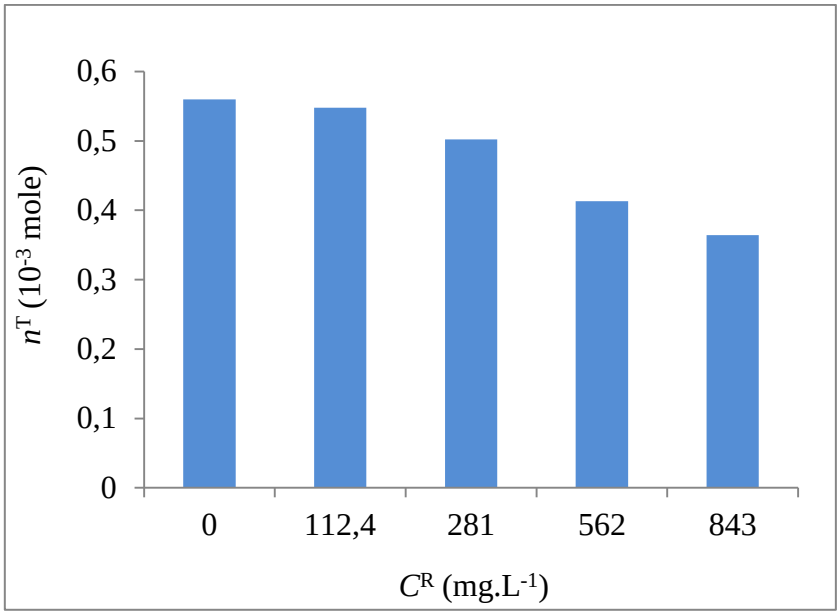

Figure IV.15: Variation du nombre de moles du Cd(II) transférées en fonction de la concentration initiale dans le concentrât. (Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; pH = 5.75; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; ER avec HNO_3)

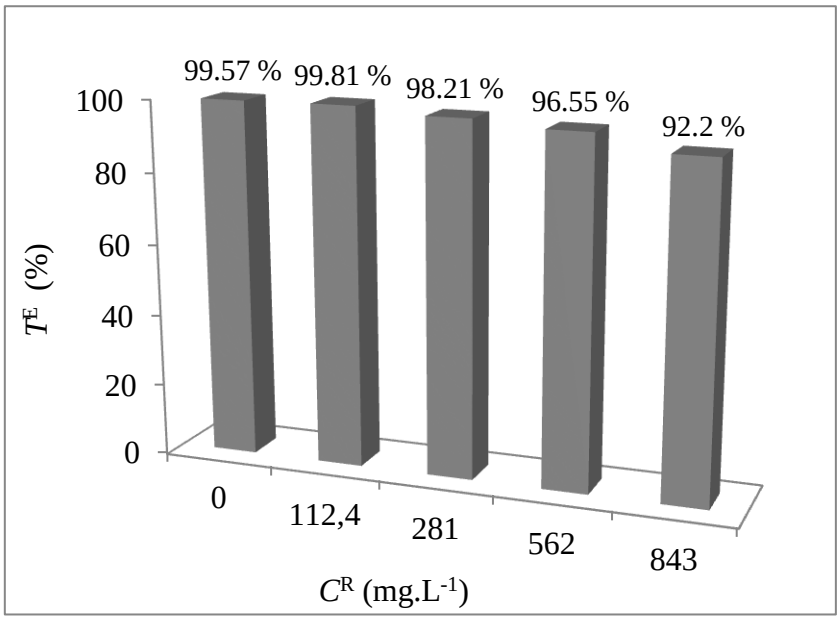

Figure IV.16: Variation du taux d'élimination du Cd(II) en fonction de la concentration initiale dans le concentrât. (Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; pH = 5.7; C^{init} = 56.2 mg.L^{-1}; ER avec HNO_3)

En général, selon l'équation de Nernst-Planck, le flux de transfert global des ions correspond à la somme des flux de migration et de diffusion. Le flux de diffusion diminue lorsque la concentration dans le concentrât augmente. Comme la concentration des ions Cd(II) dans le

compartiment du concentrât est plus grande que celle dans le compartiment du diluât, il se produit un flux de diffusion opposé au flux de migration. Ce flux de diffusion ralentit le transfert du cadmium et par voie de conséquence il réduit le taux d'élimination. C'est-ce qu'on peut remarquer dans la figure V.16, où le taux d'élimination va diminuer à partir de la concentration 281 $mg.L^{-1}$.

