

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
امعة عمّار ثليج  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière

## ***Mémoire de Master***

**Domaine :** Sciences de la Matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Chimie des molécules et matériaux  
inorganique

**Par :**

**CHATTA Hadjer**

**THÈME**

---

# **Étude électrochimique du transfert de masse à travers les membranes échangeuses d'ions**

---

*Soutenue publiquement devant le jury composé de:*

<i>Mr. Saïdat Boubakeur</i>	<i>M.C.A.</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. Hamdi Ahmed</i>	<i>M.A.A.</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mme. Ami Yasmina</i>	<i>M.A.A.</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. Zerdoumi Ridha</i>	<i>M.A.B.</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mr. Ferhat Mahmoud</i>	<i>M.C.B.</i>	<i>Co-Rapporteur</i>

**Année Universitaire 2014/2015**



## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de recherche de physico-chimie des matériaux à l'université de Laghouat, je tiens à remercier Mr.Zardoumi Ridha pour m'avoir dirigé tout au long de ce travail et m'avoir découvrir des notions très diverses de ce sujet et leur conseils et encouragement.*

*Merci de m'avoir fait confiance sur ce projet.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et profond remerciements à Mr.Ferhat Mahimoud pour m'avoir donné la force, le courage et la volonté, Merci pour vous précieux conseils.*

*Je remercie Mr. Saidat boubakeur pour avoir accepté la présidence de jury de soutenance, et Mr.Hamdi Ahmed avec Mme. Ami Yasmina, qui ont accepté d'examiner ce travail et de participer au jury, et que je suis honoré par leur présence.*

*Merci à tout le personnel du département et mes collègues de travail au laboratoire de recherche, sans exception de près ou de loin pour leur aide à ce travail.*

*Enfin, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à maman, mes sœurs, mon mari et à toute ma famille qui de près ou de loin m'ont encouragé et ont contribué à leur façon à la réalisation de ce travail.*

*Merci infiniment*

*Hadjer.*

# *Dédicaces*

*Je voudrais dédier cet humble travail*

*A ma chère maman et mon cher papa que dieu lui accorde a son vaste paradis, qui ont veillé à ce que je sois ce que je suis devenu maintenant.*

*A mes chères sœurs : Sabrina, Sihem, Lina.*

*A mon cher mari Omar.*

*A ma belle famille : mes beaux parents, mon beau frère et sa femme, mes belles sœurs.*

*A mes tantes.*

*A mes cousin(e)s.*

*A mes ami(e)s: Kheira, Khaoula, Houda, Rachda, Aicha Syria.*

*A tous ceux qui m'aime Hadjer*







*Sommaire*



# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

## Chapitre I

### *Généralité sur les membranes*

**I.1 Généralités sur les membranes** ..... 3

I.1.1 *Définition* ..... 3

**I.2 Membranes échangeuses des ions** ..... 4

I.2.1 *Définition* ..... 4

**I.3 Différents types de membranes échangeuses d'ions** ..... 5

**I.4 Caractérisation des MEI** ..... 7

**I.5 Grandeurs de la caractérisation statique des M**..... 7

I.5.1 *Capacité d'échange* ..... 7

I.5.2 *Taux de gonflement* ..... 7

I.5.3 *Densité membranaire* ..... 8

I.5.4 *Constante d'affinité et le facteur de séparation* ..... 8

I.5.5 *Potentiel de membrane* ..... 9

**I.6 Grandeurs de la caractérisation statique des MEI** ..... 9

I.6.1 *Perméabilité sélective* ..... 9

I.6.2 *Perméabilité d'une MEI* ..... 9

I.6.3 *Perméabilité de diffusion ionique des MEI* ..... 10

I.6.4 *Perméabilité des MEI aux solvants* ..... 10

I.6.5 *Résistance électrique* ..... 11

I.6.6 *Conductivité électrique membranaire* ..... 11

**Références** .....12

## Chapitre II

## *Procédés électromembranaires*

<b>II. Procédés électromembranaires</b> .....	14
<b>II.2 Procédés de séparation électromembranaires</b> .....	14
II.2.1 <i>Electrodialyse conventionnelle (EDC)</i> .....	14
II.2.2 <i>Principales applications de l'électrodialyse conventionnelle</i> .....	14
<b>II.3 Limitation de la technique :</b> .....	15
II.3.1 <i>Polarisation primaire : polarisation de la concentration</i> .....	15
II.3.2 <i>Polarisation secondaire : Colmatage</i> .....	15
<b>II.4 Electrodialyse a membrane bipolaire</b> .....	15
<b>II.5 Electrodialyse a membrane : Electro-électrodialyse</b> .....	16
<b>II.6 Electrodeionisation</b> .....	16
<b>II.7 Applications récentes des MEI dans la conversion d'énergie</b> .....	17
II.7.1 <i>Electrodialyse inverse EDI</i> .....	18
II.7.2 <i>Piles à combustible</i> .....	19
II.7.3 <i>Différentes types de piles à combustible</i> .....	20
II.7.4 <i>Pile à combustible à membranes échangeuses de protons</i> .....	20
II.7.5 <i>Piles à combustible à utilisation directe de méthanol</i> .....	21
II.7.6 <i>Avantages et inconvénients des PEMFC, DMFC</i> .....	21
II.7.6.1 <i>Avantages</i> .....	21
II.7.6.2 <i>Inconvénients</i> .....	22
<b>Références</b> .....	23

## **Chapitre III**

### *Polarisation de concentration électro-membranaire*

#### *et courant supracritique*

<b>III.1 Polarisation de concentration</b> .....	24
III.1.1 <i>Définition</i> .....	24

<b>III.2 Théorie classique de la polarisation électrochimique</b> .....	24
<b>III.3 Polarisation de concentration en électrodialyse</b> .....	25
III.3.1 <i>Définition et mise en équations du courant limite</i> .....	25
III.3.2 <i>Densité de courant limite</i> .....	27
<b>III.4 Facteurs qui influent sur l'intensité du courant limite</b> .....	28
III.4.1 <i>Influence de la concentration</i> .....	28
III.4.2 <i>Influence des conditions hydrodynamiques</i> .....	28
III.4.3 <i>Influence de la température</i> .....	29
III.4.4 <i>Influence de la nature de la membrane</i> .....	29
<b>III.5 Nature du courant supracritique</b> .....	30
III.5.1 <i>Electroconvection</i> .....	31
III.5.2 <i>Convection gravitationnelle</i> .....	31
III.5.3 <i>Dissociation de l'eau</i> .....	31
<b>III.6 Mécanismes de la dissociation de l'eau</b> .....	32
III.6.1 <i>Théorie de la réaction autocatalytique</i> .....	32
III.6.2 <i>Théorie d'Onsager</i> .....	33
III.6.2.1 <i>Premier effet Wien</i> .....	33
III.6.2.2 <i>Deuxième effet Wien</i> .....	33
<b>Références</b> .....	35

## **Chapitre IV**

### *Matériels et méthodes expérimentales*

<b>IV.1 Introduction</b> .....	38
<b>IV.2 Dispositif de mesure</b> .....	38
<b>IV.3 Montage d'étude électrochimique des membranes</b> .....	38
<b>IV.4 Description de la cellule</b> .....	39
<b>IV.5 Membranes étudiées</b> .....	40
IV.5.1 <i>Propriétés physico-chimiques</i> .....	40
<b>IV.6 Conditionnement des membranes</b> .....	41
IV.6.1 <i>Cycle pour la membrane échangeuses d'anions</i> .....	41
IV.6.2 <i>Cycle pour la membrane échangeuses de cations</i> ...	42
<b>IV.7 Produits chimiques utilisés</b> .....	42
<b>IV.8 Méthodes de détermination de la densité du courant limite</b> .....	43

<b>IV.9 Techniques électrochimiques utilisées</b> .....	45
IV.9.1 <i>Voltamétrie a balayage linéaire</i> .....	45
IV.9.1.1 <i>Voltamétrie a balayage linéaire en mode Galvanostatique</i> .....	45
IV.9.2 <i>Chronopotentiométrie</i> .....	45
<b>Références</b> .....	47

## **Chapitre V**

### ***Résultats et discussions***

<b>V.1 Première Partie</b> .....	49
V.1.1 <i>Caractéristique des courbes courant -potentiel (I-V)</i> .....	49
V.1.2 <i>Caractéristique des courbes courant -potentiel (I-V)</i> .....	50
V.1.3 <i>Effet de la vitesse de balayage sur les courbes (I-V)</i> .....	53
V.1.3.1 <i>Relation entre <math>I_{lim}</math> et la vitesse de balayage</i> .....	54
V.1.4 <i>Caractéristique des courbes courant -potentiel (I-V)</i> .....	55
V.1.4.1 <i>Effet de la nature des contre-ions</i> .....	55
V.1.4.2 <i>Effet de la nature des co-ions</i> .....	56
V.1.5 <i>Etude chronopotentiométrique</i> .....	57
V.1.5.1 <i>Description du chronopotentiogramme</i> .....	57
V.1.5.2 <i>Effet du courant sur le temps de la transition</i> .....	58
<b>V.2 Deuxième Partie</b> .....	62
V.2.1 <i>Effet de l'acétate de sodium <math>NaC_2H_3O_2</math> sur les courbes (I-V)</i> ...	62
V.2.2 <i>Effet de la vitesse de balayage</i> .....	63
V.2.3 <i>Effet de l'acide acétique sur les courbes</i> .....	64
V.2.4 <i>Effet du mélange</i> .....	65
V.2.5 <i>Etude chronopotentiométrique</i> .....	66
<b>V.3 Troisième partie</b> .....	70
V.3.1 <i>Effet de chlorure d'ammonium sur les courbes</i> .....	71
V.3.2 <i>Effet du mélange chlorure d'ammonium /ammoniac</i> .....	71
V.3.3 <i>Effet de chlorure d'ammonium sur les courbes</i> .....	72
V.3.3.1 <i>Etude chronopotentiométrique</i> .....	73
<b>Références</b> .....	76
<b>Conclusion générale</b> .....	77



# Liste des Figures

## *Chapitre I*

- Figure I.1 :** Principe de fonctionnement d'une membrane.....3
- Figure I.2 :** Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations.....4
- Figure I.3 :** Schéma général d'une membrane bipolaire.....6

## *Chapitre II*

- Figure II.1 :** Principe de l'électrodialyse conventionnelle.....13
- Figure II.2 :** Schéma illustrant l'arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaire .....16
- Figure II.3 :** Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane.....16
- Figure II.4 :** Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électrodéionisation.....17
- Figure II.5 :** Principe de l'électrodialyse inverse.....18
- Figure II.6 :** Principe de la pile à combustible.....18
- Figure II.7 :** Réaction dans la PEMFC.....19
- Figure II.8 :** Principe de la DMFC .....20

## *Chapitre III*

- Figure III.1 :** Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.....24
- Figure III.2 :** Allure générale de la courbe I-V selon la théorie classique de polarisation.....25
- Figure III.3 :** Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement.....27
- Figure III.4 :** Effet de la concentration de l'électrolyte sur les courbes I-V.....28
- Figure III.5 :** Courbes i-V pour différentes membranes échangeuses d'anions.....29
- Figure III.6 :** Mécanismes de transfert du courant supracritique.....30

<b>Figure III.7 :</b> Schéma montrant l'émergence de l'électroconvection à l'entrée d'un nanopore à membrane avec des parois chargées.....	31
--	----

### *Chapitre IV*

<b>Figure IV.1 :</b> Montage expérimental utilisé pour les mesures courant potentiel (I-V) et chronopotentiométrie (V-t) du système électromembranaire .....	38
<b>Figure IV.2 :</b> Photographie de la cellule à quatre électrodes et deux compartiments.....	39
<b>Figure IV.3 :</b> Cellule électrochimique à quatre électrodes et deux compartiments. ....	40
<b>Figure IV.4 :</b> Courbe dérivée (dV/dI) .L'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.05N, CMX.....	43
<b>Figure IV.5 :</b> Courbe I-V Méthodes de détermination du courant limite, Résistance et longueur du palier ; la membrane CMX, l'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.05N .....	43
<b>Figure IV.6 :</b> Représentation de Cowan-Brown des données courant –potentiel. L'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.05N Membrane CMX.....	44
<b>Figure IV.7 :</b> Courbe Résistance (V/I) en fonction du courant (I).L'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.05N Membrane CMX.....	44

### *Chapitre V*

<b>Figure V.1 :</b> Courbe I-V pour la membrane CMX (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.1N à 10μA/sec).....	49
<b>Figure V.2 :</b> Courbe dérivée (dV/dI). K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.1N, CMX.....	50
<b>Figure V.3:</b> Influence de la concentration de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sur les courbes I-V de la membrane CMX.....	50
<b>Figure V.4 :</b> Influence de la concentration de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sur les courbes I-V de la membrane AMX.....	51
<b>Figure V.5 :</b> Densité de courant limite en fonction de la concentration de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour CMX et AMX .....	52
<b>Figure V.6 :</b> Pente ohmique et la pente de polarisation en fonction de la concentration de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour les membranes CMX, AMX.....	53
<b>Figure V.7 :</b> Effet de la vitesse de balayage sur la courbe I-V AMX, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05N.....	54
<b>Figure V.8 :</b> Variation de densité de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (AMX. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05N).....	55
<b>Figure V.9 :</b> Comparaison des contres ions Na <sup>+</sup> et K CMX. (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05N)...	56

<b>Figure V.10 :</b> Comparaison entre $\text{NH}_4\text{Cl}$ et $\text{NaCl}$ ; (AMX, 0.05N).....	57
<b>Figure V.11 :</b> Courbe ddp transmembranaire - temps (AMX et $\text{NH}_4\text{Cl}$ à 0.05N).....	58
<b>Figure V.12 :</b> Courbes ddp transmembranaire - temps (CMX, AMX, $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) aux différentes densités de courants pour la région ohmique.....	59
<b>Figure V.13 :</b> Différents chronopotentiogrammes pour les membranes CMX, AMX ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) aux différentes densités de courants pour la région de polarisation.....	60
<b>Figure V.14 :</b> Différents chronopotentiogrammes pour les membranes CMX, AMX ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) aux différentes densités de courants pour la région supra-critique.....	61
<b>Figure V.15 :</b> Influence de la concentration $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ sur les courbes I-V pour les membranes CMX, AMX.....	63
<b>Figure V.16 :</b> Effet de la vitesse de balayage sur les courbes I-V ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0.05N CMX).....	63
<b>Figure V.17 :</b> Influence de la concentration de l'acide acétique sur les courbes I-V des membranes CMX et AMX.....	64
<b>Figure V.18 :</b> Effet du mélange acétate de sodium /acide acétique sur les courbes I-V .....	65
<b>Figure V.19 :</b> Courbes ddp transmembranaire - temps à des différentes densités de courants pour la région ohmique (CMX, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).....	66
<b>Figure V.20 :</b> Courbes ddp transmembranaire - temps à des différentes densités de courants pour la région de polarisation (CMX, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).....	66
<b>Figure V.21 :</b> Courbes ddp transmembranaire - temps à des différentes densités de courants pour la région supra-critique (CMX, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).....	67
<b>Figure V.22 :</b> Chronopotentiogrammes obtenus à une densité de courant de $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ pour la région ohmique (CMX, tampon acétique).....	68
<b>Figure V.23 :</b> Chronopotentiogrammes obtenus à une densité de courant de $3\text{mA}/\text{cm}^2$ pour la région ohmique (CMX, tampon acétique).....	69
<b>Figure V.24 :</b> Chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant supérieure à $3\text{mA}/\text{cm}^2$ pour la région ohmique (CMX, tampon acétique).....	69
<b>Figure V.25 :</b> Chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant limite caractéristique pour chaque concentration (CMX, tampon acétique).....	69
<b>Figure V.26 :</b> Chronopotentiogrammes obtenus à une densité de courant de $14\text{mA}/\text{cm}^2$ pour la région supra-critique (CMX, tampon acétique).....	70

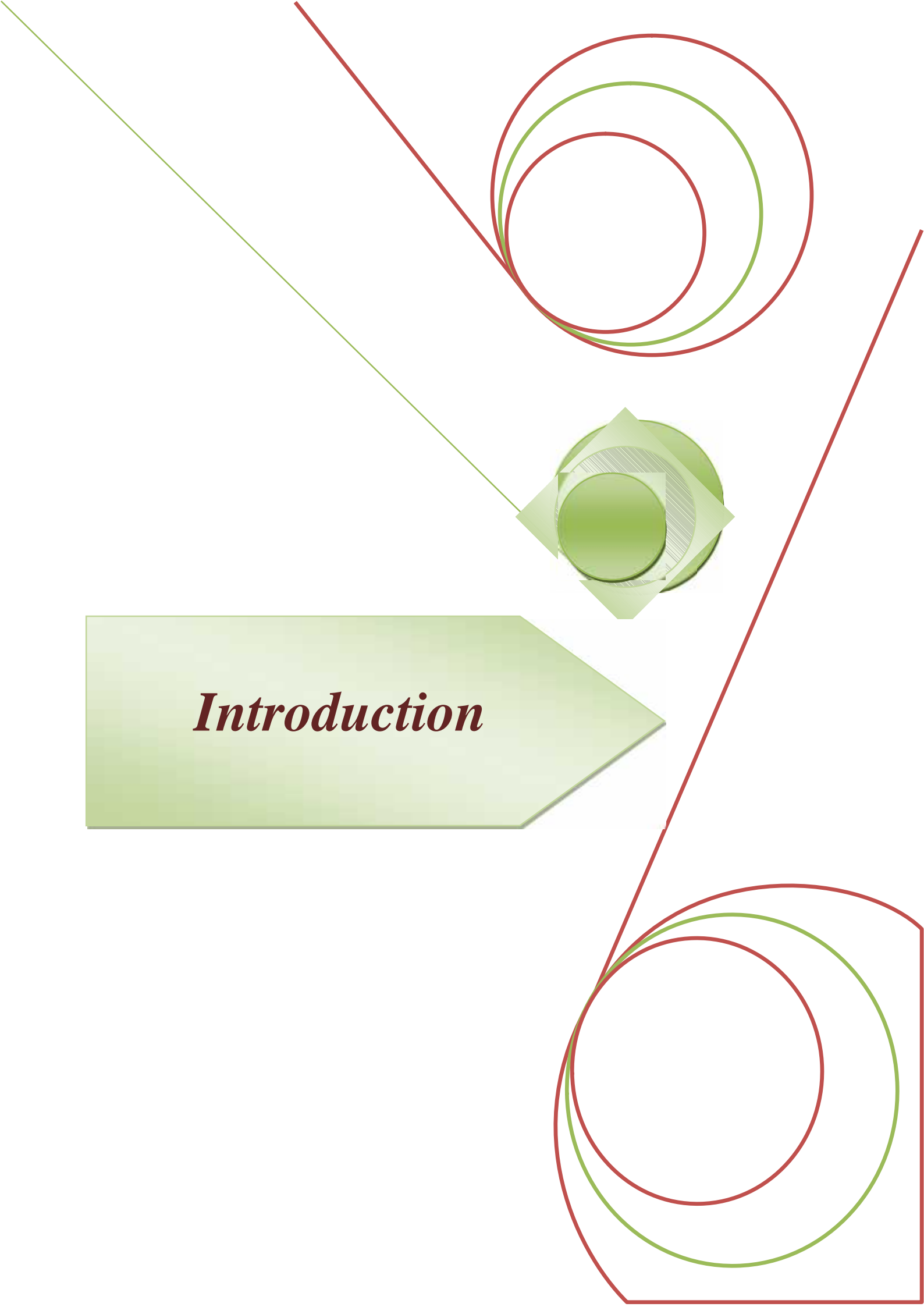
<b>Figure V.27 :</b> Influence de $\text{NH}_4\text{Cl}$ sur les courbes I-V pour les membranes AMX, CMX.....	71
<b>Figure V.28 :</b> Influence de la concentration de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ sur les courbes I-V pour la membrane AMX.....	72
<b>Figure V.29 :</b> Chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant caractéristique pour les 3 régions (ohmique, polarisation, supra-critique). ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0.05N, CMX).....	73
<b>Figure V.30 :</b> Différents chronopotentiogrammes pour AMX et la solution d'électrolyte $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ aux différentes densités de courants pour la région ohmique.....	73
<b>Figure V.31 :</b> Différents chronopotentiogrammes pour AMX et la solution d'électrolyte $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ aux différentes densités de courants pour la région de polarisation.....	74
<b>Figure V.32 :</b> Différents chronopotentiogrammes pour AMX et la solution d'électrolyte $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ aux différentes densités de courants pour la région supracritique.....	74

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI.....	5
<b>Tableau IV.1 :</b> Propriétés physico-chimiques de membranes.....	41
<b>Tableau IV.2 :</b> Produits chimiques.....	42

## *Liste des abréviations*

- ED : Électrodialyse.
- MEI : Membranes échangeuses d'ions.
- MEC : Membranes échangeuses de cations.
- MEA : Membranes échangeuses d'anions.
- EDC : Électrodialyse conventionnelle.
- CP : Polarisation de concentration.
- MBE : Membrane bipolaire.
- EDI : Électrodialyse inverse.
- PEMFC : La pile à combustible à membranes échangeuses de protons.
- DMFC : Les piles à combustible à utilisation directe de méthanol.
- PMMA : polyméthacrylate de méthyle.
- CMX : Membrane cationique.
- AMX : Membrane anionique.
- LSV : Voltamétrie à balayage linéaire.



***Introduction***



Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des barrières permselectives, qui sous l'effet d'une force de transfert, vont permettre ou interdire le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elles séparent, la force de motrice peut être un gradient de pression (pésodialyse), d'activité (dialyse), de potentiel électrique (électrodialyse), ou de température. Elles ont des applications variées : énergie renouvelable (pile à combustible, électrodialyse inverse), synthèse électrochimique (chlore/ soude, acide/base...etc.), dessalement, environnement (dépollution des eaux), purification (agro-alimentaire)...etc. [1,2].

Malgré ces applications, les MEI restent encore mal connues sous différents aspects : La structure de la membrane, les mécanismes de conduction, de polarisation et de dissociation de l'eau, de colmatage ... [3,4].

Des recherches de plus en plus poussées ont pour objet de mieux comprendre le fonctionnement des membranes, d'en créer de plus performantes ou plus spécifiques, et aussi de mettre au point des procédés permettant d'accéder à de nouvelles applications.

Le mémoire a été organisé en cinq chapitres.

- dans le premier chapitre, nous décrirons certaines notions générales sur les MEI
- Le deuxième chapitre présente les différentes applications des MEI.
- le troisième chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la polarisation de concentration en électrodialyse et ses conséquences ainsi que les différentes théories proposées pour expliquer le phénomène.
- Le quatrième chapitre présente les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Enfin, dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux et la discussion des courbes réalisées sur les MEI dans différentes conditions.

Références bibliographiques

[1].**T.SATA**, " *Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application*". Royal Society of chemistry, (2004).

[2].**Y.TANAKA**, et **al.** "Ion-Exchange Membranes." *International Journal of Chemical Engineering*, (2012).

[3].**N.PISMENKAYA**, et **al.** "Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer." *The Journal of Physical Chemistry* 116.7, (2012): 2145-2161.

[4].**NIKONENKO, V. Victor**, et **al.** "Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis." *Advances in colloid and interface science* 160.1, (2010): 101-123.

The background features a decorative graphic consisting of several overlapping circles in red and green. A central 3D sphere is rendered with a green-to-white gradient and a grid of lines, giving it a crystalline or molecular appearance. A green arrow points from the top left towards this central sphere. The overall design is clean and scientific.

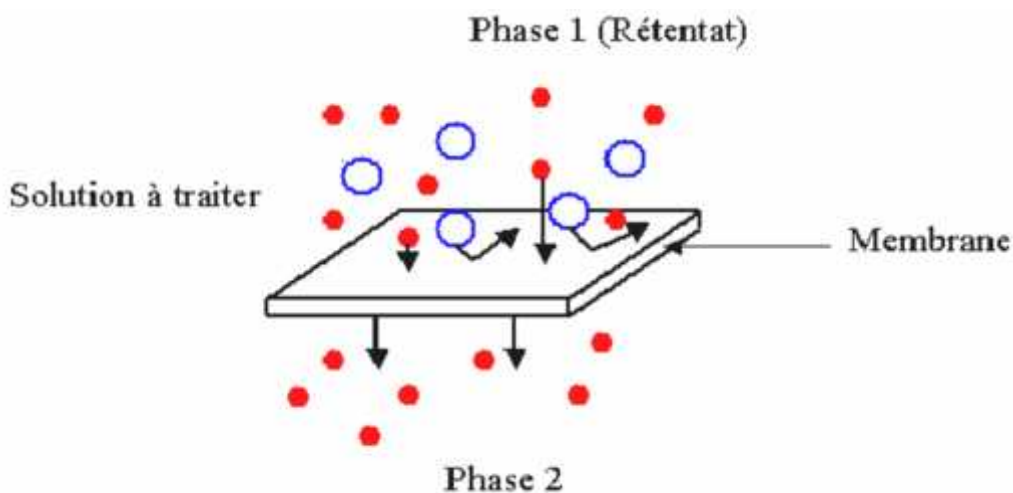
***CHAPITRE I : Généralités  
sur les membranes***



## I.1 Généralités sur les membranes

### I.1.1 Définition

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, perméable, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert peut être un gradient de pression, d'activité, de potentiel électrique ou de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification [1].



