

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université 8 Mai 1945 de Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie



## Thèse de Doctorat

Département: Génie des Procédés

Spécialité: Chimie industrielle

Par: **FRIQUI Salah**

---

# Electro-extraction des métaux lourds en milieux aqueux complexe

---

## JURY

M r. BENHAMZA Med El Hocine	Pr.	<i>Université Guelma</i>	<b>Président</b>
M r. DELIMI Rachid	Pr.	<i>Université Annaba</i>	<b>Examineur</b>
M r. DJEROUROU Abdelhafid	Pr.	<i>Université Annaba</i>	<b>Examineur</b>
M r. OUMEDDOUR Rabah	Pr.	<i>Université Guelma</i>	<b>Rapporteur</b>

**2017**

## DEDICACE



*All Thanks to Allah*

*A ma famille*

*A mes amis*

*Au bien être de l'humanité*

*S. Frioui*

## REMERCIEMENTS

*À Allah que je dois le remerciement, c'est Allah qui m'a donné autant de courage, de patience afin d'accomplir ce travail.*

*En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur le professeur Rabah OUMEDDOUR d'avoir accepté mon encadrement et qui m'a toujours encouragé et soutenu depuis toujours. Merci pour votre disponibilité à tout moment, votre aide et vos conseils.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Dr. Stella LACOUR et vous remerciez pour vos précieux conseils, votre attention, votre confiance et le temps que vous m'avez accordé sur le terrain pendant mon stage au sein de votre laboratoire pour la réalisation de ce travail. Je vous remercie également pour m'avoir fait partager vos connaissances et surtout pour votre soutien.*

*Je tiens également à remercier tout les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Monsieur le professeur Mohammed El Hocine BENHAMZA est vivement remercié pour avoir accepté, sans la moindre hésitation, d'examiner et juger mon travail et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Une fois encore, Merci pour votre attention particulière, vos encouragements, et votre soutien permanent.*

*Je remercie Messieurs les professeurs : Rachid DELIMI et Abdelhafid DJEROUROU, pour avoir accepté d'être membres du jury, et pour votre intérêt que vous avez porté sur mes travaux. Vos critiques et commentaires n'ont fait qu'enrichir ce travail. Je vous prie, Messieurs, de bien vouloir croire à toute ma considération et mon respectueux dévouement*

*Et enfin que Monsieur le professeur Rabah OUMEDDOUR soit également remercié pour avoir pris part au jury de soutenance et pour avoir accepté d'en être le rapporteur.*

*Par la même occasion, je remercie d'abord le Dr. Philippe SISTA pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherches (TIE) et pour m'avoir confié ce projet. Toute l'équipe et l'ensemble des personnes présentes au laboratoire sont également remercier pour leurs précieux aides et sympathie et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions. Un remerciement particulier à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail, en particulier à Madame Valérie BONNIOL pour l'analyse des échantillons avec l'AAS pour sa sympathie, et sa disponibilité.*

*Je remercie également notre université pour m'avoir permis de bénéficier de stages de formation en France.*

*Je tiens également à remercier la stagiaire, Melle Céline OJEDA, qui a travaillé sur la partie pratique de la déminéralisation de l'Ag/Zn et qui a grandement contribué à l'avancement de ces travaux.*

*Je remercie tous ceux que j'ai rencontrés durant mes périodes de stage pour tous les bons moments passés ensemble et la très bonne ambiance de séjour passé à Montpellier.*

*Sans oublier de remercier le Dr Noureddine GHAFFOUR (MEDRC de Oman) et le professeur Louis COT de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM) de France qui ont fait tout leur possible pour m'intégrer au sein de l'équipe TIE.*

*Mes remerciements vont aussi aux thésards, chercheurs et stagiaires que j'ai rencontré au cours de mes stages ainsi que tous les autres pour m'avoir fait vivre des bons moments.*

*De même, mes sincères remerciements vont aussi à ma famille, à mes amis, mes collègues de notre faculté des sciences et de technologie et université. Un regard d'estime et de respect pour mes chères collègues du département de génie des procédés qui m'ont toujours soutenu ainsi que le personnel administratif et technique pour leurs sympathies et encouragements.*

*Enfin, que tous ceux qui m'ont ouvert leur porte et offert leur amitié soient assurés de ma reconnaissance.*

*Je pense qu'il reste des remerciements à faire à d'autres personnes, qu'ils trouvent ici toutes mes sincères reconnaissances.*

## RESUME

Ce travail s'inscrit dans une approche innovante d'intégration de différents procédés membranaires, surtout les procédés électro-membranaires. L'objectif principal de cette étude est d'examiner la faisabilité du couplage de la technique de l'électrodialyse (ED) avec une étape de réaction de complexation in situ (RC) (appelée procédé ED-RC), pour une récupération/concentration sélective de divers cations métalliques ayant des valences différentes ou semblables qui ne peut être à peine réalisable par l'ED conventionnelle.

En premier lieu, le comportement de complexation de différents agents chimiques vis-à-vis des quatre espèces ioniques métalliques (Ag, Zn, Cu et Cd) a été étudié et modélisé à partir des calculs de distribution des formes ioniques (diagrammes de spéciation des espèces). Il a été trouvé que seul l'EDTA présente les meilleures caractéristiques: la formation de complexes chargés négativement et thermodynamiquement stables dans une large gamme de concentration des ions métalliques, une capacité de complexation discriminante et la possibilité d'un déplacement du ligand et sa récupération ainsi que la récupération de l'ion métallique libéré.

Ensuite une étude des performances de l'électro-extraction a été examinée sous différentes conditions opératoires de fonctionnement à savoir: le pH, le débit et la concentration de l'alimentation, la tension électrique appliquée, la concentration des solutions de l'électrolyte, et enfin le mode de passage de l'alimentation (continu ou discontinu) dans le procédé.

Les résultats ont montré des performances très élevées de l'électro-séparation pour les deux solutions bimétalliques (Ag/Zn et Cu/Cd). Cependant, certaines limitations du procédé ont été identifiées et des conditions de fonctionnement encore plus élaborées pourraient être proposées pour obtenir à la fois une extraction et une sélectivité optimales. Cette technologie hybride originale permettrait d'augmenter les potentialités de l'ED par une valeur ajoutée dans le traitement des eaux usées contenant des espèces ioniques métalliques.

**Mots clés** : effluent, procédés membranaires, séparation sélective, métaux lourds, complexation, électrodialyse hybride, valorisation, recyclage.

## ABSTRACT

This thesis emphasizes on an innovative integrated approach of the integration of different membrane processes, especially electromembrane processes. The main objective of this study is to examine the feasibility of coupling electrodialysis (ED) with an in-situ complexation reaction (CR) step (named as ED-CR process), to selectively recover and concentrate various metallic cations with different or similar valences hardly separable by conventional ED.

In a first stage, the complexing behavior of different chemical agents towards four metal ions (Ag, Zn, Cu and Cd) have been studied and modeled from ionic forms distribution calculations. EDTA was found to be the best agent which combines advantageous characteristics: the formation of thermodynamically stable negative charged complexes in a large range of metal ion concentration, a discriminant complexation ability, and the possibility of ligand displacement for the ultimate recovery of the released metal ion (and the complexing agent as well).

In a second stage, electro-extraction performances have been investigated under various operating conditions: pH of the feed to be treated, solution flow rates and concentrations, electric voltage applied, concentration of electrolyte solutions used, continuous or batch mode applied.

The results showed high electro-separation performances both for the Ag/Zn and Cu/Cd systems. Some limitations of the process have been identified and well-delimited operating conditions could be proposed to achieve both optimal extraction and selectivity. This original hybrid technology would extend the potentialities of ED for the treatment of added-value metal ion containing wastewaters.

**Keywords:** effluent, membrane processes, selective separation; heavy metals, complexation; hybrid electrodialysis; metal ions recovery; water reuse.

## ملخص

هذه أطروحة الدكتوراه هي نهج مبتكر لدمج عمليات أو الطرائق الغشائية المختلفة، وخاصة منها الكهربائية. والهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة جدوى اقتران تقنية إلكترودياليسيس (Electrodialyse :ED) مع إدخال تقنيات رد فعل وتسمى (complexation : RC Réaction)، للانتعاش الانتقائي / التركيز لمختلف الكاتيونات المعدنية أن كانت مختلفة أو متماثلة التكافؤ و التي لا يمكن أن يتحقق من قبل تقنية إلكترودياليسيس التقليدية (Electrodialyse :ED). وقد تم دراسة ونمذجة توزيع الأشكال الأيونية (مخططات الأنواع). وجد أن العنصر (EDTA) فقط لديه أفضل الخصائص: تشكيل مكون سالب الشحنة وثابت ديناميكية في مجموعة واسعة من تركيز أيونات المعادن في المحلول، والقدرة على التعقيد المتميزة وإمكانية تشريد واسترداد المعدن وكذلك أسترجاع أيونات المعادن المفرج عنهم.

بعد ذلك تم فحص أداء الاستخلاص الكهربائي تحت ظروف التشغيل المختلفة مثل: الرقم الهيدروجيني (pH)، معدل التدفق وتركيز العلف والجهد الكهربائي المطبق، وتركيز حلول المقصورات، وأخيرا طريقة مرور السائل (المستمر أو المتقطع) في الجهاز.

وأظهرت النتائج أداء فصل كهربائي جد عالي لكل من المحاليل الثنائية للمعادن: سو / النحاس والفضة/ كادميوم (Ag/Zn et Cu/Cd). لكن تم تحديد بعض القيود العملية ويمكن اقتراح ظروف عمل أكثر تفصيلا لتحقيق كل من الاستخراج الأمثل والانتقائية. هذه التكنولوجيا الأصلية من شأنها أن تزيد من إمكانات الجهاز (Electrodialyse :ED) بإضافة القيمة في معالجة المياه المستعملة التي تحتوي على أنواع المعادن الأيونية.

**الكلمات المفتاحية:** النفايات السائلة، الطرائق الغشائية، الفصل الانتقائي، المعادن الثقيلة، لتعقيد (Complexation)، الكهربائي إلكترودياليسيس المركبة (Electrodialyse hybride)، تثمين، إعادة الاستعمال.

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### *Chapitre 1*

#### **Le dessalement et le traitement des eaux pour une meilleure qualité de l'eau**

<b>1.1.</b> L'eau, une préoccupation politique et économique actuelle .....	10
<b>1.2.</b> La législation en vigueur en Algérie aujourd'hui .....	17

### *Chapitre 2*

#### **Les technologies propres pour le traitement des effluents**

<b>2.1.</b> Introduction.....	21
<b>2.2.</b> Les procédés membranaires classiques.....	25
<b>2.2.1.</b> Principe.....	25
<b>2.2.2.</b> Colmatage des membranes et polarisation de concentration.....	28
<b>2.2.3.</b> Microfiltration et ultrafiltration.....	32
<b>2.2.4.</b> Nanofiltration.....	36
<b>2.2.5.</b> Osmose inverse.....	38
<b>2.2.6.</b> Discussion et conclusion.....	44
<b>2.3.</b> Les procédés membranaires échangeuses d'ions.....	46
<b>2.3.1.</b> Introduction.....	46
<b>2.3.2.</b> Dialyse.....	46
<b>2.3.3.</b> Electrodialyse.....	49
<b>2.3.4.</b> Electrodéionisation.....	64
<b>2.3.5.</b> Electro-extraction.....	69
<b>2.4.</b> Discussion et conclusion.....	72
<b>2.4.1.</b> Discussion générale.....	72
<b>2.4.2.</b> Conclusion générale.....	74

## Chapitre 3

**Traitement et valorisation des métaux lourds par l'ED**

<b>3.1.</b> Introduction.....	76
<b>3.2.</b> Conclusion.....	78

## Chapitre 4

**Matériels et méthodes**

<b>4.1.</b> Solutions synthétiques.....	81
<b>4.2.</b> Stabilisation des membranes.....	83
<b>4.3.</b> Le pilote d'électrodialyse.....	86
<b>4.4.</b> Paramètres expérimentaux .....	89
<b>4.5.</b> Dosage et bilan matière.....	92

## Chapitre 5

**Complexation et modélisation des espèces**

<b>5.1.</b> Introduction.....	95
<b>5.2.</b> Les agents complexants.....	98
<b>5.2.1.</b> L'Ethyle Diamine Tétra Acide.....	98
<b>5.2.2.</b> La glycine.....	98
<b>5.2.3.</b> Le phosphate.....	98
<b>5.2.4.</b> La Citrate.....	99
<b>5.3.</b> Les complexes solubles et équilibre de complexation.....	99
<b>5.3.1.</b> Différents types de complexes.....	100
<b>5.3.2.</b> Formation et stabilité des complexes.....	101
<b>5.3.3.</b> Répartition des différentes espèces successives.....	102
<b>5.3.4.</b> Constantes de formation apparentes (ou conditionnelles).....	104
<b>5.4.</b> Diagrammes de distribution des espèces.....	105
<b>5.4.1.</b> Modélisation du mélange binaire Cadmium-Cuivre .....	108
a) Glycine/Cadmium/Cuivre.....	108
b) Citrate/Cadmium/Cuivre.....	109
c) Phosphate/Cadmium/Cuivre.....	109

d) EDTA/Cadmium/Cuivre.....	110
<b>5.4.2. Modélisation du mélange binaire Argent-Zinc .....</b>	<b>112</b>
a) EDTA/Argent/Zinc.....	112
<b>5.5. Conclusion.....</b>	<b>113</b>

*Chapitre 6*

**Optimisation des paramètres de l'électrodialyseur**

<b>6.1. Introduction.....</b>	<b>115</b>
<b>6.2. Influence du pH de l'alimentation sur le taux d'électro-extraction de l'Ag et le Zn..</b>	<b>115</b>
<b>6.3. Relation entre transfert de masse, pH et conductivité.....</b>	<b>117</b>
<b>6.4. Influence du voltage appliqué, du débit et la concentration de l'alimentation sur la performance de l'électro-extraction.....</b>	<b>121</b>
<b>6.5. Influence de la concentration de l'électrolyte sur l'électro-extraction.....</b>	<b>128</b>
<b>6.6. Paramètres cinétiques de l'électro-extraction Ag/Zn/EDTA et Cd/Cu/EDTA.....</b>	<b>130</b>
<b>6.7. Influence du mode hydraulique de l'alimentation.....</b>	<b>132</b>
<b>6.8. Conclusion.....</b>	<b>135</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>137</b>
<b>Abréviations.....</b>	<b>139</b>
<b>Références.....</b>	<b>140</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1:</b> Différents composés rencontrés dans les eaux naturelles et les techniques permettant leur élimination.....	24
<b>Figure 2:</b> Membrane sélective.....	26
<b>Figure 3:</b> Cellule de filtration frontale.....	27
<b>Figure 4:</b> Ecoulement tangentiel.....	27
<b>Figure 5:</b> Séparation membranaire: concept de base.....	29
<b>Figure 6:</b> Polarisation de concentration.....	30
<b>Figure 7:</b> Osmose directe.....	39
<b>Figure 8:</b> Osmose inverse.....	39
<b>Figure 9 :</b> Principe de la dialyse rénale.....	47
<b>Figure 10 :</b> Principe de la dialyse acide.....	48
<b>Figure 11 :</b> Principe de la dialyse ionique croisée.....	48
<b>Figure 12:</b> Electrodialyse conventionnelle à 2 compartiments.....	52
<b>Figure 13:</b> Electrodialyse conventionnelle à 3 compartiments.....	53
<b>Figure 14:</b> Electrodialyse conventionnelle à 4 compartiments.....	54
<b>Figure 15:</b> Gradient de concentration dans les couches limites .....	59
<b>Figure 16:</b> Evolution de l'intensité en fonction de la tension appliquée.....	61
<b>Figure 17:</b> Détermination expérimentale du courant limite.....	62
<b>Figure 18:</b> Schéma de l'électrodésionisation (extraction du nitrate).....	65
<b>Figure 19:</b> Principe de l'électrorégénération (extraction du $Pb^{2+}$ ).....	70
<b>Figure 20:</b> Schéma de l'empilement des MEI au sein de l'ED .....	87
<b>Figure 21:</b> Schéma de l'électrodialyseur pilote.....	88
<b>Figure 22:</b> Diagramme de spéciation Cd/Cu/Glycine.....	108
<b>Figure 23:</b> Diagramme de spéciation Cd/Cu/Citrate.....	109

<b>Figure 24:</b> Diagramme de spéciation Cd/Cu/Phosphate.....	110
<b>Figure 25:</b> Diagramme de spéciation Cd/Cu/EDTA.....	111
<b>Figure 26:</b> Diagramme de spéciation Ag/Zn/EDTA.....	112
<b>Figure 27:</b> Pourcentage d'extraction de Ag et ZnL en fct du temps/pH (P1).....	116
<b>Figure 28 (a):</b> Milli-équivalence du Zn en fct du temps/ pH des compartiments: (P1)...	119
<b>Figure 28 (b):</b> Milli-équivalence de l'Ag en fct du temps / pH (P1).....	119
<b>Figure 29 (a):</b> Milli-équivalence du Zn en fct du temps / conductivité (P1).....	120
<b>Figure 29 (b):</b> Milli-équivalence de l'Ag en fct du temps/ conductivité (P1).....	120
<b>Figure 30 (a):</b> % <sub>EE</sub> de Ag, Zn en fct des conditions opératoires (feed 10 <sup>-3</sup> eq/l).....	127
<b>Figure 30 (b):</b> % <sub>EE</sub> de Ag, Zn en fct des conditions opératoires (feed 10 <sup>-3</sup> eq/l).....	127
<b>Figure 31 (a):</b> Milli-équivalence du Cu en fct du temps, dans les compartiments du feed et de concentration (Cu & Cd), pour 2 électrolytes : 10 <sup>-3</sup> (P18) ou 10 <sup>-2</sup> eq/l (P17) dans les autres compartiments (P17 et P18).....	129
<b>Figure 31 (b):</b> Milli-équivalence du Cd en fct du temps, dans les compartiments du feed et de concentration de Cu et Cd, pour 2 électrolytes: 10 <sup>-3</sup> (P18) ou 10 <sup>-2</sup> eq/l (P17) dans les autres compartiments (P17 et P18).....	130
<b>Figure 32 (a):</b> Effet du mode hydraulique sur le % <sub>EE</sub> de Ag/Zn (P14 <sub>1</sub> ).....	133
<b>Figure 32 (b):</b> Effet du mode hydraulique sur le % <sub>EE</sub> de Cd/Cu (P17).....	133

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1:</b> Installations de dessalement en Algérie.....	10
<b>Tableau 2 :</b> Unités de dessalement proposées.....	11
<b>Tableau 3:</b> Valeurs limites de rejets des effluents liquides industriels.....	19
<b>Tableau 4:</b> Quelques installations d'électrodialyse à travers le monde.....	50
<b>Tableau 5:</b> Performances des unités industrielles de l'électrodésionisation.....	68
<b>Tableau 6:</b> Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées .....	85
<b>Tableau 7:</b> Conditions opératoires appliqués dans l'électrodialyseur.....	91
<b>Tableau 8:</b> Ligands utilisés dans notre étude.....	98
<b>Tableau 9:</b> Equations utilisées dans notre modèle.....	103
<b>Tableau 10:</b> Valeurs des constantes thermodynamiques de l'acidité des ligands, des hydroxydes métalliques et les espèces complexées du métal-ligand.....	107
<b>Tableau 11:</b> Expériences avec le Pilote ED-RC (P): Influence de la tension, le débit et la concentration de l'alimentation (11 (a), 11 (b)) sur l'électroextraction des ions (% <i>EE</i> ), mode recirculation par rapport à la chronologie des expériences (11 (c)).	122 123 124
<b>Tableau 12:</b> Résultats du t-test pour des comparaisons paires pour tester la signification des différences observées entre les expériences reproductibles P7, P10 et P16.....	126
<b>Tableau 13:</b> Constantes cinétiques apparentes $K$ (1/sec.m <sup>2</sup> ) du premier ordre déduites de l'Eq.9 et le coefficient de détermination $R^2$ correspondant, pour l'électroextraction des ions des espèces ioniques métalliques, en fonction des concentrations de l'électrolyte...	131

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'eau c'est la vie, mais peut devenir, cependant, un véritable instrument de désastre. Pas de ses « débordements » catastrophiques, tels qu'inondations ou raz de marée, et plus particulièrement lorsqu'elle est souillée, polluante en véhiculant et disséminant des micro-organismes pathogènes ou des substances chimiques qui provoquent des maladies, parfois être redoutables chez l'homme et les animaux. En plus de ces maladies hydriques, on sait qu'actuellement plus de 1,5 milliards d'êtres humains, qui pour la plus grande majorité vivent dans les pays du tiers monde, ne bénéficient pas d'une eau potable.

Quoi qu'il en soit, si l'on peut considérer que dans les pays industrialisés la pollution microbienne des eaux est aujourd'hui vaincue ou à peu près, on voit par contre s'accroître tous les jours la pollution chimique et physico-chimique: c'est elle qui maintenant domine la scène et devient de plus en plus préoccupante. Moins bien contrôlé que la pollution bactériologique par les techniques d'épuration, la pollution chimique est en effet inéluctablement liée aux conditions même de la vie moderne, en particulier aux rejets de résidus urbains, industriels et agricoles dans les rivières et les eaux de surface. Cette pollution inquiétante n'est pas seulement chimique; elle peut être aussi thermique par réchauffement intempestif des rivières qui reçoivent certains effluents - ou radioactive, comme chacun le sait et le redoute de plus en plus.