IV.1.8 Concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter

Le but de la présente étude est d'examiner l'influence de la concentration initiale du Cd(II) dans la solution à traiter sur l'efficacité du procédé et par conséquent voir jusqu'à quelle concentration l'élimination par EP demeure efficace. Selon la littérature, dans les conditions optimales, l'EP sur résine peut traiter efficacement des solutions contenant un ou plusieurs cations métalliques à des concentrations moyennement importantes (Smara et al., 2005; Kourda, 2000; Dzyazko et Belyakov, 2004; Smara et al., 2007; Vasilyuk et al., 2004). Par exemple, Smara et al., (2005) ont atteint des taux d'élimination ≥ 98 % des ions Pb(II) et Cd(II) avec des concentrations allant jusqu'à 100 et 40 $mg.L^{-1}$ pour le plomb et le cadmium respectivement.

Pour réaliser cette étude, nous avons testé plusieurs concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ qui correspondent aux concentrations massiques : 11.24 et 1124 $mg.L^{-1}$ respectivement. Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment. Au cours des expériences, les concentrations dans le diluât et le concentrât ont été analysées parallèlement. Les résultats obtenus sont exprimés par les tableaux IV.11 et IV.12 et la figure IV.17.

D'après les résultats du tableau V.11 on remarque que le nombre de moles du Cd(II) dans le concentrât ainsi que le flux de transfert augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter.

Tableau IV.11: Nombre de moles transférées et flux de transfert du Cd(II) en fonction de sa concentration initiale dans la solution à traiter.
(Q = 3 $mL.min^{-1}$; i = 10 $mA.cm^{-2}$; pH = 5.75; ER avec HNO_3)

C^{init} ($mg.L^{-1}$)	11.24	56.20	112.4	224.8	562.0	1124
n^T (10^{-3} mol)	0.173	0.607	1.129	2.223	4.08	4.41
J^{moy} (10^{-7} $mol.s^{-1}$)	0.805	2.811	5.227	10.29	18.91	20.41

On peut constater également sur la figure V.17 que la concentration dans le concentrât augmente avec la concentration initiale dans la solution à traiter. Ce résultat est logique puisque, les flux de diffusion et les flux de migration dépendent de la concentration.

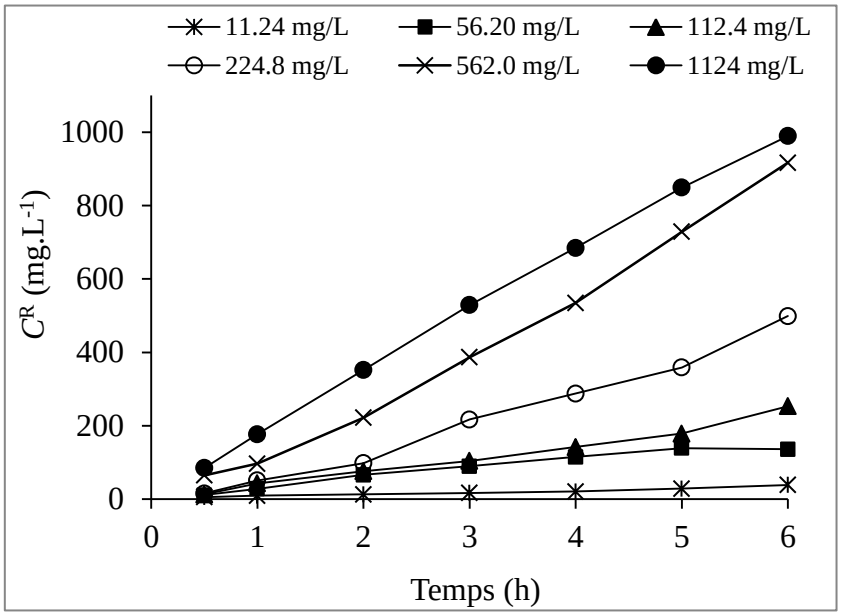

Figure IV.17: Evolution de la concentration du Cd(II) dans le concentrât durant l'EP pour les différentes concentrations initiales dans la solution à traiter.
(Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; pH = 5.75; ER avec HNO_3)