**Figure I.1** : Principe de fonctionnement d'une membrane [2].

La structure des matériaux permet de distinguer trois types de membranes :

- les membranes isotropes : qui ont des propriétés structurales constantes dans toute leur épaisseur.
- les membranes anisotropes : dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'intérieur.
- les membranes liquides : préparées par exemple par immersion d'un support poreux dans un liquide.

Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes on parle également de :

- Membranes organiques : la plupart sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polystyrène, polyamides, polytetrafluoroéthène, ...etc) dont les qualités leur confèrent une grande adaptabilité géométrique. La grande majorité des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration est constitué de membranes organiques.
- Membranes minérales ou inorganiques : composées de corps entièrement minéraux, principalement de céramiques, de métal fritté ou de verre, elles permettent de travailler dans des conditions extrêmes de température, de pression et d'agression chimique.
- Membranes composites : caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que les membranes classiques.

## I.2 Membranes échangeuses des ions (MEI)

### I.2 .1 Définition

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des réseaux insolubles de chaînes macromoléculaires organiques sur lesquelles sont greffés des groupes fonctionnels ioniques : les sites échangeurs d'ions, La figure I.2 donne une représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations :

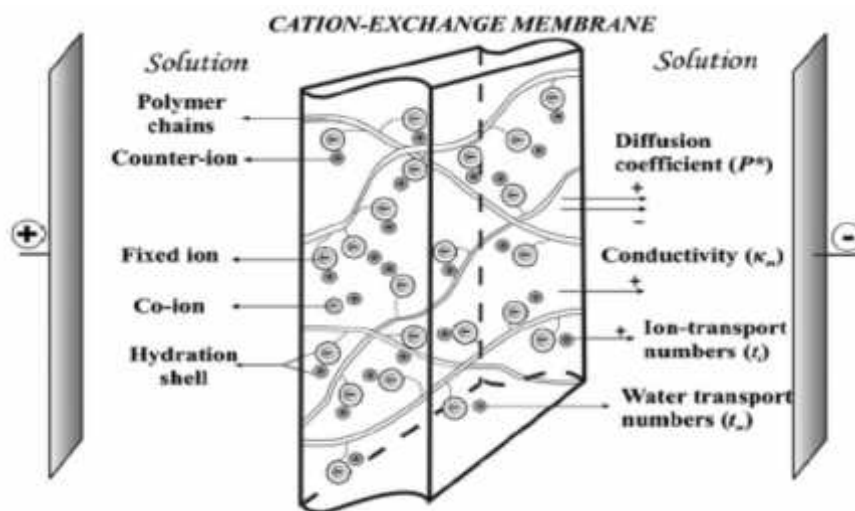


Figure I.2: Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations [3].

Le transfert sélectif des espèces chargées s'effectue suivant un mécanisme d'échange d'ions de site en site entre les ions de la solution et les contre-ions de la membrane (figure I.2).

Les membranes échangeuses de cations (MEC) portent des groupements fonctionnels de charge négative. Par contre, les membranes échangeuses d'anions (MEA) portent des groupements fonctionnels de charge positive. Ces mécanismes d'échanges d'ions, et donc la nature chimique des matériaux constituant les membranes échangeuses d'ions, sont très proches de ceux des résines échangeuses d'ions. Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les MEI [4].

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
MEC	Sulfonique - $\text{SO}^-$	Acide fort
	Phosphorique - $\text{PO}_3^{2-}$	Acide fort
	Carboxylique - $\text{COO}^-$	Acide faible
	Arsenique - $\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Alkylammonium - $\text{NR}_3^+$ , - $\text{NHR}_2^+$ , - $\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
	AlkylSulfonium - $\text{SR}_2^+$	Base forte
	Alkylphosphonium - $\text{PR}_3^+$	Base faible
	Vinylpyridinium - $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible

Les groupes sulfoniques et ammoniums quaternaires confèrent à la membrane dans laquelle ils sont fixés un caractère respectivement acide et basique forts ; on peut admettre que leur dissociation est complète pour tout pH. Les membranes contenant les groupes carboxyliques et ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques à caractère acides faibles et basiques faibles. Les membranes d'électrodialyse sont surtout des membranes ioniques fortes.

### I.3 Différents types de membranes échangeuses d'ions

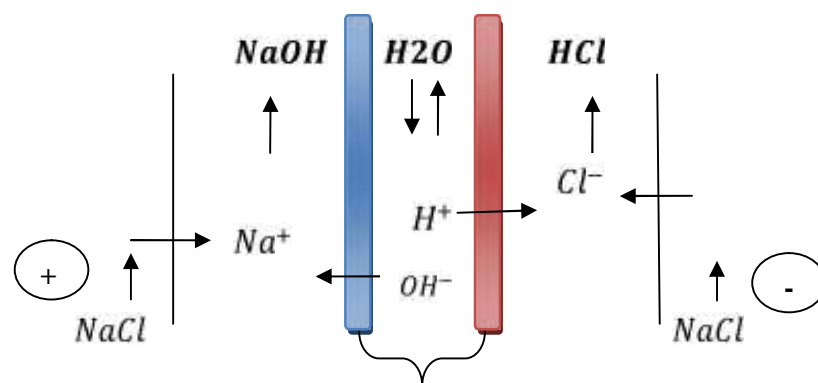
Pour le type de sites échangeurs (de cations, d'anions ou des deux à la fois), on obtient différents types de MEI que l'on distingue comme suit :

**Membranes homopolaires ou monofonctionnelles :** On distingue deux grandes familles de MEI homopolaires selon leur mode de fabrication:

- **Membranes homopolaires homogènes :** Obtenues par greffage radiochimique des groupes fonctionnels, tous de même nature, dans une matrice inerte et homogène.
- **Membranes homopolaires hétérogènes :** Obtenues le plus souvent par calandrage de résine (forcément hétérogène) finalement brayée dans un liant qui peuvent être homogène ou hétérogène.

**Membranes hétéropolaires :** Obtenues par association de membranes homopolaires elles sont de trois sortes :

- **Membranes bipolaires :** Elles sont composées d'une couche échangeuse de cations et d'une couche échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile. Ces membranes possèdent la propriété de dissocier l'eau à la jonction sous l'effet d'un champ électrique [3]. Elles permettent de régénérer l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément.



**Figure I.3 :** Schéma général d'une membrane bipolaire [5].

- **Membranes mosaïques :** Elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane. Ces membranes possèdent une perméabilité très élevée pour les sels et font l'objet d'essais en piézodialyse [3].
- **Membranes modifiées :** Ce sont des membranes homopolaires dont une face a été revêtue d'une fine couche portant une charge fixe de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et bloquent une grande partie des contre-ions multivalents [6,7, 8].

#### **I.4 Caractérisation des MEI**

Les **MEI** doivent répondre à un certain cahier de charges. Différentes propriétés sont prises en considération : structurales, mécaniques et physico-chimiques.

- a) Propriétés structurales :** Les plus importantes sont la texture (homogène ou hétérogène), la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure.
- b) Propriétés mécaniques :** Sont l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane.
- c) Propriétés physico-chimiques :** Un ensemble de propriétés telle que :
  - Une capacité d'échange suffisamment élevée
  - Une bonne conductivité électrique.
  - Une permselectivité ionique.
  - Une bonne stabilité chimique et thermique.

#### **I.5 Grandeurs de la caractérisation statique des MEI**

##### ***I.5.1 Capacité d'échange***

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté [2]. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable.

##### ***I.5.2 Taux de gonflement***

Le matériau échangeur d'ions contient des espèces hydrophiles (sites fonctionnels, contre ions et Co-ions). Lorsque les membranes sont immergées dans une solution aqueuse, une certaine quantité d'eau est absorbée dans le matériau membranaire. La teneur en eau est rapportée, soit à la masse à sec, soit à la masse humide. Elle peut également être exprimée en nombre de moles d'eau par nombre d'équivalents de sites fonctionnels. Le taux de gonflement augmente avec la capacité d'échange, diminue avec le taux de réticulation entre les chaînes et dépend du caractère hydrophile des contre-ions. D'une manière générale, pour les échangeurs forts, la teneur en eau dans une membrane diminue lorsque la concentration en électrolyte dans la solution externe augmente. Ceci est d'autant plus vrai que les sites fonctionnels de la membrane sont faibles. Expérimentalement la masse de l'eau dans la membrane est obtenue

par la différence entre la masse de la membrane humide et sa masse après séchage à l'étuve jusqu'à l'invariance de sa masse [9].

Le taux de gonflement Tg est exprimé en pourcentage massique :

$$Tg = \frac{m_H - m_E}{m_H} * 100 \quad (I.1)$$

### 1.5.3 Densité membranaire :

La densité de la membrane ou d'un matériau est prise lorsque le matériau est sec ou humide. En règle générale, on utilise la densité de la membrane humide. Cette caractéristique est déterminée grâce à un pycnomètre.

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{masse de } V \text{ mL de la membrane à } 20^\circ\text{C}}{\text{masse de } V \text{ mL d'eau à } 20^\circ\text{C}} \quad (I.2)$$

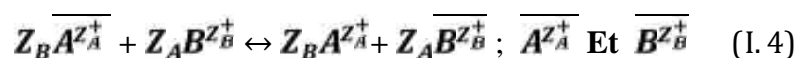
On prendra la formule suivante pour le calcul de la densité :

$$d_{20}^{20} = \frac{m_H}{m_H - (m_1 - m_2)} \quad (I.3)$$

$m_H$  est la masse humide de la membrane sous une forme donnée,  $m_1$  est la masse totale du pycnomètre plein sans la membrane, et  $m_2$  est la masse totale du pycnomètre plein contenant la membrane.

### 1.5.4 Constante d'affinité et le facteur de séparation

On prendra comme exemple un échangeur cationique ne contenant que des ions  $A^{z_A^+}$  plongé dans une solution d'électrolyte ne contenant que des ions  $B^{z_B^+}$ . Ces cations vont s'échanger au cours du temps. Les cations  $A^{z_A^+}$  quittent l'échangeur vers la phase liquide pendant qu'un nombre équivalent (pour des ions de même valence) d'ions  $B^{z_B^+}$  pénètrent dans l'échangeur suivant la réaction réversible :



Sont les ions contenus dans l'échangeur.

A cet équilibre correspond à une constante d'affinité qui est définie par la relation suivante :

$$K_{aff} = K_B^A = \frac{\overline{a}_{A^{z_A^+}}^{z_B}}{\overline{a}_{A^{z_A^+}}} \times \frac{\overline{a}_{B^{z_B^+}}^{z_A}}{\overline{a}_{B^{z_B^+}}} \quad (I.5)$$

### ***I.5.5 Potentiel de membrane***

Lorsqu'une membrane échangeuse d'ions sépare deux solutions électrolytiques de concentration différentes, le potentiel de membrane est défini comme étant la différence de potentiel à courant nul entre les deux solutions. D'après la théorie de **Teorell, Meyer** et **Sievers [10]**, cette différence de potentiel peut être décomposée en une somme de différences de potentiels :

$$m = \phi_2^S - \phi_1^S = \phi_{diff} + \phi_{Don2} - \phi_{Don1} \quad (I.6)$$

Avec  $\phi_m$ ,  $\phi_{diff}$ ,  $\phi_{Don}$  : respectivement le potentiel de membrane, le potentiel de diffusion et le potentiel de donnan.  $\phi^S$  est le potentiel à la surface et les indices 1 et 2 désignent les deux différentes faces de la membrane.

## **I.6 Grandeurs de la caractérisation statique des MEI**

### ***I.6.1 Perméabilité sélective***

Les membranes homopolaires proposées dans le commerce sont très majoritairement perméables aux seuls contre-ions. Cette propriété doit se maintenir dans le plus large domaine possible de concentration en électrolyte externe. Quand la membrane se trouve au contact de solutions concentrées, la pénétration des Co-ions devient sensible. On appelle « domaine d'exclusion de DONNAN » la plage de concentration en électrolyte externe pour laquelle la membrane est considérée comme idéalement perméable.

### ***I.6.2 Perméabilité d'une MEI***

Toute membrane échangeuse d'ions réelle laisse passer des ions et des solvants de différentes natures. Nous parlons alors de la perméabilité de diffusion ionique dans le premier cas et de la perméabilité aux solvants dans le second cas. La perméabilité de diffusion ionique, comme la conductivité membranaire, est une grandeur largement utilisée pour la caractérisation des MEI. Toutefois, la perméabilité aux solvants ne s'est développée que ces dernières années avec la prise de conscience de l'importance du transfert de solvant dans la limitation des

rendements des opérations d'électrodialyse (ici l'eau) ou dans la contamination des catalyseurs des piles à combustibles par le méthanol [1].

### ***1.6.3 Perméabilité de diffusion ionique des MEI***

En absence de courant électrique, une MEI idéale, placée entre deux solutions d'un même électrolyte ou d'un solvant mais à des concentrations différentes ne peut laisser passer un flux d'électrolyte puisque le co-ion ne peut pénétrer dans la membrane. Réellement, cette membrane idéale n'existe pas et nous constatons une « fuite » plus au moins importante d'électrolyte et/ou de solvant par diffusion. Dans le cas des procédés membranaires, les phénomènes de transports sont beaucoup plus importants et donnent lieu à des flux de matière chargée ou non assez élevés. Il est parfois possible de prédire les valeurs de ces flux en utilisant des équations de transport de matière dans les membranes qui ne sont qu'un cas particulier des transferts en général. La littérature sur le sujet est très abondante. De nombreuses descriptions mathématiques ont été proposées depuis plus d'une centaine d'années, traduisant une large variété d'idées et d'approches différentes.

### ***1.6.4 Perméabilité des MEI aux solvants***

Contrairement à la diffusion des ions, où le flux de l'un influe le flux de l'autre, le flux des non électrolytes (espèces non chargées et solvant) est non couplé avec d'autres flux. L'équation de flux d'un solvant S peut être alors donnée par :

$$J_S = - \bar{D}_S \frac{d \bar{C}_S}{dx} + \bar{C}_S \bar{V}_M \quad (I.7)$$

De même, on peut définir un coefficient de perméabilité au solvant  $\bar{P}_S$  par la relation :

$$J_S = \bar{P}_S \frac{\Delta \bar{C}_S}{e_m} \quad (I.8)$$

Nous remarquons qu'il y a deux phénomènes distincts qui donnent lieu à un flux de solvant :

- Un flux de diffusion dû à la différence de concentration du solvant entre les deux solutions séparées par la membrane ;
- Un flux de convection dû à un mouvement de l'ensemble du milieu intra membranaire (suite à une différence de pression hydraulique ou osmotique).

### ***1.6.5 Résistance électrique***

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

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

### ***1.6.6 Conductivité électrique membranaire :***

La conductivité électrique membranaire ( $k_m$ ) est l'une des plus importantes grandeurs caractéristiques dynamiques d'une MEI. Elle permet, d'une part, de quantifier le compromis nécessaire entre la sélectivité et la perméabilité du matériau, et d'autre part, de prévoir les pertes par effet de Joule lors de l'utilisation de ce matériau dans une application dont la force motrice est un gradient de potentiel électrique [1].

### Références Bibliographiques

- [1].**L.CHAABANE-DAMMAK**, " *Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures* ". Thèse de doctorat. Paris 12, (2007).
- [2].**H.BOULEHDID**, "*Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE* ". Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles (ULB). Belgique, (2008).
- [3].**N.P BEREZINA, N.AKONONENKO, O.A DYOMINA et al.** "*Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure*". *Advances in colloid and interface science* 139 (2008):3-28.
- [4].**H.STRATHMANN**, "*Ion Exchange Membrane Separation Processes*", Membrane Science and Technology series 9, Elsevier, (2004).
- [5]. **T. SATA**, "*Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application*". Royal Society of chemistry, (2004).
- [6].**T.SATA**, "*Modification of properties of ion exchange membranes. II. Transport properties of cation exchange membranes in the presence of water-soluble polymers.*" *Journal of Colloid and Interface Science* 44 (1973): 393-406.
- [7].**T.SATA**, "*Modification of properties of ion-exchange membranes. IV. Change of transport properties of cation-exchange membranes by various polyelectrolytes.*" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 16 (1978): 1063-1080.
- [8] **T. SATA, Y. MIZUTANI, J.** "*Modification of properties of ion exchange membranes. VI. Electrodialytic transport properties of cation exchange membranes with a electrodeposition layer of cationic polyelectrolytes.*" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 17 (1979): 1199-1213.

[9].**B.AUCLAIR**, "*Proposition de normalisation de la capacité d'échange et de la conductivité*", Club Français des membranes, (2006).

[10].**I. RUBINSTEIN, E. STAUDE, O. KEDEM**, "*Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane.*" *Desalination* 69,(1988): 101-114.

:



***CHAPITRE II : Procédés  
électromembranaires***



## II.1 Procédés électromembranaires

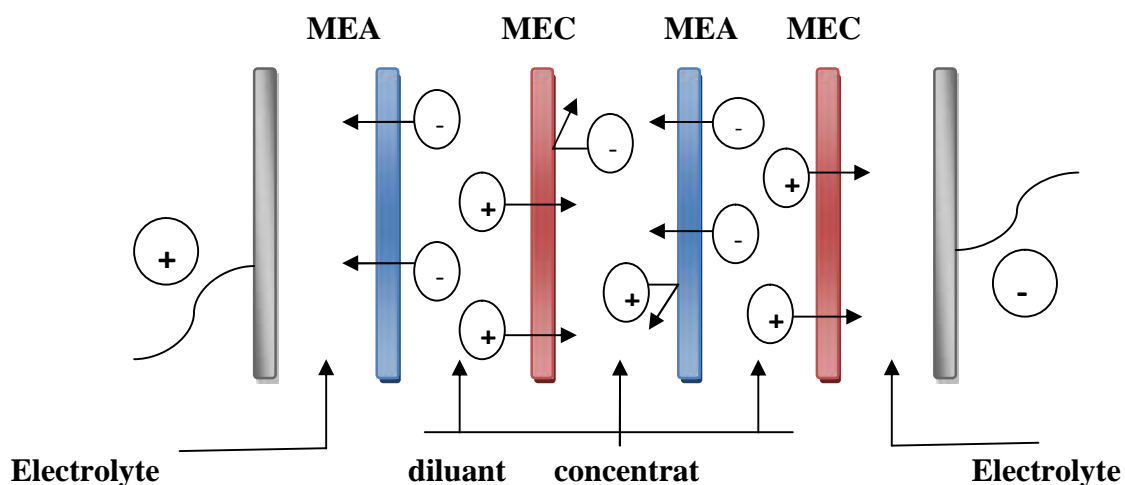
Les techniques électromembranaires voient depuis quelques années leurs champs d'applications potentielles s'élargir de façon importante. Ceci s'explique par l'apparition sur le marché de nouvelles générations de membranes présentant une résistance chimique améliorée. La force motrice dans un procédé électromembranaire est le gradient du potentiel électrique qui provoque un courant électrique et la séparation des espèces ioniques.

## II.2 Procédés de séparation électromembranaires

### II.2.1 Electrodialyse conventionnelle (EDC)

L'électrodialyse est le procédé le plus largement appliqué parmi les procédés électromembranaires. Les espèces ionisées, minérales ou inorganiques, dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'action d'un courant électrique.

Le principe de l'électrodialyse conventionnelle est illustré dans la figure II.1 :



**Figure II.1:** Principe de l'électrodialyse conventionnelle [1].

### II.2.2 Principales applications de l'électrodialyse conventionnelle

De nombreuses applications ont été développées lors de ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) ; L'intégration de ces technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer, entre autres, les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions.

L'électrodialyse trouve son terrain d'application dans [2] :

- ✓ **Traitement de l'eau et des effluents** (Traitement d'effluents d'industries papetières, potabilisation.....etc.).
- ✓ **Agroalimentaire** (Déminéralisation de jus sucrés, Production d'acides organiques....etc.).
- ✓ **Chimie fine et pharmacie** (Purification d'acides aminés, Production de vitamine c...etc.).

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

### **II.3 Limitation de la technique**

#### ***II.3.1 Polarisation primaire : polarisation de la concentration (CP)***

En électrodialyse, la polarisation de concentration est due à la variation du flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane. Ces variations se produisent au voisinage des interfaces membranaires [3].

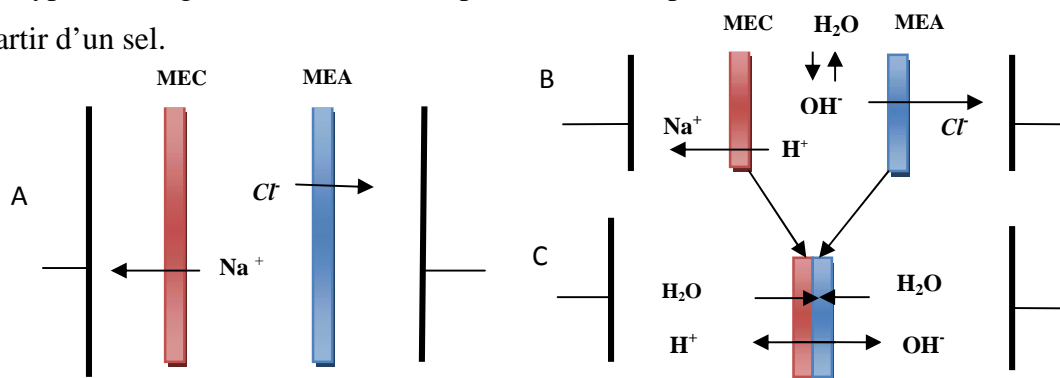
#### ***II.3.2 Polarisation secondaire : Colmatage***

L'un des problèmes les plus importants en électrodialyse est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et empoisonnement par des agents tensioactifs [1].

### **II.4 Electrodialyse a membrane bipolaire**

Quand une membrane bipolaire (MBP) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte  $M^+X^-$  (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode), elle génère sous l'effet d'un champ électrique des ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice intermembranaire. L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une membrane échangeuse de cations (MEC) et une membrane échangeuse d'anions (MEA) entre chaque membrane bipolaire. La figure II.2 reprend le schéma de base d'une unité cellulaire à 3 compartiments.

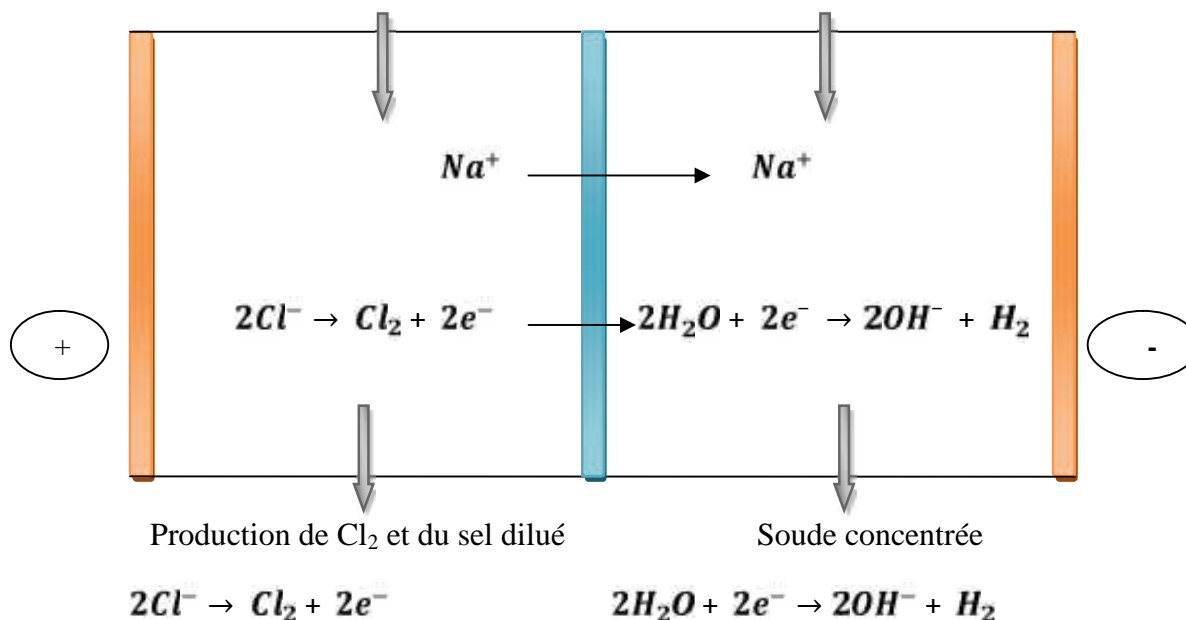
Ce type d'arrangement membranaire peut être utilisé pour la production de soude et d'acide à partir d'un sel.