De nombreux métaux lourds présents dans les écosystèmes aquatiques ont une source urbaine. En effet, le trafic routier émet quotidiennement des polluants comme le zinc, le cadmium, le chrome et le cuivre, polluants issus de l'usure des pneus, freins ou encore des liquides lubrifiants. Ces polluants se déposent sur les routes et, lors des pluies, sont entraînés avec les eaux de ruissellement vers le milieu aquatique, parfois sans traitement préalable. Les surfaces des bâtiments en cuivre ou en zinc sont également une source de métaux lourds dans les eaux de ruissellement. La pollution du milieu aquatique par ces substances n'est pas négligeable.

L'activité humaine, qu'elle soit agricole ou industrielle, engendre des rejets et en particulier des métaux lourds qui, dissous en milieux aqueux, peuvent être mortels pour l'homme ou provoquer des lésions capables d'engendrer des affections dégénératives chroniques, invalidantes s'accumulent dans les organismes vivants. Même à des faibles concentrations dans l'eau, des métaux lourds tels que le fer, le plomb, le cadmium, l'arsenic, le mercure, le nickel, etc., posent des problèmes environnementaux. Ils provoquent des intoxications et l'eutrophisation des lacs, des rivières et ses réserves naturelles terrestres telles

que leur récupération/élimination sont indispensables avant tout rejet dans l'environnement [1].

Si bien que l'on ne pourra alors plus considérer l'eau douce terrestre comme une réserve inépuisable, mais comme un précieux capital à ménager, à préserver, à gérer rationnellement suivant des lois économiques précises et formelles. Au siècle dernier, l'eau était un « bien libre », n'appartenant à personne, tellement abondant que chacun pouvait en disposer à sa guise et gratuitement.

Le stock hydrique est aujourd'hui économiquement pris en compte, surveillé et protégé. La disparité entre les besoins et la disponibilité limitée de l'eau impose d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. En plus du dessalement et du traitement des eaux, il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique, agricole et industrielle, en recyclant le maximum possible des eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

D'autre part, la demande énergétique est appelée à augmenter sensiblement dans les décennies à venir, notamment dans les économies émergentes, ce qui pourrait se faire au détriment des ressources en eau, selon un nouveau rapport mondial des Nations Unies de 2012 concernant la mise en valeur des ressources en eau [2]. Au total, la production énergétique représente près de 15% des prélèvements en eau. D'ici 2035, les prélèvements liés à la production énergétique devrait augmenter de 20% supplémentaires, sous la pression de la croissance démographique, de l'urbanisation et de l'évolution des modes de consommation, notamment en Chine et en Inde.

En 1998, le sens des termes pollution et contamination, souvent employés confusément l'un pour l'autre. Le terme de « contamination » qualifie un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site; la conséquence en est une élévation de leur teneur originelle, sans indication sur leurs conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site. Le terme de « pollution » par contre, doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu, ou de l'usage normal qui en est fait habituellement [3].

Ces polluants, comptant 2-20% des déchets dans le monde [4], peuvent être groupés en trois catégories importantes: les liquides organiques chimiques, les solvants, les métaux lourds et bien d'autres encore, et sans relâche, que l'industrie fait naître tous les jours! On en trouve, tout au moins à l'état de traces, même dans les mers et les océans.

Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics.

La protection de l'environnement est depuis longtemps devenue un enjeu économique et politique majeur. Parmi les priorités figure la sauvegarde des ressources en eau à travers le monde sachant qu'il existe  $5 \times 10^{15} \text{ m}^3$  d'eau douce dans les rivières, lacs et nappes phréatiques peu profondes [5, 6].

En plus, l'humanité a pollué certaines réserves d'eau et continue à le faire par manque de planification et des pratiques irresponsables [4,7]. Tous les pays du monde sont concernés soit parce qu'ils manquent d'eau soit parce qu'ils la polluent. L'édition de février 2002 du journal « Les Dépêches du MATE » informe qu'à Bonn, en décembre 2001, lors d'une des conférences de l'ONU, les responsables de la politique de l'eau de 135 pays ont souligné que la raréfaction des ressources mondiales en eau douce devenait préoccupante: près d'un individu sur six (1/6) n'a pas accès à une eau potable, près de deux sur six ne disposent pas d'installations sanitaires, et 80% de la population mondiale vit à moins de 100 km de la côte.

Depuis la fin du XIXème siècle, le secteur industriel s'est développé sans préoccupation des rejets d'éléments toxiques dans les sols. De ce fait, le sol a été longtemps considéré comme une ressource renouvelable, voire même inépuisable à l'échelle des générations humaines, capable de recevoir sans conséquence les rejets de nos activités. On sait maintenant que les sols sont caractérisés par un équilibre fragile et sont vulnérables. Aujourd'hui, ce patrimoine est menacé à la fois par le lourd héritage du passé et par l'extension des surfaces consacrées au développement industriel [8].

Selon le rapport de l'ONU de 2012, relatif au développement économique et de l'évolution des modes de consommation, on doit répondre simultanément à l'augmentation mondiale de la demande en eau et en énergie qui est devenu un défi de taille, mais souvent peu mis en avant [2]. Sous l'effet de la démographie (9 milliards de personnes sont attendues en 2050), la demande globale en énergie devrait doubler, voire tripler d'ici 2050. Par conséquent, les besoins globaux en eau pour les activités humaines devraient augmenter de 40% d'ici à 2030 et de 70% s'agissant de l'eau potable.

Depuis des organisations internationales gouvernementales et non gouvernementales se sont penchées sur la question de l'eau et son importance vitale dans la vie de tous les jours et le bien être de l'humanité. Depuis déjà fort longtemps des séminaires, des workshops et des rencontres entre états ont été déjà programmés dans le passé et dans le future pour discuter la question de l'eau. Les « Open Working Groups » des Nations unies inscrivent l'eau comme priorité de l'Agenda post-2015! [9]. L'enjeu sera désormais de faire en sorte que l'eau soit prise dans toutes ses dimensions, et pas uniquement sur l'aspect « accès », mais également dans ses autres composantes : répartition équitable, amélioration de la qualité de la ressource, gestion des risques et des catastrophes liées à l'eau, renforcement de la gouvernance.

Les récentes « Conventions Climats » comme le souligne le 5<sup>ème</sup> rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) sur les changements climatiques et leurs évolutions futures, dévoilent les préoccupations croissantes sur les conséquences d'un réchauffement climatique mal maîtrisé sur la ressource en eau, ainsi que le rôle que peut jouer l'eau dans l'atténuation et le besoin de renforcer les stratégies d'adaptation à un avenir incertain [10].

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs aux contraintes législatives et normatives de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses (chimies, pétrochimie, agro-alimentaire, tanneries, papeterie, etc.) produisent toutes des effluents très divers, dangereux et parfois méconnus. Ce qui nécessite, à chaque fois, pour leur traitements, de nouvelles investigations et la mise au point de nouveaux procédés spécifiques.

Il s'agit donc, au-delà des objectifs usuels concernant les gains d'efficacité et de productivité de concevoir des procédés plus propres et ce aussi bien en phase de production qu'en phase de recyclage ou de traitement des effluents. Au-delà de la question des rejets permanents, un autre enjeu concerne les rejets accidentels ou liés à des actes de malveillance. L'ensemble de ces aspects nécessite d'être pris en compte dans la conception des usines ou de systèmes de nouvelle génération en s'appuyant sur le développement de nouvelles pratiques que l'on pourrait qualifier d'ingénierie avancée. La motivation des entreprises industrielles à investir dans les installations de traitement des eaux usées peut être vue de trois aspects différents :

- Le besoin de préserver ou d'améliorer la production ;
- En raison de contraintes et charges judiciaires ;
- En raison d'avantages économiques.

Cependant, de plus en plus convaincus qu'à l'avenir de ces éléments n'est pas une ressource inépuisable, et aussi sous les pressions socio-environnementales, les industriels du métal et du traitement de l'eau dans les pays dits développés se sont fixés l'objectif de valoriser les métaux contenus dans les eaux usées (urbaines, industrielles ou agricoles) dans le cadre d'une politique de développement durable.

Ces nouvelles pratiques, semblent alors, offrir un large champ d'applications dans le domaine de l'extraction, la concentration, le dessalement et la déminéralisation pour la production de l'eau potable. A titre d'exemple, selon Global Water Intelligence, la capacité mondiale de dessalement a augmenté de 25 millions à 78,4 millions de m<sup>3</sup>/jour et des solutions de gestion de dessalement de l'eau peuvent être maintenant intégrées pour répondre

aux besoins en eau dans presque 150 pays dans le monde entier dans toutes les conditions climatiques régionales même les plus dures [11].

Ces techniques, ouvrent de nouvelles perspectives comme le dessalement de l'eau de mer et des océans, autrefois, difficiles à exploiter pour des raisons techniques ou économiques [4, 6]. Ces nouveaux procédés, qui sont les procédés membranaires, semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des effluents industriels en vue d'un objectif « zéro déchets ».

Il faut reconnaître que malgré l'intérêt de la valorisation et malgré les moyens mis en œuvre, de nombreux verrous restent encore à débloquent avant que le recyclage du métal soit développé à une grande échelle. Ces challenges concernent les aspects technologiques, logistiques, économiques et la réutilisation du métal récupéré. Disons clairement que les procédés actuels ne paraissent pas économiquement viables.

L'institut européen des membranes (IEM) de Montpellier (France), est soucieux de répondre au mieux aux attentes de ces clients industriels du secteur de l'industrie d'une manière générale. Les travaux menés par l'équipe transport ionique et électro-séparation (TIE), dans le domaine de technologies propres et environnement, sont entièrement dédiés à l'étude du transport dans les systèmes d'électro-séparation ou d'électro-génération et à leurs applications potentielles.

Leur souhait est de mieux connaître les atouts et les limites d'une technique à membrane particulière : l'électrodialyse. L'objectif principal de ce projet de recherche est de démontrer la faisabilité d'enlever les ions métalliques des solutions aqueuses complexes par un procédé, qui est l'électrodialyse, combinant une complexation des ions par un ligand tels que l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA), symbolisé par  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ .

Le but est de produire de l'eau potable ou à défaut avoir un rejet répondant aux normes anti-pollution d'une part et d'autre part récupérer certains métaux nobles ou rares. A long terme, il sera alors possible de développer un « nouveau » procédé faisant appel à l'électrodialyse et la technique de complexation afin de traiter les effluents industriels pour protéger l'environnement et la santé publique.

Le laboratoire envisage d'utiliser les résultats obtenus pour traiter les solutions aqueuses complexes des effluents chargés de métaux lourds des différentes industries. Pour cela, nous avons choisi une solution support facilement reconstituable en laboratoire et dont la composition était représentative des principaux composants des effluents des industries concernées : argent, cadmium, cuivre et zinc. Notre choix s'est porté sur ces quatre métaux,

qui sont très utilisés dans la vie courante. Ces métaux étaient disponibles, peu onéreux et facilement reconstituables à partir de poudres.

La valorisation de ces métaux lourds a donné lieu à la mise en œuvre de nombreux procédés conventionnels. Mais hélas jusqu'à nos jours, peu de travaux ont concernés la séparation de ces métaux par les procédés membranaires et surtout l'électrodialyse. L'objectif ultime de cette étude consistera alors à donner une idée sur l'apport technologique des procédés membranaires, plus précisément les procédés électro-membranaires dans l'épuration des effluents industriels chargés de métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement. Pour cela, un cas pratique de l'électrodialyse a été étudié pour la séparation à partir de deux solutions binaires l'une contenant l'argent et le zinc et la seconde contient le cadmium et le cuivre, en présence de l'EDTA, afin de rendre ce procédé hautement sélectif pour la détoxification des effluents chargés en métaux, une membrane anionique A400 a été introduite pour permettre la diffusion et le transport des anions organiques volumineux.

Tous les auteurs sont unanimes que la faisabilité de séparation des ions de mêmes charges va dépendre de deux paramètres importants: la nature des membranes utilisées et l'ajout d'agents complexant. Donc, ce travail vise à développer une alternative au traitement actuel, de façon à trouver une technologie moins coûteuse, propre, plus facile à opérer et moins gourmande en produits chimiques.

Les résultats de cette étude font en partie l'objet de la présente thèse.

Avant tout propos, nous souhaitons, dans le premier chapitre, donner quelques repères chronologiques sur l'évolution de la législation en Algérie en matière de rejets industriels. Nous exposons par la suite quelques problèmes sérieux causés par la présence de cette pollution due aux métaux lourds et la prise de conscience observée non seulement par les pouvoirs publics mais aussi par les élus locaux et une grande partie de la population civile. Devant une telle situation, on parlera du plan d'urgence décrété par les autorités algériennes afin de promouvoir la recherche de mécanismes susceptibles de renforcer le contrôle et alléger le degré de pollution des ressources hydriques. Cette lutte entre dans le cadre de la protection de l'environnement et la santé publique.

Le deuxième chapitre, décrit les techniques conventionnelles membranaires classiques, ainsi que les techniques membranaires échangeuses d'ions pour la valorisation des effluents riches en métaux lourds. Ces techniques offrent un avantage exceptionnel pour la séparation de plusieurs co-produits valorisables ou réutilisables sans apport de produits chimiques supplémentaires et éliminer, le plus souvent, une autre source de pollution secondaire.

Le troisième chapitre identifie les effluents concernés, surtout ceux contenant des métaux lourds, devenus des polluants préoccupants pour leurs effets néfastes pour la santé et l'environnement. Aussi, il met l'accent sur la nécessité de l'emploi du procédé de l'électrodialyse pour le traitement et la valorisation de ces métaux puisqu'elle répond au mieux au double objectif : dépollution et valorisation. L'importance de la déminéralisation par la technique d'électrodialyse par complexation a été discutée.

Alors que le quatrième chapitre, sera dédié complètement à l'électrodialyse et ses applications pour la déminéralisation des solutions bimétalliques à savoir l'argent et le zinc ainsi que le cadmium et le cuivre. Pour cela, on décrit le matériel et les méthodes: la technique et le pilote d'électrodialyse (principe, ses applications et ses limites), les solutions synthétiques utilisées, la stabilisation des membranes, les paramètres expérimentaux ainsi que le dosage et bilan matière.

En ce qui concerne le cinquième chapitre, il est consacré à la complexation et la modélisation des espèces, la théorie des complexes solubles et leurs équilibres avec illustration des diagrammes de distribution des espèces ioniques métalliques. Ce qui permet de sélectionner le ligand le plus approprié pour une déminéralisation efficace.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, le pilote d'électrodialyse et la mise en place des paramètres opératoires de fonctionnement et leurs influences sur l'électro-séparation sont étudiés et optimisés. Ces paramètres concernent le pH, le débit et la concentration de l'alimentation, le transfert de masse, la conductivité, le voltage appliqué. Aussi, la concentration de l'électrolyte, les paramètres cinétiques de la déminéralisation et l'influence du mode de passage hydraulique de l'alimentation ont été aussi étudiés.

Cette partie pratique a fait l'objet d'une publication dans le journal « Separation and Purification Technology », Elsevier [12].

Nous achevons ce travail par une conclusion générale.

## *Chapitre 1*

# **Le dessalement et le traitement des eaux pour une meilleure qualité de l'eau**

# 1. Le dessalement et le traitement des eaux pour une meilleure qualité de l'eau

## 1.1. L'eau, une préoccupation politique et économique actuelle

Les ressources en eau douce en Algérie sont relativement limitées par rapport à bien des régions dans le monde et la population n'est pas privilégiée surtout dans les grandes villes [7]. En 2006, lors de la discussion du schéma national de l'eau de l'Algérie pour le terme 2005-2040 les potentialités en eau ont été évalués à 19 milliards de m<sup>3</sup>/an, correspondant à environ 600 m<sup>3</sup>/habitant/an pour passer à 500 m<sup>3</sup>/habitant/an en 2020. De ce fait, l'Algérie se situe dans la catégorie des pays pauvres en ressources hydriques au regard du seuil de rareté fixé par la Banque Mondiale à 1000 m<sup>3</sup>/habitant/an. Et si on tient compte de la sécheresse des 25 dernières années, les estimations des potentialités ont été revues à la baisse aux environs de 17 milliards de m<sup>3</sup>/an. [13].

Actuellement, la grande majorité de la population est approvisionnée en eau potable par des nappes phréatiques et barrages tandis que l'industrie est alimentée, dans la plupart des cas, par des installations de dessalement comme le montre le tableau suivant.

**Tableau 1**

Installations de dessalement en Algérie [7]

Lieu	Nombre	Capacité (m <sup>3</sup> /jour)	Industries	Procédé
Arzew	14	35 328	Pétrole, gaz	MSF, EI, TVC, ED
Skikda	04	29 750	Pétrole, engrais	MSF, EI
Hassi Messaoud	06	4 070	Pétrole	ED
Annaba	09	30 560	Acier, pétrole	MSF, EI
Mostaganem	01	57 600	Papier	OI
Hassi-Rmel	06	2 070	Gaz	OI, ED
Oran	02	1 720	Centrale électrique	-----

**EI:** Echange d'Ions; **TVC:** Compression à Vapeur Thermique; **ED:** Electrodialyse; **OI:** Osmose Inverse.

Donc pour assurer la durabilité de la ressource en eau et assurer les objectifs qui en découlent, il faut impérativement créer la dynamique de rééquilibrage territorial ainsi que la compétitivité et la renforcer avec une bonne gouvernance pour mettre en œuvre une équité territoriale. Pour cela, il a été proposé un programme de dessalement pour le long terme résumé dans le tableau suivant.

**Tableau 2**

Unités de dessalement proposées [13]

Unités de dessalement planifiées		Capacités (m <sup>3</sup> /jour)	
Région	Nombre d'unités	2005-2010	2020-2050
Nord Ouest	6	1 090 000	1 090 000
Nord Centre	6	650 000	740 000
Nord Est	4	150 000	380 000
Total programme dessalement	16	1 890 000	2 210 000
<b>Total du programme de dessalement</b> (Millions m <sup>3</sup> /an)		<b>690</b>	<b>807</b>

La population augmente de manière importante et a triplé en une génération dans les pays du sud et de l'est, notamment en Algérie, où la demande en eau par habitant a augmenté de 60% au cours de ces 25 dernières années [13]. De plus, les prévisions pour 2025 montrent que les pays, comme l'Algérie, le Maroc et l'Espagne connaîtront d'importantes restrictions en eau. Pour faire face à cette crise, il a été décidé de mobiliser des volumes importants des eaux conventionnelles ainsi que les « nouvelles » eaux non conventionnelles.

Donc pour répondre au mieux à ces exigences et faire face à cette situation, il a été décidé de mobiliser des volumes importants des eaux conventionnelles ainsi que les « nouvelles » eaux non conventionnelles comme le montre le tableau suivant:

Selon des études récentes, le problème de l'eau dans notre pays est du principalement aux facteurs suivants [7, 13]:

- ✓ Climat aride et semi-aride.

- ✓ Demande domestique, industrielle et agricole toujours croissante ;
- ✓ Faible capacité de stockage ;
- ✓ Etat des ouvrages hydrauliques et réseaux de distributions vétustes ;
- ✓ Pollution industrielle et domestique ;
- ✓ Non respect, dans la plupart des cas, de la législation et des normes de rejets ;
- ✓ Sècheresse persistante.

La situation hydrique dans notre pays fut particulièrement critique en 2002, à cause d'une pollution très sévère notamment celle due aux rejets industriels [7]. Parce que l'industrie privilégie souvent les sites à proximité des fleuves et des mers pour trois raisons:

- Transport de matières premières et produits finis;
- Alimentation en eau de refroidissement et de procédé et enfin
- Déversement de leurs effluents.

De ce fait, l'industrie est responsable, en grande partie de la dégradation de plusieurs ressources hydriques (eaux de surface et souterraines, oueds, barrages et nappes), les plages et même les ports.

Cette pollution des eaux, spécialement due aux métaux lourds souvent très toxiques, est d'origines diverses par sa nature que par sa distribution [14]. Les premiers responsables sont les chaînes de finition, de teinture et de lavage de l'industrie textile, l'industrie de traitement de surface, l'industrie métallurgique et sidérurgique, la photographie, l'industrie du papier ainsi que l'industrie photovoltaïque et génère de grandes quantités d'effluents très dangereux [15]. Les concentrations de ces métaux ne cesse d'augmenter et la situation devient de plus en plus préoccupante dans le milieu naturel [14, 16, 17]. Ces effluents sont des liquides et très souvent peu denses [18]. Ils sont des milieux complexes, qui contiennent une multitude de métaux tels que l'argent, le cadmium, le cuivre, le zinc, le platine, etc. Mais ces milieux complexes sont plus inquiétants et redoutables puisqu'ils contiennent des métaux lourds donnant naissance à des micropolluants qui sont à l'origine de nuisances même quand ils sont rejetés en très faibles quantités ou encore sous forme de traces. De plus, leurs toxicités ne cessent de se développer par bio-accumulation et bio-magnification.

En 1987, pour les seuls Etats Unis d'Amérique, les industries minières, métallurgiques et de transformation de métaux ont générés, en une année, 1,8 milliards de tonnes de déchets

[19]. Ainsi l'augmentation des prix des métaux et la réalité de préserver l'environnement, par des lois de plus en plus sévères, est devenu bien une vérité et une évidence. Ceci a obligé les industriels à traiter leurs effluents et réduire ainsi leurs concentrations dans les milieux naturels.

Parfois, la présence de certains métaux dans notre milieu naturel peut affecter l'eau par le goût, l'odeur et la couleur. C'est le cas des eaux souterraines au Canada qui sont caractérisées par une dureté élevée ainsi que par la présence de fer et de manganèse dissous en quantité relativement importante [20]. La précipitation de ces deux métaux développe une masse gélatineuse de bactéries ferrugineuses qui peut favoriser, le plus souvent, l'obstruction des conduites. Même une concentration élevée en ions non métalliques dans l'eau, peut provoquer des troubles, parfois importantes chez l'homme. En effet, si par exemple, la concentration en fluorures dans l'eau dépasse 1,5 mg/l, ceci peut causer des maladies dentaires et buccales (fluoroses) ainsi que des maladies osseuses [21]. Plusieurs populations à travers le monde sont affectées par ces maladies, notamment au Maroc et au Sénégal où la concentration en fluorures des eaux souterraines dépasse, respectivement les 30 mg/l, et 13,5 mg/l [21].