Cependant, les valeurs des taux d'épuration portées dans le tableau V.12, montrent que l'élimination des ions Cd(II) est quasiment totale pour des concentrations initiales ≤ 224.8 mg.L^{-1} (2 10^{-3} M) ce qui prouve l'efficacité de la technique. Néanmoins, l'efficacité de la technique décroît d'une façon drastique à partir d'une concentration de 562 mg.L^{-1} (5 10^{-3} M).

Tableau IV.12: Taux d'élimination du Cd(II) en fonction de sa concentration initiale dans la solution à traiter. (Q = 3 mL.min^{-1}; i = 10 mA.cm^{-2}; pH = 5.75; Electrolyte d'ER: HNO_3)

C^{init} (mol.L^{-1})	10^{-4}	5 10^{-4}	10^{-3}	2 10^{-3}	5 10^{-3}	10^{-2}
C^{init} (mg.L^{-1})	11.24	56.20	112.4	224.8	562.0	1124
T^E (%)	99.50	99.57	99.15	98.12	85.94	53.14

A la fin des expériences réalisées aux concentrations 562 et 1124 mg.L^{-1} (5 10^{-3} et 10^{-2} M respectivement) en Cd(II), un dépôt a été observé au niveau de la résine. La formation de ce dépôt est plus intense dans le cas de la concentration 1124 mg.L^{-1}. L'analyse de ce dépôt a montré qu'il est constitué principalement du Cd(II). Le commencement de la formation de ce

dépôt lors de la concentration 1124 $mg.L^{-1}$ se traduit dans la figure V.17 par l'écart faible qu'existe entre les deux courbes d'évolution des concentrations du Cd(II) dans le concentrât, pour les concentrations initiales 562 et 1124 $mg.L^{-1}$. La formation du dépôt est probablement due à l'accumulation d'une concentration très élevée en Cd(II) sur la résine et à la surface de la membrane devant la concentration des protons d'ER, conduisant par la suite à une augmentation du pH local qui à son tour entraîne la précipitation du Cd(II) sous forme d'hydroxyde.

Enfin, les résultats obtenus dans cette étude montrent que, sous les conditions opératoires optimales, la technique d'EP sur REC forte permet d'éliminer quasiment tout le cadmium ($T^E \geq$ 98 %) d'une solution de concentration allant jusqu'à 2.10^{-3} M (224.8 $mg.L^{-1}$).

Il faut néanmoins noter que pour les fortes concentrations en Cd(II) et lorsque la solution circule en mode de CO, c'est-à-dire en un simple passage et que dans une installation industrielle utilisant ce mode de circulation, plusieurs électrodialyseurs doivent être connectés en série de telle sorte que la concentration d'alimentation décroît par paliers (Brun, 1989).

Conclusion

Cette partie d'étude a montré que l'introduction d'une REC forte dans l'ED permet d'améliorer efficacement la conductivité de la solution diluée dans le compartiment de l'électrodialyseur, et par conséquent réduire la consommation d'énergie. L'ajout de la REC améliore également l'efficacité d'élimination et de transfert de masse. Le traitement en mode CO est plus efficace que celui en CF.

On a montré qu'en mode de CO, plus le débit est faible plus le taux d'élimination est élevé. On a obtenu aussi que dans l'intervalle 1-10 $mA.cm^{-2}$, le taux d'élimination augmente avec la densité de courant. Le taux d'élimination diminue également avec la diminution du pH. L'augmentation de la concentration du Cd(II) jusqu'à un certain niveau, 281 $mg.L^{-1}$ pour le concentrât et 224.8 $mg.L^{-1}$ pour le diluât, n'affecte pas l'efficacité du procédé d'EP.