**Figure II.2:** Schéma illustrant l'arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires [4].

### II.5 Électrodialyse à membrane : Électro-électrodialyse

L'électrolyse à membrane est la technique électromembranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes). L'un des exemples d'application est le procédé chlore-soude à partir de solutions de NaCl concentrées comme le montre le schéma de principe de la figure II.3 :

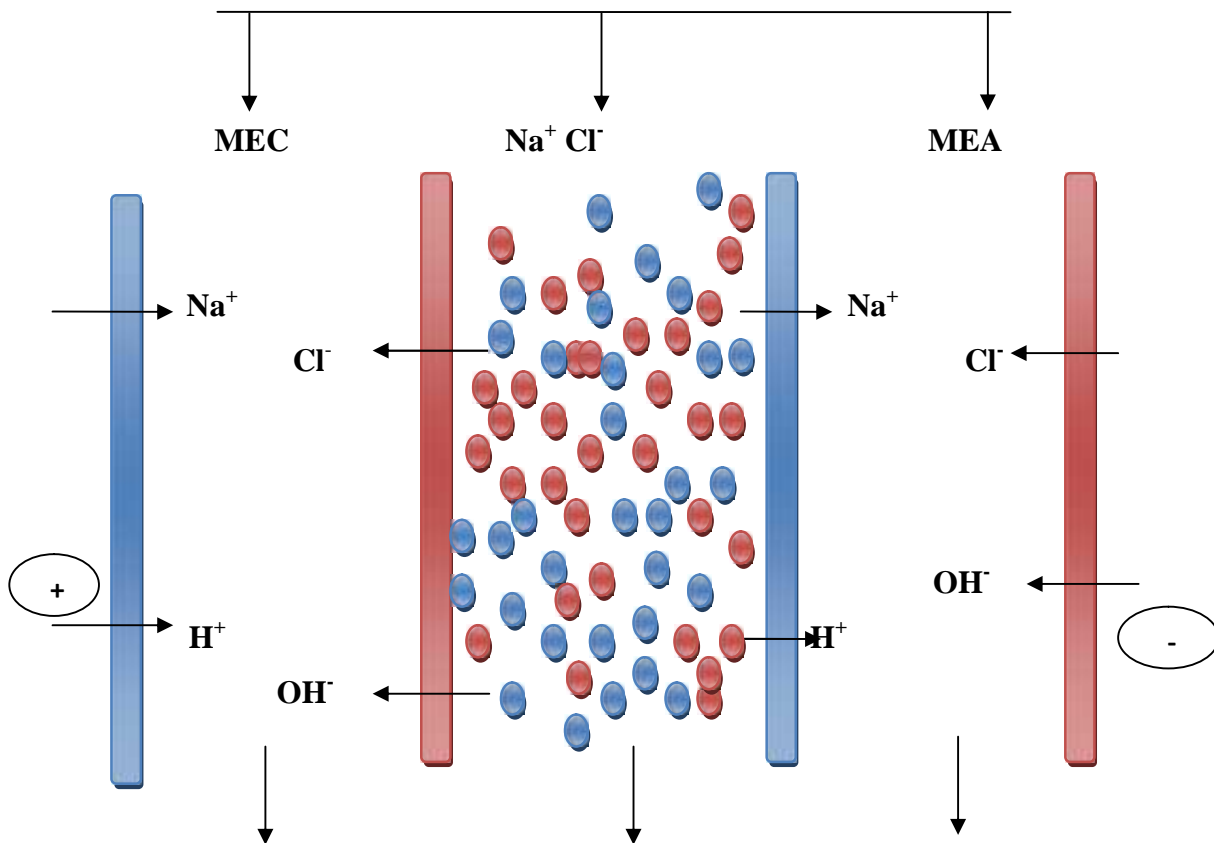


**Figure II.3:** Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane [5].

### II.6 Électrodéionisation

L'électrodialyse possède certaines limites intrinsèques, comme la polarisation de concentration. On peut améliorer ce procédé en ajoutant dans les compartiments de dilution

un matériau poreux échangeur d'ions qui augmentera la conductivité du milieu. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée. Cette technique est souvent utilisée pour obtenir de l'eau ultra pure. Mais elle est également utilisée pour la désalinisation des jus de fruits. Le principe de l'électrodéionisation pour la production de l'eau pure est schématisé sur la figure II.4 :



**Figure II.4 :** Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électrodéionisation [6].

## II.7 Applications récentes des MEI dans la conversion d'énergie

### II.7.1 *Electrodialyse inverse EDI*

Est une technologie pour capter l'énergie renouvelable à partir de mélange l'eau avec des salinités différentes, par exemple de mélanger l'eau de mer avec l'eau de la rivière. La différence de salinité entre l'eau de mer et l'eau de la rivière induit une différence de potentiel, lorsque à la fois les eaux sont séparées par une membrane échangeuse d'ions, cationique (MEC) ou anionique (MEA) dans une pile de EDI, avec l'eau de mer et l'eau de la rivière en alternance dans les compartiments entre ces membranes, la tension sur chaque membrane sont accumulées et cette tension peut être utilisé comme une source d'alimentation, par exemple en

utilisant des électrodes et une (réversible) réaction d'oxydo-réduction qui convertissent le courant ionique en un courant électrique. La figure II.5 montre le principe de l'électrodialyse inverse [7].

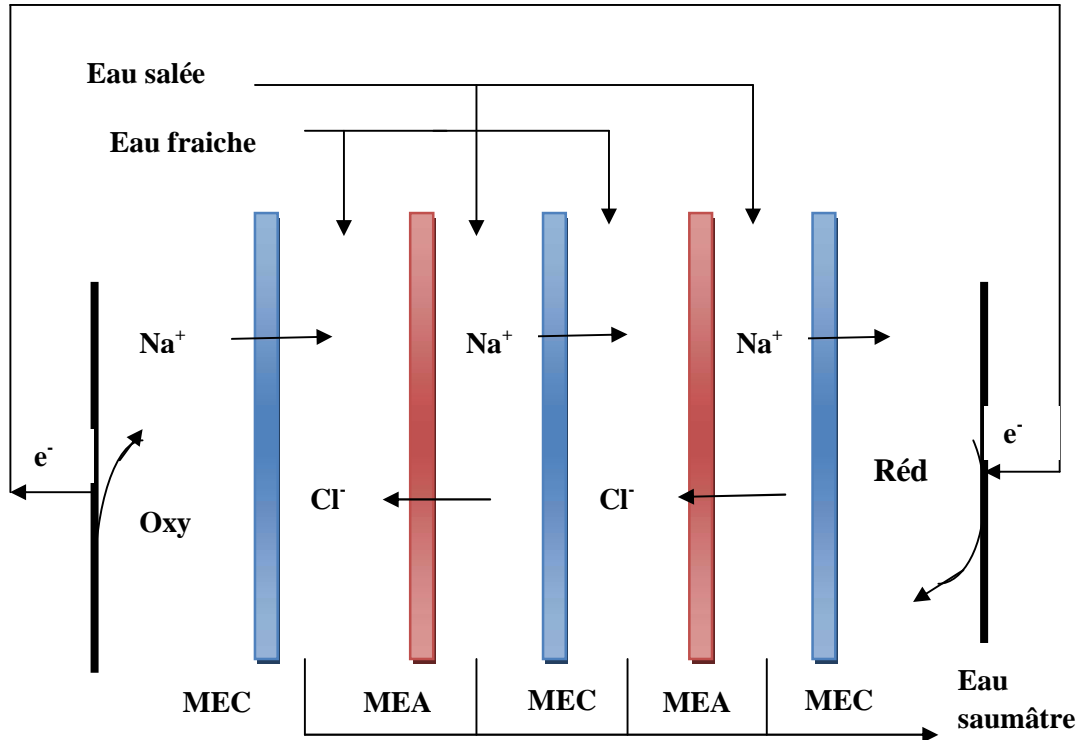


Figure II.5 : Principe de l'électrodialyse inverse (EDI)

### II.7.2 Piles à combustible

Une pile à combustible est un convertisseur continu et direct de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique, en utilisant un procédé électrochimique contrôlé. Le principe de la pile à combustible est l'inverse d'une électrolyse.

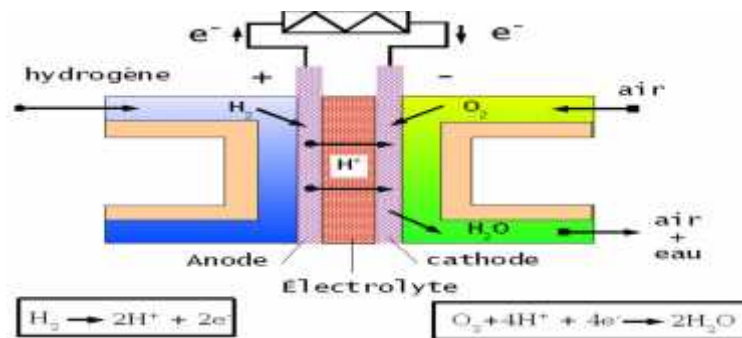


Figure II.6 : Principe de la pile à combustible.

Les piles à combustible actuelles possèdent un compartiment d'hydrocarbure et une prise d'air pour pomper de l'oxygène vers un second compartiment. Ces deux compartiments sont séparés par un électrolyte ou une membrane qui laisse passer les ions hydronium [8]. Les électrons créés lors des réactions électrochimiques d'oxydo-réduction passent par un circuit électrique extérieur et alimentent une réaction sur l'autre électrode, ce qui produit l'électricité pouvant alimenter par exemple un moteur. La pile à combustible recombine l'hydrogène (qui alimente l'anode, combustible) et l'oxygène de l'air (qui alimente la cathode, comburant) en eau, le sous produit de l'énergie produite en électricité par la pile à combustible est de l'eau extra pure voir la figure II.6.

### II.7.3 Différentes types de piles à combustibles

Il existe plusieurs type de piles a combustible, on distingue deux types importants chacun étant caractérisé par son électrolyte et sa température de fonctionnement.

### II.7.4 Piles à combustible à membranes échangeuses de protons

Cette technologie a fait d'énormes progrès depuis quelques décennies, lors du développement du projet spatial Apollo. La PEMFC fonctionne à une température de 80 °C à laquelle les réactions suivantes se produisent [9] :

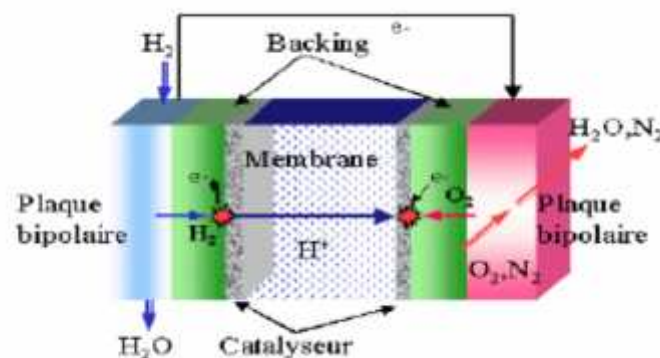
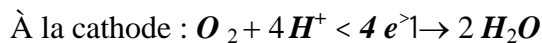


Figure II.7 : Réaction dans la PEMFC.

### II.7.5 Piles à combustible à utilisation directe de méthanol

Dans le cas de la DMFC, le méthanol est directement en contact avec l'anode (à ne pas confondre avec les piles à combustible qui utilisent du méthanol ou de l'éthanol comme source d'hydrogène par le reformage externe). Les réactions suivantes se produisent :

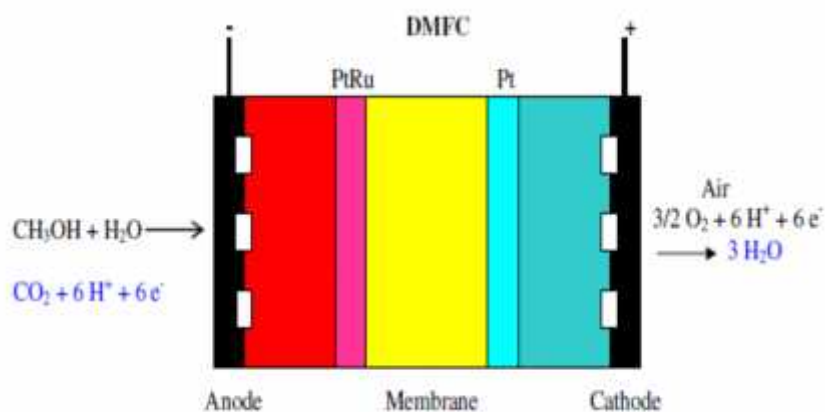
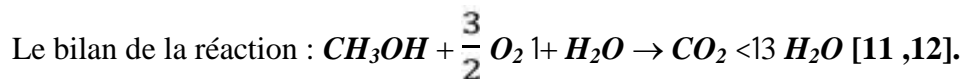
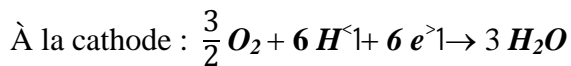


Figure II.8 : Principe de la DMFC.

### II.7.6 Avantages et inconvénients des PEMFC, DMFC

#### II.7.6.1. Avantages

L'hydrogène pourrait constituer un vecteur énergétique de l'avenir. L'europe produit aujourd'hui 50 millions de tonnes d'hydrogène par an. En effet, d'une part les réserves de carburants fossiles ne sont pas éternelles, et d'autre part on sait que le moteur à hydrogène est beaucoup plus respectueux de l'environnement que les moteurs thermiques, puisqu'il permet d'éviter la production de gaz carbonique, ce qui limite l'effet de serre. On peut dire qu'avec un moteur à hydrogène les émissions de polluants sont quasiment nulles. Le cœur du moteur à hydrogène est une pile à combustible qui fonctionne selon le modèle d'une centrale électrique, avec un apport d'hydrogène et d'oxygène, l'oxygène étant prélevé directement

dans l'air extérieur. Au contact chimique de l'oxygène, l'hydrogène produit de l'eau. Ce processus dégage de l'énergie sous forme d'électricité qui fait tourner le moteur. Grâce à ces piles à hydrogène qui sont propres et efficaces, on peut réduire le phénomène du réchauffement du Globe.

### ***III.7.6.2 Inconvénients***

La construction d'une pile à combustible met en œuvre des matériaux coûteux comme catalyseurs, généralement du platine et une membrane échangeuse de protons ou d'hydroxyles coûtant environ 700 euros/m<sup>2</sup> et de sélectivité non parfaite voir parfois insatisfaisante. L'un des points d'interrogation actuels est la durée de vie d'une telle pile. Aujourd'hui, elle n'est que de quelques milliers d'heures (quelques mois). Il en résulte un prix de revient élevé. L'une des techniques pour réduire ce prix de revient est de modifier des membranes peu coûteuses et/ou de sélectivité moyenne.

**Références bibliographiques**

- [1]. **E. A. BRIBIESCA**, "*Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments*". Thèse de Doctorat Université Laval, Canada, (2005).
- [2]. **H. ROUX-DEBALMANN**, "*Electrodialyse*". Ed. Techniques Ingénieur, (2006).
- [3]. **M. TAKY et al.** "*Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane: Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane*." Journal of Electroanalytical Chemistry 336 (1992): 171-194.
- [4]. **J.J.KRO**, "*Monopolar and bipolar ion exchange membranes – Mass transport limitations*". Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, (1997).
- [5]. **R. DIBIANI**, "*Comportement des membranes bipolaires sous l'effet de mesures électrochimiques à l'état stationnaire et dans des conditions transitoires*". Thèse de Doctorat, ULB, (2001).
- [6]. **H. STRATHMANN**. "*Ion Exchange Membrane Separation Processes*". *Membrane Science and Technology series 9*, Elsevier, (2004).
- [7]. **J. BALSTER et al.** "*Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current*." The Journal of Physical Chemistry 111(2007): 2152-2165.
- [8]. **URBAN, M. PETER et al.** "*Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems*." Applied Catalysis A: General 221 (2001): 459-470.
- [9]. **K. D. KREURER**, "*On the development of proton conducting materials for technological applications*." Solid State Ionics 97(1997): 1-15.
- [10]. **H. SHIOYAMA et al.** "*Screening of carbon supports for DMFC electrode catalysts by infrared thermography*." Carbon 41 (2003): 579-625.

[11].**J.PRABHURAM, T.S. ZHAO, H. YANG.** " *Methanol adsorbates on the DMFC cathode and their effect on the cell performance*". Journal of Electroanalytical Chemistry 578(2005) :105-112.

[12].**P.J.DeWILD, M.J.F.M. VERHAAK.** "*Catalytic production of hydrogen from methanol*". Catalysis Today, 60(2000) :3-10.





***CHAPITRE III : Polarisation  
de concentration***



### III.1 Polarisation de concentration

#### III.1.1 Définition

Quand un courant électrique passe à travers une membrane sélective d'ions séparant deux solutions électrolytiques, la concentration en sel décroît d'un côté de la membrane et augmente de l'autre dû au transport sélectif de contre-ions dans la membrane. En sciences de la membrane, l'émergence de gradient de concentration à l'interface membrane/solution induits par les forces motrices transmembranaires est appelé "polarisation de concentration" [1].

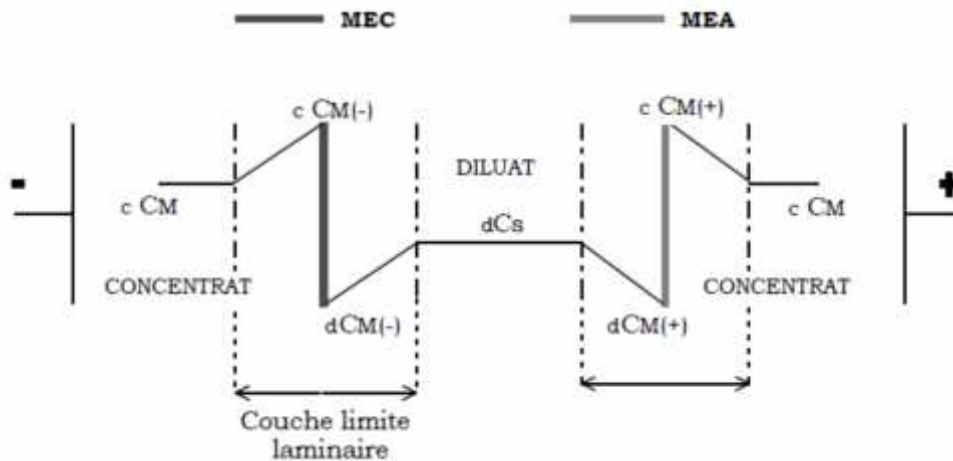


Figure III.1 : Gradient de concentration dans les couches limites.

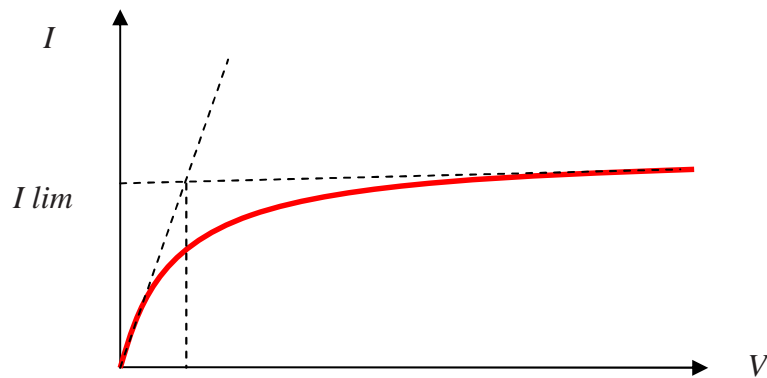
### III.2 Théorie classique de la polarisation électrochimique

La théorie classique de polarisation de concentration est basée sur deux principes [2].

- Au voisinage immédiat de l'électrode il y a établissement d'un film ou une couche non agitée d'épaisseur  $\delta$ . Cette couche adjacente à l'électrode, est considérée comme immobile. L'épaisseur de ce film est supposée indépendante de la tension appliquée.
- l'électroneutralité dans cette couche est vérifiée, soit :

$$\sum_i Z_i C_i = 0$$

$C_i$  et  $Z_i$  sont respectivement la concentration et la valence des espèces ionique "i". D'après ces deux principes, les courbes I-V du système métal / solution doivent faire apparaître un phénomène de saturation de la forme suivante :



**Figure III.2 :** Allure générale de la courbe I-V selon la théorie classique de polarisation.

### III.3 Polarisation de concentration en électrodialyse

#### III.3.1 Définition et mise en équations du courant limite

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

En employant le modèle de Nernst, le transport des différents ions et leurs gradients de concentration peuvent être calculés.

Le transport du contre-ion  $i$  à travers une membrane échangeuse d'ions (MEI) sous l'action d'un courant électrique (force motrice) est donné par l'équation suivante :

$$\bar{J}_i^e = \bar{t}_i \frac{i_{tot}}{Z_i F} \quad (III.1)$$

Avec :

$\bar{J}_i^e$  : Flux de l'ion  $i$  sous l'effet d'un champ électrique dans la membrane ;

$\bar{t}_i$  : Nombre de transport de l'ion  $i$  dans la couche limite ;

$F$  : Constante de Faraday ;

$Z_i$  : Valence électrochimique de l'ion  $i$  ;

$i_{tot}$  : Densité de courant.

Son transport dans la couche limite adjacente s'écrit :

$$J_i^e = t_i \frac{i_{tot}}{Z_i F} \quad (III.2)$$

$J_i^e$  : Flux de l'ion i sous l'effet du potentiel électrique dans la couche limite ;

$t_i$  : Nombre de transport de l'ion i dans la couche limite.

Nous avons vu que les conditions sont choisies pour que donc, le flux ionique dans la membrane est toujours plus grand que dans la couche limite. Cela explique la construction du gradient de concentration.

Le gradient qui conduit à l'établissement d'un flux diffusionnel dans la couche limite visant à la mise en place d'un équilibre.

$$J_i^d = - D_i \frac{dC_i}{dX} \quad (III.3)$$

$J_i^d$  : Flux diffusionnel des sels dans la couche limite ;

$D_i$  : Coefficient de diffusion de l'ion i ( $m^2.s^{-1}$ ) ;

$C_i$  : Concentration de l'ion i dans la couche limite ( $mol.l^{-1}$ ) ;

$X$  : Coordonnées de direction dans la couche limite.

La combinaison du flux dû au potentiel électrique et du flux de diffusion dans la couche laminaire limite doit être égale au flux dû au potentiel électrique dans la membrane pour que s'établisse le régime stationnaire tel que :

$$\bar{t}_i \frac{i_{tot}}{Z_i F} = - D_i \frac{dC_i}{dX} + t_i \frac{i_{tot}}{Z_i F} \quad (III.4)$$

En intégrant cette relation, on obtient une expression reliant l'épaisseur de la couche limite, la densité de courant, la surface membranaire et la concentration dans la solution.

$$C_i^{ms} = C_i^s \pm \bar{t}_i - t_i \frac{\delta}{D_i Z_i F} \quad (III.5)$$

$C_i^{ms}$  : Concentration de l'ion i à l'interface membrane/solution ;

$C_i^s$  : Concentration de l'ion i dans la solution ;

$\bar{t}$  : Nombre de transport de i dans la membrane ;

$t$  : Nombre de transport de i dans la couche limite.

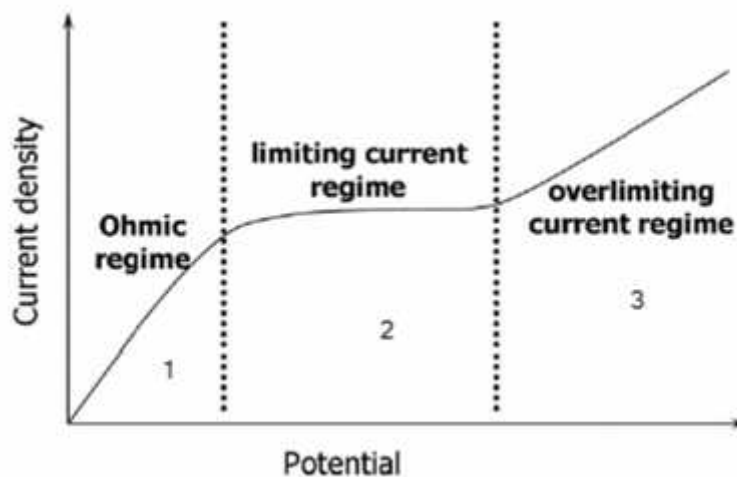
### III.3.2 Densité de courant limite

Si la densité de courant augmente cela provoque un accroissement du flux d'ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle. C'est la densité maximale de courant qui peut être atteinte. Elle est appelée densité de courant limite et notée  $i_{lim}$  [3].

$$i_{lim} = \frac{Z_i F D_i C_i^s}{\delta(\bar{t} - t)}$$

est l'épaisseur de la couche limite.

Une réflexion sur le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être menée en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes du module [4]. La courbe obtenue à l'allure suivante (figure III.3).



**Figure III.3:** Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement.

La courbe courant-tension se compose de trois parties :

1. Une région pratiquement linéaire (1) aux basses densités de courant traduisant un comportement Ohmique du système.
2. Un pseudo-plateau (2) correspondant à la densité de courant limite.
3. la partie (3) concerne la croissance de la densité de courant généralement attribuée à la dissociation de l'eau, ou à des phénomènes convectifs.

Cette courbe I-V permet de déterminer la valeur de courant limite ( $I_{lim}$ ) en visualisant le niveau du palier de polarisation et de déduire l'épaisseur de la couche limite ( $\delta$ ).

La polarisation de concentration est le phénomène le plus étudié dans l'électrochimie des membranes, il s'agit d'un facteur qui limite la performance de l'électrodialyse et les procédés électromembranaires.