La pollution par les métaux lourds en général déjà prouvé en 1984 par l'institut danois pour la qualité des eaux en association avec Dorsh Consult (Allemagne) et le laboratoire algérien d'études maritimes (LEM), montre bien que cette pollution affecte de manière différente les ports algériens explorés [22]. D'importantes charges en zinc, plomb, mercure et cadmium ont été trouvés aussi bien dans les sédiments de l'intérieur qu'à l'extérieur du port d'Alger et affecte presque de façon systématique les autres ports.

Le port d'Alger, qui fait l'objet d'une surveillance soutenue révèle, dans tous les cas et dans tous ses compartiments, des niveaux critiques de pollution par les métaux lourds, notamment le plomb, le cuivre, le zinc et le cadmium. Les concentrations trouvées en polluants métalliques classent le port d'Alger comme zone à risque la plus importante du littoral algérien [22].

Dans la seule baie d'Alger, la pollution par les métaux dans les sédiments montre une contamination inquiétante largement au-dessus des valeurs admises. Selon l'agence pour la promotion et la protection du littoral algérois (APPL) et malgré que le port d'Alger est l'objet d'une surveillance soutenue, il présente encore des niveaux de pollution très critiques [22]. On note à cet effet des concentrations élevées en cuivre: 24,23 – 72,73 µg/g, en plomb: 16,19 – 93,36 µg/g, en cadmium: 0,16 - 1,12 µg/g, en mercure: 1,88 – 10,74 µg/g, en zinc: 112,92 – 253,46 µg/g et en manganèse: 235,7 – 397,41 µg/g.

Ces chiffres ont été confirmés en 2004 par une autre étude réalisée par l'agence de coopération internationale japonaise (JICA), et révèlent aussi des teneurs élevées en métaux lourds, notamment le mercure à l'embouchure de l'oued El Harrach (Alger-est) [22]. Selon toujours l'APPL, entre 2004 et 2006, le projet Mytilos coordonné par l'institut français de recherche pour l'exploitation de la mer a également confirmé la pollution au mercure du côté de Skikda. Alors que la moyenne sur les 148 stations étudiées, était inférieure à 0,1 mg de mercure par kilo de poids sec, la valeur à Skikda atteignait 0,2 mg.

Par ailleurs, la distribution des métaux lourds dans le sédiment marin de la baie d'Alger, issue de l'oued d'El-Harrach est occasionnée par la présence de grands nombre d'usines métallurgiques qui génèrent beaucoup de métaux lourds et des dépotoirs. La fraction fine du sédiment piège un nombre important de métaux lourds, lors des crues ces éléments en trace (ETM) charriés par l'oued El Harrach. Ces éléments se jettent en mer ou la dérive littoral et le phénomène de floculation et de décantation se charge de la distribution de ces dépôts dans la baie. Les analyses des métaux lourds suivants: Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, et le Hg ont permis de mettre en évidence dans un premier temps, une association de trois éléments en trace à savoir le Zn, le Pb et le Cu qui représentent un taux de contamination important dans la baie d'Alger. Le mercure reste l'élément le plus dangereux répertorié à ce jour, particulièrement en amont et lors des crues en baie et au port d'Alger [23].

Depuis plus d'une décennie déjà, le journal quotidien « El-Watan » du 30/11/2004, a publié une étude sur la pollution au mercure dans la région de Azzaba (Skikda) réalisée par des chercheurs de l'université de Annaba qui a révélé également la présence d'importantes concentrations de mercure (jusqu'à 0,41 µg) dans des végétaux terrestres. Ce premier effort mondial coordonné pour lutter contre la pollution au mercure, comme l'appelle Achim Steiner, directeur du programme des nations unies pour l'environnement (PNUE), doit maintenant trouver des moyens concrets pour bien mener cette lutte.

Cette fois ci dans la zone industrielle de la ville d'El-Hadjar (Annaba-sud), les résultats de caractérisation de trois points de prélèvements montrent bien que ces eaux usées sont polluées. Cette étude prouve une fois encore que la norme algérienne en matière de rejets industriels est souvent dépassée [24].

Pas loin de Annaba, le complexe Fertial spécialisé dans la fabrication d'engrais minéraux est situé en plein centre urbain de la ville de Annaba et à proximité de la mer. En effet, le complexe déverse ses effluents liquides chargé en matières en suspension, huiles, graisses et

matières minérales et transforme la mer en un véritable dépotoir de nuisance. Cette région compte parmi les espaces les plus pollués du littoral algérien [25].

Fort heureusement et depuis ces dernières années, la pollution est discutée au niveau local par la majorité des assemblées populaires des wilayas. En effet, lors d'une session ordinaire de l'APW de M'sila, le 2 juillet 2009, la commission de la santé et de l'environnement a présenté, pour la première fois, son exposé séquentiel sur la situation de l'environnement et ses perspectives ainsi que les problèmes causés par les déchets industriels. L'assemblée dénonce les déchets solides industriels dangereux générés exclusivement par Agal+, comme l'oxyde d'aluminium, les hydroxydes de métaux lourds et les chromes VI et III. Cette unité de production et de transformation d'aluminium, en activité depuis le milieu des années 80, est accusée de n'avoir rien fait pour protéger la population des aléas de la contamination.

Avec la prise de conscience de ce problème de pollution, on assiste de plus en plus à des débats « chauds » et parfois « controversés » entre société civile et industriels. C'est ce que rapporte le journal « Lemaghreb » du 09/02/2010 où la ville de Ghazaouet (Tlemcen) qui est, depuis déjà très longtemps, étouffée par la pollution. Les élus locaux et le corps médical pointent un doigt accusateur sur l'usine de zinc « Alzinc » située en bord de mer et en plein centre ville.

Cette unité industrielle, créée dans les années 70 est considérée comme première source de pollution et de dégradation de la nature, nonobstant les différentes pathologies notamment respiratoires et dermatologiques constatées chez beaucoup de citoyens. Mais de son côté, le premier responsable affirme que Alzinc a dépensé depuis 1987 et jusqu'à 2010 plus de 1,2 milliards de dinars pour la dépollution de ses déchets.

Récemment, le journal « El-Watan » du 23 février 2016 rapporte que, depuis plus de deux ans, la pollution cause d'importants dégâts dans la région de Jijel. Il faut dire que la pollution de la mer et du littoral, rien que par les plastiques, a connu ces dernières années une situation catastrophique. Les déchets déposés sur les berges des oueds, comme c'est le cas pour les décharges de Sidi Maârouf, El Ancer et à Sidi Abdelaziz près de l'embouchure de l'oued El Kébir, se retrouvent en mer

De toutes les façons, cette situation préoccupante a poussé les autorités algériennes à dresser une nouvelle politique de l'eau, depuis déjà une décennie, traduit par un certain nombre d'actions en un ensemble de projets [7, 25]:

■ Programme à court terme (*programme d'urgence*). Depuis 2003, installations de

23 petites stations mobiles monobloc d'une capacité totale de 57 500 m<sup>3</sup>/jour dans les wilayas de Tlemcen, Oran, Tipaza, Alger, Boumerdès, Skikda et Tizi-Ouzou. Aussi 04 grandes stations de dessalement d'une capacité de production totale de 360 000 m<sup>3</sup>/jour sont retenues dans le cadre du programme 2003 pour les quatre grandes villes côtières, qui connaissent actuellement des problèmes graves d'alimentation en eau potable: Ain Témouchent: 100 000 m<sup>3</sup>/jour; Béjaïa: 100 000 m<sup>3</sup>/jour; Ténès: 60 000 m<sup>3</sup>/jour et Annaba: 100 000 m<sup>3</sup>/jour.

#### ■ Programme à moyen terme.

- Prise en compte des villes côtières: 42 agglomérations (6 millions d'habitants). Besoins en 2010: 1 200 000 m<sup>3</sup>/jour (16 stations modulables).
- Villes à 30 Km de la mer et à une altitude de moins de 300 mètres: 193 agglomérations (9,75 millions d'habitants). Besoins en 2010: 1 950 000 m<sup>3</sup>/jour (28 stations modulables).
- Villes à 60 Km de la mer et à une altitude de moins de 300 mètres: 235 agglomérations (10,5 millions d'habitants). Besoins en 2010: 2 100 000 m<sup>3</sup>/jour (34 stations modulables).

■ Programme à long terme. Celui-ci est résumé dans le tableau ci-dessus (Tableau 2), en plus des mesures suivantes.

- Interconnexions de barrages.
- Mutation d'une économie dirigée vers une économie de marché.
- Nouvelle stratégie politique de restructuration et création de nouvelles agences chacune avec des tâches et objectifs bien définis: agence des bassins hydrauliques (**ABH-1996**); agence pour la promotion et la protection du littoral algérois (**APPL-1998**); agence de l'eau (**ADE-2001**); office national d'assainissement (**ONA-2001**); office national de l'irrigation et du drainage (**ONID-2005**).
- Réaménagement du découpage hydrologique.
- Dépollution et purification des eaux usées industrielles, agricoles et ménagères.

Ces mesures prises viennent renforcer la politique de l'eau en Algérie pour satisfaire les besoins en eau pour les différents secteurs sociaux économiques du pays, mais cela ne suffira pas et n'arrêtera pas le problème de la pollution de l'eau.

## 1.2. La législation en vigueur en Algérie aujourd'hui

Les ressources hydriques en Algérie sont en danger. Et pour cause la pollution avance à grand pas. Les dangers des rejets industriels et des déchets urbains sur les ressources hydriques menacent sérieusement la santé publique de nos concitoyens. A ce sujet, les spécialistes sont unanimes: l'Algérie accuse un immense retard en matière de traitement des eaux usées de l'industrie et de l'agriculture ainsi que dans la recherche de mécanismes susceptibles de renforcer le contrôle et alléger le degré de pollution des ressources hydriques.

Aujourd'hui, assurer une durabilité de la ressource et créer la dynamique de rééquilibrage territorial par la surveillance de la qualité de l'eau et la protection de l'environnement, est devenue une priorité nationale, impose l'alignement aux standards européens et internationaux. Ainsi, la récupération et la recirculation de ces métaux lourds polluants, existants dans les eaux usées, constitue un objectif de dépollution majeur. En effet, ces métaux sont très nocifs pour l'environnement à cause de leurs toxicités et leur non biodégradabilités [4]. Et pour cause, les limites de concentrations de ces métaux lourds, tolérées dans les effluents, sont de plus en plus sévères comme le montre le tableau 3.

Le journal quotidien « Ochourouk » du 03/11/2008, révèle que depuis déjà quelques années, l'office national d'assainissement (ONA) en coordination avec l'agence de l'eau de la région de Normandie (France) continue à sensibiliser les industriels et les administrations sur la nécessité de maîtriser les formes de pollution en adaptant le système algérien à l'expertise française. Ainsi, il est impératif d'introduire des techniques adéquates pour améliorer le contrôle et la gestion rationnelle des ressources hydriques de la pollution générée par les activités industrielles.

Pour bien lutter contre ce fléau, les pouvoirs publics, notamment le ministère de la protection de l'environnement, ont obligé les industriels à prendre en charge leurs déchets et ne pas les déverser directement dans les fleuves et rivières. Pour cela l'obtention du certificat ISO 14 001 par les industriels, relatif à l'aspect environnemental, était le seul garant pour bien lutter et contrôler efficacement le degré de cette pollution [26].

Malheureusement, selon certains spécialistes, ceci reste très en dessous de la moyenne au vu de l'immensité du territoire national. Mais c'est toujours utile pour épurer plus de 600 000 m<sup>3</sup>/jour d'eau usée ménagère [27]. Ainsi, il a été décidé la construction d'une station d'épuration pour chaque agglomération comptant plus de 100 000 habitants [28].

Et pour bien promouvoir et développer l'utilisation de ces eaux usées, une coopération avec les pays et institutions ayant déjà une longue expérience dans ce domaine s'est imposée. L'aspect juridique était renforcé par de nouvelles lois relatives aux rejets industriels et les traitements des eaux usées. Ceci, n'est pas nouveau puisque des textes existent depuis fort longtemps. Maintenant, de nouvelles lois ont vues le jour conformément aux accords internationaux pour palier à certaines lacunes et répondre au mieux aux exigences de l'évolution des temps modernes.

C'est le cas de la loi N° 03-10 du 19 juillet 2003, relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, complétant le décret exécutif N° 93-160 du 10 juillet 1993 (Journal officiel N°46 du 14 Juillet 1993), qui ce dernier concerne les installations industrielles classées pour la protection de l'environnement [29]. Elle régit l'ensemble des activités d'une industrie en particulier en matière de pollution de l'air et de l'eau. Une nomenclature dans ce sens définit les activités soumises à l'autorisation ou à la déclaration suivant le degré de risque pour l'environnement. Cette loi vient renforcer la réglementation en matière d'autorisation de prélèvement de l'eau et des rejets tout en insistant sur le respect des valeurs limites.

Ceci ne peut être fait que sur la base de l'emploi de nouvelles technologies, pratiques et économiques, tenant compte des caractéristiques particulières du milieu récepteur. Sans oublier de souligner que cette loi incite les pollueurs à participer à la valorisation et au recyclage de leurs effluents afin de limiter le stockage des déchets et des boues générés.

Le décret exécutif N°93-160 du 10 Juillet 1993, relative à la réglementation des rejets d'effluents liquides industriels, est conditionnée par le respect des valeurs limites maximales des principaux paramètres suivants des rejets des installations industrielles tels que Température < 30 °C et  $6,5 < \text{pH} < 8,5$  ; MES, DBO<sub>5</sub>, DCO, ainsi que les concentrations tolérées des principaux polluants suivants:

**Tableau 3**

Valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels [29].

<b>N°</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Unités</b>	<b>Limites</b>	<b>Tolérances</b>
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	mg/l	30	40
5	Phosphore totale	mg/l	10	15
6	DCO	mg/l	120	130
7	DBO5	mg/l	35	40
8	Aluminium	mg/l	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	mg/l	0,005	0,01
10	Cyanures	mg/l	0,1	0,15
11	Fluor et composés	mg/l	15	20
12	Indices de phénols	mg/l	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	mg/l	10	15
14	Huiles et graisses	mg/l	20	30
15	Cadmium	mg/l	0,2	0,25
16	Cuivre total	mg/l	0,5	1
17	Mercure total	mg/l	0,01	0,05
18	Plomb total	mg/l	0,5	0,75
19	Chrome total	mg/l	0,5	0,75
20	Etain total	mg/l	2	2,5
21	Manganèse	mg/l	1	1,5
22	Nickel	mg/l	0,5	0,75
23	Zinc	mg/l	3	5
24	Fer	mg/l	3	5
25	Composés organiques chlorés	mg/l	5	7

**pH** : potentiel hydrogène ; **DBO<sub>5</sub>** : demande biologique d'oxygène pour une période de cinq jours ;  
**DCO** : demande chimique d'oxygène; **MES** : matières en suspension.

## *Chapitre 2*

# **Les technologies propres pour le traitement des effluents**

## 2. Les technologies propres pour le traitement des effluents

### 2.1. Introduction

Les techniques de traitement des effluents dans l'industrie permettent de réduire significativement le niveau d'impact de pollution sur l'environnement. Comme le préconisent les directives de la législation dans le monde, les industries, tous secteurs confondus, doivent élaborer des plans de recyclage et de valorisation des déchets sans oublier en amont de revoir leurs procédés de fabrication. Elles sont donc résignées de produire mieux pour polluer moins.

Pour cela, l'optimisation des procédés existants et la mise au point de nouveaux modes de fabrication sont largement exploités. Les économies réalisées en matières premières, en eau de procédés, de lavage et de produits chimiques, sont autant d'effluents en moins à traiter. Ensuite le traitement des effluents restants doit être repensé ou instauré pour réduire jusqu'à parfois éliminer les rejets sans opérer des transferts de pollution. Et bien sûr, chaque type d'industrie demande des adaptations particulières.

Comme certains déchets peuvent servir de matières premières à d'autres industries, de nombreux travaux de recherches et de développements ont été entamés dans ce sens. Le but est d'obtenir de plus en plus de valorisation de ces déchets. En 1995, l'industrie agro-alimentaire française a généré 30 millions de tonnes de déchets dont 1/3 d'origines végétales et 2/3 d'origines animales dont seulement 60% sont valorisés par quatre types de traitement [17].

- ✓ Récupération énergétique;
- ✓ Obtention de composts;
- ✓ Méthanisation;
- ✓ Transformations de certains effluents en produits plus élaborés.

Dans ce domaine, le traitement des effluents, riches en métaux lourds, a fait l'objet de nombreux efforts de recherches et de développements aux cours de ces dernières années. De même la mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des

sédiments, des résidus miniers et des boues municipales et industrielles, nécessite le développement de techniques efficaces et économiques pour éliminer ou recycler les métaux présents dans les lixiviats ainsi générés.

Il existe des techniques conventionnelles physico-chimiques, et chacune d'elles, a ses avantages et ses limites. Ces technologies ont des coûts d'exploitation relativement faibles, bien adaptés à l'automatisation et ont prouvé leur capacité à atteindre les limites d'effluents réglementaires pour plusieurs métaux [17, 19, 30]. Mais, on le sait et forte heureusement, que toutes ces techniques ne répondent pas au double objectif : dépollution et valorisation et sont susceptibles de générer des résidus toxiques encore plus difficiles à traiter que les effluents de départ. À part quelques avantages tels que leurs faible coûts d'exploitations, leur simples utilisations, ils présentent néanmoins deux inconvénients majeurs: procédé très lent, et des intervalles de pH et de température très étroits nécessitant des installations gigantesques.

Aussi, ces techniques consomment habituellement une importante quantité de produits chimiques et génèrent le plus souvent une pollution secondaire traduit par un volume de solides important à ménager. Donc toutes ces techniques sont polluantes et n'assurent pas un traitement conforme aux normes de rejets qui sont de plus en plus sévères.

Pour cela et depuis déjà un certain temps, on s'intéresse de plus en plus aux nouvelles techniques non conventionnelles qui sont les techniques membranaires. En effet, et depuis un certain temps déjà, on les considère comme des techniques économiquement attractives, propres et peuvent assurer une séparation sélective des métaux [4, 17, 31, 32, 33, 34].

Sur le marché du traitement des eaux, la réglementation et la technique sont étroitement liées. En effet, la réglementation permet l'émergence de nouvelles technologies qui vont contribuer à tirer les normes vers des seuils de plus en plus bas. Ceci s'inscrit parfaitement dans le cadre de ces nouvelles technologies qui permettent d'affiner le traitement de l'eau et de se rapprocher du « seuil zéro » de pollution.

Dans ce chapitre, on présente quelques résultats de recherches concernant la séparation des métaux lourds par les techniques membranaires. Jusqu'à présent, la seule issue probable pour un traitement efficace des effluents tout en permettant de coupler « dépollution et valorisation » reste l'utilisation de ces procédés. Ils représentent un ensemble assez diversifié de techniques pour la clarification ou la purification, la concentration, le fractionnement ou la séparation des solutions [17, 32, 35, 36, 37].

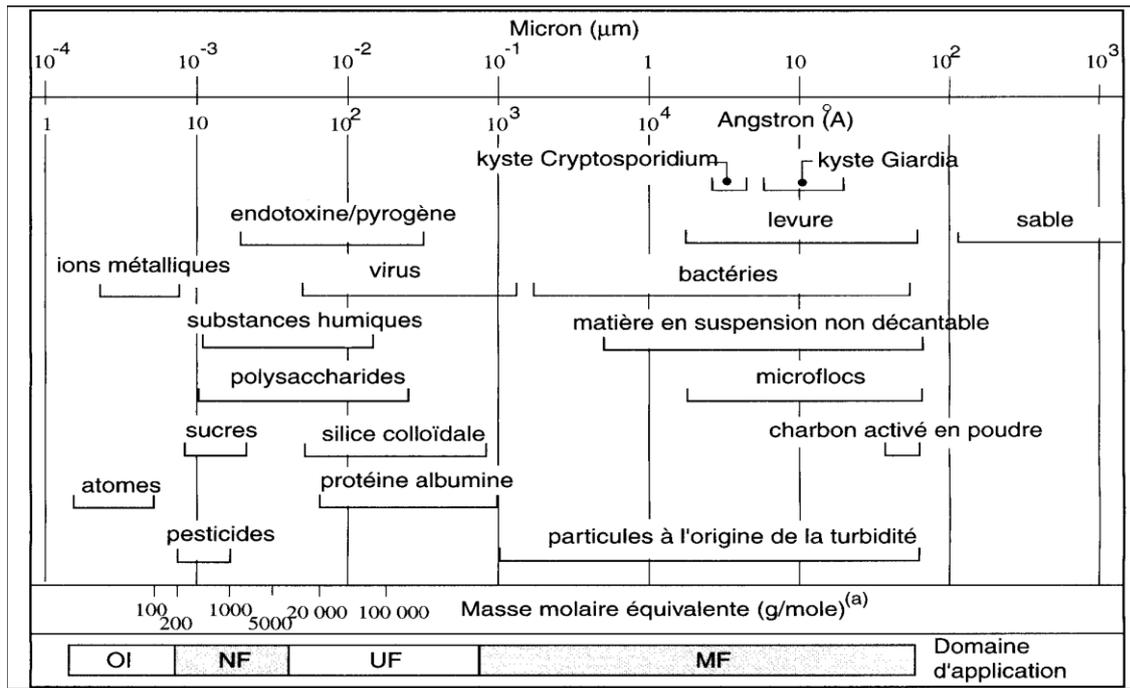
Ces techniques sont en constant développement et opèrent à des températures ambiantes d'où un succès inégalé en termes d'économie d'énergie par rapport à la distillation ou l'évaporation [37, 38]. L'autre atout majeur est l'opportunité d'améliorer leurs productivités de traitement tout en permettant la récupération des produits dilués ainsi que les additifs chimiques. Ces sous-produits ainsi générés peuvent être soit recyclés dans une chaîne de traitement, soit vendus comme matières premières.

Dans la plupart des cas, ces procédés membranaires étaient utilisés pour pallier à certaines lacunes de quelques procédés conventionnels où il a été observé d'importantes pertes en eau de lavage, la percée des filtres granulaires, la difficulté à ajuster la fluctuation de la qualité de l'eau brute, etc. C'est le cas déjà mis en œuvre par des auteurs canadiens en 1998 qui ont utilisé des membranes comme procédé de traitement d'une eau souterraine riche en fer et manganèse pour la production d'une eau potable [20].

Maintenant, c'est devenu une réalité et même une évidence: les membranes permettent de réduire voire même supprimer la consommation de produits chimiques (floculants, coagulants) dans le domaine du traitement des effluents. Ceci est un avantage non négligeable surtout dans l'élaboration de systèmes plus innovants, efficaces, économiques et propres [17, 37, 38]. Comme dans bien d'autres industries, celle du médicament vit en symbiose avec l'industrie des membranes où ces dernières sont souvent mis en œuvre pour préparer, séparer, filtrer et quelque fois stériliser des milieux en cours de synthèse chimique ou purifier des substances [39].

Actuellement, en biologie, l'observation des phénomènes de l'échange membranaire est une source riche d'enseignements et peut être d'innovations transposables dans d'autres domaines d'applications industrielles [38]. L'avantage de ces procédés est que la porosité est beaucoup plus fine que dans les filtres conventionnels (Figure 1).

Les procédés de séparation par membrane sont des domaines d'applications et de recherches très vastes et il serait hardi de vouloir en couvrir toutes les subtilités. C'est pourquoi seuls les éléments essentiels à la présente étude pour le traitement des effluents riches en métaux lourds seront abordés.



**Figure 1:** Différents composés rencontrés dans les eaux naturelles et les techniques utilisées pour leur élimination [40].

Nous allons à présent définir plus précisément ce que sont les techniques de séparation par membranes. Puis, nous examinerons les techniques utilisées à grande échelle dans les installations industrielles à savoir:

- ✓ La microfiltration (**MF**),
- ✓ l'ultrafiltration (**UF**),
- ✓ la nanofiltration (**NF**),
- ✓ l'osmose inverse (**OI**),
- ✓ l'électrodialyse (**ED**),
- ✓ l'électrodésionisation (**EDI**) et
- ✓ l'électroextraction (**EE**).

## **2.2. Les procédés membranaires classiques**

### **3.2.1. Principe**

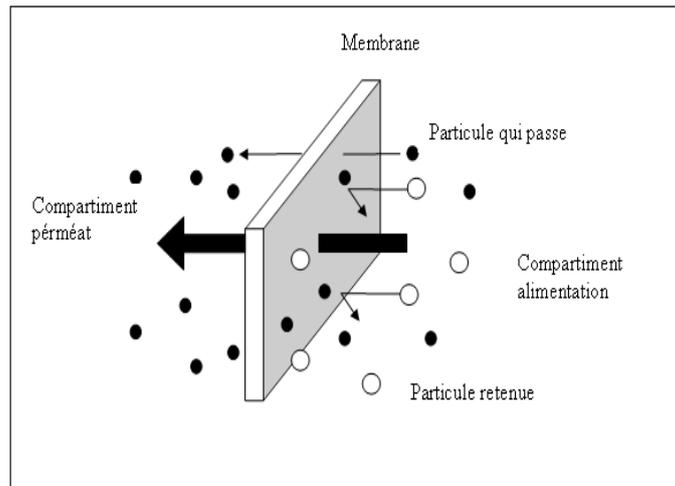
L'efficacité d'un système membranaire dépend à la fois de la porosité et de la perméabilité du matériau membranaire ainsi que de sa nature [7, 17, 19, 31, 33, 40, 41, 42]. D'autres caractéristiques doivent être également prises en compte tels que le seuil de coupure (la taille de la particule à éliminer) ainsi que l'arrangement de fibres (creuses, tubulaires, planes ou spiralées). En outre les membranes doivent posséder à la fois de bonnes propriétés chimiques, thermiques et mécaniques pour que leurs utilisations industrielles soit « économiquement » attractive.

Une membrane est une barrière de très faible épaisseur à travers laquelle passe, de manière sélective, des fluides ou des solutions sous l'effet d'une force d'entraînement. Cette force peut être la gravité, une pression, un gradient de concentration, un champ électrique ou bien encore un champ électrochimique. Ces membranes homogènes ou hétérogènes sont constituées, dans la plupart des cas, de polymères organiques ou inorganiques, métaux, céramiques, et couches de produits chimiques (liquides ou gaz). Quand l'alimentation passe à travers la membrane (Figure 2), on obtient deux flux distincts: un produit fini et pur (perméat) et un autre riche en éléments indésirables (retentât).

Depuis presque dix ans, le développement de ces procédés membranaires pour le traitement des effluents industriels est en pleine expansion et leurs applications ne cessent de s'améliorer de jour en jour pour ce qu'elles présentent comme atouts [31, 36, 38, 40]:

- ✓ Possibilité d'utilisation en continu sur une chaîne déjà existante;
- ✓ Non-altération des composés et des fluides à traiter;
- ✓ Séparation sans ajout de produits chimiques: technologie « propre » où « zéro déchet ».

Actuellement, il existe quatre principaux procédés membranaires conventionnels qui utilisent un gradient de pression comme force motrice: la MF, l'UF, la NF et l'OI.



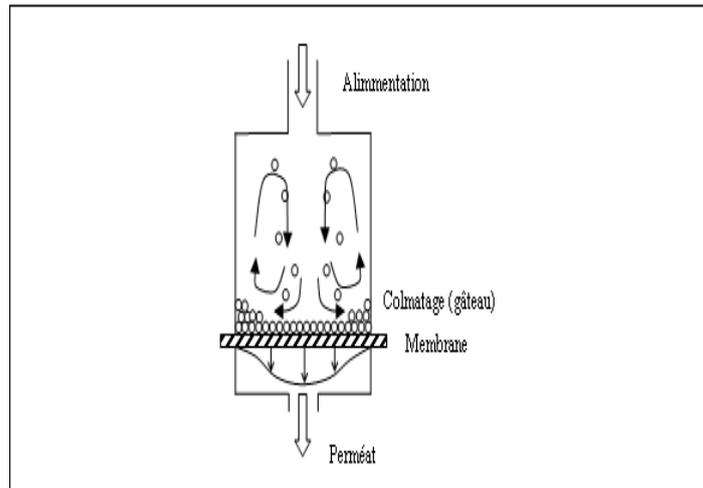
**Figure 2:** Schéma de principe de séparation d'une membrane sélective [17].

## ■ Techniques à flux frontal et tangentiel/flux croisé

- **Écoulement frontal :** Cet écoulement se fait perpendiculairement à la surface de la membrane et est très souvent utilisé en laboratoire pour tester les membranes surtout à fibres creuses dans des cellules de filtration de faibles volumes (Figure 3) [20]. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration. Cet écoulement frontal ou « dead end flow (DEF) » connaît aussi des applications à l'échelle industrielle mais dans une proportion moins intense.

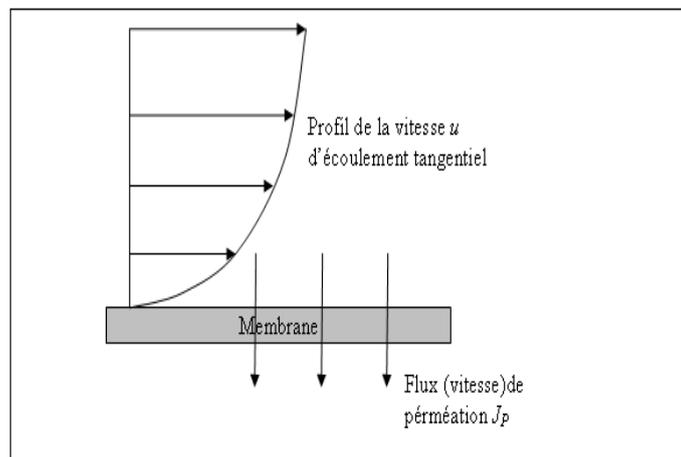
Comme le montre la figure ci-dessus, le courant du flux à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Progressivement, les espèces retenues par la membrane s'y accumulent très rapidement et en absence de courant de balayage tangentiel à la surface de la membrane, un colmatage rapide est observé. Ceci est clairement schématisé par les trajectoires des particules influencées à la fois par le gradient de pression (pression d'opération) et les divers mécanismes de remise en suspension.

- **Écoulement tangentiel :** L'écoulement à flux tangentiel/flux croisé ou tangentiel flow filtration/cross flow filtration (TFF/CFF) a été mis au point pour diminuer les effets indésirables du colmatage des pores en surface de la membrane et le « gâteau » ainsi formé. Il se distingue du mode classique par l'introduction de l'alimentation tangentielle au support filtrant et donne naissance à deux écoulements: l'un perpendiculaire (écoulement frontal) et l'autre tangentiel (Figure 4).



**Figure 3:** Cellule de filtration frontale [20].

Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée (alimentation) et deux sorties (perméat et concentrât ou retentât). Dans ce cas, les canaux d'écoulement tangential sont des espaces entre les membranes (ou entre membranes et parois non poreuse) où l'alimentation s'écoule parallèlement et se concentre d'amont en aval. Rappelons que ce type d'écoulement de volumes assez élevés est utilisé aussi bien en industrie qu'en laboratoire [20].



**Figure 4:** Ecoulement tangential [20].

Son principal avantage est le balayage permanent de la surface de la membrane qui accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane et favorise ainsi le transport des solutés à la surface et au centre de la membrane. Plus la vitesse de l'écoulement tangential est élevée, plus les effets rétro-transport vers le cœur de l'écoulement sont accentués et le colmatage est réduit très sensiblement.

Cependant, ces écoulements à travers les membranes, dans la plupart des cas, causent des problèmes aigus des colmatages et des phénomènes de polarisation de concentration [17, 36, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]. Ces problèmes ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches portant sur leurs modélisations, sur leurs indicateurs et d'autres sur leurs mécanismes.

## **2.2.2. Colmatage des membranes et polarisation de concentration**

■ **Colmatage des membranes** : Défini comme étant le dépôt ou la rétention des particules, des colloïdes, des macromolécules et des sels à la surface ou dans la membrane provoquant une décroissance continue et progressive du flux de perméation. Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. Pour certaines solutions, le colmatage dépend des paramètres physico-chimiques tels que la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et enfin la qualité du matériau membranaire [17, 38, 46, 47].

Ce serait un non sens de vouloir supprimer complètement le colmatage puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes mais il est toujours possible de le prévoir et de le réduire. Les modèles les plus simples, donnant une description raisonnable de ce phénomène, sont de types semi empiriques. Il existe plusieurs mais on ne cite que les trois principaux :

- Colmatage "rapide": Phénomène d'adsorption et peut se former en un temps très court ;
- Colmatage "cumulatif" : Lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences et peut réduire de moitié le flux du perméat;
- Colmatage "destructif" : Totalelement irréversible.

Comme la modélisation du colmatage est quasi impossible, la mesure de la tendance au colmatage par des tests simples et préventifs adaptés à chaque procédé ou à chaque membrane est plus appropriée. Généralement, beaucoup de ces tests sont décrits au cas par cas par les fabricants des membranes.

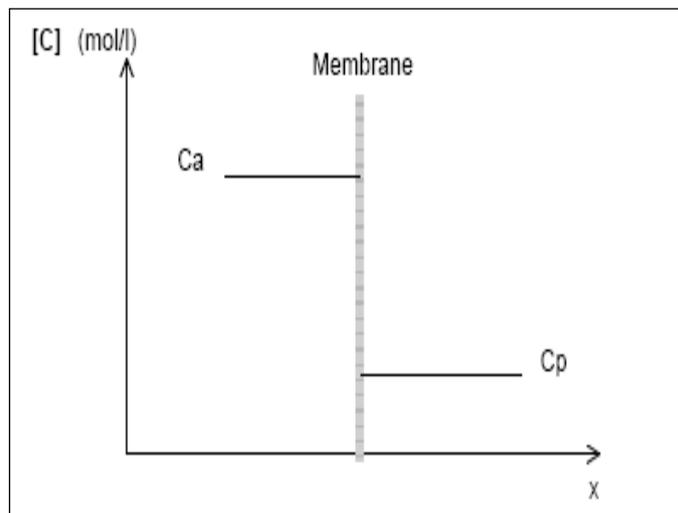
■ **Polarisation de concentration** : La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (cœur de l'écoulement). Cette

couche est l'effet d'un état d'équilibre formé entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétro-transport dû aux différents processus.

Pour les espèces retenues, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le cœur de l'écoulement. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement et plus la concentration à la surface de la membrane est élevée. Le balayage de cette surface accélère le rétro-transport et réduit donc sa concentration en ions.

On peut alors dire que la polarisation de concentration est une augmentation de concentration des ions à la surface de la membrane avec plusieurs effets néfastes: réduction du taux de séparation, colmatage des membranes par dépôt, et augmentation du gradient de pression osmotique [17]. La conséquence directe, est que la concentration dans le perméat ( $C_p$ ) est plus faible que dans l'alimentation ( $C_a$ ), (Figure 5).

Les solutés retenus s'accablent progressivement à la surface sous l'effet du flux de convection normale à la membrane ( $J_c$ ), et la concentration croît graduellement dans la zone inter faciale entre membrane et veine liquide: c'est le phénomène de la polarisation de concentration. Une telle augmentation génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution assurant l'évacuation du flux des solutés en excès.

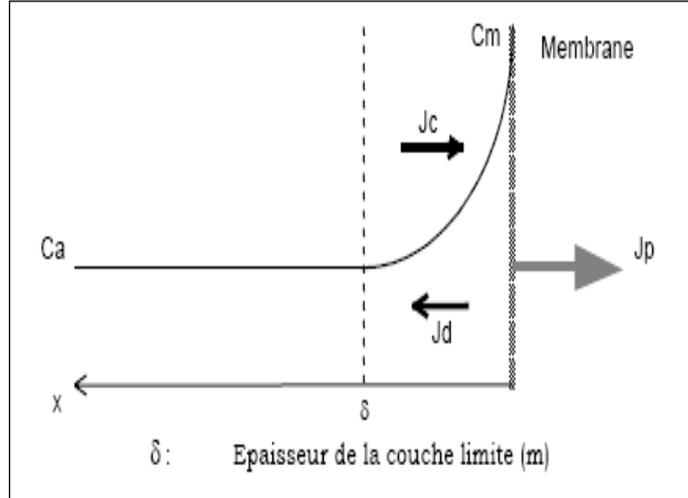


**Figure 5:** Séparation membranaire: concept de base [17].

A l'état stationnaire, le flux dans le sens solution interface ( $J_c$ ) est en équilibre avec le flux du soluté à travers la membrane ( $J_p$ ) et avec aussi le flux diffusionnel ( $J_d$ ) dans le sens interface membranaire-solution (Figure 6). L'équation s'écrit alors :

$$\left. \begin{aligned} J_c &= J_p + J_d & (1) \\ J \times C_x &= J \times C_p - D \times \frac{dC_x}{dx} & (2) \end{aligned} \right\} \Rightarrow J \times C_p = J \times C_x + D \times \frac{dC_x}{dx} \quad (3)$$

$D$ : Coefficient de diffusion ( $m^2/s$ ); Densité de flux de solvant ( $m^3/m^2.s$ );  $C_p$ : Concentration du perméat ( $mol/m^3$ );  $C_x$ : Concentration dans la solution d'alimentation (sa valeur varie avec la distance  $x$  par rapport à l'interface dans l'épaisseur de la couche limite  $\delta$ );  $C_a$ : Concentration de l'alimentation initiale.



**Figure 6:** Polarisation de concentration membranaire [17].

Les conditions aux limites sont :

$$x = 0 \Rightarrow C_x = C_m \quad \& \quad x = \sigma \Rightarrow C_x = C_a$$

En intégrant l'équation (3), on obtient la relation dite du "modèle du film" telle que :

$$\ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} \right) = \frac{J \times \delta}{D} \quad (4) \quad \Leftrightarrow \quad \left( \frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} \right) = \exp \left( \frac{J \times \delta}{D} \right) \quad (5)$$

$k$ : coefficient de transfert massique ( $m/s$ ) égale au rapport du coefficient de diffusion  $D$  du soluté à l'épaisseur de la couche limite  $\sigma$  tel que :  $k = \frac{D}{\delta}$  ; On introduit ensuite la rétention

intrinsèque:

$$R_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (6) \quad \Rightarrow \quad \frac{C_m}{C_a} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{int} + (1 - R_{int}) \times \exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (7)$$

$\frac{C_m}{C_a}$  : Module de polarisation qui augmente avec l'augmentation du flux ( $J$ ) et du  $R_{int}$ , et le

décroissement de  $k$ . Si le soluté est complètement retenu  $R_{int}=1 \Rightarrow$  le coefficient de transfert

massique  $k$  dépend fortement de l'hydrodynamique du système. Par ailleurs, il est à rappeler que l'effet de la polarisation de concentration est très important dans les membranes MF et UF puisque  $J$  est grand tandis que  $k$  est faible.

■ **Contrôle du colmatage et de la polarisation de concentration** : Le colmatage et la polarisation de concentration sont responsables de la réduction des performances des membranes et par suite le dysfonctionnement de tout le procédé. L'étendue de ces dommages, causés par ces deux phénomènes complexes, est spécifique en rapport étroit avec l'application considérée. De ce fait, les méthodes utilisées pour atténuer ces effets néfastes ne peuvent être décrites que d'une façon générale. Elles sont classées en quatre catégories et peuvent être appliquées une à une successivement, mais quelquefois une opération suffit tout en tenant compte du type du procédé et de la solution à traiter.

- Prétraitement de l'alimentation;
- Nettoyage des membranes;
- Amélioration des conditions opératoires.

Cependant il existe d'autres méthodes simples et efficaces pour lutter contre le colmatage d'une membrane tubulaire inorganique en inox comme le montre l'étude pratique réalisée en 2007 pour le traitement d'une eau usée par une électro-microfiltration [50]. Dans ce cas, le colmatage est dû principalement à des microorganismes vivants et de particules coagulantes (biofouling). Pour y remédier, on a appliqué de part et d'autre de la membrane un champ électrique à courant continu qui a diminué très sensiblement le nombre de bactéries actives et les particules coagulantes responsables de ce biofouling et du coup ce colmatage a été nettement réduit. Le résultat est que le procédé est devenu performant avec des taux de rendement de dessalement de l'ordre de 94% et de 96% respectivement pour l'ion  $NH_4^+ - N$  et  $PO_4^{3-}$ .

## 2.2.3. Microfiltration et Ultrafiltration

### a) Introduction

Bien qu'historiquement la MF fût très utilisée en filtration frontale et on s'orientait de plus en plus à l'image de l'UF pour une filtration à flux tangentiels. Toutefois ces deux techniques présentent des différences par la gamme des seuils de coupure des membranes, le phénomène d'osmose et le colmatage [20, 46]. Le phénomène d'osmose est négligeable chez la MF mais peut perturber la séparation en UF. Dans le cas de la MF, le colmatage apparaît souvent comme un gâteau à la surface de la membrane, alors que pour le cas de l'UF, vient s'ajouter, en plus du gâteau existant, un gel colmatant pénétrant la membrane et provoquant ainsi un colmatage irréversible.

Depuis ces dix dernières années, les filtrations membranaires notamment l'UF et la MF ont immergées et se sont distinguées pour le traitement des eaux usées des villes assurant un produit de grande qualité vis-à-vis le DBO, le SS, et les rejets fécaux [20]. Ces unités, déjà mises en service, ont montrés clairement que ces technologies présentent des coûts opératoires compétitifs par rapport à la plupart des techniques de décharge standards. De plus, l'ultrafiltration et la microfiltration sont intégrées dans de nombreux procédés de biotechnologie et génie pharmaceutique, pour récupérer des molécules et particules en suspension. Une grande partie de ces applications concerne la concentration de protéines, l'échange de tampons, la clarification de suspensions lors de culture cellulaire, et la stérilisation de liquides pour éliminer virus et bactéries.

La première utilisation de cette application a été réalisée à Mexico où l'effluent traité est direction utilisé dans un système d'irrigation en ville [20]. Depuis, plusieurs unités ont été construites dans les localités suivantes: Culiacan (144 000 m<sup>3</sup>/jour), Ciudad Juarez I et II (216 000 m<sup>3</sup>/jour et 86 400 m<sup>3</sup>/jour).

### b) Microfiltration

#### ■ Applications

La MF, le plus ancien procédé de séparation opère à des basses pressions inférieures à 3 bars et des flux de perméation élevés de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  m/s [36]. Elle est la plus utilisée à l'échelle industrielle et son principe de séparation est basé sur les effets stériques. Elle a été

commercialisée pour la première fois, en 1929, en Allemagne par Sartorius Werke GmbH. Et durant la deuxième guerre mondiale, la MF était utilisée pour assurer une eau potable et sûre du point de vue bactériologique dans les villes allemandes bombardées [36].