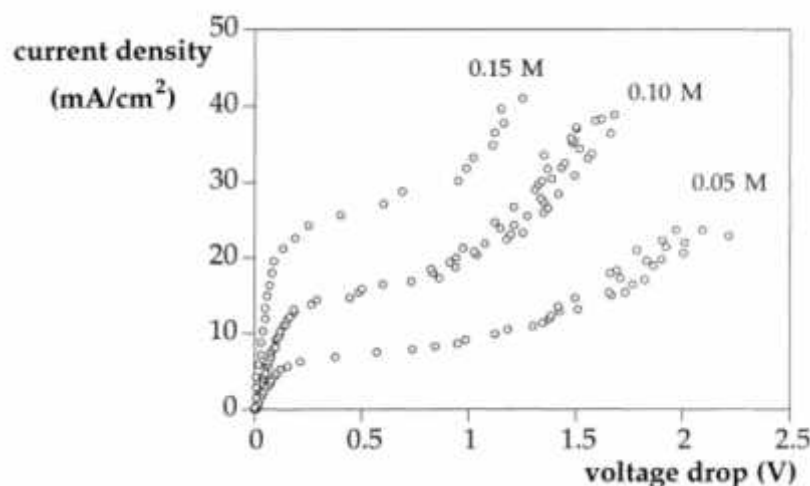
De nombreuses recherches fondamentales sont conduites sur ce phénomène ainsi que ses conséquences. La reprise de la conduction au-delà du courant limite de polarisation est également un sujet très développée mais les mécanismes réels impliqués nécessitent encore des éclaircissements.

#### III.4 Facteurs qui influent sur l'intensité du courant limite

Ces facteurs sont identiques à ceux qui régissent la polarisation à l'interface métal solution nous citons :

##### III.4.1 Influence de la concentration

Le phénomène de polarisation est plus important avec les solutions diluées qu'avec les solutions concentrées à cause de l'appauvrissement rapides de l'interface en espèces conductrices pour ces solutions, la figure III.4 montre la courbe I-V obtenue pour différents concentrations en électrodialyse :



**Figure III.4 :** Effet de la concentration de l'électrolyte sur les courbes I-V [5].

### III.4.2 Influence des conditions hydrodynamiques

Les courbes de polarisation montrent une tendance d'augmentation de la densité de courant limite avec l'augmentation du nombre de Reynolds [6]. Les Nombre de Reynolds plus élevé représentent des vitesses du fluide importantes. Les vitesses de fluide supérieures entraînent la réduction de la couche limite, par conséquent, une augmentation de la densité de courant limite se produit. L'agitation permet l'alimentation et le renouvellement rapide de l'interface en espèces conductrices. Un système où les conditions hydrodynamiques sont bien définies est la membrane tournante [7,8].

### III.4.3 Influence de la température

Une augmentation de température réduit les phénomènes de polarisation. Car les résistances électriques des fluides ainsi que leurs viscosités sont nettement réduites. Il en résulte alors une augmentation de la vitesse de diffusion des espèces ioniques et par conséquent une augmentation du courant limite. L'évolution de la température dans les couches limites à la surface de la membrane polarisé et non polarisé, ainsi que la différence de température à travers la membrane a été étudié par *Mavrov et al* [9].

### III.4.4 Influence de la nature de la membrane

L'influence de l'hétérogénéité de la surface de la membrane sur les propriétés de transport d'ions a été examinée par plusieurs auteurs ; ont montré que la densité de courant limite est élevée pour une membrane homogène comparée à la membrane hétérogène.

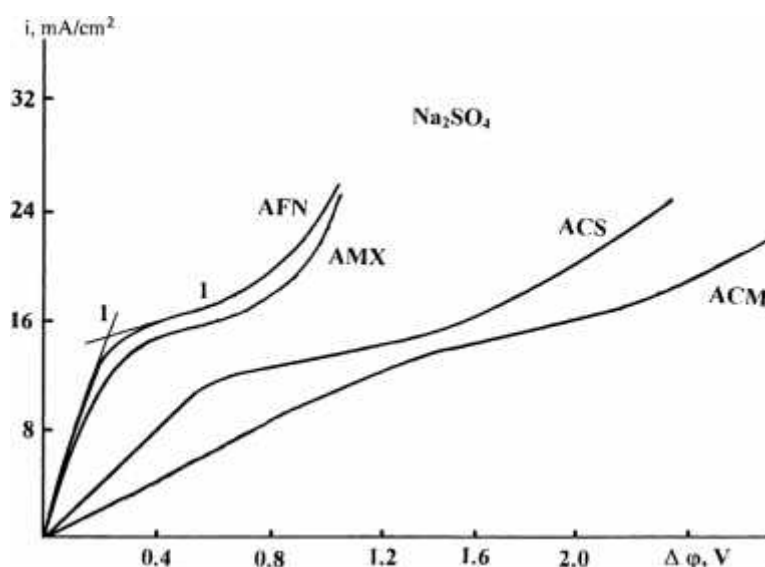
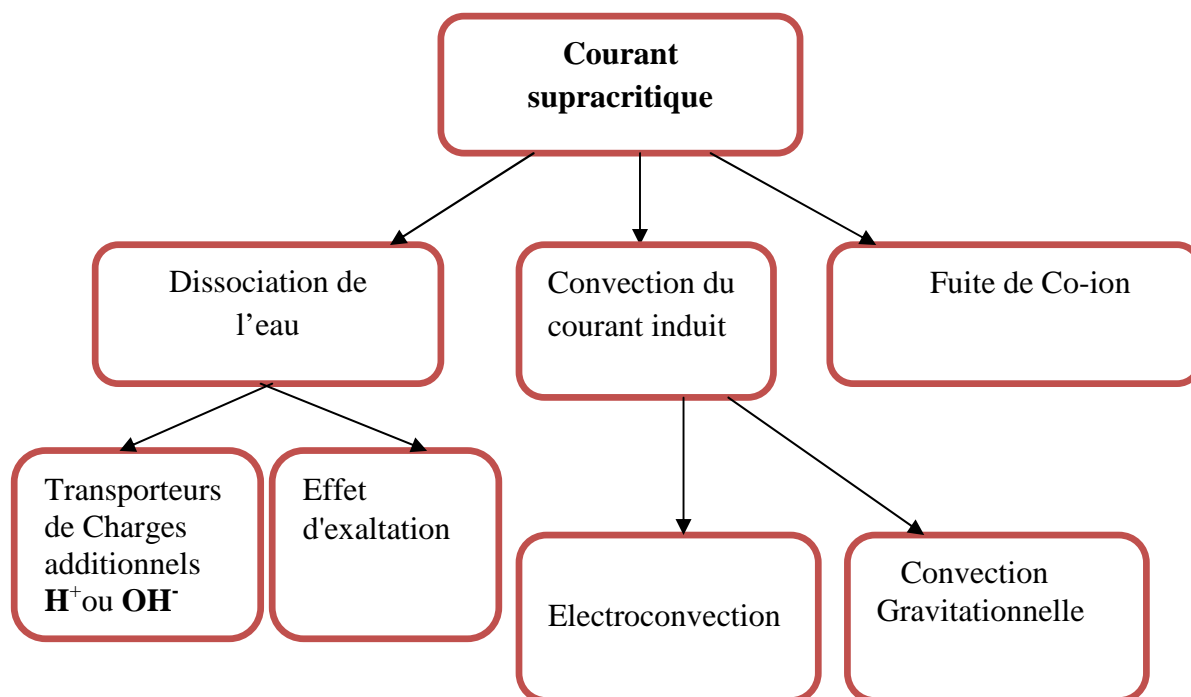


Figure III.5 : Courbes i-V pour différentes membranes échangeuses d'anions [10].

### III.5 Nature du courant supracritique

La compréhension des mécanismes responsable du courant au delà du courant limite est importante pour améliorer le procédé d'électrodialyse. Le courant supracritique n'est pas purement continu, mais contient des composants alternatifs. Généralement le courant au-delà du courant limite (supracritique) est attribué à la production d'acide et de base suite à la dissociation de l'eau [11]. Cette hypothèse est basée sur les évidences expérimentales de changements de **PH** observée en utilisant les **MEA**. L'absence de dissociation de l'eau à la **MEC** a dilué cet argument [12]. La nature de ce courant supra critique est un sujet de recherche et de discussion pour plus d'une 40 année et différentes hypothèses basées sur deux différents mécanismes de transport ont été avancées. Ces deux mécanismes sont la dissociation de l'eau et la convection induite par le flux de courant. Dans la littérature ce phénomène de dépassement du courant limite est attribué à ces effets :

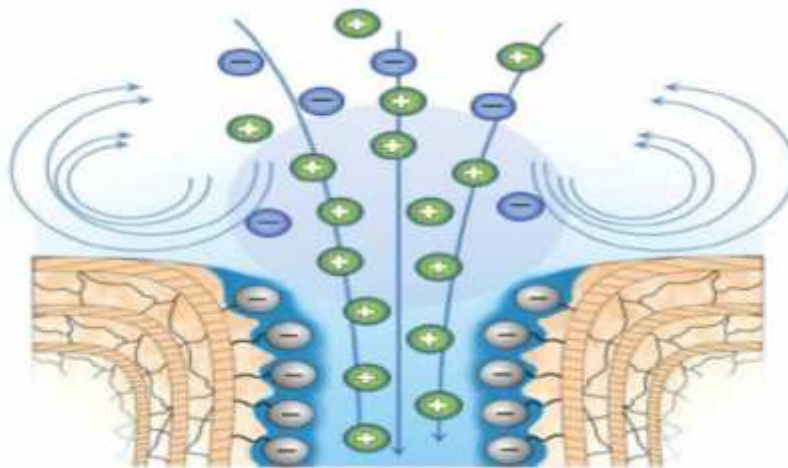


*Figure III.6 : Mécanismes de transfert du courant supracritique [13].*

#### III.5.1 Electroconvection

L'électroconvection joue le rôle le plus important dans l'amélioration du transfert de masse à la région supracritique. Par conséquent, nous allons nous concentrer davantage sur ce phénomène.

L'électroconvection provient de l'action du champ électrique sur les charges spatiales dans la solution et dans la membrane. Des expériences sur la suppression de la convection à proximité de la membrane à l'aide de filtres microporeux ont révélé qu'une telle convection ne peut pas être responsable de l'inflexion des courbes courant potentiel et pour le passage à travers la membrane de courant beaucoup plus importante que la valeur limite [14].



**Figure III.7 :** Schéma montrant l'émergence de l'électroconvection à l'entrée d'un nanopore à membrane avec des parois chargées [15].

### **III.5.2 Convection gravitationnelle**

Elle est due à la distribution hétérogène de la densité de solution (gradient de la densité), qui cause le mouvement du liquide par la force d'Archimède [14].

### **III.5.3 Dissociation de l'eau**

La dissociation de l'eau est observée pour la première fois par (**Kressman et al en 1956 [16]** et **Frilette en 1957 [17]**). Depuis cette période, ce phénomène est largement étudié.

Pour des courants supérieurs au courant limite, une couche suffisamment appauvrie est formée sur la surface dessalée d'une membrane échangeuse d'ions, le courant électrique est assurée partiellement par les ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissociation de l'eau et le nombre de transport du contre ion dans la membrane échangeuse d'ions est réduit [18]. L'étude basée sur la relation pH-courant (PH-i) a été procédé par (**Rosenberg et Tirrel 1957**) [19].en utilisant des cellules de sept assemblages.

### III.6 Mécanismes de la dissociation de l'eau

Les mécanismes du courant supracritique et du phénomène de la polarisation de concentration dans l'électrodialyse (E.D) à membranes échangeuses d'ions ne sont pas encore bien compris, malgré l'histoire d'un demi-siècle. Afin d'expliquer le phénomène de la dissociation de l'eau différents modèles mathématiques et théories ont été proposés dans la littérature. Les plus acceptés sont :

- ✓ Le Modèle de Pintauro.
- ✓ Les Réaction auto-catalytique (*Simons R.1984, 1985*).
- ✓ Les Théories : Effets Wien (*Onsager 1934*).

#### III.6.1 Théorie de la réaction autocatalytique (*Simons 1984,1985*)

Un autre mécanisme de la dissociation accélérée de l'eau est basé sur les études avec des membranes monopolaires. **R. Simons** a trouvé que la dissociation de l'eau se produit difficilement avec les membranes échangeuses de cation. Cependant, pour les membranes échangeuses d'anion étudiés et aux courants supérieurs au courant limite, l'auteur trouve que la dissociation de l'eau est une propriété intrinsèque. Les membranes échangeuses d'anion étudiées montrent la dissociation de l'eau seulement après application prolongée du courant et elle peut être éliminée complètement par méthylation des membranes par iodure de méthyle. Les membranes traitées redonneront une dissociation de l'eau après une application prolongée du courant [20].

Des expériences avec des MEA contenant des amines tertiaires donnent la dissociation au début des essais sans aucun écoulement de courant. L'effet disparu lorsque les membranes anioniques ont été convertées à la forme quaternaire par méthylation. Ces résultats indiquent que la dissociation de l'eau dans les MEA est due aux groupements amines tertiaires dans la région de surface des membranes. Dans les membranes fortement basiques ces groupements (amines tertiaires) proviennent de la dégradation des groupements ammonium quaternaire sous l'effet d'un champ électrique élevé [21].

D'autres mises en évidences de l'hypothèse que le comportement de la dissociation de l'eau est déterminé par la nature des groupements chargés sont données par (**Rubinstein et al en 1984 ; Jialin et al. en 1998 ; Kang et al .en 2003**).

Simons élucide ces observations. L'auteur proposa des réactions catalytiques réversibles accélérées par un champ électrique de transfert de proton entre les groupements fonctionnels faiblement basique, amine tertiaire, et l'eau. Ces réactions chimiques se produisent dans une

région très mince (1-10nm) à la surface de la M.E.I et à l'interphase des régions des charges fixes dans le cas des membranes bipolaires. Des expériences ont été réalisées dans une solution de NaCl avec les membranes échangeuses de cation de type acide sulfoniques ne montrent aucune dissociation de l'eau [22-24].

### III.6.2 Théorie d'Onsager (1934) de l'effet Wien

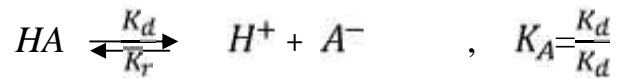
#### III.6.2.1 Premier effet Wien

Aux champs électriques d'intensité faibles la loi d'OHM est valable pour les solutions d'électrolytes, c'est-à-dire le courant est proportionnel au gradient du potentiel. Le facteur de proportionnalité est la résistance (ou sa valeur réciproque, la conductivité). Ce facteur est indépendant de l'intensité du champ électrique. Cependant, **Wien** [25, 26] observa qu'aux champs électriques élevés (au-delà de  $10^6$  V/m) la conductivité des solutions des électrolytes augmente. Pour les électrolytes forts le champ électrique exerce une force intense sur l'ion de telle manière qu'il quitte son atmosphère ionique. La vitesse élevée de l'ion empêche le réarrangement de l'atmosphère ionique durant son mouvement. Ainsi, les effets de relaxation et électrophorétiques, qui ralentissent normalement le mouvement de l'ion, diminuent et la conductivité augmente. Aux intensités des champs électriques assez élevées, l'atmosphère ionique ne se forme pas et la conductivité équivalente atteint une valeur limite correspondant à la valeur de dilution infinie. L'effet du champ électrique sur la conductivité des électrolytes forts est connu comme le premier effet WIEN. Cet effet WIEN peut être interprété sur la base de la théorie de la conductibilité électrique de *Debye Onsager*. Sous l'action de champ électrique élevé la mobilité ionique ne reste pas constante, mais croît ; il y a dégradation de la structure de l'atmosphère ionique ce qui conduit à une augmentation du trajet parcouru par les ions pendant un temps de relaxation double. Dans ces conditions, l'atmosphère ionique n'aura pas le temps de se former à chaque site de l'ion, par conséquent, son effet de freinage diminuera et la mobilité de l'ion augmente.

#### III.6.2.2 deuxième effet Wien

L'augmentation de la conductivité avec l'intensité du champ électrique est aussi observée pour les électrolytes faibles et elle est plus prononcée que dans le cas des électrolytes forts. Il est établi ainsi que plus est faible le degré de dissociation d'un électrolyte plus est marqué l'accroissement de sa conductibilité qui tend vers la conductibilité à la concentration nulle. Cet effet est un résultat de l'influence du champ électrique sur l'équilibre de dissociation des électrolytes faibles. La limite de l'augmentation de la conductibilité est atteinte quand la

dissociation complète de tout l'électrolyte présent est accomplie. Ceci ne peut pas être attribué à la disparition des effets de relaxation et électrophoriques. Dans le cas des électrolytes faibles, le changement important dans la conductivité est un résultat des collisions des ions, ayant une haute vitesse, avec les molécules non dissociées [25,26]. Ceci conduit à l'équilibre suivant :



Cet équilibre se déplace vers la formation des ions, c'est-à-dire la constante de dissociation ( $K_A$ ) augmente. L'influence du champ électrique sur la dissociation des électrolytes faibles est connue comme second effet WIEN. Pour une solution (0.01 N-1N) d'un électrolyte 1- 1 valent et à une température 20°C, l'effet WIEN commencera à s'exercer avec des champs de ( $10^6$ - $10^7$  V/m). L'influence exercée par l'intensité du champ électrique sur la conductibilité d'un électrolyte faible doit être en rapport avec la variation du degré de dissociation électrolytique survenant sous l'action de ce champ. Comme l'eau est un électrolyte faible ( $K_w$ ), une explication possible de la dissociation de l'eau à l'interface membrane monopolaire solution et dans les membranes bipolaires peut être reliée au second effet **WIEN**.

**Références Bibliographiques**

- [1]. **F.G.HELFFERICH**, *ion exchange*, McGraw-Hill, New York, (1995).
- [2]. **BARD, J.Allan. , R.Larry, Faulkner.** "*Fundamentals and applications.*" *Electrochemical Methods* , New York (2001).
- [3]. **H.STRATHMANN**, "*Electrodialysis and its application in the chemical process industry.*" *Separation and Purification methods* 14 (1985): 41-66.
- [4]. **G.TISHCHENKO**, "*Limiting factors in electrodialysis of whey*, *Membrany i Membr.*" (1991): 210-212.
- [5]. **J.J.KROL, M. WESSLING, and H. STRATHMANN.** "*Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation.*" *Journal of Membrane Science* 162 (1999): 145-154.
- [6]. **SVOBODA, MILO , et al.** "*Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device.*" *Microelectronic Engineering* 86 (2009): 1371-1374.
- [7]. **MAKAI, J.ALEXANDE, and ROBIN, TURNER.** "*Polarisation in electrodialysis. Rotating-disc studies.*" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 74 (1978): 2850-2857.
- [8]. **V.I.ZABOLOTSKI and al.** "*Electric mass transport of sodium chloride through cation-exchange membrane MK-40 in dilute sodium chloride solutions: A rotating membrane disk study.*" *Russian Journal of Electrochemistry* 44 (2008): 141-146.
- [9]. **V.MAVROV, and al.** "*Concentration polarization and water splitting at electrodialysis membranes.*" *Desalination* 91 (1993): 225-252.
- [10]. **PISMENSKAY, NATALIA, et al.** "*Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes: current–voltage characteristics.*" *Journal of Membrane Science* 189 (2001): 129-140.
- [11]. **R.SIMONS.** "*Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water.*" (1979): 824-826.

- [12].**J.J.KROL, M. WESSLING and H. STRATHMAN.** "*Chronopotentiometry and overlmiting ion transport through monopolar ion exchange membranes*". J. Membrane Scie. 162 (1999) 155-164.
- [13].**NIKONENKO, V.VICTOR. and al.** "*Desalination at overlmiting currents: State-of-the-art and perspectives.*" Desalination 342 (2014): 85-106.
- [14].**I.RUBINSTEIN. and L.SHTILMAN,** "*Voltage against current curves of cation exchange membranes*" J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 75 (1979): 231-246.
- [15].**NIKONENKO, V.VICTOR. and al.** "*Intensive current transfer in membrane systems : Modelling , mechanisms and application in electrodialysis. Advances in Colloid and Interface Science*", 160 (2010) 101–123.
- [16]. **KRESSMAN, T. R. E. and TYE, F. L.** "*The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes*". Discuss. Faraday Soc. 21(1956) :185-192.
- [17].**FRIELETTE, J.VINCENT,** "*Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces*", J.Phy.Chem. 61 (1957):168-174.
- [18].**T.SATA, Y.REIICHI, M.YUKIO,** " *Concentration polarization phenomena in ion exchange membrane electrodialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements*". Bulletin of the chemical society of Japan.42 (1969):279-284.
- [19].**N.W. ROSENBERG. and C.E.TIRRELL. ,** "*Limiting currents in membrane cells*", Ind. Eng. Chem. 49 (1957):80-784.
- [20].**R.SIMONS.** " *The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralisation by electrodialysis* ". Desalination 28 (1979):41-42.
- [21].**M.S.KANG, Y.JCHOI and S.H. MOON.** " *Preparation and application of anion-exchange membrane having low water-splitting capability*". MEMBRANE JOURNAL-SUWON, 13(2003) :54-63.
- [22].**R.SIMONS,** " *Strong electric field effects on proton transfer between membrane bound amines and water*", Nature 280 (1979): 824-826.

[23].**R.SIMONS**, "*Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes*", *Electrochim. Acta* 29 (1984) : 151-158.

[24].**R.SIMONS**, " *Water splitting in ion exchange membranes*", *Electrochim. Acta* 30 (1985):275-282.

[25]. **J.KORYTA, W.DVORAK, and L. KAVAN**. "Principles of Electrochemistry Second Edition". (1987).

[26]. **H.GIRAULT**, "*Electrochimie Physique et Analytique Deuxième édition revue et augmentée*". (2007).



***CHAPITRE IV : Méthodes  
et matériels***



### IV.1 Introduction

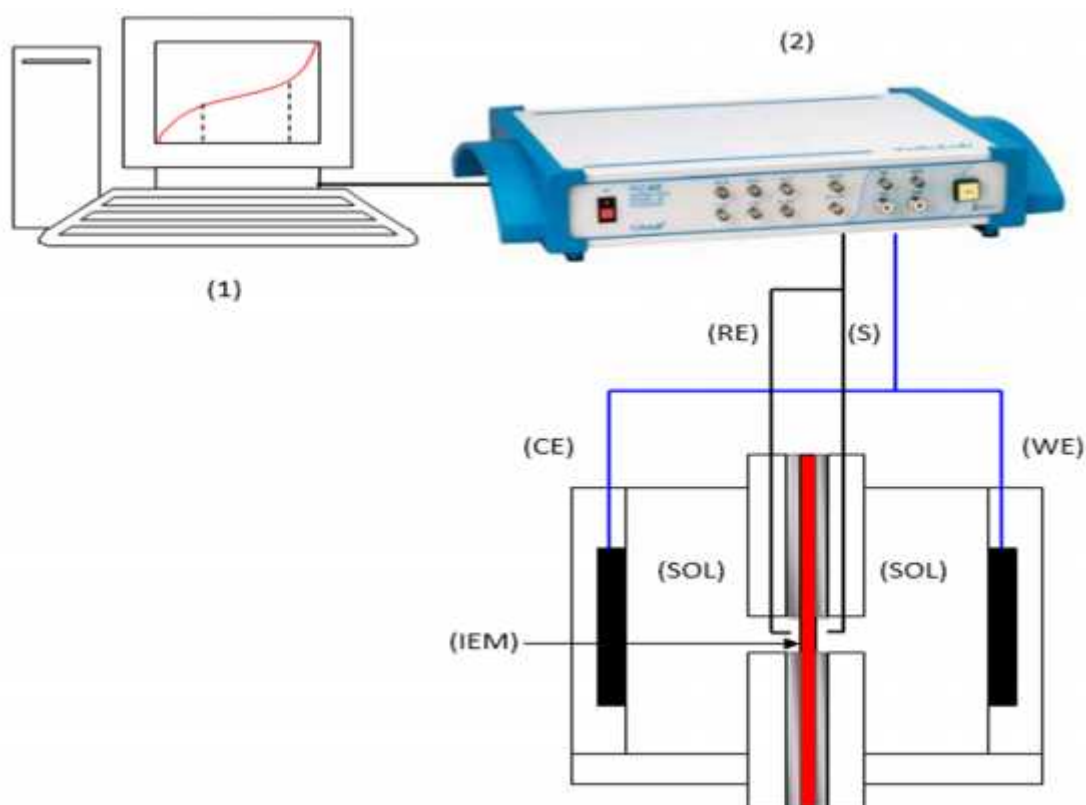
Nous présentons dans ce chapitre le matériel, le montage expérimental, les membranes échangeuses d'ions étudiées, les produits utilisés et les méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail. Ce travail est effectué au niveau du laboratoire de recherche (laboratoire de physico-chimie des matériaux).

### IV.2 Dispositif de mesure

Les méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail regroupent la mesure des paramètres suivants ; le potentiel transmembranaire ; le courant et le temps. La procédure expérimental de chaque méthode ; soit le tracé de la courbe courant-potentiel transmembranaire ou la chronopotentiométrie est décrite.