Ce type de traitement nécessite des membranes capables de retenir des particules plus grandes que 0,1  $\mu\text{m}$  et une grande partie de particules à l'origine de la turbidité ainsi que les bactéries et les kystes de *Giardia Lamblia* et de *Cryptosporidium Parvum*. Le premier procédé MF breveté était destiné à la dépollution des effluents de l'industrie papetière [36]. Mais l'utilisation principale de la MF reste la clarification des eaux et la séparation d'émulsions [36, 37].

Ce procédé peut être aussi utilisé dans le traitement des eaux souterraines pour l'extraction de métaux lourds. Une étude a été menée au Canada en 1998 et a montré l'efficacité et la performance de la microfiltration pour le traitement d'une eau souterraine riche en fer et manganèse. Ainsi, les résultats obtenus étaient satisfaisants et prometteurs où les concentrations en fer dans le perméat demeuraient en dessous des valeurs recommandées par le gouvernement fédéral. Mais dans le cas du Mn, les valeurs dans le perméat présentaient des fluctuations dans moins de 7% d'échantillons de l'alimentation [33].

La microfiltration sert aussi comme prétraitement en industrie agro-alimentaire, en particulier en amont d'un autre procédé membranaire. Elle trouve aussi des applications dans la concentration ou la clarification d'un lactosérum ainsi que la production de jus stériles, avec des membranes d'une taille de 0,2  $\mu\text{m}$ , des boissons gazeuses et des eaux minérales aromatisées [51, 52].

## ■ Discussion et conclusion

Quand la MF est placée en aval dans une chaîne de traitement pour une épuration bactérienne de clarification, son principal avantage sera alors la diminution du colmatage des membranes. Ceci est un exemple de complémentarité de techniques et confirme la nécessité d'associer un ou plusieurs procédés pour obtenir l'épuration complète d'un effluent. Et c'est pourquoi dans beaucoup des cas, la MF est associée avec la NF et l'OI comme une étape de prétraitement.

Cependant la modification des membranes MF par ajout de substances chimiques peut améliorer nettement son efficacité. En effet une nouvelle membrane MF modifiée avec un ligand contenant des groupes hydroxy-8 quinoléine a été utilisée pour l'élimination des ions de

métaux lourds ( $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ) à partir de la solution aqueuse, a montré une plus grande affinité pour ces cations ( $\text{Cd} > \text{Ni}$ ) [53]. D'autre part, une membrane tubulaire MF en céramique peut assurer l'élimination des acides humiques (HA) sous différentes conditions opératoires de pression transmembranaire, et de vitesse d'écoulement transversale [50].

## c) Ultrafiltration

### ■ Applications

L'UF est également une méthode de séparation soluté/solvant (tamisage) dite tangentielle qui opère à des pressions élevées [46] de 3 à 10 bars. La taille des pores de ses membranes est moins importante que ceux de la MF et plus grande que dans le cas de la NF quoiqu'il y ait des chevauchements entre les domaines de chacune d'elles [17, 20]. Les seuils de coupures (SC) de ses membranes se situent entre 1 000 et 100 000 dalton à une pression opératoire assez basse de 50 à 500 kPa et des flux de perméation moins élevés qu'en MF [17].

Tout en jouant sur la taille et les effets stériques des solutés, cette technique est très utilisée pour concentrer des solutions macromoléculaires de protéines (lait, lactosérum), de peptides ou d'autres polymères (effluents d'amidonneries, de féculeries) [17, 54]. Cependant, les interactions électrostatiques observées pendant le fonctionnement peuvent être néfastes pour le bon déroulement de ces opérations de traitement.

D'une manière générale, les membranes de l'UF éliminent très efficacement les colloïdes, les particules et les macromolécules, les virus et une partie des précurseurs de trihalométhanes (THM) ainsi qu'une partie de la couleur, quoique cela ne soit pas très documenté dans la littérature [38]. Plus encore, elle retient totalement les colorants insolubles (pigments, colorants au soufre, indigo) de l'industrie textile et les filières de teinture et de nombreux composés organiques et minéraux (valorisation des effluents de fromagerie, conserverie de poisson) ainsi que les huiles [39].

Le fractionnement (hydrolysate) de la luzerne de protéine de blanc (Alfalfa White Protein Concentrate: AWPC) par le biais de l'ED avec des membranes ultrafiltration (EDUF), est considéré comme une nouvelle technique de séparation et de concentration. Il a été établi que l'EDUF permet la séparation simultanée et la concentration des peptides chargés avec un taux de transport jusqu'à  $7,3 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ . Il a été aussi montré que l'EDUF pourrait surmonter certains problèmes d'entartrage dans le pilote d'électrodialyse conventionnelle [55]. Récemment,

Roblet et al. ont démontré que les fractions de soja peptidiques peuvent être aussi séparées par l'ultrafiltration associée à l'électrodialyse [56].

En industrie de traitement de surface, l'UF comme la NF, sont très utilisées soit pour épurer les effluents, soit pour les concentrer (récupération de peinture, bain de rinçage ou de dégraissage, etc.). Alors qu'en agro-alimentaire, elle joue un rôle de clarification des jus et des boissons tout en éliminant les contaminants et permet le recyclage des eaux de process [55]. Enfin, l'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier ainsi que leurs couleurs [57].

L'ultrafiltration a également permis le développement d'une nouvelle technologie fromagère connue sous le nom de procédé MMV (Maubois, Mocquot, Vassal, 1969) avec une « boucle externe » d'une ultrafiltration en céramique présentant de nombreux avantages: barrière physique infranchissable par les MES, colmatage très lent, débit ajustable en fonction des variations de charges, longue durée de vie, large compatibilité chimique et un grand intervalle de pH [54].

## ■ Discussion et conclusion

A terme, et les recherches vont dans ce sens, se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et à défaut si la pollution existe comme moyen de tri des effluents. L'UF se distingue par un faible coût d'investissement (installation modulaire) et un faible coût de fonctionnement. Cependant, le retentât de l'UF génère souvent des quantités importantes de boues, souvent complexes et mal définies ce qui décourage toute valorisation. Heureusement que les membranes modifiées par l'introduction du poly 3-méthyl-2-vinyl pyridinium nitrate (P3M2VPN) dans une membrane ultra filtration en polyvinylidène fluorée leur confère d'excellentes propriétés physico-chimiques pour des séparations de hautes perméabilités à des pressions transmembranaires faibles [58].

## 2.2.4. Nanofiltration

### a) Introduction

La nanofiltration (ou hyperfiltration) est un procédé récent qui effectue une rétention partielle et sélective de différents solutés à des pressions opératoires de 2 à 30 bars [59]. Elle peut même séparer des solutés de tailles inférieures ou égales à 2 nm et de faibles masses comme les sels, les sucres ou encore les molécules de colorants. C'est une technique intermédiaire entre l'OI et l'UF où le transfert des solutés est assuré par une solubilisation-diffusion d'origine chimique et une convection sélective d'origine physique. Ce principe de séparation est basé sur l'adsorption-diffusion et le tamisage où les mécanismes surtout stériques et électrostatiques sont complexes mais bien connus [43].

### b) Applications

La NF a de fort potentiel de développement dans le domaine de l'environnement, notamment dans le traitement des eaux usées des industries de papeterie, de teinturerie et de traitement de surface [59]. Dans les années 80, elle a gagné beaucoup d'intérêt en matière d'adoucissement et d'extraction de précurseurs des trihalogénométhane (THM) [43]. A l'échelle mondiale et en terme de production de l'eau potable, la NF considéré comme le deuxième procédé membranaire en importance [48].

La particularité de ses membranes de 300 à 1 000 Da c'est qu'elles sont conçues pour assurer un enlèvement poussé des ions multivalents ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) et une rétention partielle des ions monovalents avec malheureusement une augmentation significative de la pression osmotique par rapport à la pression opératoire [43, 48, 59, 60]. Ce qui lui confère d'être un excellent choix pour le traitement des eaux souterraines ainsi que les eaux de surface qui sont assez souvent colorées par la matière organique naturelle (MON) et le fer [60].

D'un autre côté, la NF est très approprié pour l'adoucissement de l'eau des solutions à faible salinité et moins adaptée pour le pré-dessalement de l'eau de mer [61].

Par ailleurs, les membranes de la NF sont microporeuses en polyacétate de cellulose ou de polysulfone et permettent la rétention de tous les polluants dissous et non dissous (bactéries, virus, métaux, minéraux, polluants organiques dont les pesticides) quelque soit leur concentration [43, 48, 60].

Ce procédé de filtration trouve aussi des applications dans la concentration des antibiotiques et la déminéralisation du lactosérum [17, 57, 61]. Il a aussi fait ses preuves pour abattre efficacement la couleur présente dans les effluents provenant des industries de textiles ou de la filière pâte et papier [62]. En effet les colorants solubles ne peuvent être éliminés que par les membranes de la NF ou de l'OI. De plus, ces membranes agissent non seulement sur la coloration mais également sur la salinité des effluents ainsi que les tensioactifs et les colloïdes présents [54] et plus récemment à la désacidification [43].

### **c) Discussion et conclusion**

La nanofiltration qui a commencé à se développer vers les années 90 et a pallié la plupart des inconvénients des autres procédés membranaires, se positionne actuellement comme leader dans l'industrie laitière pour le traitement des lactosérums.

C'est un procédé beaucoup plus économique que l'osmose inverse et effectue un dessalement partiel où il n'est pas nécessaire de reminéraliser l'eau pour qu'elle soit potable. Comme c'est une technique intermédiaire entre l'OI et l'UF, sa théorie reste difficile à mettre en œuvre. Mais cette difficulté, reste toujours une richesse puisqu'elle permet de moduler les sélectivités en jouant sur les paramètres opérationnels en favorisant l'un ou l'autre mécanisme.

Aussi, elle est moins gourmande en énergie puisqu'elle consomme deux fois moins d'énergie que l'incinération ou l'osmose inverse. Elle permet un recyclage sélectif pour de nombreux produits des effluents préalablement purifiées et n'a pas recours au charbon actif. Mais sa haute technologie ainsi que ces coûts d'installations et de fonctionnement élevés la désavantagent énormément et limite son emploi que dans des unités industrielles à capacité élevée supérieur à 1000 m<sup>3</sup>/jour.

Heureusement qu'un autre champ d'application pour la NF s'est fortement développé ces dernières années. Il consiste à la coupler avec d'autres techniques pour la mise au point de procédés de concentration et de séparation de petites molécules et ions:

- ✓ **NF/REI:** Elimination des nitrates;
- ✓ **NF/Complexation:** Récupération des métaux;
- ✓ **NF/Fluides supercritiques:** Extraction de petites molécules.

## 2.2.5. Osmose inverse

### a) Introduction

Dès 1969, le Dr. Sourirajan présente l'osmose inverse (OI) comme un procédé industriel, à haute pression et énergétiquement performant « en rupture technologique » en particulier avec ceux de la distillation pour le dessalement de l'eau de mer [6]. La technologie membranaire d'osmose inverse, utilisée dans le passé pour l'élimination de l'eau par concentration des composés à faibles poids moléculaires, a été développée au cours de ces dernières décennies et assure 44% de la capacité de production de l'eau dessalée à travers le monde, avec un nombre total de 80% des usines de dessalement installées dans le monde [63].

Maintenant, l'osmose inverse a plus d'un demi-siècle d'exploitation industrielle et elle est considérée comme un atout pour résoudre les problèmes de pénurie d'eau actuels et futurs. Il est à ce jour la technologie la plus efficace pour récupération des eaux usées (traitement tertiaire), et est l'une des meilleures technologies les plus performantes pour le dessalement de l'eau saumâtre et de la mer eau [64].

D'une manière générale, le domaine de l'OI est la séparation des espèces dont la masse moléculaire est du même ordre de grandeur que celle du solvant (eau). Elle est considérée comme une technique membranaire de séparation en phase liquide qui utilise des membranes semi-perméables et semi-sélectives de faibles épaisseurs sous l'effet d'un gradient de pression osmotique.

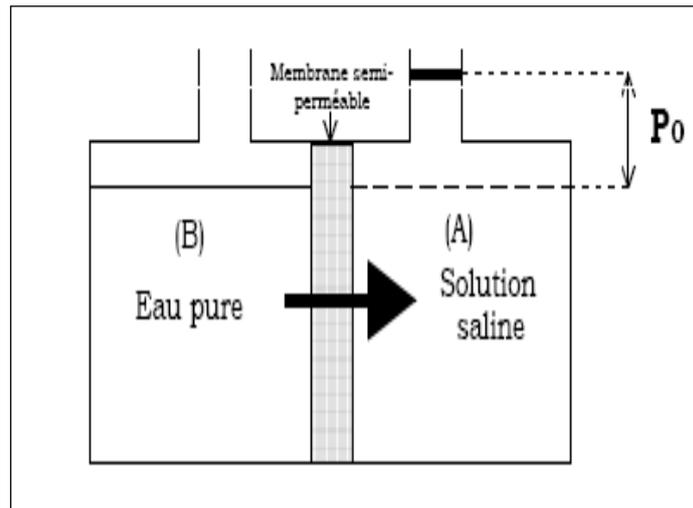
L'osmose inverse est née de la réversibilité de l'osmose naturelle. A première approximation, la pression osmotique d'une solution peut être calculée avec la loi de Van't Hoff [65]. Cette pression osmotique  $P_0$  exercée par le soluté est égale à la pression que le corps aurait exercée à l'état gazeux parfait dans le même volume et à la même température (Figure 7).

$$P_0 \times V = N_j \times R \times T \quad (8)$$

$N_j$ : Nombre de moles du soluté  $j$ ;  $R$ : Constante des gaz parfaits;  $T$ : Température absolue. Si le soluté est dissocié en  $i$  ions  $\Rightarrow$  la pression est  $i$  fois supérieure

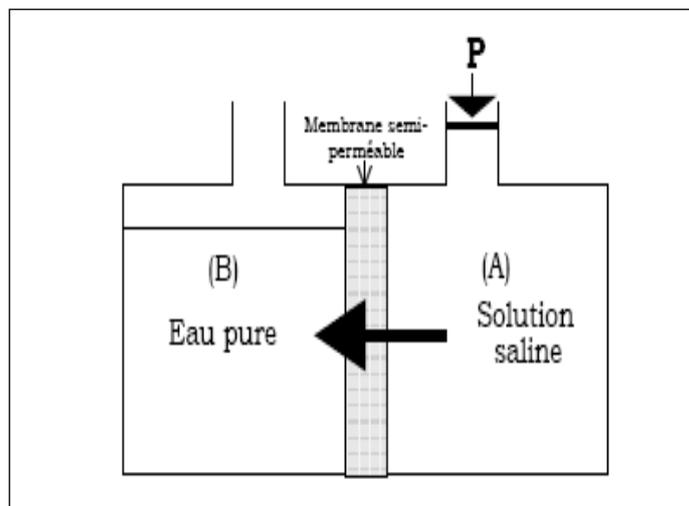
$$\Rightarrow C_j = N_j/V \quad \Rightarrow P_0 = i \times C_j \times R \times T \quad (9)$$

Si l'on applique à l'alimentation dans le compartiment (A) une pression  $P > P_0$ , l'eau pure s'écoule en sens inverse de (A) vers (B) à travers la membrane semi-perméable: c'est le phénomène d'osmose inverse (Figure 8). Cette eau est ainsi débarrassée de ces contaminants (bactéries, colloïdes fins, molécules de petite taille et les ions) qui restent bloqués par la membrane. Cette dernière, généralement de structure ou type asymétriques est constituée de feuilles plates en acétate de cellulose ou de fibres creuses en polyamide aromatique ou bien encore d'un film mince composite.



**Figure 7:** Osmose directe [6].

Cet ensemble sera couvert, dans la plupart des cas, d'une couche extrêmement fine de polymère très hydrophobe placée sur un support microporeux de polysulfone [6].



**Figure 8:** Osmose inverse [6].

Malgré les avancées technologiques dans le passé comme la membrane Loeb-Sourirajan asymétrique (1960), la membrane entièrement réticulé aromatique TFC (1970 à 1980), et les réactions de polymérisation (années 1990) bien maîtrisées, l'évolution des améliorations des membranes d'osmose inverse commerciale a été plutôt lente au cours dans la dernière décennie du siècle dernier [64].

Actuellement, les dernières générations de membranes de l'osmose inverse sont ultrafines et possèdent des pores infiniment petits de l'ordre de  $0,0001 \mu\text{m}^3$ . Elles sont en matières composites à base de polyamide et permettent un taux d'élimination de 90 à 98% des molécules organiques et inorganiques ainsi que des éléments non ioniques dont le poids moléculaire est supérieur à 100 Da mais ne permettent pas cependant, l'élimination des gaz dissous [65, 66]. On note également que la membrane en composite élimine mieux les matières organiques tandis que l'asymétrique est plus adapté à éliminer les ions inorganiques et la silice [6].

Les unités d'osmose inverse doivent fréquemment opérer à de fortes pressions (jusqu'à 70 bars) et avoir des composants annexes beaucoup plus robustes que dans les autres procédés membranaires [66]. Les performances de leurs modules sont non seulement déterminées par la structure de la membrane mais aussi par la nature et la concentration des solutés. Ceci permet par la même occasion la détermination, à une température et un pH prédéfinis, la pression osmotique ainsi que la pression de fonctionnement. Comme pour tout autre procédé de séparation membranaire, le rendement est déterminé par la quantité de fluide traversant la membrane par rapport à la quantité pompée en direction du système [65].

## **b) Applications**

L'osmose inverse trouve des applications concrètes dans le dessalement des eaux saumâtres, l'élimination d'herbicides ou encore dans la production d'une eau ultra pure pour l'industrie pharmaceutique et électronique. Mais le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres reste son domaine le plus privilégié malgré les fortes pressions osmotiques appliquées. L'osmose inverse peut aussi être utilisée pour le traitement des eaux usées. Ce procédé est couramment utilisé pour la pré-concentration des produits laitiers ou alimentaires avant l'évaporation, le traitement des condensats des évaporateurs et la purification des eaux de process.

L'industrie de l'érable au Québec est l'une des premières à avoir exploitée l'osmose inverse pour la concentration de l'eau d'érable [67]. Ce développement de l'osmose inverse est dû

principalement à sa faible consommation énergétique de 2-3 kWh/m<sup>3</sup>, soit environ trois fois moins que dans le cas des procédés de distillation. D'un autre côté, l'office national de l'eau potable (ONEP) au Maroc considère, pour le moment, l'osmose inverse comme la seule technique membranaire envisageable pour diminuer de façon notable la concentration du bore [68].

Depuis déjà quelques années, il ya un domaine où l'industrie laitière profite fortement des potentialités des opérations de filtration tangentielle depuis l'osmose inverse jusqu'à la microfiltration [63, 65]. La technique membranaire hybride UF/OI permet l'épuration des eaux de pré-rinçage, tandis que la technique membranaire hybride MF/UF est très utilisée dans la séparation des matières en suspension avec une installation en série d'une chaîne d'osmose inverse (1 ou 2 étages). Ceci permet de dépolluer les condensats d'évaporation de lait appelés « eaux de vache » ou lactosérum. Dans les deux cas, l'eau produite est peu chargée en DCO (10-30 mg/l) et elle est réutilisée comme une eau de chaudière ou de nettoyage.

D'un autre côté et concernant les eaux usées des procédés de revêtement, Çimen [69] a confirmée par la technique d'osmose inverse (OI) l'élimination du chrome avec un taux d'élimination > 91% et peut être très supérieur à cette valeur si le pH de l'alimentation était très proche de 3.

Toujours dans le même contexte, un nouveau type de procédé d'OI appelé, « Forward Osmosis (FO) » a été utilisée pour la première fois pour l'élimination des ions des métaux lourds des eaux usées [70]. Ce procédé d'osmose inverse FO est doté d'une membrane d'un film composite mince (TFC) en polymérisation inter-faciale sur un support en polyamide macrovides et un hydracide complexe et volumineux Na<sub>4</sub> [Co (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (Na-Co-CA) comme soluté pour réduire au minimum le flux du soluté inverse. La performance de cette nouvelle technique, opérant à température ambiante, surpasse la plupart des procédés de nano-filtration pour l'élimination des métaux comme le chrome, l'arsenic, le plomb, le cadmium, le cuivre, et le mercure.

On rapporte aussi que le couplage de l'osmose inverse et l'électrodéionisation, où les résines échangeuses d'ions ont été installées dans une configuration mixte dans le compartiment central, a été un succès pour le traitement d'une eau géothermique [71]. Cependant, l'épaisseur de la membrane est un paramètre important pour le devenir de la qualité du produit obtenu.

### c) Discussion et conclusion

L'osmose inverse se place aujourd'hui en rivale incontournable avec les procédés de distillation dans le dessalement de l'eau de mer pour de grandes capacités de production d'eau pure. Il faut reconnaître que par rapport à la distillation, la technique d'osmose inverse présente beaucoup d'avantages du point de vue économique et écologique: système modulable, faibles coûts d'investissements, une technique « propre », une gamme de production très large de quelques litres par jour à quelques centaines de milliers de m<sup>3</sup> par jour.

Cependant, ce procédé présente toutefois des points faibles à cause d'une forte consommation d'énergie et de la sensibilité de ses membranes au colmatage par des dépôts minéraux (CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>), ou organiques (matières en suspension) et par des micro-organismes (biofouling). Une autre limitation essentielle de membranes d'osmose inverse commerciale est la dégradation par le chlore, lors de la chloration de l'alimentation et la rechloration du perméat.

Ce colmatage des membranes entraîne de fortes perturbations dans le fonctionnement du procédé ce qui nécessite un prétraitement de l'alimentation très souvent complexe et coûteux. Les prétraitements et les post traitements en osmose inverse, surtout pour une alimentation en eau de mer, sont d'une importance capitale pour le bon fonctionnement de ce procédé. Les prétraitements permettent d'éviter le colmatage des modules et permettent de rendre ainsi les caractéristiques de l'alimentation « compatibles » avec la nature des membranes (teneur en chlore, pH, et température).

Puisqu'il n'existe pas de prétraitements standards, néanmoins les principaux facteurs suivants devraient être pris en compte:

- ✓ Propriétés physicochimiques de l'eau à traiter (MES, turbidité, carbone organique total (COT), hydrocarbures, algues, composition chimique, pH);
- ✓ Conditions de fonctionnement des membranes (taux de conversion, pression);
- ✓ Type de membranes.

D'un autre côté, les post-traitements en osmose inverse consiste à corriger l'agressivité de l'eau produite ainsi que sa corrosivité et procéder à une désinfection finale avec du chlore gazeux (ou de l'hypochlorite de sodium) puisque les membranes de l'osmose inverse retiennent tous les micro-organismes (bactéries et virus).

Depuis un certains temps, l'osmose inverse apparaît comme une solution pour traiter certains effluents mais la technologie à ce stade est considérée parfois comme problématique avec un risque pour la sécurité du procédé dû aux fortes pressions de fonctionnement.

On peut dire que l'osmose inverse permet d'obtenir une eau de bonne qualité pour être soit recyclée comme eau de lavage, soit renvoyée dans le réseau des eaux pluviales. Elle reste une technologie très performante dans un système de purification de l'eau puisqu'elle le protège également des bactéries et des pyrogènes. On la combine souvent avec les résines échangeuses d'ions pour en augmenter la durée du cycle de vie des membranes et produire ainsi une eau avec peu de matières organiques.

Différentes membranes d'osmose inverse nano-structurés ont été proposées pour améliorer leurs perméabilités, et de nombreux scientifiques croient que la nano-technologie pourrait apporter des avancées révolutionnaires à l'industrie de dessalement. Cependant, le coût élevé de ces matériaux nano-structurés, et la difficulté de mettre en œuvre une technique de fabrication adéquate de ces membranes pour un usage commercial pénalisent énormément cet axe de recherche. Cette nouvelle génération de membranes est connue comme « membrane multifonctionnels » avec une grande perméabilité, une sélectivité supérieure et une grande performance.

Plus innovant encore, l'utilisation d'un complexant, en l'occurrence l'EDTA, dans l'épuration d'une alimentation très diluée par l'osmose inverse ouvre de nouvelles perspectives [72]. En effet cette élimination des espèces ioniques tels que le cuivre et le nickel est réalisée à de faibles pressions opératoires. Il est à souligner que lorsque la pression appliquée est de l'ordre de 0,5 MPa, le taux d'élimination des espèces ioniques métalliques atteint une valeur de 98,5% pour un débit de 13 l/h.m<sup>2</sup>.

## 2.2.6. Discussion et conclusion générale

Les membranes ont toujours fait partie intégrante des procédés bio-technologiques. La filtration stérilisante de milieu de fermentation, la purification de tampons et de protéines sont couramment utilisées. D'autres applications des procédés membranaires ont été introduites plus récemment, comme les bio-réacteurs à membranes, la chromatographie sur membrane et les contacteurs à membrane. Les réacteurs membranaires permettent l'immobilisation d'enzymes, de micro-organismes et d'autres molécules.

Malgré l'apport considérable en termes de traitement et de purification, ces procédés membranaires souffrent encore de problèmes très aigus dus au colmatage et à la polarisation de concentration des membranes. Depuis, ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherches portant sur leurs modélisations, leurs indicateurs et leurs mécanismes.

Mais quoi qu'il en soit, ces procédés membranaires présentent toujours de nombreux avantages très recherchés par les industriels:

- ✓ Séparations avec peu de produits chimiques;
- ✓ Simple conception modulaire;
- ✓ Procédés automatisables;
- ✓ Eau produite de faible dureté que dans les traitements biologiques;
- ✓ Une sélectivité importante;
- ✓ Eau produite de meilleure qualité chimique et micro-biologique.

Cependant, ces procédés ont des couts d'investissement et de fonctionnement relativement élevés et que certaines molécules, notamment les pesticides, ne sont pas encore retenues par toutes les membranes. C'est pourquoi et dans la majorité des cas, par exemple avant une opération d'ultrafiltration, le recours au charbon actif est nécessaire. Le même problème se pose pour les membranes de la microfiltration qui permettent d'arrêter les bactéries, mais qui n'ont aucun effet sur les virus.

Donc, le choix de la membrane est primordial pour le développement de ces procédés dont dépendent leurs performances. En d'autres termes, ces membranes devront être constamment améliorées pour mieux répondre aux conditions extrêmes du pH, du solvant organique, de la pression opératoire et de la température de fonctionnement.

Maintenant, avec l'arrivée des membranes à distillation (MD), la récupération de l'eau à partir de la saumure rejetée par les procédés de distillation de dessalement de l'eau de mer et la récupération de l'énergie résiduelle contenue dans cette saumure sont maintenant possibles. Ce qui permet la simplification des étapes de pré-traitements avec des coûts d'entretiens inférieurs à ceux pratiqués jusqu'à ce jour. Désormais, ces membranes sont considérées comme une avancée technologique considérable qui promet des coûts d'investissements et d'exploitation de plus en plus compétitifs [73]. Malheureusement, les problèmes d'entartrage dus aux composants biologiques et inorganiques restent un obstacle majeur pour l'efficacité de ces procédés membranaires [74, 75].

## 2.3. Les procédés membranaires échangeuses d'ions

### 2.3.1. Introduction

Les procédés électro-membranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide qui sont effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par un apport d'une énergie électrique. On s'intéresse à l'électrodialyse (ED) considérée comme la technique la plus répandue industriellement qui utilise l'énergie électrique uniquement pour le transfert des espèces et en aucun cas pour leur transformations chimiques [76]. Ces séparations électriques présentent beaucoup d'avantages:

- ✓ Système d'instrumentation et de régulation simple (non sophistiqué);
- ✓ Installations modulaires simples et pratiques;
- ✓ Matériaux à prix raisonnables;
- ✓ Un taux de concentrations maximales peut être atteint.

Les différents procédés à membranes échangeuses d'ions se distinguent par la nature des forces de transfert et par le type de la membrane utilisée [76, 77, 78].

### 2.3.2. La dialyse

Le terme dialyse désigne la diffusion à travers une membrane sélective et perméable pour un soluté tout en restant imperméable au solvant. Dans ce cas, le moteur de cette séparation membranaire est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane à travers laquelle les solutés migrent pour égaliser leurs potentiels chimiques. Plus précisément, la séparation s'effectue en fonction de la masse moléculaire et dans le sens de la concentration élevée vers la faible concentration [76, 77].

La dialyse est très utilisée dans le domaine médical connue comme l'hémodialyse (rein artificiel). Elle représente la plus grande part du marché mondial des membranes [77], environ 50%. Les caractéristiques de cette filtration sont directement dépendant de la membrane semi-perméable (cellulosiques et synthétiques) placée entre le sang du déficient rénal. La solution synthétique isotonique utilisée contient seulement les éléments minéraux qui doivent rester dans le sang à concentration identique (Figure 9).

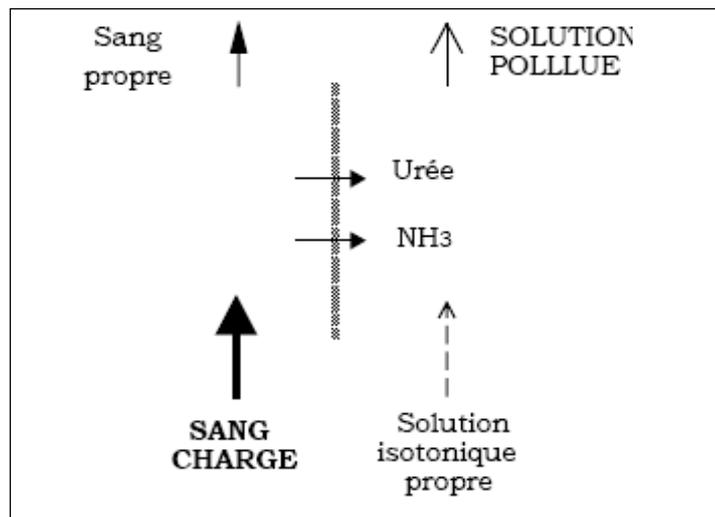


Figure 9. Principe de la dialyse rénale [17]

### ■ Dialyse acide

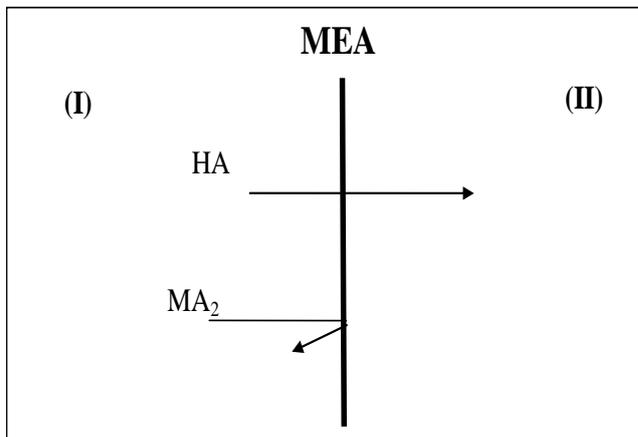
Le principe de la dialyse acide est fondé sur le défaut de permselectivité des MEA (ou MEC). Ces dernières sont perméables aux co-ions  $H^+$ , appelé la fuite en protons. Par exemple, quand une MEA est interposée entre une solution acide contenant un cation métallique bivalent  $M^{2+}$  d'un côté et de l'autre une eau pure ou une solution diluée, il apparaît sous l'influence d'un gradient de concentration un flux d'acide du concentrât (I) vers le dialysat (II) (Figure 10). Ce résultat est dû à la grande mobilité des protons  $H^+$ , environ 100 fois supérieur à celle des ions métalliques [35].

### ■ Dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan

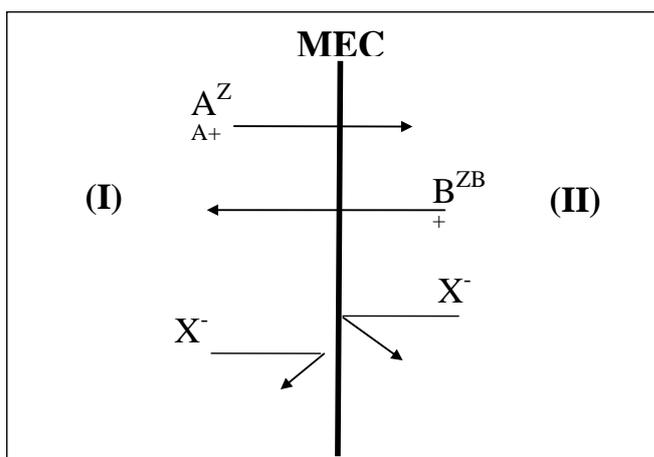
Le principe de la dialyse ionique croisée (Figure 11) repose sur le principe de la permselectivité des MEI. Pour le cas d'une MEC, placée entre deux solutions électrolytes homo-anioniques AX d'un coté (I) et BX de l'autre (II), seuls les cations vont diffuser à travers la membrane sous la différence de leur potentiel électrochimique tandis que les anions seront pratiquement exclus. Au final, il apparaît deux flux de cations de même valeur mais de signe opposé. Ce transfert se poursuit jusqu'à ce que le système atteigne son état d'équilibre.

Très récemment, la faisabilité de l'élimination du  $Cu^{2+}$  dans une solution aqueuse par un procédé de dialyse Donnan a été établi en utilisant l'ion  $Na^+$  comme contre-ion, et une membrane échangeuse d'ions GEFC-107 échangeuse de protons (GEFC Co., Chine). Le

rendement d'épuration ainsi obtenu a atteint 95,31% après 190 min de dialyse. Il est à noter que le rendement est inversement proportionnel [79] à la concentration du  $\text{Cu}^{2+}$ , i.e lorsque la concentration du  $\text{Cu}^{2+}$  initiale a diminué de 200 à 20 mg/l, le rendement est passé de 12,12 à 85,15%.



**Figure 10:** Principe de la dialyse acide [42]



**Figure 11:** Principe de la dialyse ionique croisée [42]

Les trois principes physico-chimiques qui siègent au sein de cette membrane sont: la diffusion, la convection et l'adsorption [76]. En fonction de l'origine des membranes utilisées en hémodialyse, la balance entre ces trois principes est différente concourant ainsi à une efficacité variable en termes de performances. On distingue deux types de dialyse à savoir: Dialyse acide et Dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan.

Cependant, il existe différentes configurations d'un même type de membranes qui peuvent jouer un rôle prédéterminant dans une dialyse acide [35]. C'est ce qui a été démontré lors d'une application pratique et préventive d'une dialyse de Donnan (DD) pour une

defluorisation d'une solution diluée NaF d'une concentration initiale maintenue à  $10^{-3}$  mol/l [35]. En effet, dans cette étude cinq membranes MEA ont été testées à savoir: DSV, AFX, AFN, AMX, ACS. Le résultat montre que seulement deux membranes, en l'occurrence la DSV et l'AFX, ont mieux répondu aux normes de rejets malgré les faibles débits enregistrés dus aux fuites de l'électrolyte dans le compartiment de l'alimentation. Mais après plusieurs expérimentations, il en ressort que seule la membrane DSV reste la plus efficace pour l'élimination du fluorure et permet à cette technique d'être prometteuse dans ce domaine.

### **2.3.3. Electrodialyse**

#### **a) Introduction**

C'est pour faire face à des besoins en eau potable au Japon, en particulier et aux Etats Unis d'Amérique, que l'électrodialyse a été développée comme procédé de dessalement de l'eau de mer à l'échelle industrielle [78] depuis les années 50. La méthode fut découverte en 1880 et c'est en Allemagne, avant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale, qu'ont débutés les premières études préliminaires sur ce procédé [78]. Au delà du domaine de traitement de l'eau, de nouvelles applications sont apparues comme le dessalement de l'eau de mer, les effluents et la saumâtre [80], ainsi que la déminéralisation du lactosérum (industrie du lait) [17]. Dans un temps record, la déminéralisation du lactosérum se voit octroyée une part importante du marché des membranes installées un peu partout dans le monde [54]. On rapporte aussi que l'électrodialyse est efficace pour la séparation des mélanges acides multi-amines à partir de solvants et les métaux lourds [81].

Les problèmes liés à la réduction de l'impact environnemental des procédés de production, toutes industries confondues, offrent des perspectives encore plus vastes pour ces procédés physiques, en particulier l'électrodialyse, vis-à-vis aux procédés physico-chimiques considérés plus polluants que jamais [17, 44]; En outre, cette technique, avec la possibilité de réaliser une déminéralisation sélective accompagnée d'une purification, devrait également lui ouvrir des perspectives de marché [78].

#### **b) Principe**

Le terme « électrodialyse » désigne une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques sont transportées à travers des membranes sélectives (échangeuses d'ions ou bipolaires) sous l'action d'une différence de potentiel électrique [78]. Le tableau 4 résume quelques installations à travers le monde par année de service. Notons

que chaque module d'électrodialyse est caractérisé par le type du compartiment utilisé et surtout par le système de distribution et de répartition du liquide entre les membranes. Il existe actuellement deux systèmes d'écoulement [78]:

- **Écoulement labyrinthe (tortuous path):** mis au point et breveté par la société américaine Ionics. Les liquides circulent à des vitesses élevées (jusqu'à 70 cm/s) tout en maintenant entre les membranes une distance uniforme. Mais les grandes pertes de charges enregistrées restent l'inconvénient majeur.
- **Écoulement en nappe (sheet flow):** constitué par un grillage plastique pour, à la fois soutenir les membranes et créer une turbulence. Les vitesses de passage, toujours calculées pour un compartiment supposé vide, sont généralement inférieures à 10 cm/s (6 à 8 cm/s).

**Tableau 4**

Quelques installations d'électrodialyse à travers le monde [82].

<b>Site</b>	<b>Mise en service</b>	<b>Constructeur</b>	<b>Capacité (m<sup>3</sup>/jour)</b>
Coalinga (USA)	1959	Ionics	105
Buckeye (USA)	1962	Ionics	2 460
Webster (USA)	1962	Asahi Chemical	950
Vieste (Italie)	1969	PWT Portals	1 000
Siesta-KeyFloride (USA)	1970	Ionics	4 500
Arzew (Algérie)	1972	Ionics	4 540
Corfou (Grèce)	1978	Ionics	14 500
Bagdad (Irak)	1985	Ionics	24 000
Naples (Italie)	1992	Asahi-glass	14 400
Taiïwan (Taiïwan)	1993	Nippon Rensui	40 000
Quilhes (Mexique)	1998	Ionics	6 480

On distingue deux principaux modes de mise en œuvre de l'électrodialyse.

- **Electrodialyse conventionnelle, EDC**, la plus ancienne et reste encore la plus utilisée avec des membranes échangeuses d'ions (homopolaires) selon différentes configurations pour diverses opérations de transformations.
- **Electrodialyse à membranes bipolaires, EDMB**, beaucoup plus récente avec des membranes bipolaires et échangeuses d'ions utilisées dans des empilements de diverses configurations.

Le fonctionnement de l'électrodialyse peut être opéré de trois façons différentes:

- Un seul passage du produit à dessaler;
- Recyclage discontinu « mode batch », du produit afin d'obtenir un taux de déminéralisation constant;
- Recyclage continu, procédé de l'électrométathèse, pour obtenir une composition minérale constante.

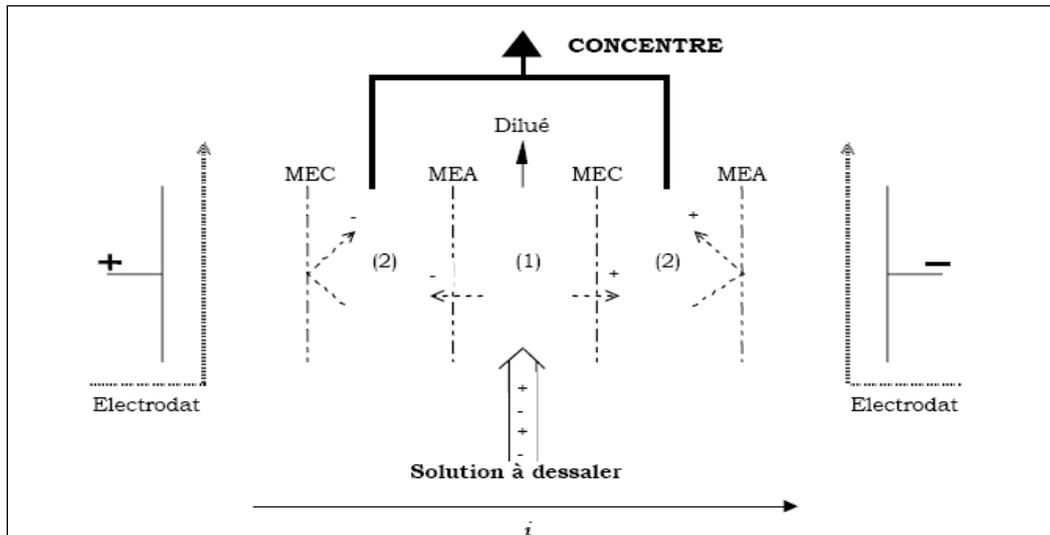
## ■ **Electrodialyse conventionnelle**

- **Configuration à deux compartiments**

Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, disposées en alternance et au sens de circulation des solutions [78], les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) tandis que les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA). Il en résulte une augmentation de la concentration des compartiments de même parité, appelés compartiments de concentration ou concentrât, désigné par (C) et une diminution dans les compartiments adjacents appelés compartiment de dilution, désigné par (D). L'ED permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment (D) et de concentrer celles du compartiment (C).

Ces compartiments sont alimentés en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue hydraulique. Le réacteur est constitué d'un empilement de membranes mis en jeu, souvent désigné par le terme « stack », lui-même composé d'une répétition de cellules « motifs élémentaires » identiques, montés dans un arrangement type « filtre-press ». Comme le montre la figure 12, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques: le résultat est une solution diluée tandis que le

compartiment (2) s'enrichit par ces mêmes ions pour donner des solutions plus concentrées.