### IV. 3 Montage d'étude électrochimique des membranes

Le montage électrochimique que nous avons utilisé est illustré dans la figure IV.3 :



*Figure IV.1* : Montage expérimental utilisé pour les mesures courant potentiel (I-V) et chronopotentiométrie (V-t) du système électromembranaire.

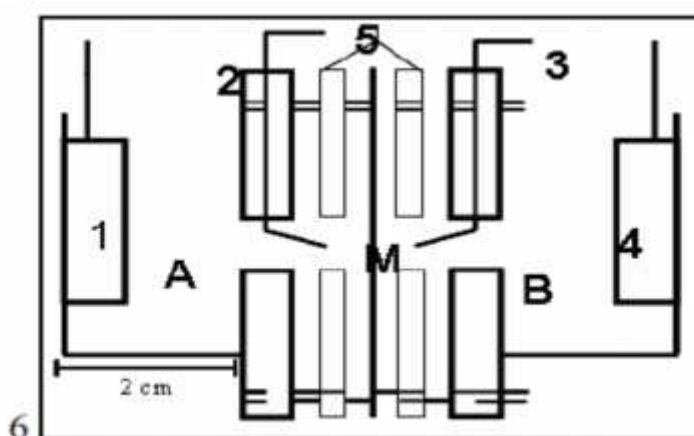
Le montage est articulé autour d'un Potentiostat/Galvanostat voltalab **PGZ402**. Cet appareillage est piloté par l'intermédiaire d'un software voltamaster 4 (version 7.09) et d'un micro-ordinateur sur lequel sont stockées des données après acquisition.

#### IV.4 Description de la cellule

L'étude électrochimique des membranes nécessite des cellules adaptées, l'élaboration et la réalisation de telles cellules a été faite au laboratoire. Le tracé des courbes I-V en régime dynamique ou en régime statique ainsi que les courbes V-t chronopotentiogramme des membranes immergées dans une solution d'essais a été effectuée avec une cellule à quatre électrodes et deux compartiments. Les figures IV.2, IV.3. illustrent cette cellule :



*Figure IV.2* : Photographie de la cellule à quatre électrodes et deux compartiments.



*Figure IV.3* : Cellule électrochimique à quatre électrodes et deux compartiments.

Avec :

A Compartiment Anodique  $V_a = 25$  ml;

**B** Compartiment Cathodique  $V_b=25\text{ml}$ ;

**M** Membrane

- 1 Electrode de travail ;
- 2) Sensor électrode (Réf. 2) ;
- 3) Electrode de Référence (Réf. 1) ;
- 4 Contre électrode ;
- 5) Espaceurs;
- 6) Le corps de la cellule en Plexi-glass.

La cellule expérimentale utilisée pour l'enregistrement des variations du potentiel transmembranaires sous l'effet d'un courant externe est réalisée au laboratoire. Le matériau de cette cellule est le polyméthacrylate de méthyle (**PMMA**) « Plexi-glass ». La cellule électrochimique constituée de deux compartiments identiques (A) et (B), avec des dimensions de :  $55\text{mm}\times 20\text{mm}\times 35\text{mm}$ . Les membranes échangeuses d'ions (**M**) sont insérées entre les deux compartiments, pour chacun de surfaces  $0.5026\text{ cm}^2$ .

Deux électrodes sont reliées à chaque compartiment de cette cellule qui sont :

- Deux électrodes planes d'injection de courant (1 et 4), en graphite disposés aux deux extrémités de chaque compartiment.
- Deux électrodes sondes (référence et sensor (2 et 3) complètent le dispositif. Elles sont constituées de fils métalliques d'or (Au).

Ces deux électrodes de références mesurent la tension transmembranaire ( $V_m$ ) en fonction du courant dans le cas de la méthode voltammétrique, (courbe I-V), ou ils servent à mesurer ( $V_m$ ) en fonction du temps pour la méthode chronopotentiométrique (courbe V - t)

## IV.5 Membranes étudiées

### VI.5.1 Propriétés physico-chimiques

Les membranes utilisées dans cette étude expérimentale sont des membranes échangeuses d'ions homogène standard de type CMX ayant comme site fixe les groupements sulfoniques ( $-\text{SO}_3^-$ ) et pour AMX les groupements ammonium quaternaire ( $-\text{NR}_4^+$ ). Ces membranes sont fournies par la société **Neosepta** Tokuyama Soda Inc., Japon. Caractéristiques communes : P.V.C, divinyl benzène styrène. Les principales propriétés électriques et physico-chimiques de ces membranes sont regroupées dans le tableau IV.1:

**Tableau IV.1** : Les propriétés physico-chimiques de membranes.

Type	CMX	AMX
<b>Propriétés</b>	Fortement acide. Perméable aux cations. Forme Na Homogène	Fortement basique Perméable aux anions Forme Cl Homogène
<b>Epaisseur</b>	0.17-0.19 (mm)	0.16-0.18 (mm)
<b>Capacité d'échange</b>	1.5-1.8 (meq/g memb.sec)	1.4-1.7 (meq/g memb.sec)
<b>Teneur en eau</b>	0.25-0.30	0.25-0.30
<b>Resistance électrique</b>	2.5-3.5 ( $\Omega.cm^2$ )	2.5-3.5 ( $\Omega.cm^2$ )

#### IV.6 Conditionnement des membranes

Avant toute mesure la membrane est soumise à un cycle de stabilisation pour éliminer les éventuelles impuretés provenant de la fabrication.

##### IV.6.1 Cycle pour la membrane échangeuses d'anions

Ce cycle est constitué des étapes suivantes (**AFNOR FOR IEM, the NF X45-200 standards of the french normalization association**) :

- Immersion pendant une heure dans une solution de NaOH 0.1N à raison de 200 ml par gramme de membrane.
- Rinçage à l'eau distillée à raison d'un litre par gramme de membrane et essuyage des deux faces de la membrane au papier filtre.
- Immersion pendant une heure dans une solution de HCl 0.1N à raison de 200ml par gramme de membrane.
- Rinçage avec une solution de NaCl 1M à raison d'un litre par gramme de membrane.

Ce cycle est effectué à deux reprises puis la membrane est équilibrée pendant 24 heures dans la solution à traiter.

##### IV.6.2 Cycle pour la membrane échangeuses de cations

Le cycle de stabilisation de la membrane cationique est le même que pour la membrane anionique sauf que l'ordre d'immersion dans HCl et NaOH est inversé.

Après le cycle de stabilisation, les membranes sont conditionnées au préalable pendant 24 heures dans la solution d'électrolyte dans laquelle on souhaite réaliser la mesure.

### IV.7 Produits chimiques utilisés

Le tableau ci-dessous indique les produits chimiques utilisés dans notre étude :

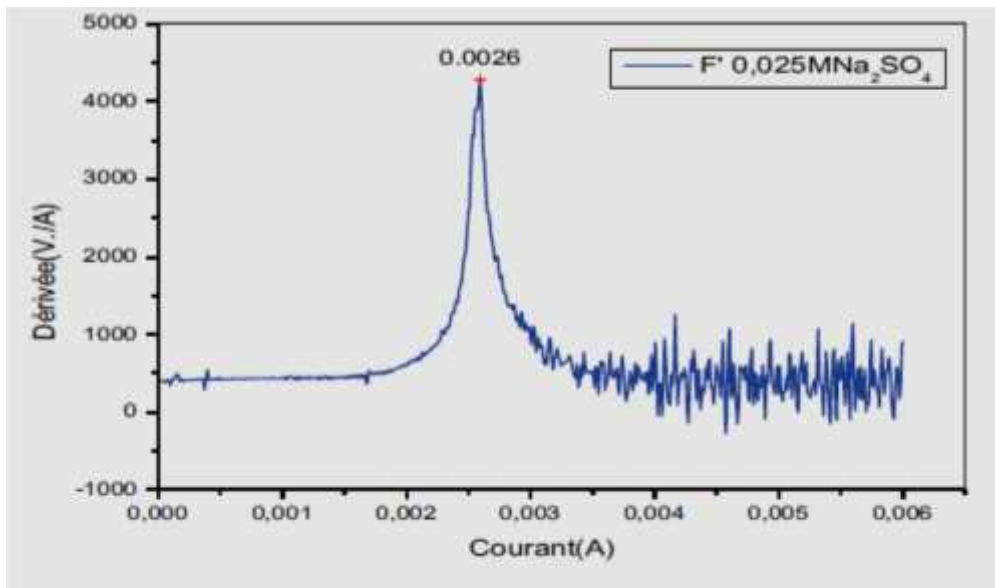
**Tableau IV.2** : Produits chimiques.

produit	Formule chimique	Masse molaire g /mol	Pureté	Marque
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	99 %	Ridel-de Haën
Sulfate de potassium	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,26	99,5 %	Ridel-de Haën
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl	53,49	99,8%	Ridel-de Haën
Acétate de sodium	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	82,0.3	100%	Normapur
Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	99-100%	Sigma Aldrich
Hydroxyde d'ammonium	H <sub>5</sub> NO	35.05	30-33%	Sigma Aldrich

### IV.8 Méthodes de détermination de la densité du courant limite

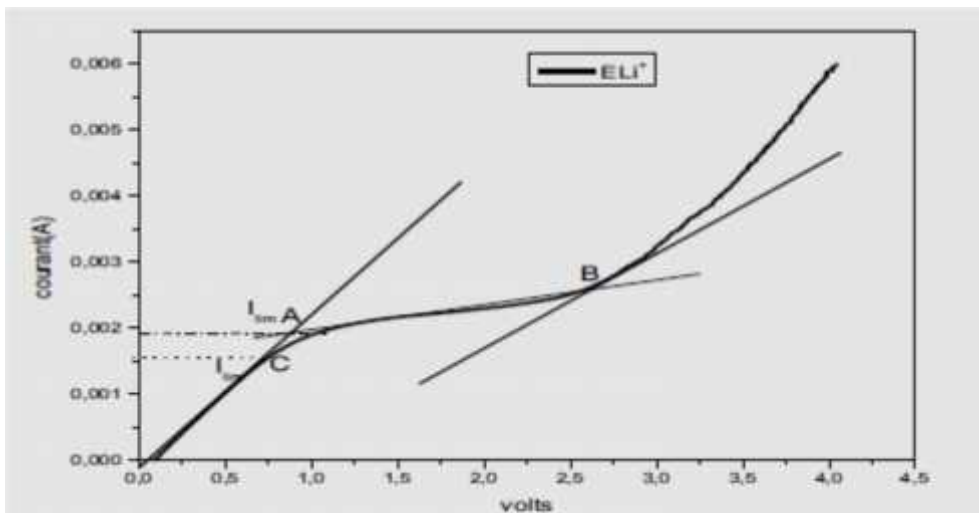
Le courant limite est un paramètre important de caractérisation de transport de masse dans les systèmes électrochimiques fonctionnant sous contrôle convection-diffusion. Il y a plusieurs méthodes pour déterminer le courant limite, citons :

- ✓ La méthode de dérivée est illustrée dans la figure IV.4:



**Figure IV.4 :** Courbe dérivée (dV/dI-I) .L'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.05N, CMX.

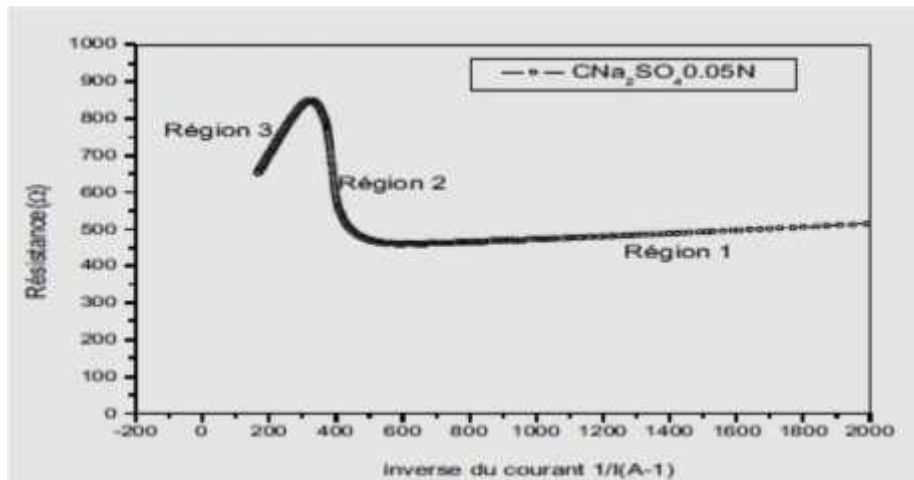
- ✓ Le point de l'intersection des tangentes de la première et la deuxième partie de la courbe I-V (Figure IV.5) :



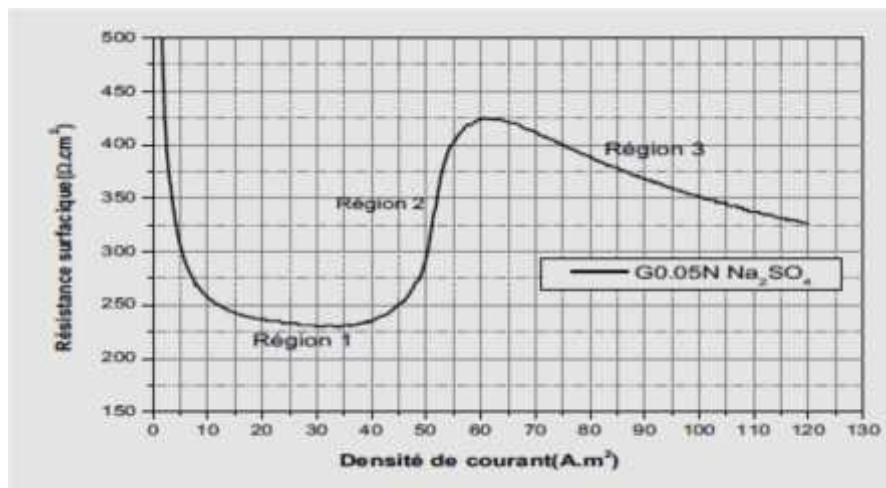
**Figure IV.5:** Courbe I-V Méthodes de détermination du courant limite, Résistance et longueur du palier ; la membrane CMX, l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.05N [1].

- 1) Le point (A). Intersection des tangentes de la région 1 et celle de la région 2.
- 2) Le point (C). Intersection de la droite (1/R<sub>1</sub>) et la courbe I-V.

- ✓ La représentation de Cowan Brown  $V/I - 1/I$  (Fig IV.6) [2], ainsi que celle de la résistance en fonction du courant (Fig.IV.7) [3], sont aussi utilisées afin de déterminer le courant limite, résistance de la région ohmique ( $R_1$ ) ; longueur du palier et la résistance de la région 3 supra critique. Dans la première représentation le courant limite représente simplement le point à partir duquel la pente de courbe courant-tension en forme de S atteint sa valeur maximale.



**Figure IV.6 :** Représentation de Cowan-Brown des données courant –potentiel.  
L'électrolyte  $Na_2SO_4$  à 0.05N Membrane CMX.



**Figure IV.7 :** Courbe Résistance ( $V/I$ ) en fonction du courant ( $I$ ).L'électrolyte  $Na_2SO_4$  à 0.05N Membrane CMX.

## IV.9 Techniques électrochimiques utilisées

### IV.9.1 Voltamétrie à balayage linéaire (LSV)

Plutôt que de recueillir point par point la caractéristique courant –tension d'un système, il est plus aisé d'imposer un balayage par une tension électroniquement contrôlée. On choisit alors une vitesse de balayage  $\frac{dE}{dt}$ , un potentiel de départ est un potentiel final pour la mesure.

On peut aussi choisir une vitesse de balayage  $\frac{dI}{dt}$ , un courant initial et un courant final

Cette technique porte le nom de Voltampérométrie à balayage linéaire (**Linéaire sweep voltammétrie**).

#### IV.9.1.1 Voltamétrie à balayage linéaire en mode Galvanostatique

Dans l'objectif de tracer la courbe courant-potentiel des membranes échangeuses des ions cationique (**CMX**), anionique (**AMX**) la cellule expérimentale est assemblée en introduisant entre les deux compartiments une membrane échangeuse d'ion (**CMX, AMX Neosepta**). L'échantillon de membrane échangeuse de cation (**CMX**) a été prétraité avant utilisation par 0.1 N HCl. Et pour la membrane échangeuse d'anion (**AMX**) l'échantillon a été prétraité avant utilisation par 0.1N NaOH, rincé les deux membranes avec l'eau distillée et stocké dans la solution d'électrolyte fort ou faible à étudier pendant vingt quatre heures (24h) ou plus. Un volume de 25ml de la solution de l'électrolyte est introduit dans chaque compartiment de la cellule.

### IV.9.2 Chronopotentiométrie :

Chronopotentiométrie est une technique électrochimique qui est fréquemment utilisée pour étudier les effets cinétiques, l'adsorption, et les phénomènes de transport près de surfaces d'électrodes [4-7], la méthode peut être également utilisée pour étudier les propriétés des membranes. En pratique, on impose à l'aide d'un galvanostat l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode (ET, EC) et on mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ET / ER), pour un système à trois électrodes. Dans le cas d'un montage à quatre électrodes, on impose un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode et on suit la variation du potentiel entre les deux électrodes de références fixées de part et d'autres de la membrane. La différence de potentiel transmembranaire dépend fortement de la position de ces deux électrodes. Pour les systèmes membranaires le montage à quatre électrodes traduit mieux les phénomènes de transport.

Cette technique électrochimique a été utilisée pour étudier les processus de transport à la surface et à travers la membrane ionique [8-11]. La mise en évidence de la présence de réaction chimique, l'instauration de la convection naturelle à l'interface de la membrane peut se faire par le tracé de la courbe  $\Delta V_m - t$  à chaque créneau de courant.

La chronopotentiométrie est appliquée pour étudier le transport dans les couches de diffusion ou pour expliquer le comportement de courant supracritique et aussi pour étudier l'effet de la nature de l'électrolyte sur le phénomène de transport membranaire.

**Références bibliographiques**

[1].**D.A.COWAN.** and **J.H.BROWN.** " *Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis*". Cells, Ind. eng. Chem, 51 (1959) : 1445-1448.

[2].**T.SATA** and **al .** "*Concentration polarisation phenomena in ion exchange membrane electro dialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements.* Bulletin of the chemical society of Japan.42 (1969) : 279-284.

[3].**F.G.WILHELM** et **al** "*Chronopotentiometry for the advanced current-voltage characterisation of bipolar membranes*", Journal of Electroanalytical Chemistry 502 (2001) :152-166.

[4].**J.J.KROL,** **M. WESSLING,** **H.STRATHMANN,** "*Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes*", Journal of Membrane Science 162 (1999) :155-164.

[5]. **M. TAKY,** et **al,** "*Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium(III) solutions*", Desalination 105 (1996) :219-228.

[6].**P.SISTAT,** **G.POURCELLY,** "*Chronopotentiometric response of an ionexchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena with in the diffusion layers*", Journal of Membrane Science 123 (1997) :121-131.

[7].**M.BLOCK,** and **J.A. KITCHENER;** "*polarization phenomena in commercial ion exchange membrane*". J. of the electrochemical society, 1 (1966).

[8].**G.RAMACHANDRAIAH** and **P. RAY.** " *Electroassisted transport phenomenon of strong and weak electrolytes across ion-exchange membranes: Chronopotentiometric study on deactivation of anion exchange membranes by higher homologous monocarboxylates*". J. Phys. Chem. 101 (1997) :7892 – 7900.

[9]. **P. RAY**and **al,** "*Transport phenomenon as a function of counter and co-ions in solution: chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions*", J. of Membrane Scie 160(1999) :243 – 254.

[10].**L. Marder** and **al,** "*Evaluation of transition metals transport properties through a cation - exchange membrane by chronopotentiometry*", J. Membrane Scie. 284 (2006) 267–275.

[11]. **L. Marder** and **al**, " *Evaluation of transition metals transport properties through a cation - exchange membrane by chronopotentiometry* "J. Membrane Scie. 284 (2006) :267–275.



***CHAPITRE V : Résultats  
et discussion***

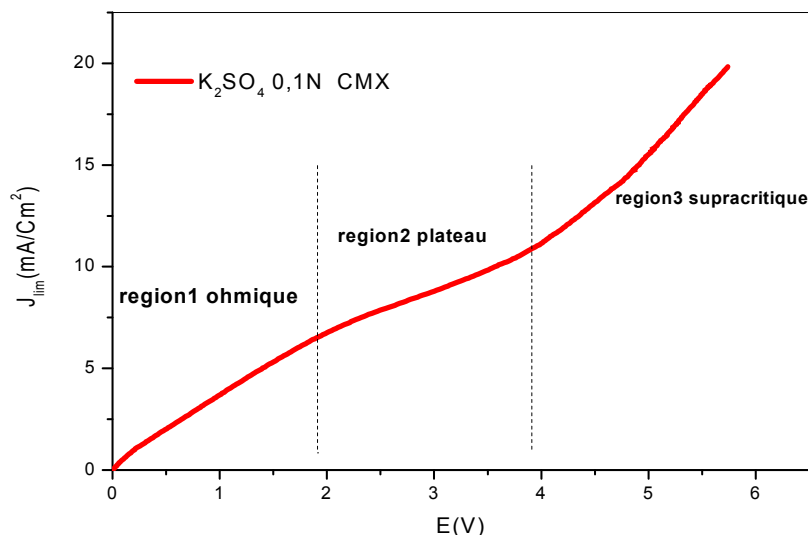


## V.1 Première Partie :

Effet de la concentration, la vitesse de balayage et la nature de l'électrolyte (Co-ion + contre-ion) sur la courbe IV ( $I_{lim}$ ,  $I_{over}$ ,  $R_{ohm}$ ).

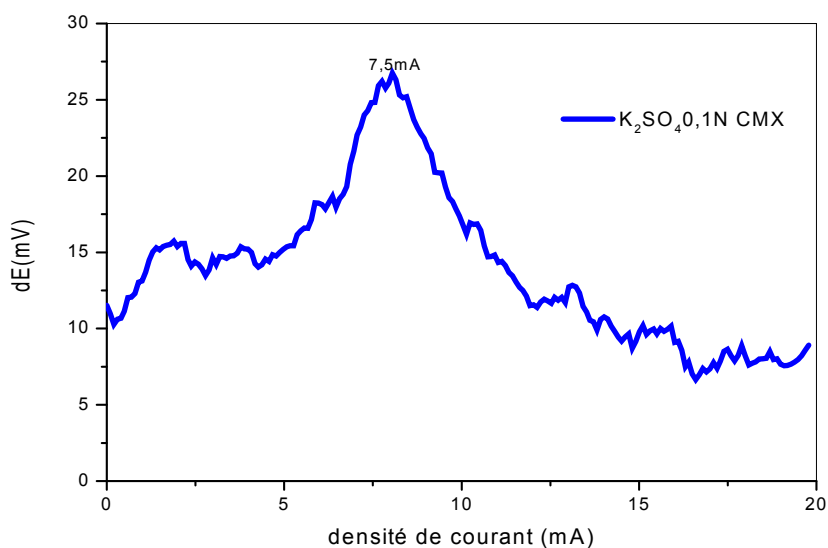
### V.1.1 Caractéristique des courbes courant -potentiel (I-V)

La figure V.1 montre la courbe I-V expérimentale obtenue avec la membrane CMX dans la solution  $K_2SO_4$  à 0.1 N en mode Galvano-statique. Trois régions caractéristiques sont observées : dans la région 1 des faibles tensions, la loi d'Ohm détermine le courant électrique. Dans la région 2, le courant atteint une valeur limite (plateau), qui est la densité de courant limite, suivit par la région 3 caractérisée par une augmentation linéaire de courant en fonction du potentiel électrique appliqué (courant supra-critique). Aux densités de courant élevées, la région 3 présente un bruit électrique proportionnel à la tension appliquée.



**Figure V.1** : Courbe I-V pour la membrane CMX ( $K_2SO_4$  à 0.1N à  $10\mu A/sec$ ).

La dérivée de la courbe I-V est présentée dans la figure V.2, montrant des caractéristiques spécifique pour chaque région précitée. Le point d'inflexion de la courbe I-V correspond à la valeur de la densité de courant limite. Dans la région supra-critique, on observe de fortes fluctuations communément appelé bruit électrique. L'intensité de ce bruit augmente avec la densité de courant.