**Figure 12:** ED conventionnelle à 2 compartiments (.../MEC/MEA/...) [17].

- Configuration à trois compartiments

Le principe de fonctionnement d'un motif élémentaire ou cellule à trois compartiments (.../MEC/MEC/MEA/...) est représenté pour le cas général d'une transformation de type:

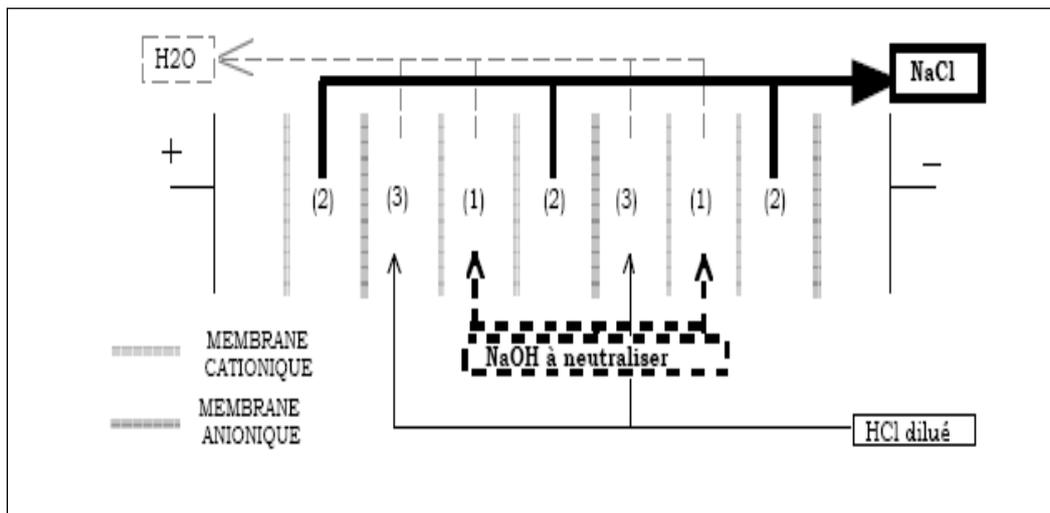


Cette configuration permet donc de réaliser une substitution sur le cation  $M^+$  contenu dans l'alimentation circulant dans le compartiment central délimité par les deux MEC où l'opération de substitution est réalisée. Les deux compartiments adjacents sont respectivement alimentés avec des solutions de type HX et MX. La solution ainsi récupérée en sortie au troisième compartiment est une solution MX de concentration supérieure à la concentration de l'alimentation. Lorsque la substitution des espèces ioniques  $M^+$  par les protons  $H^+$  s'opère, on assiste à une acidification. Il est à rappeler que d'autres types de substitution par des cations autres que le proton  $H^+$  peuvent être réalisés.

Par ailleurs, un empilement de type (.../MEA/MEA/MEC/...) permet d'opérer une substitution sur un anion. Elle est utilisée par exemple, pour substituer des espèces ioniques de chlorures, qui posent des problèmes de rejets dans l'environnement par des ions sulfates. Prenons l'exemple de la neutralisation d'une base par conversion cationique (Figure 13) où la soude à neutraliser est introduite dans les compartiments notés (1) tandis qu'une solution d'acide chlorhydrique circule dans les compartiments notés (3). Les anions chlorures sont transférés à travers les membranes MEA et se recombinaient avec les cations sodium pour

donner à la sortie du compartiment du chlorure de sodium, et de l'eau qui est évacuée au fur et à mesure à partir des compartiments (1) et (3).

De l'autre côté, les autres compartiments (2) et (4) sont alimentés avec de l'eau ou une solution très diluée en sels MY et BX. Il se produit ainsi une réaction de double décomposition ionique et en présence des espèces ioniques M<sup>+</sup> et Y<sup>-</sup> des compartiments (1) et (3), on obtient en sortie dans le compartiment (4) une solution de sels BX. Cette double substitution s'accompagne d'une déminéralisation des solutions dans les compartiments (1) et (3).



**Figure 13:** ED conventionnelle à 3 compartiments (...MEA/MEA/MEC/...) [17].

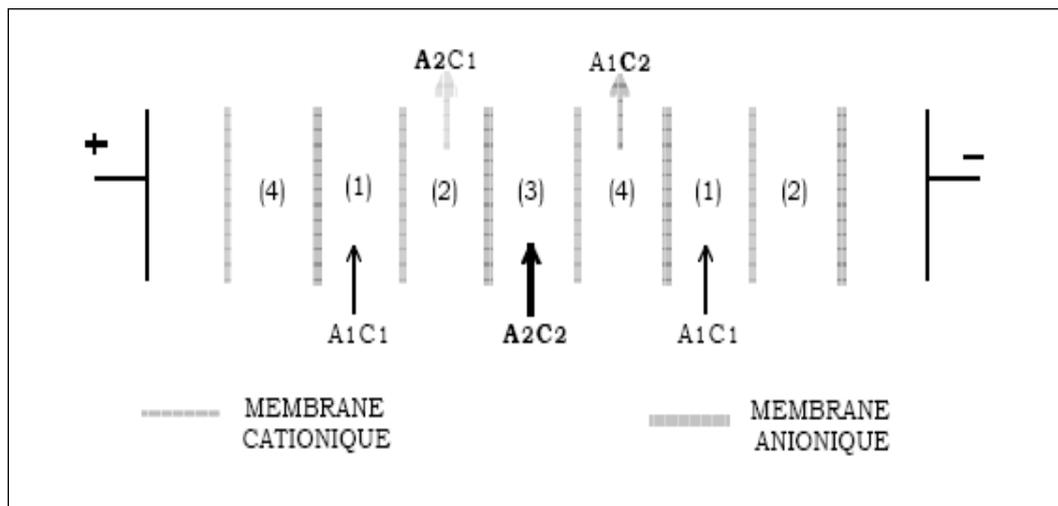
#### ▪ Configuration à quatre compartiments

Le principe de fonctionnement d'un motif élémentaire à quatre compartiments (.../MEC/MEA/MEC/MEA/...) est représenté dans le cas général d'une transformation de type:



Cette configuration (Figure 14) permet d'effectuer une double substitution entre les espèces ioniques des deux solutions MX et BY introduites dans les compartiments 1 et 3. Les autres compartiments, 2 et 4, sont alimentés avec de l'eau ou une solution très diluée des sels MY et BX. La migration des espèces ioniques M<sup>+</sup> et Y<sup>-</sup> provenant des compartiments 1 et 3 permet d'obtenir en sortie, dans le compartiment 2, une solution de sel MY. Par ailleurs, la migration des ions B<sup>+</sup> et X<sup>-</sup> provenant des compartiments 1 et 3 permet d'obtenir en sortie,

dans le compartiment 4, une solution de sel BX. Cette double substitution s'accompagne d'une déminéralisation des solutions dans les compartiments 1 et 3.



**Figure 14:** Électrodialyse conventionnelle à 4 compartiments (/MEC/MEA/MEC/MEA/) [17].

### c) Applications

L'électrodialyse conventionnelle (EDC) et l'électrodialyse à membranes bipolaires (EDBM) ont été développées lors de ces dernières années pour de nombreuses applications dans beaucoup de domaines de la vie moderne. L'intégration de ces deux technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques a permis de diminuer la salinité des effluents ainsi générés.

Ci-dessous sont résumées les applications les plus courantes de l'ED et les applications de l'EDBM.

■ Les unités d'électrodialyses conventionnelles (EDC) sont utilisées principalement dans la concentration et la dilution des solutions concernant les applications industrielles suivantes:

- Traitement de l'eau et des effluents: il existe depuis plus de 40 ans des installations de dessalement de l'eau de mer à grande échelle surtout au golf et en particulier en Arabie Saoudite ainsi qu'aux états unis d'Amérique (USA), la Russie et en Algérie pour le traitement des eaux saumâtres [78]. Elle est beaucoup plus rentable pour le dessalement des eaux saumâtres et très souvent accompagnée par une production de sels [78]. Dans la région de Biskra (Algérie), une unité d'électrodialyse de dessalement d'une eau saumâtre, mise en service en 2000, qui traite 140 m<sup>3</sup>/h d'une eau souterraine riche en

nitrate à environ 5 °C. Elle produit 120 m<sup>3</sup>/h d'eau potable [76], et permet d'abaisser la teneur en TDS de l'alimentation de 2 700 à 700 ppm avec un taux de récupération de l'ordre de 80%.

- Traitement des eaux usées où l'ED peut être placé en post-traitement ou prétraitement pour améliorer les performances d'un procédé de traitement pour une eau usée [40];
- Élimination des nitrates pour produire de l'eau potable et diminuer sa dureté. C'est le cas de l'unité de la région centre en Algérie;
- Contribution au recyclage: des effluents riches en métaux lourds et toxiques, des industries de traitement de surface depuis une vingtaine d'années [1, 82, 83, 84, 85];
- Le traitement des coproduits dans l'agro-alimentaire [54, 78, 79];
- Déminéralisation du Lactosérum issu de la fabrication fromagère en vue de la valorisation des protéines pour l'alimentation animale [17, 54]. À cet effet, la surface des membranes Neosepta installées en Europe représente plus de 65 000 m<sup>2</sup>.
- Déminéralisation et désacidification des jus sucrés et jus de fruits;
- Confection des glaces, matières de base pour la préparation des laits infantiles;
- Séparation primaire et le recyclage de liquides ioniques (solvants idéaux pour de nombreux procédés de séparation) [86].
- Chimie fine et pharmacie [78] : Préparation des solutions isotoniques; Déminéralisation et purification des acides aminés; Extraction de l'acide nitrique d'une solution de Glyoxal; Purification et recyclage du phénylacétate (production de pénicilline); Intégration et purification du lactate avec l'électrodialyse bipolaire.

■ Unité d'électrodialyse bipolaire (EDBM), et depuis 1997, plusieurs unités ont été installées principalement dans les industries de production des acides organiques (acide lactique, gluconique, acétique, etc.). Ces procédés se sont très vite développés surtout avec l'utilisation des membranes Neosepta BP1E d'une durée de vie supérieure à 18 000 heures, qui ont réduits très sensiblement leurs coûts d'exploitations. Il est à rappeler que généralement que le coût des membranes dans ce type d'installations est de l'ordre de 60% du coût de fonctionnement [78].

Cette technique est le plus souvent intégrée avec d'autres techniques surtout l'électrodialyse, et les autres tels que la microfiltration, l'ultrafiltration et les résines

échangeuses d'ions [78]. A titre d'exemple, dans la production de l'acide lactique à partir d'un moût de fermentation dans une unité EDBM, la clarification de l'alimentation est assurée par une ultrafiltration. Alors que la purification du lactate est assurée par une ED qui fournit un produit comme alimentation à l'EDBM qui à son tour le transforme en un produit d'acide lactique qui subit une purification finale assurée cette fois-ci par des résines cationiques et anioniques [78].

Aussi, l'électrodialyse sous forme d'électrodéionisation (EDI) couplée avec l'osmose inverse (OI), et où les résines échangeuses d'ions ont été installées dans une configuration mixte dans le compartiment central, permet une déminéralisation très appréciée d'une eau géothermique [74]. Cependant, la qualité du produit obtenu (eau déminéralisée) est très dépendante de l'épaisseur de la membrane de type (Neosepta AMX-et-Neosepta CMX). Pour des membranes minces, la conductivité de l'eau produite est améliorée et passe d'une valeur de 15 à 24 uS/cm.

Cette technique est aussi appliquée dans l'épuration des solutions contenant des métaux tels que le lithium et le cobalt, en présence de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) [87]. À  $\text{pH} > 4$ , presque tous les ions du cobalt ont été chélatés par l'EDTA pour donner des anions, tandis que les ions lithium sont à peine chélatés.

### **c) Phénomènes de transport de l'électrodialyse et limitations**

Différentes approches peuvent être utilisées pour décrire le transfert de matière dans le procédé d'électrodialyse. Il s'agit essentiellement de l'approche thermodynamique, reposant sur la description des équilibres entre les phases (matériaux membranaires et solutions électrolytiques) et de l'approche cinétique, en intégrant la convection forcée due à l'application d'un gradient de potentiel électrique. Cependant ces mécanismes de transfert de matières ne sont pas totalement élucidés [17].

L'ED est une technique membranaire de base, elle se trouve confrontée aux mêmes phénomènes de limitations tels que la polarisation de concentration et le colmatage des membranes. Comme la force de transfert des ions se fait par le biais d'un courant électrique, l'ED présente d'autres problèmes techniques dépendant directement des conditions opératoires du module membranaire, en l'occurrence la densité de courant et sa valeur limite. Alors que la polarisation de concentration, dépend essentiellement de la densité de courant et des vitesses des écoulements des flux diluât et concentrât [81].

Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi irréversibles, est souvent dû à l'adsorption des polyélectrolytes ioniques contenus dans l'alimentation. Ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane et diminuent complètement sa perméabilité sélective en occupant les sites d'échanges [87].

#### d) Exclusion de Donnan

L'approche de Donnan permet de décrire, dans les conditions d'équilibre, le partage des espèces entre les deux phases délimitées par la membrane et l'électrolyte pour ainsi définir la capacité d'échange de la membrane [17, 78, 88]. Considérons le cas d'une membrane échangeuse d'anions (MEA), portant des groupements fonctionnels de charge positive ( $R^+$ ) plongée dans une solution d'électrolyte simple ( $A^+$ ,  $B^-$ ). La résolution du système d'équations constitué par l'écriture de l'égalité des potentiels chimiques et de l'électro-neutralité dans chacune des phases permet d'obtenir la concentration en A dans la membrane  $\bar{C}_A$  en fonction de la capacité d'échange du matériau  $\bar{C}_R$ , selon la relation suivante [78]:

$$\bar{C}_A = \frac{z_R \bar{C}_R}{2} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{2C_A}{z_R \bar{C}_R} \right)^2} - 1 \right] \quad (12)$$

$\bar{C}_A$  : concentration en A dans la membrane  $\bar{C}_R$  ;  $\bar{C}_R$  : capacité d'échange du matériau;  
 $z_R$  : charge du matériau.

Deux cas limites selon le rapport  $\left( \frac{2C_A}{z_R \bar{C}_R} \right)$  sont identifiés:

- 1<sup>er</sup> cas  $\left( \frac{2C_A}{z_R \bar{C}_R} \right) \ll 1 \Rightarrow$  solution à concentration très faible par rapport à la capacité

d'échange du matériau. L'équation (13)  $\bar{C}_A \rightarrow 0 \Rightarrow$  l'ion A est totalement « exclu »  $\Rightarrow$  la sélectivité de la membrane est parfaite.

▪ 2<sup>ème</sup> cas  $\left( \frac{2C_A}{Z_R \bar{C}_R} \right) \gg 1 \Rightarrow$  solution à concentration très élevée par rapport à la capacité

d'échange du matériau. Dans l'équation (13), quand  $\bar{C}_A \rightarrow C_A \Rightarrow$  la concentration en A est identique dans l'électrolyte  $\Rightarrow$  le matériau n'offre aucune sélectivité.

La même approche permet d'expliquer la sélectivité vis-à-vis des ions de même signe mais de valences différentes [17]. Elle montre aussi que cette sélectivité ne peut s'exercer que dans des conditions opératoires semblables au 1<sup>er</sup> cas.

## e) Polarisation de concentration et courant limite

### ■ Polarisation de concentration

Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les procédés membranaires. Dans le cas de l'électrodialyse, ce transfert est du à la différence de mobilité des ions dans la solution électrolytique et dans la membrane échangeuses d'ions.

En ce qui concerne le courant limite d'une électrodialyse, on considère un compartiment de type diluât (indice D), dans lequel les flux des ions à travers les membranes sont des flux sortants. Par ailleurs le développement théorique, volontairement restreint au transfert de cations à travers une MEC représentée sur la figure 15 (Collection Mémoires et thèses électroniques, Chapitre 1 Revue de littérature, Université LAVAL), est bien évidemment transposable au transfert d'anions à travers une MEA.

Le transport des différents ions et leurs gradients de concentration sont estimés en utilisant le modèle de Nernst qui néglige tous les effets d'entrée et de sortie et suppose que les flux parallèles à la membrane sont constants. Ce qui permet de décrire le transport du contre-ion (i) à travers la membrane échangeuse d'ions (MEI), sous l'action d'un courant électrique, par l'équation suivante [17]:

$$\bar{J}_i^e = t_i \times \frac{i_{tot} \times \bar{C}_R}{Z_i \times F} \quad (13)$$

$\bar{J}_i^e$  : flux de l'ion (i) à travers la membrane (mol/m<sup>2</sup>.s);  $t_i$  : nombre de transport de l'ion (i) dans la membrane (sans unité);  $F$  : constante de Faraday (C/eq);  $Z_i$  : valence électrochimique de l'ion (i) (eq/mol);  $i_{tot}$  : densité de courant (A/m<sup>2</sup>).

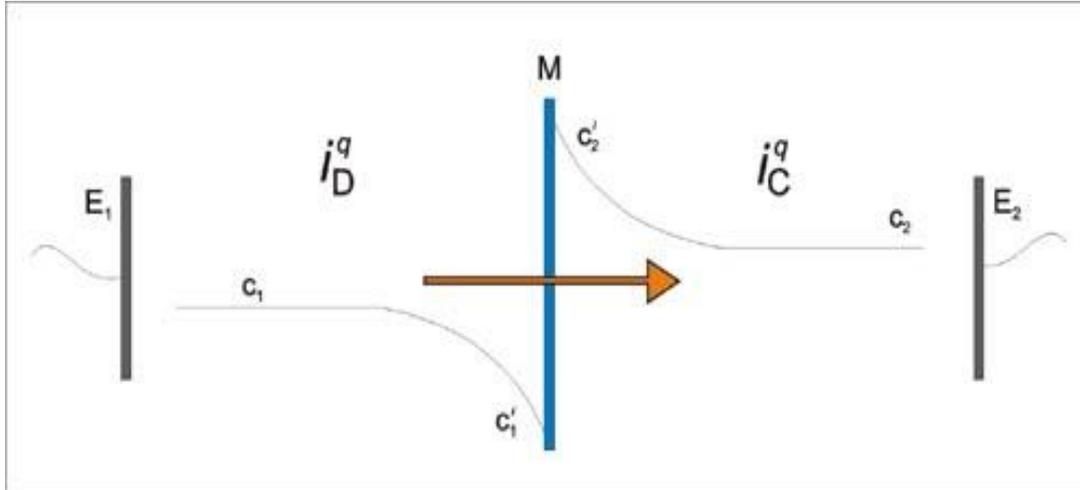


Figure 15: Représentation schématique du phénomène de polarisation de la concentration lors d'une déminéralisation dans une cellule d'ED.

Son transport dans la couche limite adjacente s'écrit :

$$\bar{J}_i^e = t_i \times \frac{i_{tot}}{Z_i \times F} \quad (14)$$

$J_i^e$  : 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.

Les conditions sont choisies pour que  $\bar{t}_i > t_i \Rightarrow$  le flux ionique dans la membrane soit toujours plus grand que dans la couche limite  $\Rightarrow$  formation d'un gradient de concentration pour créer un flux diffusionnel dans la couche limite pour équilibrer les concentrations (Figure 15). Ce flux diffusionnel est donné par la relation:

$$J_i^d = -D_i \times \frac{dC_i}{dx} \quad (15)$$

$J_i^d$  : flux diffusionnel des sels dans la couche limite;  $D_i$  : coefficient de diffusion de l'ion i (m<sup>2</sup>/s);  $C_i$  : concentration de l'ion (i) dans la couche limite (mol/l);  $x$  : coordonnées de direction dans la couche limite.

La combinaison du flux du au potentiel électrique et celui de diffusion dans la couche laminaire limite doit être égale au flux du au potentiel électrique dans la membrane pour qu'un régime stationnaire s'établisse selon la relation suivante:

$$\bar{t}_i \times \frac{i_{tot}}{Z_i \times F} = -D_i \times \frac{dC_i}{dx} + t_i \times \frac{i_{tot}}{Z_i \times F} \quad (16)$$

Par intégration, on obtient l'expression suivante:

$$C_i^{ms} = C_i^s \pm \left[ \left( \bar{t} - t \right) \times i \times \frac{\delta}{D_i \times Z_i \times F} \right] \quad (17)$$

$C_i^{ms}$  : 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.

### ■ Densité de courant limite

Si la densité de courant augmente (par augmentation de la tension), cela provoque un accroissement du flux des ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle. A ce moment là, la densité maximale de courant est atteinte appelée densité de courant limite [17, 78]  $i_{lim}$  et peut être exprimée comme suit [17].

$$i_{lim} = \frac{Z_i \times F \times D_i \times C_i^s}{\delta \times \left( \bar{t} - t \right)} \quad (18)$$

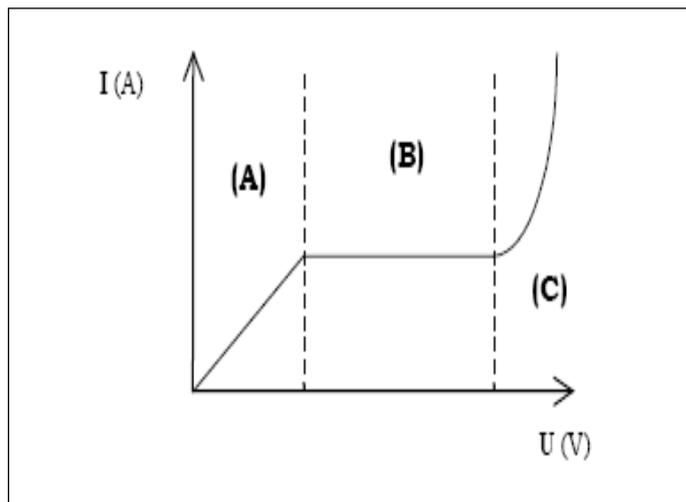
$\sigma$  : épaisseur de la couche limite.

Le transfert des ions du compartiment de dilution vers celui de concentration peut être mesuré par l'évolution de l'intensité  $I$  (A) en fonction de la tension appliquée  $U$  (V) aux bornes du module et permet d'établir une courbe comme illustrée par la figure 16.

On distingue trois zones dans le sens des potentiels croissants:

- Première zone (A): l'intensité varie linéairement avec le potentiel rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte, aux membranes et au terme de la polarisation de concentration où la loi d'Ohm  $U = R \times I$  est vérifiée.

- Deuxième zone (B) : est un palier représentant l'état de polarisation totale de la cellule. Dans ce cas, la valeur de l'intensité du courant limite est conditionnée par l'apport des ions à la membrane par le flux du potentiel électrique, le flux diffusionnel et le flux lié à la convection.
- Troisième zone (C): l'intensité du courant croît rapidement où la valeur du courant limite est dépassé. Cette situation est communément attribuée à la dissociation de l'eau en ions  $H^+$  et  $OH^-$  responsables du transport du courant dans le système.