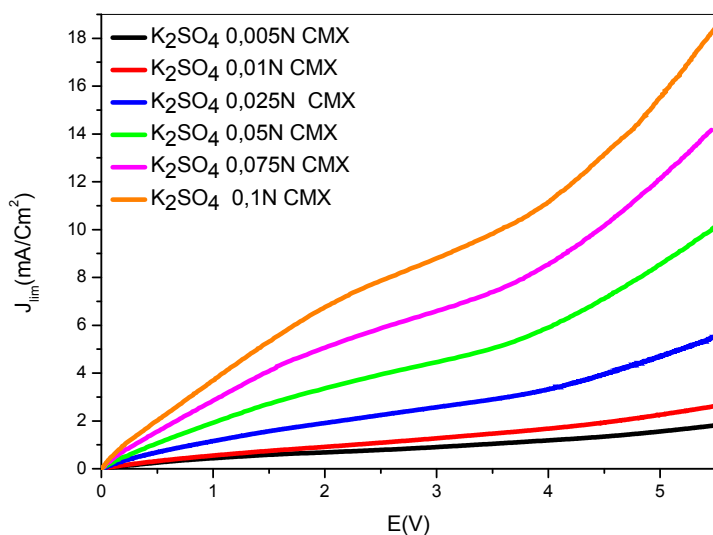


**Figure V.2 :** La Courbe dérivée ( $dV/dJ$ ). K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.1N, CMX.

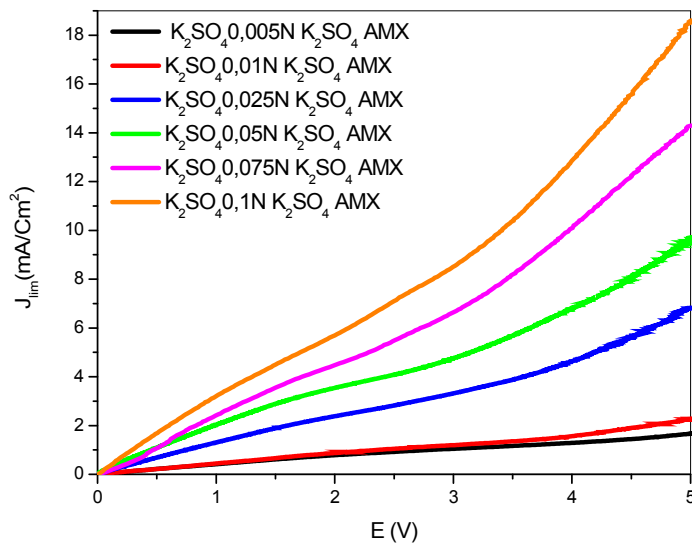
### V.1.2 Effet de la concentration de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les courbes I-V

La voltamétrie à balayage linéaire de courant (mode galvanostatique) est appliquée en changeant la concentration de la solution de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la cellule. L'application d'un courant électrique allant de 0 à 10mA et une vitesse de balayage fixe égale à 10 $\mu$ A/sec.

Les figures V.3 et V.4 montrent les courbes I-V obtenues dans le cas des membranes CMX



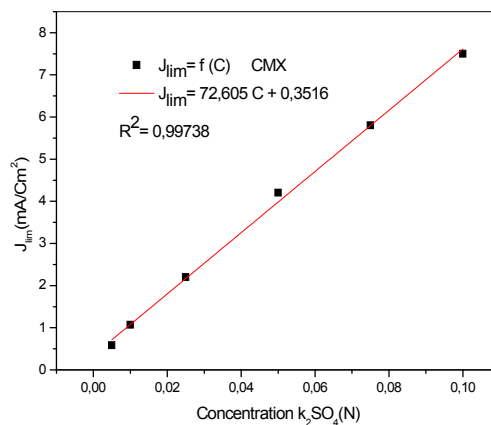
**Figure V.3 :** Influence de la concentration de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les courbes I-V de la membrane CMX.

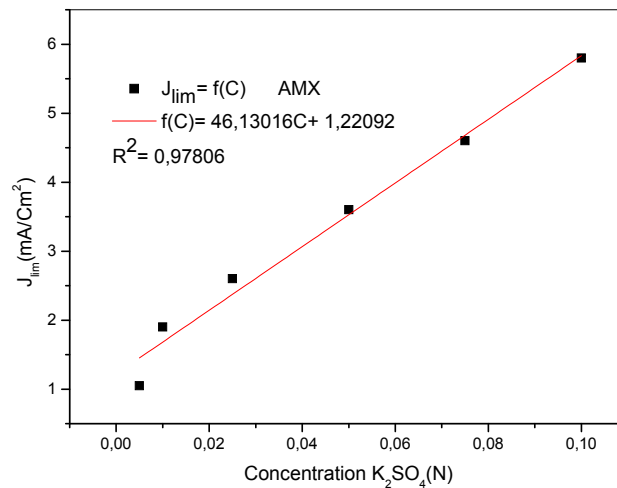


**Figure V.4 :** Influence de la concentration de  $K_2SO_4$  sur les courbes I-V de la membrane AMX.

Comme on peut le constater, les courbes I-V des membranes CMX et AMX, sont distinguées par la présence de trois régions. On observe que la valeur de la densité de courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration de  $K_2SO_4$ , parce qu'à des concentrations élevées, il est plus difficile d'atteindre la concentration nulle à l'interface membrane /solution.

On a tracé les valeurs de la densité de courant limite en fonction de la concentration de  $K_2SO_4$ , les valeurs de  $i_{lim}$  sont obtenues par la méthode de dérivée de la courbe I-V, pour les membranes CMX et AMX. La relation entre la densité de courant limite et la concentration de l'électrolyte a donné une bonne linéarité comme illustré dans la figure V.5 :





**Figure V.5 :** La densité de courant limite en fonction de la concentration de  $K_2SO_4$  pour CMX et AMX.

La figure V.6 montre une bonne linéarité entre la pente de la région ohmique ( $1/R_{ohm}$ ) et la pente de la région de polarisation ( $1/R_{pol}$ ) en fonction de la concentration de sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ).

La conductivité de l'électrolyte en solution aqueuse est donnée par l'équation suivante:

$$m = K / C \quad (V.1)$$

Donc :

$$1/R = m \cdot C \quad (V.2)$$

Avec :

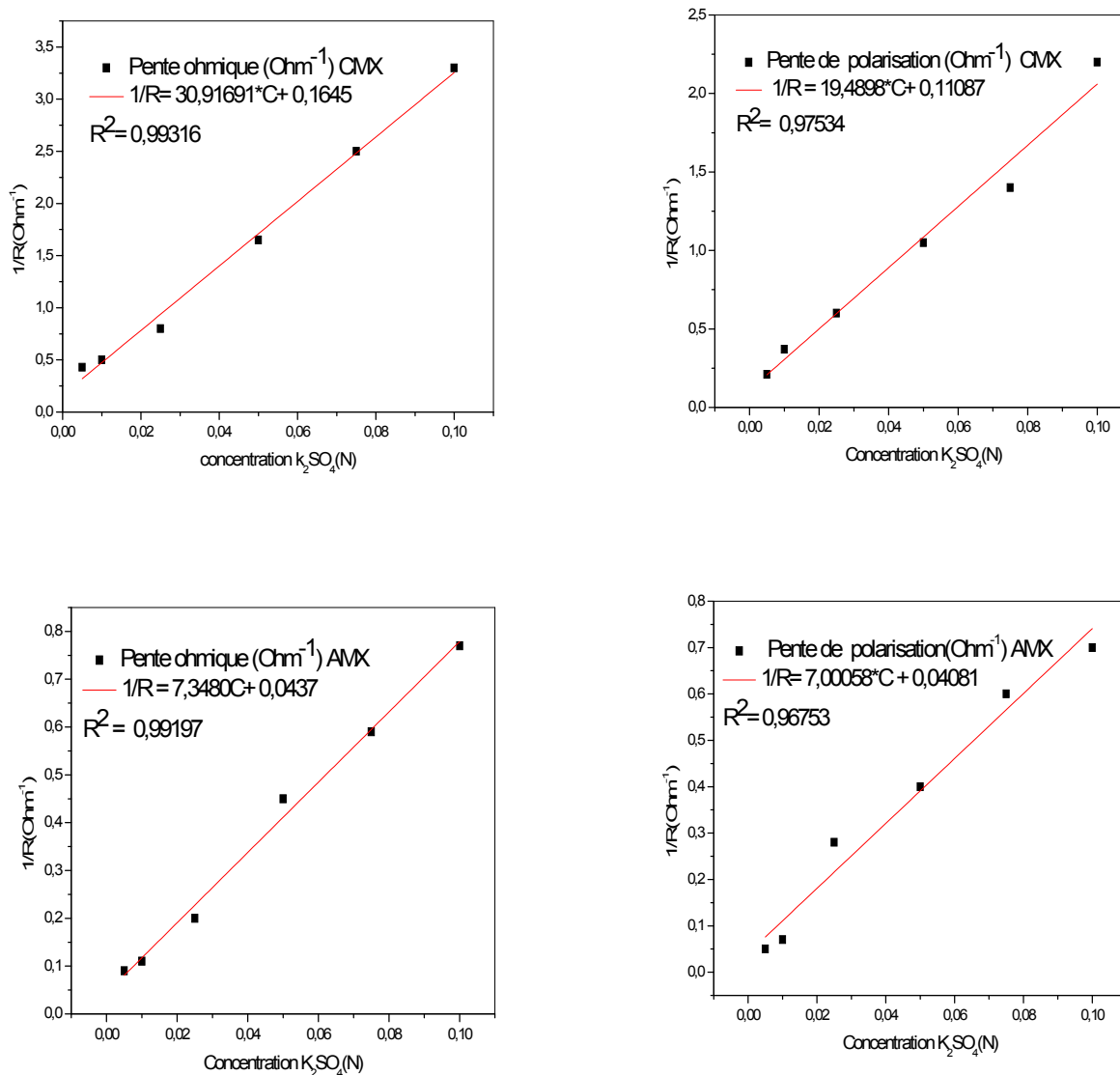
$m$  : Conductivité molaire ;

$K$  : Conductivité ;

$R$  : Résistance ;

$C$  : Concentration.

Ainsi, le coefficient de proportionnalité ( $m$ ) dans le système et la conductivité molaire de la solution. Ainsi, on peut constater que  $R_{pol}$  est supérieure à  $R_{ohm}$  pour la même concentration de sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ). Cette constatation indique l'existence d'une résistance supplémentaire dans la couche limite.



**Figure V.6 :** Pente ohmique et Pente de polarisation en fonction de la concentration de  $K_2SO_4$  pour les membranes CMX, AMX.

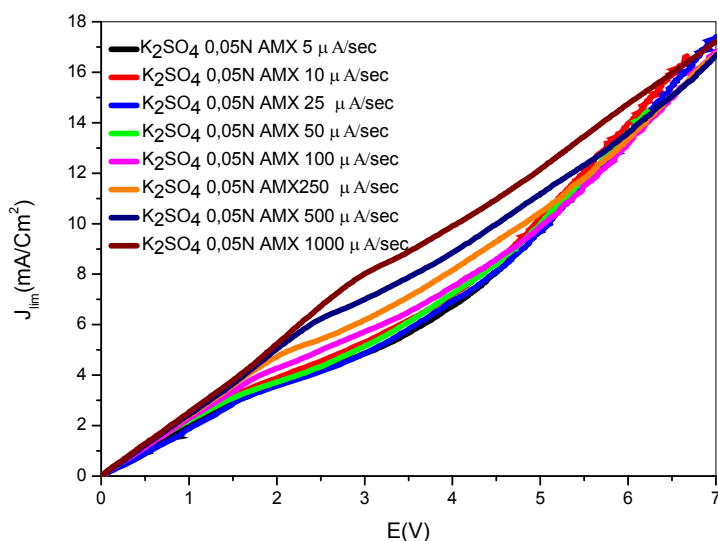
### V.1.3 Effet de la vitesse de balayage sur les courbes I-V

En mode galvanostatique en faisant varier la vitesse de balayage de courant tout en maintenant les paramètres : concentrations, nature de l'électrolyte, température constants et sans agitation.

La gamme de balayage que nous avons choisie varie entre 05 et 1000 $\mu$ A/sec pour le système suivant :

0.05N  $K_2SO_4$  /AMX/ 0.05N  $K_2SO_4$

La figure V.7 représente les courbes courant –tension obtenues à différentes vitesses de balayages (5-1000 $\mu$ A/sec) pour la membrane anionique AMX.



**Figure V.7 :** Effet de la vitesse de balayage sur la courbe I-V (AMX, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N)

Pour la vitesse de balayage, plus elle est lente, plus on s’approche de l’état stationnaire. D’après les courbes de polarisation de la figure V.7, nous constatons que les différentes courbes possèdent la même allure avec les trois régions. En outre, la densité de courant limite augmente avec la vitesse de balayage, mais la pente de la zone ohmique n’est pas, presque, influencée par la vitesse de balayage.

#### V.1.3.1 Relation entre $I_{lim}$ et la vitesse de balayage

En analogie avec l’équation de Sevcik - Randles [1] qui décrit la variation de la densité de courant limite ( $I_p$ ) avec la racine carré de la vitesse de balayage dans un système électrochimique à trois électrodes.

$$I_p = 0.4463 nFSC \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

Avec :

n : le nombre d’électrons mis en jeu dans la demi-réaction pour le couple redox ;

v : la vitesse de balayage du potentiel (V. sec<sup>-1</sup>) ;

F : la constante de Faraday (96485 C .mol<sup>-1</sup>) ;

S : la surface de l’électrode (cm<sup>2</sup>) ;

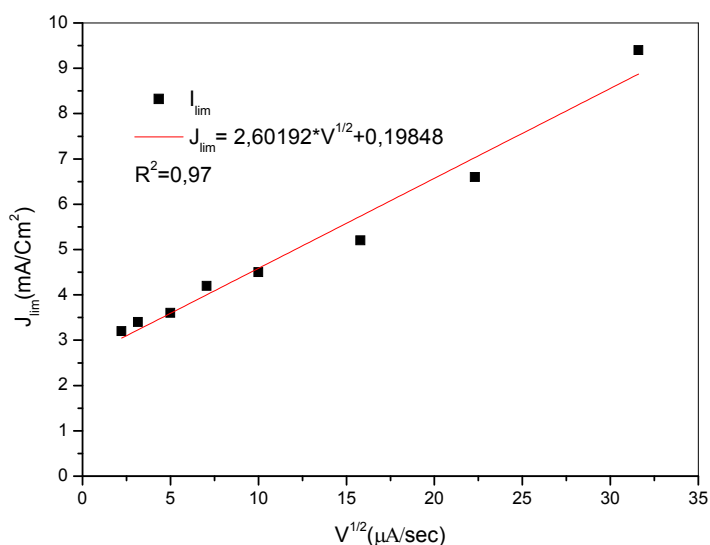
R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) ;

T : la température absolue (K) ;

D : le coefficient de diffusion de l'analyte ( $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ) ;

C : la concentration de l'espèce électroactive.

Pour notre système de la membrane anionique AMX, la figure V.8 montre que la relation entre la racine carré de la vitesse de balayage et la densité de courant limite est linéaire avec un coefficient de régression très acceptable ( $R^2 = 0.97$ ).



**Figure V.8 :** Variation de densité de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (AMX.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.05N).

#### ***V.1.4 Effet de la nature des contre-ions et co-ions sur les courbes de polarisation***

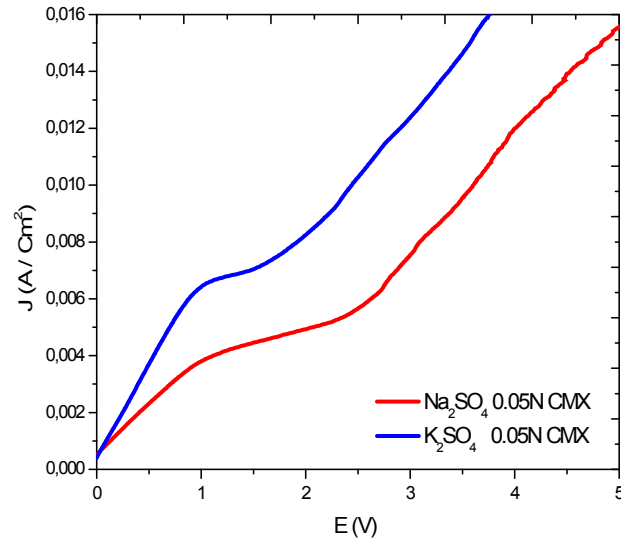
##### ***V.1.4.1 Effet de la nature des contre-ions***

Les systèmes étudiés sont :

- 0.05N  $\text{K}_2\text{SO}_4$  /CMX / 0.05N  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- 0.05N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  /CMX / 0.05N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Les courbes I-V (Figure V.9) montrent la différence dans la longueur du palier entre les deux contre ions.

Les ions  $K^+$  et  $Na^+$  ont des mobilités molaires différentes. La mobilité molaire de  $K^+$  est supérieure à celle de  $Na^+$  (le même co-ion), cette différence de mobilité peut expliquer la supériorité de la DCL ( $I_{lim}$ ) et la pente de la zone Ohmique de l'ion  $K^+$  par rapport à l'ion  $Na^+$ .



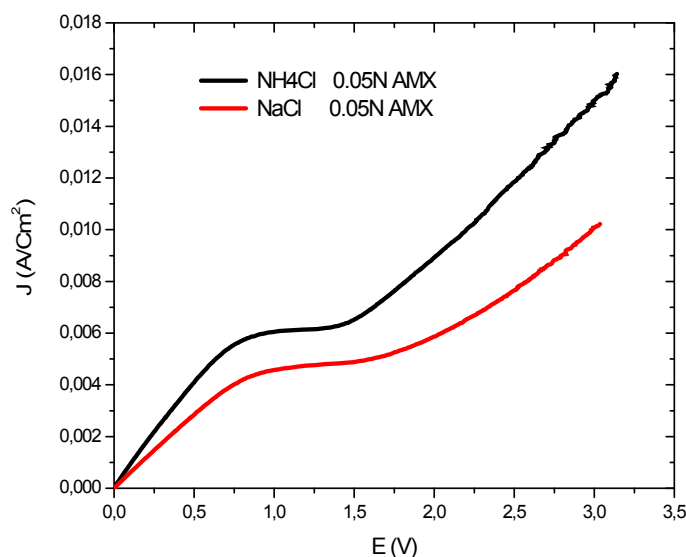
**Figure V.9 :** Comparaison des contre ions  $Na^+$  et  $K$  CMX. ( $K_2SO_4$  et  $Na_2SO_4$  0.05N).

#### V.1.4.2 Effet de la nature des co-ions

Les systèmes étudiés sont :

- 0.05N  $NaCl$  /AMX/ 0.05N  $NaCl$
- 0.05N  $NH_4Cl$  /AMX / 0.05N  $NH_4Cl$

Dans ce cas de la membrane AMX, le courant est transporté par l'ion chlorure provient de la dissolution de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante :



**Figure. V.10 :** Comparaison entre  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NaCl}$  ; (AMX, 0.05N).

Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes, théoriquement, ils ne participent pas au transfert à travers la membrane mais, d'après les deux figures, on peut dire que leur présence influe sur le transport de contre - ion. Une forte concentration des co-ions amène parfois certains d'entre eux à pénétrer par fuite.

### ***V.1.5 Etude chronopotentiométrique***

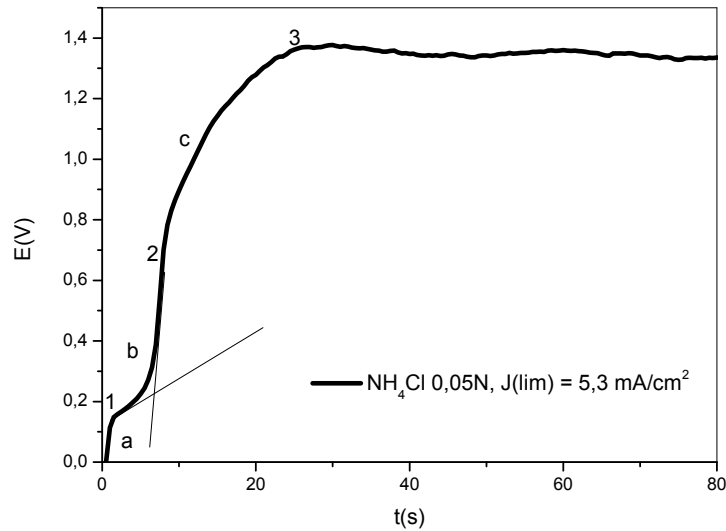
#### ***V.1.5.1 Description du chronopotentiogramme***

Les courbes chronopotentiométriques (V-t) ont été tracées et représentées à des densités de courant inférieures, égales et supérieures à la valeur de la densité de courant limite ( $J_{\text{lim}}$ ). Pour le même électrolyte à une concentration fixée à  $C=0.05\text{N}$ .

Le chronopotentiogramme du chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) présenté dans la figure V.11, peut être subdivisé en trois sections a, b et c :

1. Section (a) : limitée par le point 1 est pratiquement verticale, pour sa taille elle est proportionnelle à la chute ohmique due au courant imposé et la pente dépend de la capacité de la double couche électrique.
2. Section (b) : correspond à une augmentation lente du potentiel jusqu'au point d'inflexion. Elle est due à la diminution de la concentration à l'interface de la membrane et régie, principalement, par des processus d'électro-diffusion dans la couche limite.

3. section (c) : d'autres mécanismes de transfert de matière à la surface de la membrane, deviennent importants, principalement la convection.



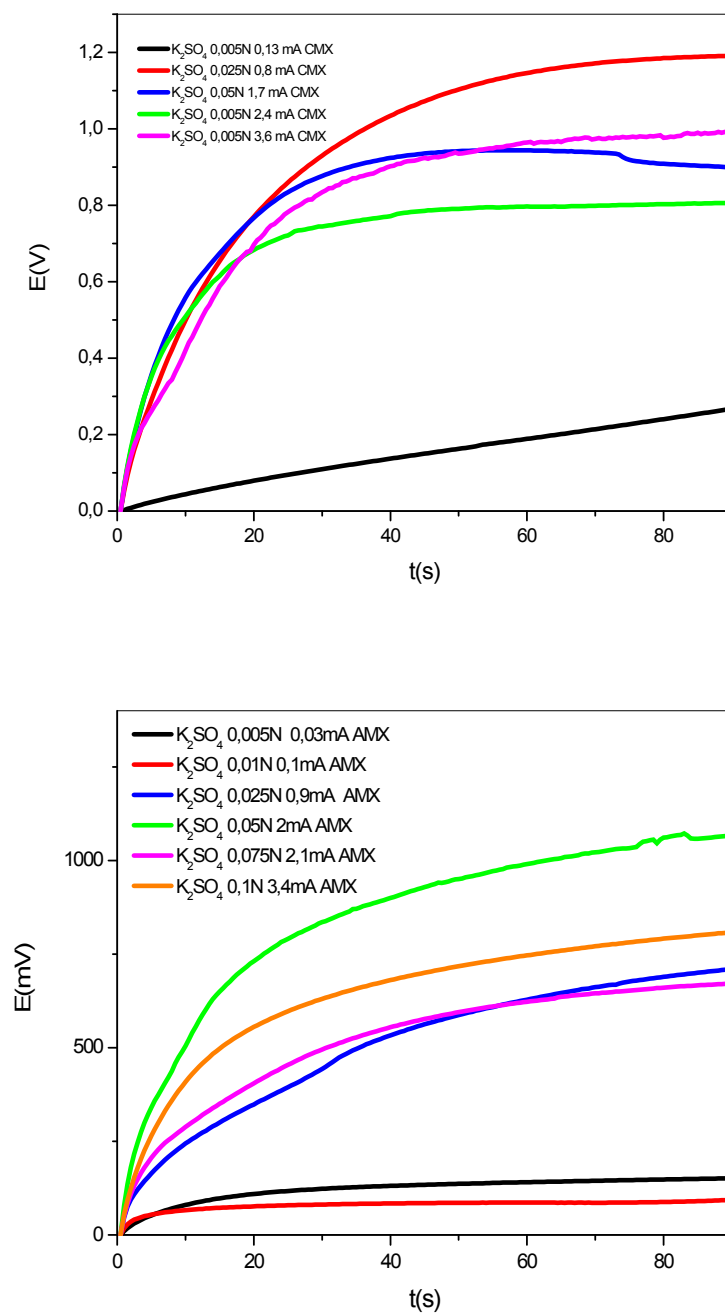
**Figure V.11** : Courbe ddp transmembranaire - temps (AMX et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 0.05N).

Le point d'inflexion existe seulement quand le courant est plus élevé que le courant limite. Si le courant est suffisamment faible, il n'y aura pas de passage énergétique de l'électrodiffusion. En d'autre terme, le système électromembranaire atteint un état d'équilibre (point 3) où le potentiel ne change plus avec le temps (section d).

#### ***V.1.5.2 Effet du courant sur le temps de la transition***

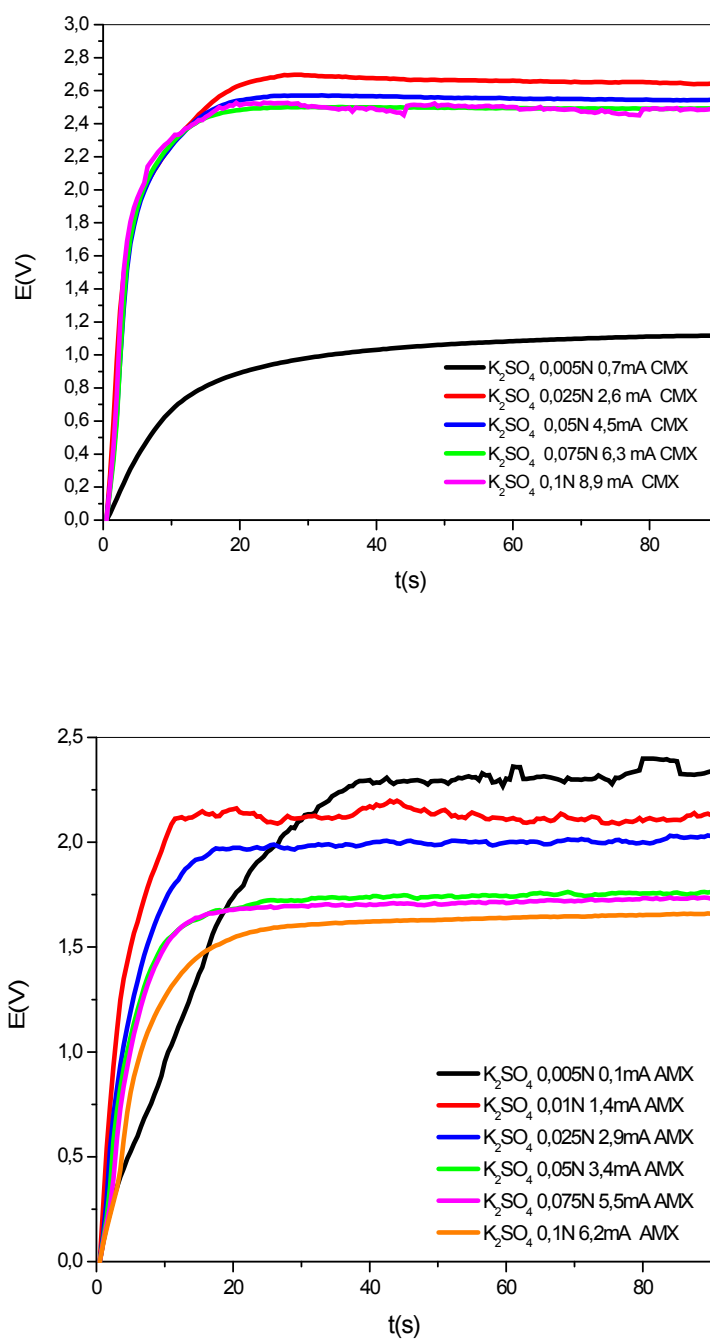
Les courbes chronopotentiométriques typiques, mesurées en solution d'électrolyte  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations et avec les membranes échangeuses de cations et d'anions lors de l'application de différentes densités de courant sont présentées dans les figures V.12, V.13 et V.14 suivantes. La densité de courant limite de ce système déterminée expérimentalement à partir des courbes I-V.

- Pour la région ohmique :



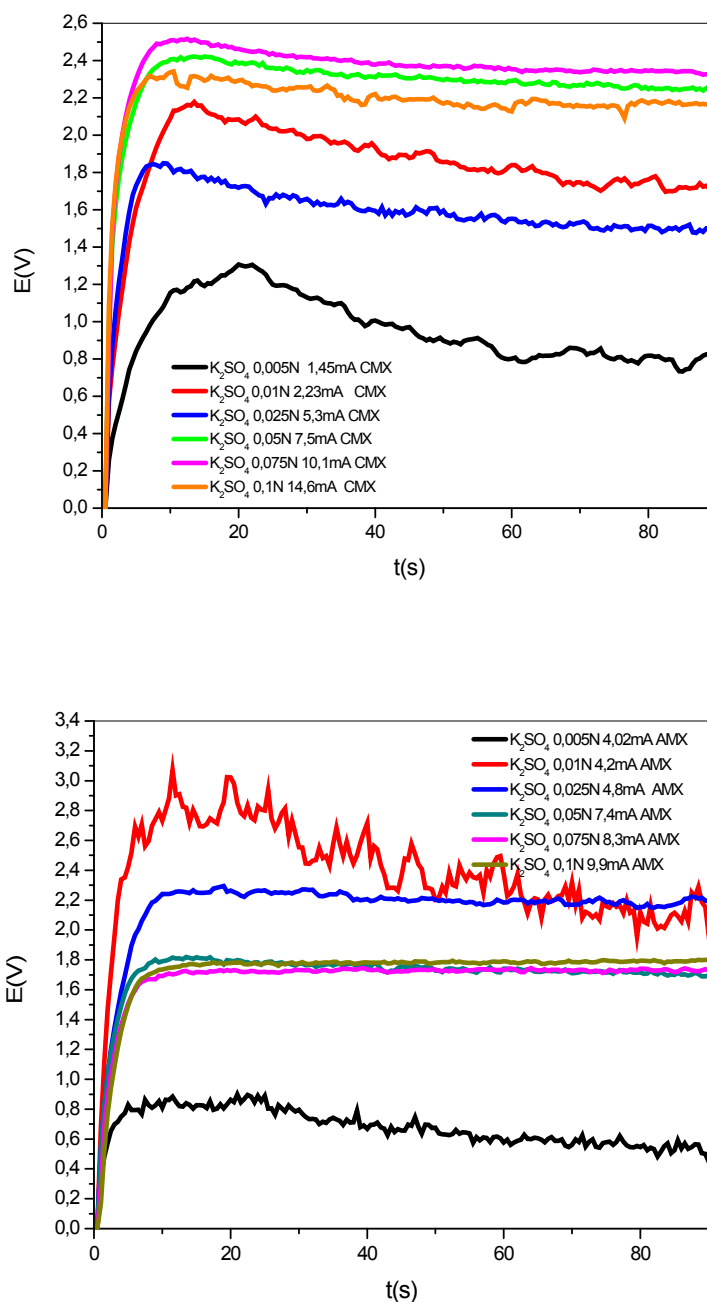
**Figure V.12 :** Courbes ddp transmembranaire - temps (CMX, AMX,  $K_2SO_4$ ) aux différentes densités de courants pour la région ohmique.

- Pour la région de polarisation :



**Figure V.13 :** Différents chronopotentiogrammes pour les membranes CMX, AMX ( $K_2SO_4$ ) aux différentes densités de courants pour la région de polarisation.

- Pour la région supracrétique



**Figure V.14 :** Différents chronopotentiogrammes pour les membranes CMX, AMX ( $K_2SO_4$ ) aux différentes densités de courants pour la région supra-critique.

On remarque sur ces figures, pour la région ohmique, que les courbes V-t mesurées à des densités de courant inférieure à  $I_{lim}$  ne montrent pas le saut de potentiel. Pour des courants inférieurs à  $I_{lim}$ , la courbe potentiel-temps n'est pas caractérisée par un temps de transition, car la concentration à l'interface de la membrane n'atteint pas zéro.

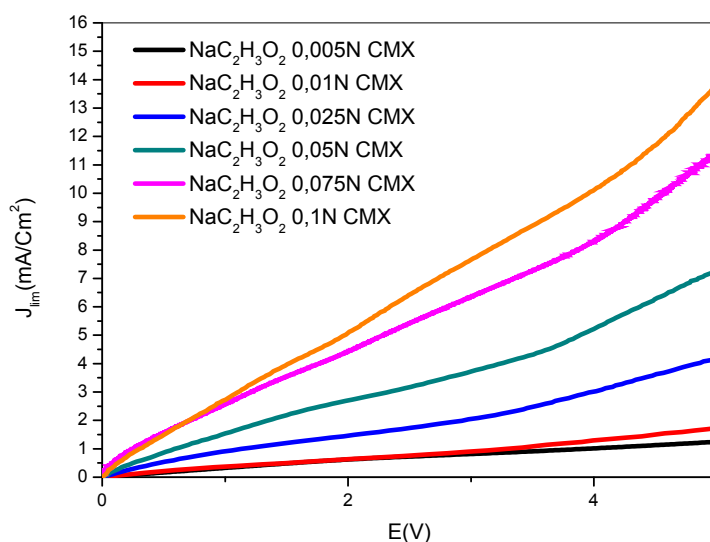
Dans des courants égaux à  $I_{lim}$  (région de polarisation) le saut du potentiel est obtenu caractérisé par un temps de transition  $\tau$ , qui est le temps nécessaire pour que la concentration à l'interface membrane solution s'annule. Et dans la région supra-critique on observe que plus le courant supracritique augmente plus le temps de transition diminue.

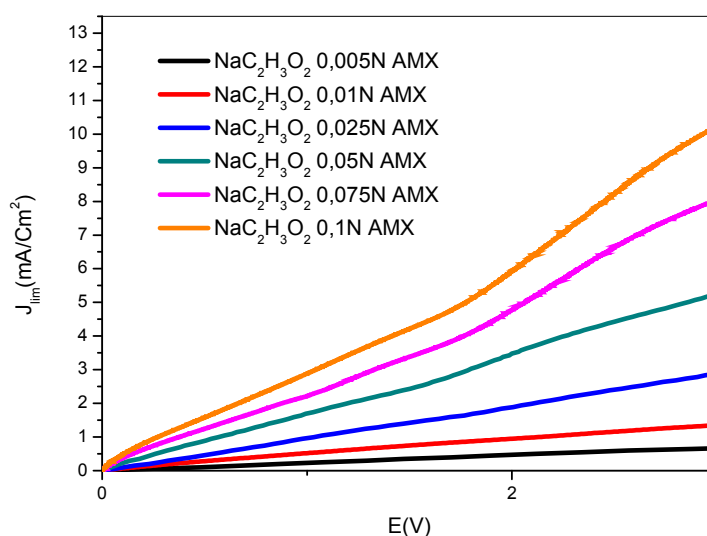
## V.2 Deuxième partie

Dans cette partie nous avons étudié le transfert de l'acide acétique par la voltamétrie à balayage linéaire de courant et par chronopotentiométrie, dans laquelle nous avons examiné l'effet de la concentration, vitesse de balayage et densité de courant (ohmique, limite et supra-critique) sur les voltamogrammes et chronopotentiogrammes. La même démarche expérimentale a été appliquée sur l'acétate de sodium. Pour étudier l'effet du tampon, nous avons refait les essais expérimentaux sur le mélange des deux précédents systèmes.

### V.2.1 Effet de Concentration l'acétate de sodium $NaC_2H_3O_2$ sur les courbes de polarisation

La figure (V.15) montre l'influence de la concentration de l'acétate de sodium ( $NaC_2H_3O_2$ ) sur les courbes I-V des membranes CMX et AMX. La densité du courant limite augmente linéairement en fonction de la concentration de l'électrolyte.

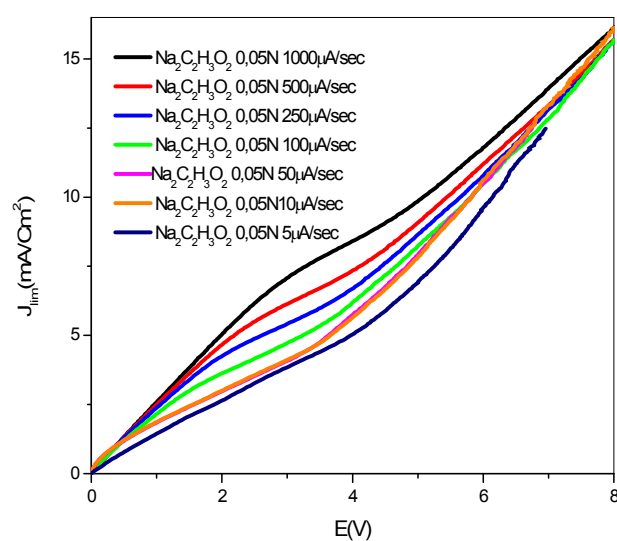




**Figure V.15 :** Influence de la concentration  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  sur les courbes I-V pour les membranes CMX, AMX.

### V.2.2 Effet de la vitesse de balayage

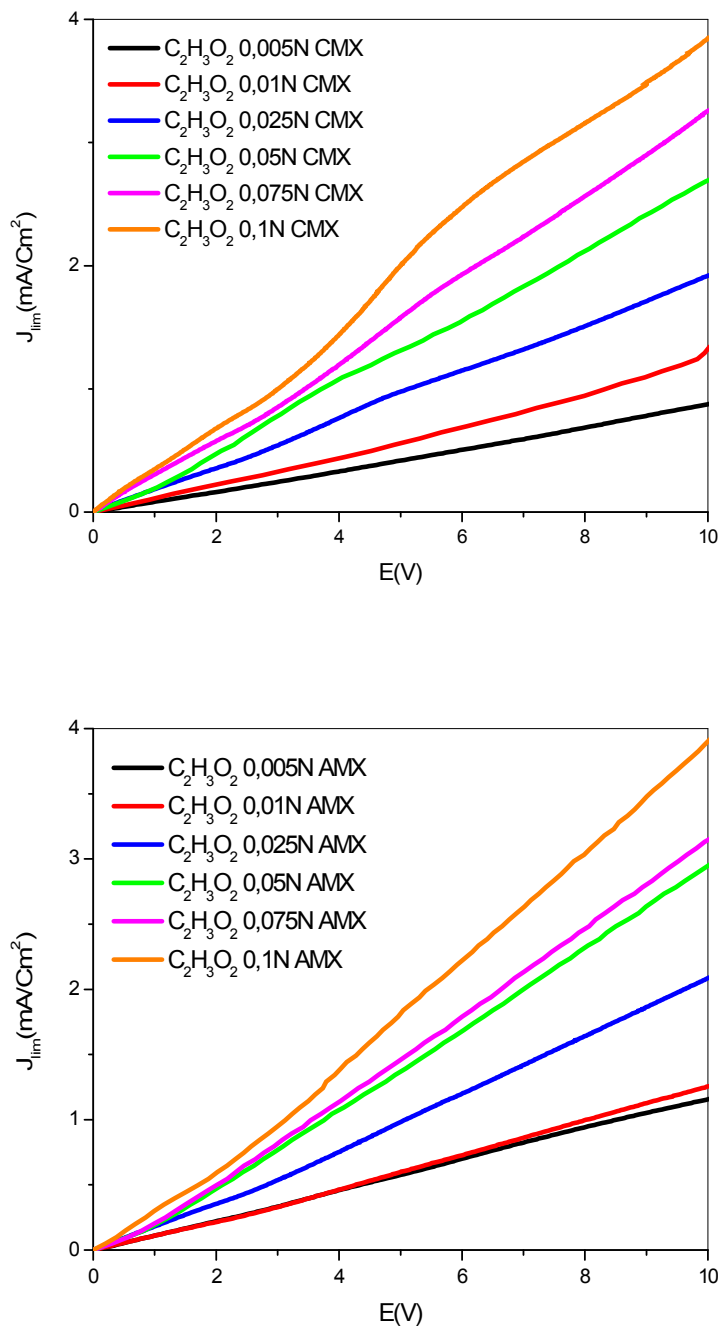
La figure (V.16) montre l'effet de la vitesse de balayage sur les courbes I-V. La densité de courant limite augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, par contre la pente de la zone ohmique et la pente de la zone supra-critique sont indépendantes de la vitesse de balayage.



**Figure V.16 :** Effet de la vitesse de balayage sur les courbes I-V ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.05N CMX).

**V.2.3 Effet de la concentration l'acide acétique sur les courbes de polarisation**

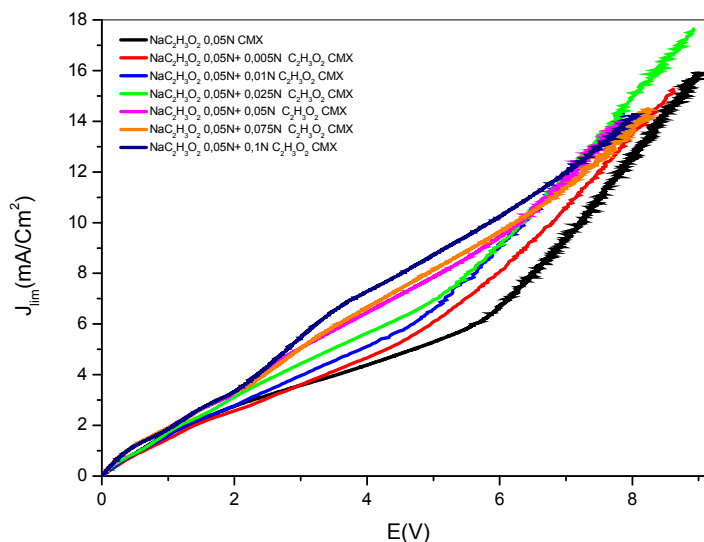
Pour étudier l'effet de la concentration de l'acide acétique sur les courbe I-V pour les membranes CMX et AMX nous avons fixé la vitesse de balayage à 10μA/sec.



**Figure V.17 :** Influence de la concentration de l'acide acétique sur les courbes I-V des membranes CMX et AMX.

Le même effet phénomène a été observé où la densité de courant limite augmente avec la concentration.

#### V.2.4 Effet du mélange acétate de sodium /acide acétique sur les courbes de polarisation

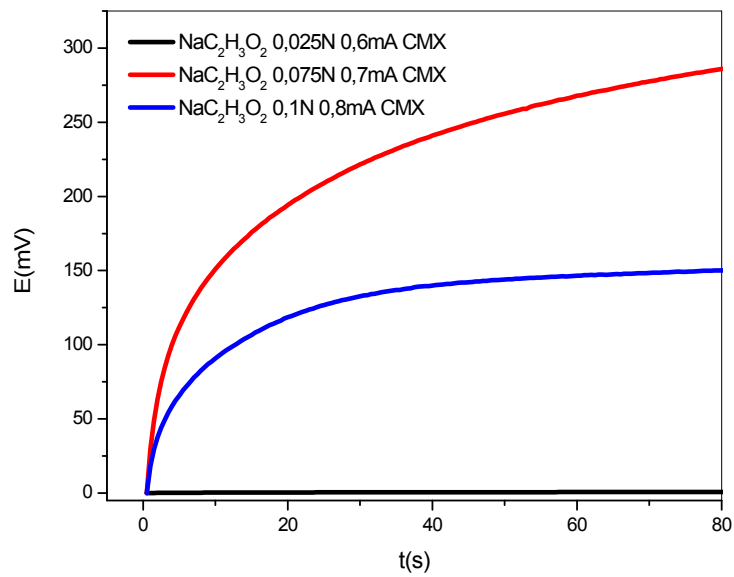


**Figure V.18 :** Effet du mélange acétate de sodium /acide acétique sur les courbes I-V

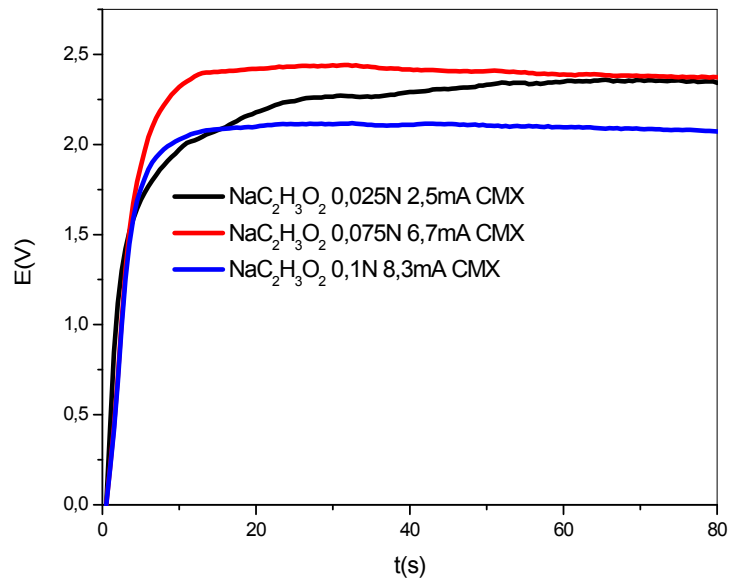
La figure V.18 montre l'effet du tampon acétate/acide acétique sur les courbes courant-tension. Nous ajoutons l'acide acétique à des différentes concentrations allant de 0.005N à 0.1N, la concentration de l'acétate de sodium a été fixée à 0.05N, nous constatons l'augmentation de la densité de courant limite en fonction de la concentration de l'acide acétique d'une part, d'autre part la région ohmique n'a connu aucun changement dans la pente quel que soit la concentration de l'acide acétique. Nous pouvons dire que la résistance de système est indépendante de la concentration de l'acide acétique. Le mélange acétate/acide acétique facilite le transfert de sodium à travers la membrane cationique.

#### V.2.5 Etude chronopotentiométrique

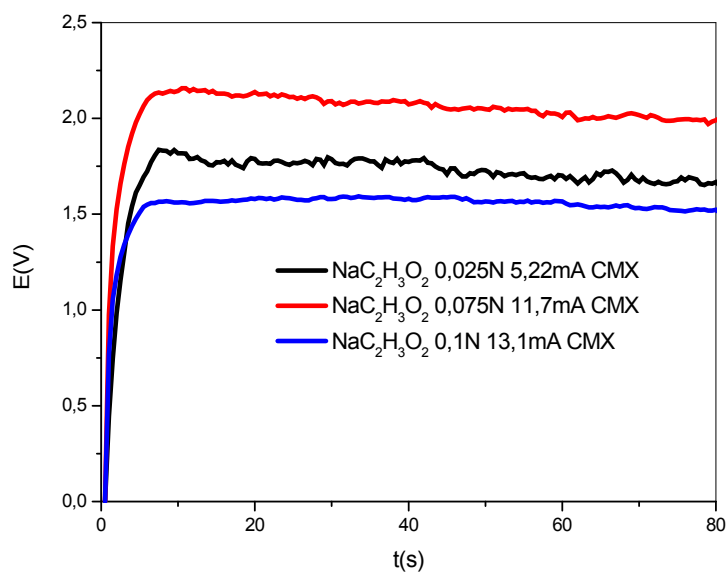
Les courbes ddp transmembranaire-temps pour l'acétate de sodium pour différentes concentrations (CMX) illustrées dans les figures V.19, V.20, V.21 :



**Figure V.19 :** Courbes ddp transmembranaire - temps à des différentes densités de courants pour la région ohmique (CMX,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).



**Figure V.20 :** Courbes ddp transmembranaire - temps à des différentes densités de courants pour la région de polarisation (CMX,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).



**Figure V.21** : Courbes ddp transmembranaire - temps à des différentes densités de courants pour la région supra-critique (CMX, NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>).

Comme illustré dans les trois figures précédentes, le temps de transition apparaît dans les chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant supérieur ou égal à la densité de courant limite.

Les courbes ddp transmembranaire-temps obtenues à partir du tampon acétique où l'acide acétique a été ajouté graduellement à des concentrations allant de 0.005N à 0.1N pour la membrane cationique CMX. Pour caractériser le comportement imprévisible du transfert ohmique du sodium, le même système a été étudié dont la densité du courant a été fixé dans les trois différentes régions de la courbe I-V : région ohmique, région de polarisation et la région supra-critique.

Les chronopotentiogrammes obtenus sont présentés dans les figures : de V.22 à V.26 :

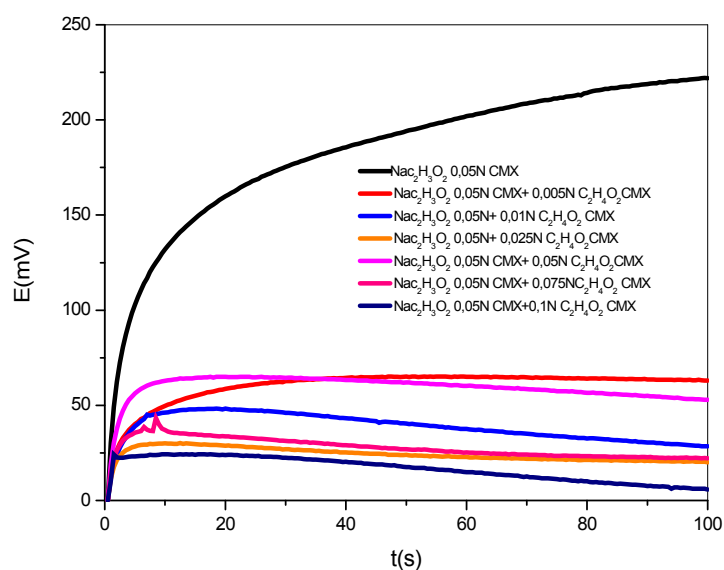


Figure V.22 : Chronopotentiogrammes obtenus à une densité de courant de  $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$  pour la région ohmique (CMX, tampon acétique).

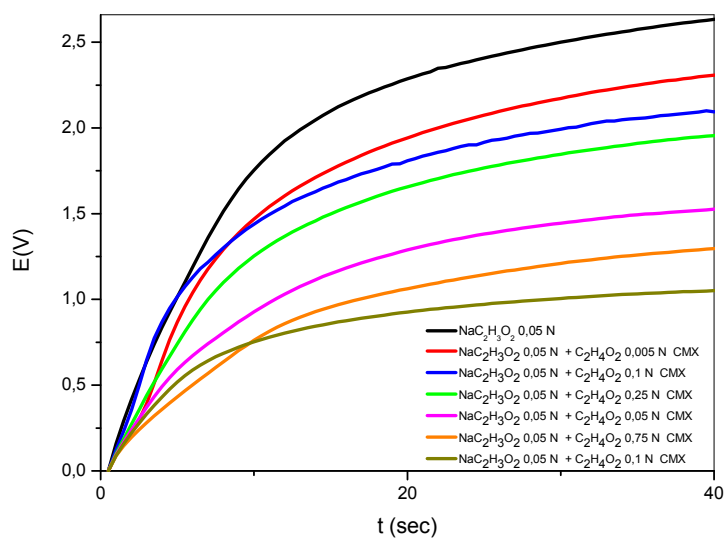
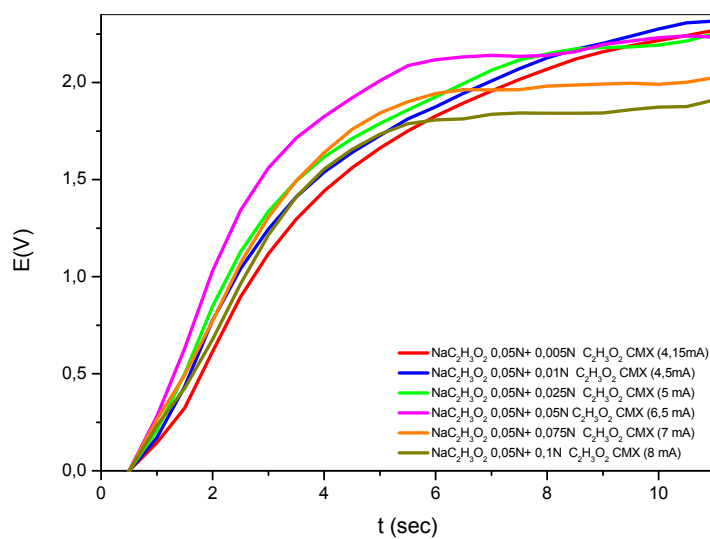
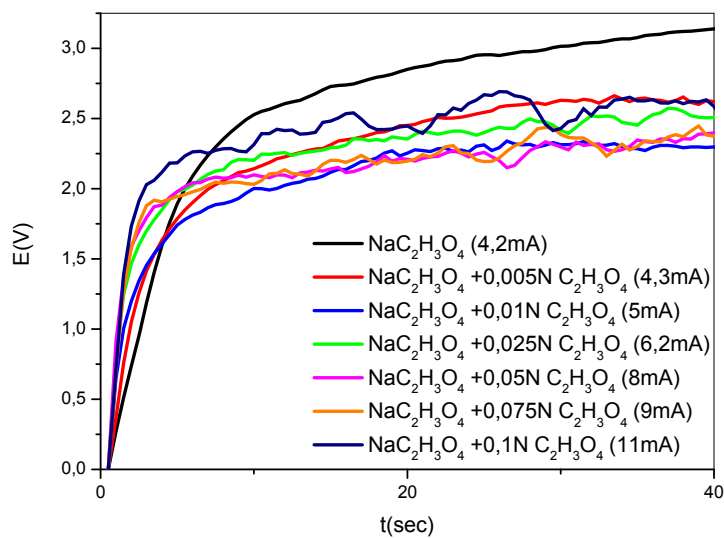


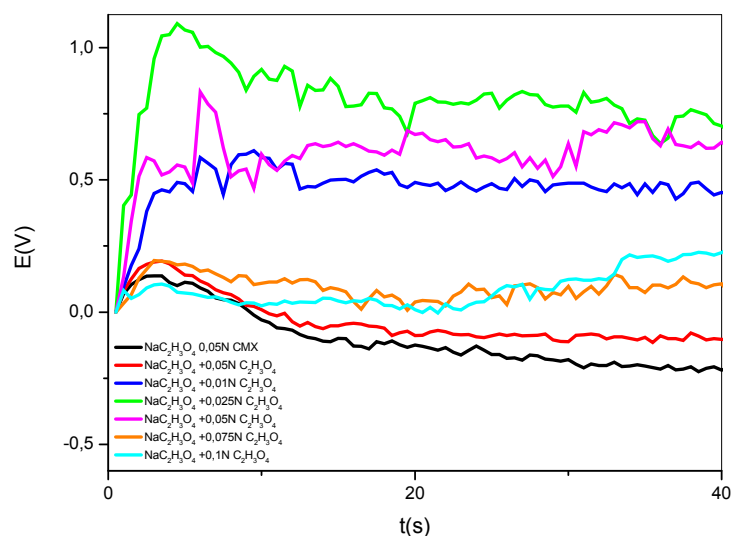
Figure V.23 : Chronopotentiogrammes obtenus à une densité de courant de  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  pour la région ohmique (CMX, tampon acétique).



**Figure V.24 :** Chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant supérieure à  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  pour la région ohmique (CMX, tampon acétique).



**Figure V.25 :** Chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant limite caractéristique pour chaque concentration (CMX, tampon acétique).



**Figure V.26 :** Chronopotentiogrammes obtenus à une densité de courant de 14mA/cm<sup>2</sup> pour la région supra-critique (CMX, tampon acétique).

Nous remarquons que les chronopotentiogrammes des figures V.22 et V.23 du tampon acétique où la densité de courant a été fixée à 0.4 et 3mA/cm<sup>2</sup> (région ohmique) ne possèdent pas un saut de potentiel. Mais lorsque la densité de courant dépasse 3mA/cm<sup>2</sup> dans la même région (ohmique), un phénomène inattendu a eu lieu donnant un temps de transition de l'ion Na<sup>+</sup>.

Pour des courants égaux à  $I_{lim}$  (région de polarisation) on a le même effet, le saut de potentiel est obtenue, caractérisé par un temps de transition  $\tau$ . Et dans la région supra-critique (14 mA/cm<sup>2</sup>) on observe que plus le courant supra-critique augmente plus le temps de transition diminue.

### V.3 Troisième partie

Dans cette partie nous avons étudié le transfert du chlorure d'ammonium par la voltamétrie à balayage linéaire de courant et par chronopotentiométrie, dans laquelle nous avons examiné l'effet de la concentration et densité de courant (ohmique, limite et supra-critique) sur les voltamogrammes et chronopotentiogrammes. La même démarche expérimentale a été appliquée sur le transfert du chlorure d'ammonium à travers la membrane anionique (AMX) en présence de l'ammoniac.

### V.3.1 Effet de la concentration de chlorure d'ammonium sur les courbes de polarisation

La figure 27 montre l'influence de la concentration de chlorure d'ammonium sur les courbes I-V des membranes CMX et AMX. le même effet a été constaté, La densité du courant limite augmente linéairement en fonction de la concentration de l'électrolyte.

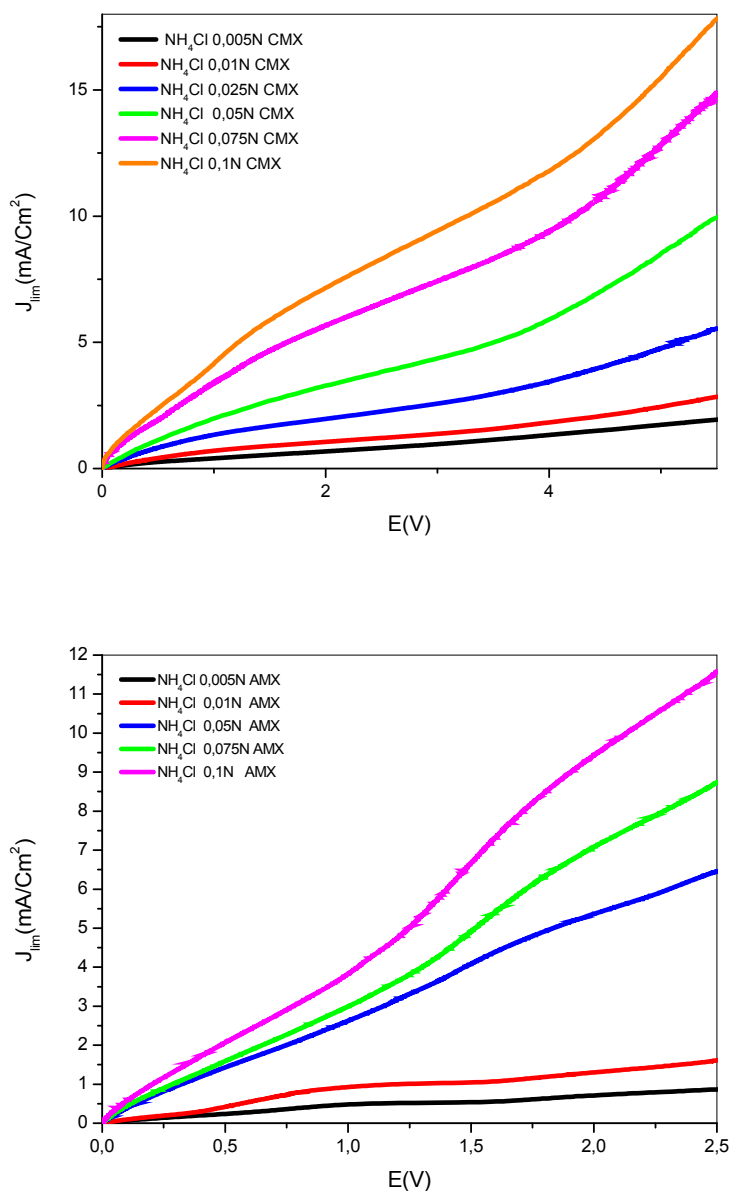
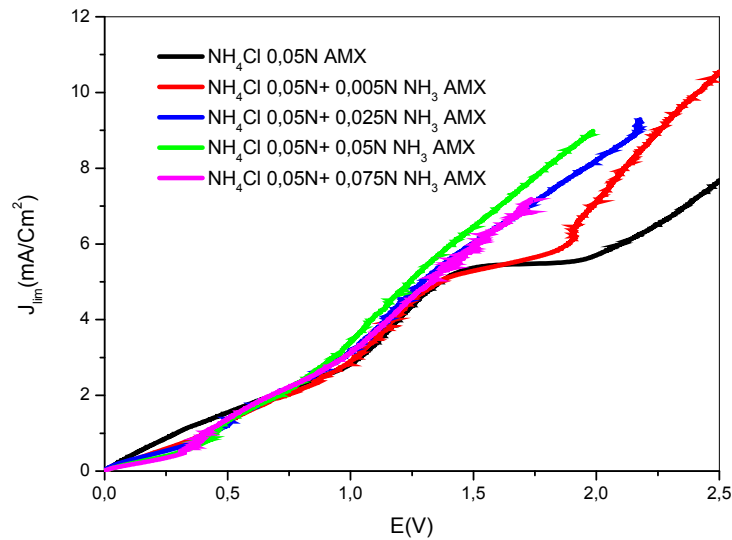


Figure V.27 : Influence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur les courbes I-V pour les membranes AMX, CMX.

### V.3.2 Effet du mélange chlorure d'ammonium /ammoniac ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ )

La figure V.28 montre les courbe I-V de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.05N (AMX). D'après cette figure on constate que : La zone ohmique n'est pas influencée par l'addition de l'ammoniac et que la longueur de plateau diminue lorsque la concentration de l'ammoniac augmente. Quand la

concentration de l'ammoniac atteint 0.1N, nous avons une courbe I-V sans polarisation électrochimique.



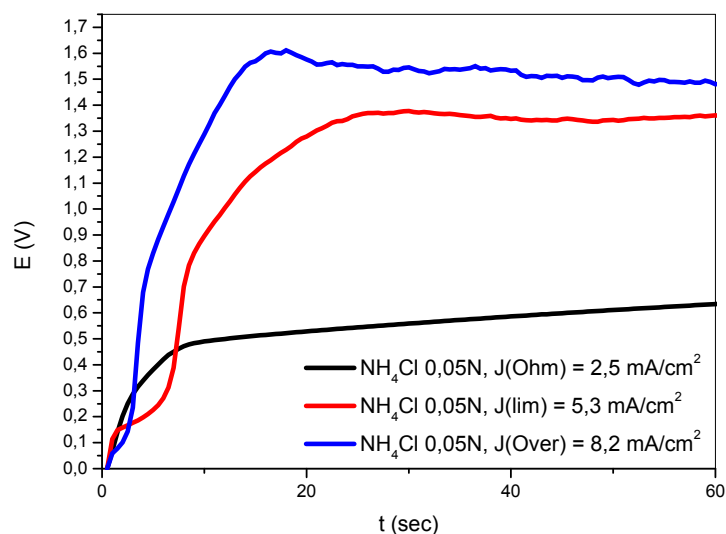
**Figure V.28 :** Influence de la concentration de NH<sub>4</sub>Cl /NH<sub>3</sub> sur les courbes I-V pour la membrane AMX.

### V.3.3 Etude chronopotentiométrique

Le système électrochimique étudié est :

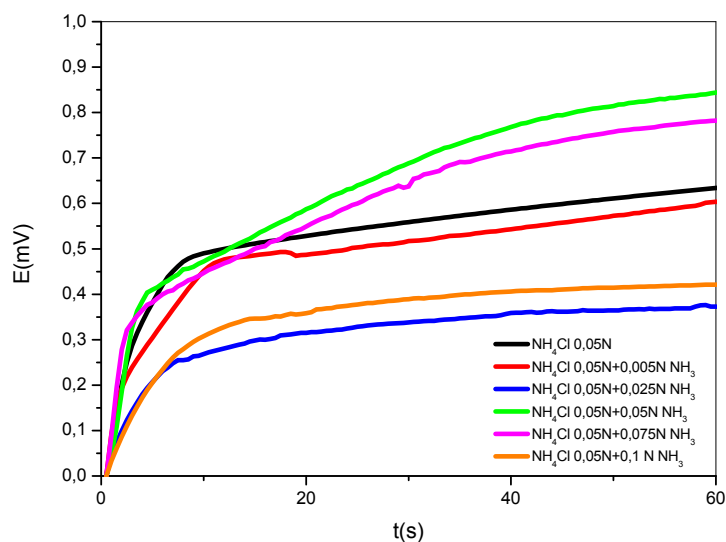


Les mêmes remarques dans ce cas, pour la région ohmique, la courbes V-t obtenue à une densité de courant inférieure à I<sub>lim</sub> ne montre pas le saut de potentiel. Dans la valeur du courant limite (région de polarisation) le saut du potentiel est obtenu caractérisé par un temps de transition  $\tau$ . Et dans la région supra-critique on observe une courbe avec un temps de transition mais moins important que celui de la courbe de la zone de polarisation.

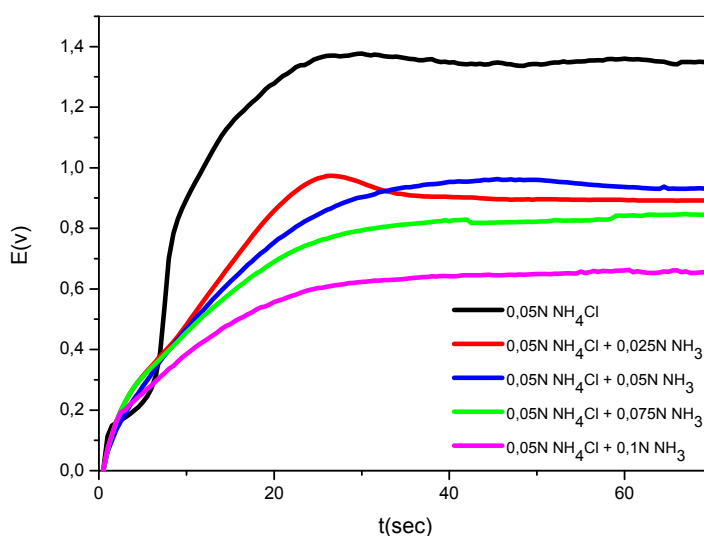


**Figure V.29 :** Chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant caractéristique pour les 3 régions (ohmique, polarisation, supra-critique). ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.05N, CMX).

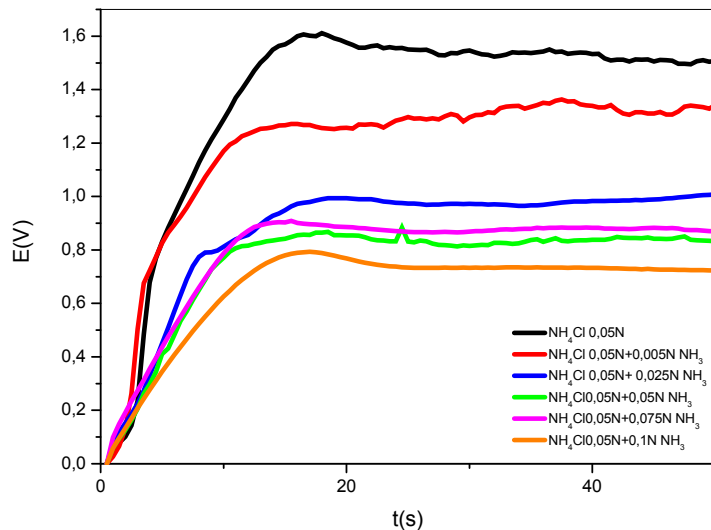
### V.3.3.1 Etude chronopotentiométrique du mélange $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$



**Figure V.30 :** Différents chronopotentiogrammes pour AMX et la solution d'électrolyte  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  aux différentes densités de courants pour la région ohmique.



**Figure V.31 :** Différents chronopotentiogrammes pour AMX et la solution d'électrolyte  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  aux différentes densités de courants pour la région de polarisation.



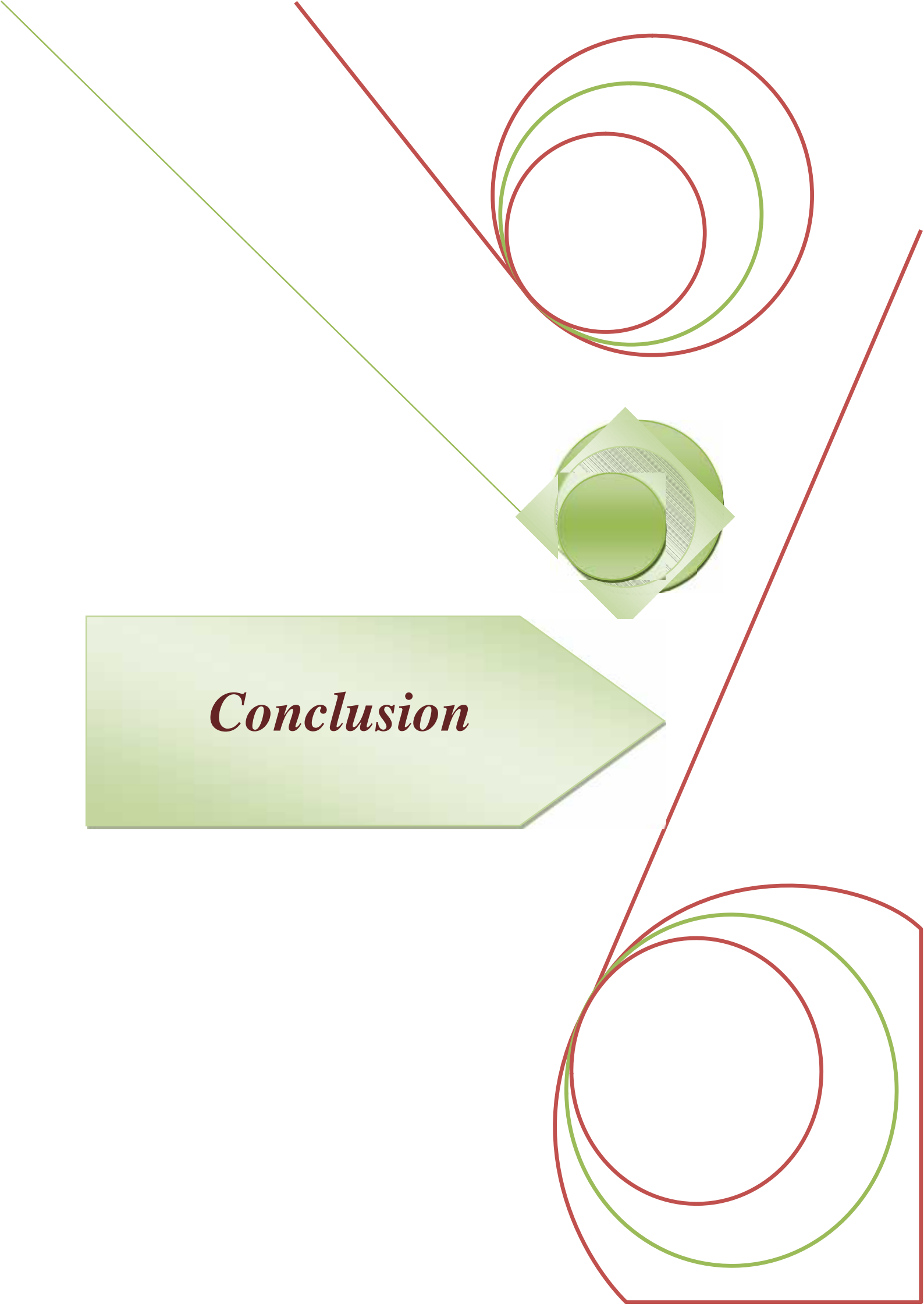
**Figure V.32 :** Différents chronopotentiogrammes pour AMX et la solution d'électrolyte  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  aux différentes densités de courants pour la région supracritique.

Les résultats chronopotentiométriques confirment que le potentiel stationnaire du système en présence d'ammoniac est plus faible que celui en absence d'ammoniac pour des courants au

delà du courant limite. Mais l'effet apparaît plus clairement dans le cas des chronopotentiogrammes des zone de courant limite et supra-critique.

**Références bibliographiques**

[1]. **J. E. B.** Randles, *Kinetics of rapid electrode reactions. Part 2:Rate constants and activation energies of electrode reactions*, Transactions of the Faraday Society, ,48(1952) :828-832.



*Conclusion*



Dans ce mémoire de master nous nous sommes intéressés à l'étude de la courbe caractéristique I-V des membranes échangeuses d'ions ainsi que leurs chronopotentiogrammes correspondants. La compréhension fondamentale de la courbe I-V permettra de fabriquer des membranes plus performantes avec des densités de courant limites plus élevées.

Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont récapitulés dans les points suivants :

- La densité de courant limite et la pente de la zone Ohmique augmentent linéairement en fonction de la concentration de l'électrolyte en l'absence du milieu tampon et/ou un électrolyte faible.
- L'addition du tampon ammoniacal dans le cas de la membrane anionique réduit la longueur de plateau de polarisation avec aucun effet notable sur la zone Ohmique.
- L'étude chronopotentiométrique montre que le potentiel stationnaire du système en présence de l'ammoniac est plus faible qu'à son absence pour des courants au-delà du courant limite.
- Dans le cas de la membrane cationique, l'addition du tampon acétique augmente la densité de courant limite du système sans aucun effet sur la zone Ohmique.
- L'étude chronopotentiométrique du tampon acétique a donné lieu à un phénomène inattendu : les chronopotentiogrammes obtenus à des densités de courant inférieures à la densité de courant limite possèdent un temps de transition, ceci est en contradiction avec les théories classiques de la polarisation électrochimique.

Cette recherche permet d'ouvrir de nouvelles perspectives sur :

- L'approfondissement des effets des solutions tampons.
- La validité et les limites d'utilisation des théories classiques de polarisation.
- La signification physique des paramètres caractérisant le plateau de polarisation.
- L'utilisation d'autres techniques électrochimiques pour mieux comprendre les phénomènes de polarisation et du courant supra-critique.

## Résumé

La courbe I-V d'une membrane échangeuse d'ions (MEI) montre trois régions caractéristiques : la zone ohmique suivie d'un plateau de polarisation ( $I_{lim}$ ) et enfin une remontée du courant appelée courant supra-critique ( $I_{over}$ ). Le sens physique de la longueur du plateau de polarisation et la nature de courant supra-critique restent des sujets d'actualité dans ce domaine. Ce travail est une contribution qui nous permet de mieux comprendre les phénomènes précédents, où nous avons étudié l'effet de la concentration, la nature des ions et les solutions tampons sur la polarisation des MEI. La théorie classique de la polarisation électrochimique reste insuffisante pour expliquer les résultats obtenus.

### Mots clés :

Membrane échangeuse d'ion, électrodialyse, courant supra-critique, polarisation, plateau.

## Abstract

The current-voltage curve (CVC) of an ion exchange membrane (IEM) shows three characteristic regions: the ohmic region followed by a polarization plateau ( $I_{lim}$ ) and then, an increase of the current density called the over-limiting current region ( $I_{over}$ ). The physical meaning of the polarization plateau length and the nature of the over-limiting current are topical issues in this area. This work is a contribution to better understand the preceding phenomena, where we studied the effect of the concentration, nature of the ions, and the buffer solutions on the polarization of IEM. The classical theory of electrochemical concentration polarization remains insufficient to explain the obtained results.

### Keywords:

Ion exchange membrane, electrodialysis, over-limiting current, polarization, plateau.

## المخلص

المنحني تيا - جهد لغشاء التبادل ا يوني يظهر رئيسية : ومية تليها منطقة التركيز و ارتفاع في التيار في المنطقة ا خيرة المسمى التيار المعتبر. المعنى الفيزيائي ستقطاب التركيز و طبيعة التيار المعتبر مواضع الساعة في هذا المجال. هذا ا نجاز هو المساهمة التي تسمح لنا فهم الظواهر السابقة بحيث درسنا تأثير التركيز طبيعي ا يونات و المحاليل العازلة على يونات للغشاء. النظرية الكلاسيكية الكهرو كيميائية ستقطاب التركيز تبقى غير كافية لتفسير النتائج المتحصل عليها .

الكلمات الافتتاحية : الاغشية الايونية , تقنية الفصل , التيار المعتبر ,