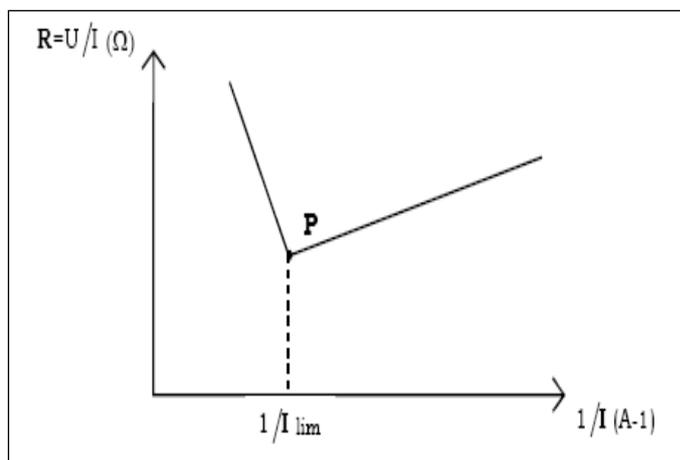


**Figure 16:** Evolution de l'intensité ( $I$ ) en fonction de la tension ( $U$ ) appliquée aux bornes de l'empilement [17].

Une fois que la tension devient suffisamment élevée, les performances du procédé seront donc altérées par une surconsommation néfaste d'énergie ainsi que par les variations du pH et l'augmentation de la résistivité du milieu. C'est pourquoi il est recommandé de travailler toujours en dessous de la valeur de la densité du courant limite. Par contre, des lors qu'il s'agit de la dissociation de l'eau pour produire des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , l'intensité doit être toujours supérieure à l'intensité limite: c'est le cas de l'électrodialyse à membranes bipolaires [17, 78].

La valeur estimée de  $i_{lim}$  dans l'équation ci-dessous (expression théorique) n'est pas utilisée directement dans la pratique, puisqu'elle requiert la connaissance de divers paramètres difficilement accessibles dans des conditions opératoires fixées. Pour cela on préfère que  $i_{lim}$  soit déterminé expérimentalement selon deux méthodes pratiques.

- 1<sup>ère</sup> méthode: consiste à tracer la courbe de polarisation (Figure 16) et déterminer la valeur de l'intensité correspondant au plateau.
- 2<sup>ème</sup> méthode Cowan et Brown: préférée à la première, fournit un meilleur résultat de précision [83]. Il s'agit de tracer un graphe de la résistance (égale à  $U/I$ ) en fonction de l'inverse de l'intensité ( $1/I$ ) et on notera le point (P) où la pente change. Ce point P est appelé point de polarisation et permet entre autre d'avoir la valeur de  $i_{lim}$  (Figure 17).



**Figure17:**Détermination expérimentale du courant limite [83].

La densité de courant limite  $i_{lim}$  est donc une fonction directe de la concentration ionique de la solution à déminéraliser. Lors de l'électrodialyse, au fur et à mesure que la concentration en ions diminue, le courant limite diminue. Donc, s'il est dépassé, la concentration à l'interface membrane/solution tend vers zéro et la résistance de la solution va tendre vers l'infini. Ceci provoque un réchauffement local pouvant entraîner une détérioration irréversible de la membrane (brûlure, variation de pH). C'est pour cette raison que  $i_{lim}$  doit être impérativement connu et maîtriser tout au long de l'électrodialyse. Pour mieux faire,  $i_{lim}$  doit être déterminé à une concentration constante et donc les conditions opératoires de l'électrodialyseur pourront alors être fixées de manière à ne jamais dépasser  $i_{lim}$ .

## f) Discussion

De par son principe, l'électrodialyse ne présente aucune restriction pour le niveau de déminéralisation que l'on souhaite atteindre. En effet, il suffit de travailler à des valeurs

d'intensités inférieures à celle de la densité du courant limite pour assurer un bon fonctionnement. Les seules limitations sont d'ordres purement économiques (rendement faradique et consommation d'énergie).

Il est bien connu que l'électrodialyse travaille de préférence en milieu acide pour le transfert des protons favorisés en compétition avec d'autres ions. Or uniquement quelques ions sont capables d'être transférés librement quand leurs mobilités sont assez élevées, mais cette technique ne semble pas être efficace quand il s'agit de la concurrence avec les flux prédominants contenant des protons hydrogènes.

Par contre, l'un des avantages de l'électrodialyse par rapport à d'autres procédés membranaires, par exemple l'osmose inverse, est que pour une alimentation de forte concentration en saumure, l'épuration peut être pratiquée sans aucune limitation de la pression osmotique. On note aussi que dans ce cas, la stabilité mécanique et chimique des membranes échangeuses d'ions est garantie, et une durée de vie plus longue que d'habitude est espérée, même dans le cas d'une alimentation agressive et oxydante.

Mais jusqu'à présent l'ED reste confrontée aux mêmes phénomènes de limitations surtout le colmatage des membranes. Ce dernier est causé principalement par les solutés organiques, qui est un handicap majeur pour ses performances. Heureusement et depuis un certain temps, on peut surmonter ce problème grâce à de nouvelles techniques tels que l'insertion de membranes échangeuses d'anions (AEM) où les surfaces ont été modifiées avec du polystyrène sulfonate de sodium (PSS). Le potentiel anti-fouling de l'AEM a été évalué par le Temps de transition, c'est-à-dire le temps écoulé avant que l'encrassement ait eu lieu, en utilisant le dodécylbenzènesulfonate de sodium (sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)) en tant que marqueur. Il a été démontré que le potentiel anti-salissure de l'AEM était considérablement amélioré et la performance de cette membrane n'a été affectée d'aucune manière pendant l'électrodialyse.

## **g) Conclusion**

Dans tous les cas, l'électrodialyse semble travailler sur le principe du « tout ou rien »: si l'opération est un succès l'électrodialyse est utilisée industriellement, dans le cas contraire, il est rare que l'on cherche à remédier aux problèmes rencontrés même si cela est envisageable. Par ailleurs, souvent seules les performances globales du procédé sont étudiées en termes de rendement énergétique, d'efficacité de déminéralisation pour des effluents riches en métaux

lourds très rarement pour des mélanges binaires et plus. En pratique, cette technique semble souvent être considérée comme un système où les théories sont rarement illustrées.

Depuis un certain temps, l'électrodialyse s'est considérablement développée et à petit pas mais sûrement elle s'est distinguée par l'utilisation de la méthode de complexation. En effet, cette technique a fortement contribué à la performance de l'ED par une séparation qualitative et quantitative même avec des espèces métalliques de même charge. Selon la littérature, ceci a permis à l'électrodialyseur d'atteindre des taux de récupération supérieurs à 95% pour certains métaux lourds.

Avec l'émergence de nouvelles générations de membranes échangeuses d'ions, le couplage avec d'autres techniques, et la diminution des effets néfastes de l'entartrage, l'électrodialyse promet d'être la technique la plus adéquate pour le traitement des effluents riches en métaux lourds.

## **2.3.4. Electrodésionisation**

### **a) Introduction**

L'électrodésionisation (EDI) est un procédé de séparation ionique mettant en jeu une combinaison de résines échangeuses d'ions et des membranes d'électrodialyse. La théorie de ce procédé [45, 87, 89] a été mise en place par Later Glueckauf vers la fin des années 50. Ce procédé hybride, a été investit depuis la moitié des années 50 et fut décrit initialement par Walters & al. en 1956 et Kollsman en 1957.

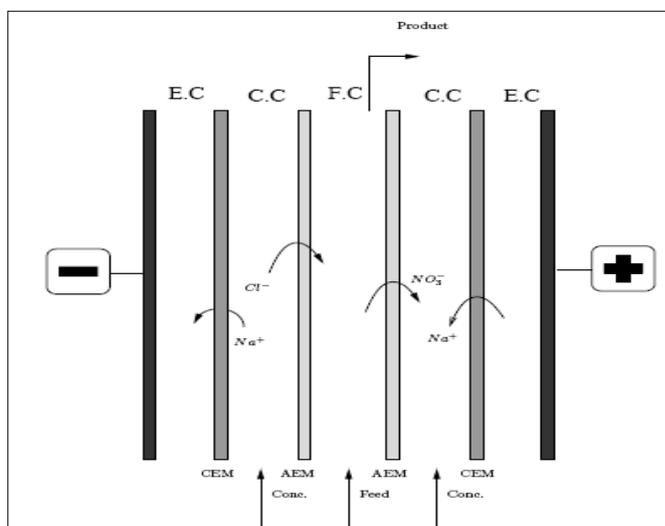
Depuis ces dernières années, la société Millipore a développé cette technique devenue incontournable et très compétitive pour la production d'une eau ultra pure [45, 90]. Le premier module d'EDI a été commercialisé par cette société américaine [91] en 1987 sous le nom de « Ionpure Continuous Deionisation (CDI) ».

Le premier qui a étudié la régénération du lit de l'échange d'ions saturée par une eau usée radioactive est Walters & al. [92]. L'idée était de régénérer cette résine par l'application d'un champ électrique sans toutefois avoir recours aux produits chimiques tels que les acides et les bases. Cette étude a été un événement historique et a bouleversé complètement les anciennes pratiques de régénération des résines. C'était la naissance d'un procédé continu d'électrodeionisation qui n'est autre qu'une nouvelle version de l'électrodialyse répondant à un autre besoin de la vie moderne.

## b) Principe

Ce procédé consiste à faire écouler la solution à traiter (alimentation) dans des compartiments « diluât » de l'électrodialyseur où est placé un mélange de résines échangeuses de cations et d'anions. Sous l'effet d'un champ électrique, les ions présents en solution migrent facilement dans les grains des résines puis dans les membranes et se concentrent dans des compartiments « concentrât » en un produit, recueillie dans la partie principale, riche en eau efficacement désionisée (Figure 18) [45, 89, 93, 94].

Certains auteurs parlent de deux régimes de fonctionnement différents pour ce procédé correspondants à deux manières différentes pour le traitement des solutions [93] un régime de transfert des substances ionisées à l'entrée du compartiment dilué plus précisément au début des résines beaucoup plus saturées avec les ions du sel. Leurs rôles (résines) est de fournir un flux conducteur pour la migration des ions, tout en permettant de réduire la consommation d'énergie et maximiser la valeur de la densité de courant tant souhaitée. Ceci conduit à un faible taux d'électrolyse en continu de l'eau et un rendement élevé du courant. Le second régime est une phase d'électroregénération des résines maintenues à un niveau de régénération continu par les ions  $H^+$  et  $OH^-$  produits de l'électrolyse de l'eau.



**Figure 18:** Schéma de l'électrodésionisation pour l'extraction du nitrate [89].

Il a été trouvé aussi que la dissociation de l'eau est cruciale pour l'extraction des spécimens faiblement ionisés comme la silice, le dioxyde de carbone ou le boron. En effet, ces substances sont faiblement acides et ne peuvent être ionisées qu'une fois le pH de l'eau soit suffisamment élevé [42, 93].

### c) **Avantage et inconvénient du procédé**

Dans le cas de l'électrodialyse, les vitesses de transfert des ions dans les membranes diminuent au fur et à mesure que la concentration ionique libre décroît dans la couche de diffusion de la membrane (phénomène de polarisation de concentration). Pour compenser cette perte d'efficacité, la conductivité globale du milieu doit être augmentée. Ceci ne peut être assuré que par la présence de ces résines qui diminuent la résistance électrique dans le compartiment de dilution [42, 92].

Ce procédé connaît d'autres limites liées à sa géométrie même. Une épaisseur trop élevée de ses compartiments entraîne une consommation d'énergie importante par effet de joule, tandis qu'un compartiment très mince conduit à des pertes de charge importantes. L'introduction des REI d'une grande conductivité dans le compartiment dilué, permet de baisser la consommation d'énergie par effet joule, et par suite augmenter l'épaisseur des compartiments [88]. Ce plus de surface introduit par les résines augmente ainsi le rendement du transfert des ions et permet d'opérer avec des densités de courant plus élevées par rapport à l'électrodialyse conventionnelle [42].

### d) **Applications**

Ce procédé est capable de dessaler industriellement des eaux brutes aussi bien que d'affiner une eau prédésionisée [42] (type osmosé primaire) de 10 à 15 mégohms.cm. Ce procédé est surtout très utilisé dans la production de l'eau ultra pure et l'eau de rinçage pour l'industrie pharmaceutique, l'électronique et l'énergie [42, 45, 76, 89, 92]. De même, la présence du courant électrique et des produits chimiques permet d'abaisser le niveau de bactéries et inhibent la poussée des microorganismes. D'ailleurs, c'est le seul procédé qui présente une maintenance moins fréquente et moins coûteuse parmi les autres procédés membranaires. Le plus important, c'est qu'elle a été aussi développée et commercialisée pour la purification de l'eau et l'élimination principalement des espèces ioniques tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et les ions  $\text{NO}_3^-$  et élimine entre autres le  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et le  $\text{Cr}^{6+}$  des solutions diluées [95].

Cependant, pour les solutions contenant des cations divalents, l'EDI est moins performante à cause du dépôt de composants insolubles sur la surface de la membrane et dans les sites d'échanges des MEC. Mais heureusement que ce colmatage peut être évité ou à défaut atténué par l'insertion des résines échangeuses de cations fortement acides. A titre d'exemple, l'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  de l'eau de rinçage pour l'électro-placage est assurée par l'utilisation de membranes échangeuses d'ions hétérogènes en polyéthylène [95].

Depuis un certain temps, l'EDIR pour le traitement des effluents industriels est considéré comme une solution adéquate et très appropriée pour la protection de l'environnement où d'importantes quantités d'eau de process sont récupérées [42]. Une application de ce type de procédé a été un grand succès pour le traitement d'un effluent d'une unité d'électrolyse de zinc à Ghazaouet (ouest de l'Algérie), riche en zinc, cuivre, cadmium, traces de plomb et de grandes quantités de sulfates.

Sans oublier, que le couplage des techniques telle que l'électrodéionisation (EDI) et l'osmose inverse (OI), où les résines échangeuses d'ions ont été installées dans une configuration mixte dans le compartiment central, a été un succès pour la déminéralisation d'une eau usée déversée par l'unité géothermale de Izmir en Turquie [71]. L'épaisseur de la membrane utilisée est un facteur important dans l'amélioration de la qualité du produit obtenu. En effet, quand des membranes minces (Neosepta AMX et Neosepta CMX) ont été utilisées, la conductivité du diluât a augmenté de 15 à 24  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

L'EDIR a un énorme potentiel pour la récupération et la réutilisation des espèces ioniques métalliques de l'eau de rinçage de galvanoplastie. Grâce à l'inversion de la polarité pour une période ne dépassant pas 4 heures et sous une tension de 30 V, cette technique devient très performante avec un taux d'élimination et récupération des ions de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) de l'ordre de 97,0% dans un flux concentré égal à 3 961 mg/l. En plus elle permet, un meilleur rendement électrique de 32,6%, et une meilleure consommation d'énergie de 1,02 kW.h pour l'épuration de 1 m<sup>3</sup> d'alimentation [96].

Le tableau suivant présente les principales caractéristiques de quelques systèmes industriels travaillant sur le principe de l'électrodésionisation avec différentes alimentations. Les taux de déminéralisation effectifs obtenus avec les modules d'électrodéionisation industriels dépendent du degré de la minéralisation de l'eau à l'entrée et du potentiel électrique appliqué.

**Tableau 5**

Performances des unités industrielles de l'électrodésionisation [42].

<b>Ville</b>	<b>Résistivité In(<math>\mu S/cm</math>)</b>	<b>Résistivité Out(<math>\mu S/cm</math>)</b>	<b>Service (Mois/an)</b>	<b>Débit (<math>m^3/jour</math>)</b>	<b>Applications industrielles</b>
Belfort <sup>1</sup>	75	1,0	10/8	20	Général
Cambridge <sup>2</sup>	10	0,15	2/86	26	Electronique
Indianapolis <sup>1</sup>	800	4	8/86	26	Pharmaceutique
Molsheim <sup>1</sup>	800	3	5/86	13	Général
Houston <sup>2</sup>	60	0,06	9/86	10	Laboratoire
Schenectady <sup>2</sup>	55	0,1	10/86	20	Electronique
Ynezawa <sup>2</sup>	15	0,1	10/86	13	Général
Dallas <sup>2</sup>	10	0,5	12/86	75	Electronique
Londres <sup>2</sup>	70	0,5	11/87	16	Electronique

(1) eau de ville; (2) eau osmosée.

**e) Discussion et conclusion**

Le seul inconvénient majeur de ce procédé est la variation du pH et de la conductivité occasionnée par la dissociation de l'eau. Mais, il reste toujours que les performances de cette technique peuvent être améliorées en utilisant des membranes échangeuses d'ions en textile pour:

- ✓ Traiter des solutions beaucoup plus diluées;
- ✓ Réduire la fuite ionique à la sortie de l'électrodialyseur;
- ✓ Augmenter sensiblement la conductivité de la solution.

Ces résultats de performance contribueront sans doute au prolongement de la durée de vie des cellules et à la performance du procédé tout en réduisant le coût d'investissement initial de l'installation.

Il est à souligner que cette technique possède plusieurs avantages évidents par rapport aux procédés courants. Le principal avantage est que cette technique sera exempte des servitudes associées aux procédés à régénération chimique tels que le stockage, l'emploi et la manutention de réactifs agressifs et la neutralisation des effluents. Ceci garantit à la technique un fonctionnement en continu et une qualité de déminéralisation constante.

Bien que les phénomènes de transport et les mécanismes de dissociation de l'eau restent aujourd'hui sujets à de nombreuses discussions, le champ d'application de l'électrodésionisation s'est considérablement élargi. Les performances du procédé pour la production de l'eau ultra-pure sont confirmées. Comme pour tout procédé membranaire, plusieurs autres applications existent, certaines sont largement implantées à l'échelle industrielle, d'autres sont en état d'émergence et en état de recherches et de développements.

## **2.3.5. Electro-extraction**

### **a) Introduction**

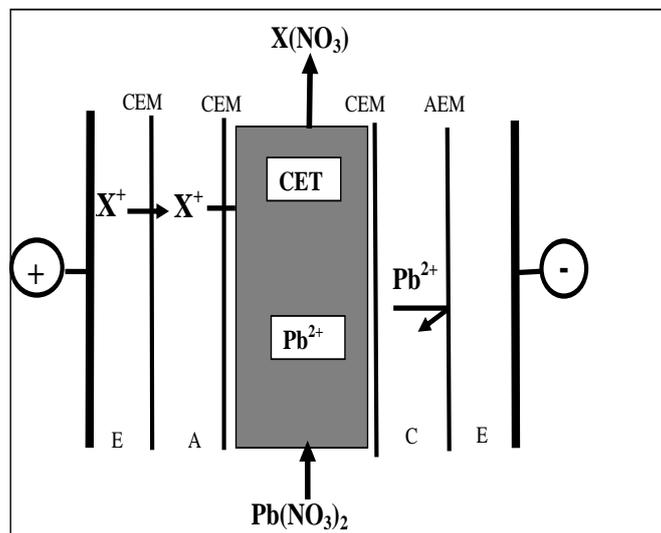
La technique de l'électro-extraction appelée aussi électro-régénération ou électro-permutation a été décrite il y a quarante ans, sans connaître une grande application jusqu'à présent [97]. Mais devant la croissance des prix des produits purs et devant les problèmes de pollution causés par les rejets industriels, ce procédé est devenu de plus en plus intéressant [97].

### **b) Principe**

L'électro-extraction est un procédé de séparation ionique associant l'échange d'ions sur résines et l'électrodialyse modifiée. Le procédé est aussi considéré comme une régénération électro-dialytique. Il a été décrit par Strathmann, Kock et K.Basta (Figure 19), pour le traitement d'un effluent contenant du plomb [92, 97].

La résine échangeuse de cations est placée entre deux membranes de même type, et les deux compartiments des électrodes contiennent une solution d'acide sulfurique. Dans un premier temps, l'ion  $Pb^{2+}$  est fixé sur la résine par échange avec les protons. Après saturation,

on applique un courant entre les électrodes pour régénérer la résine, et le courant induit une migration des protons à travers la première membrane échangeuse de cations (MEC). Ces protons remplacent les ions  $Pb^{2+}$ , qui migrent de la résine à travers la deuxième (MEC) vers la cathode, où ils peuvent soit se concentrer, soit se déposer après réduction.



**Figure 19:** Principe d'électro-régénération (extraction des ions  $Pb^{2+}$ ) [42].

La différence, entre la régénération conventionnelle des REI par des réactifs chimiques et le procédé par électrorégénération, est la nature de la force de transfert. Dans le premier cas, les protons sont fournis par des solutions d'acides qui génèrent des volumes importants de rejets. Dans le second, les protons sont injectés sous l'action d'un champ électrique au travers d'une MEC, et le plomb extrait se trouve confiné dans un volume réduit.

### c) Applications

L'électro-extraction a été appliquée pour l'extraction du cuivre à partir d'une eau usée riche en acide sulfurique où une consommation d'énergie excessive a été observée causée principalement par les faibles valeurs de rendement du courant électrique et de sa densité, ainsi que le voltage très élevé appliqué dans les cellules [92, 97]. Il en ressort que cette technique dépend d'une manière importante des paramètres tels que le taux d'extraction, le rendement du courant et la consommation en énergie. Par conséquent, pour que le procédé soit optimal, il faudrait travailler à des faibles densités de courant [97] où l'alimentation doit avoir une concentration assez élevée en cuivre et une faible concentration d'acide.

Comme il a été rapporté par S. Ezzahar pour un procédé d'électro-permutation à l'échelle pilote, utilisant des membranes échangeuses de cations en textiles, a permis d'obtenir un taux de recouvrement de plus de 95% pour les espèces ioniques de  $Zn^{2+}$  dans un volume très réduit

du compartiment receveur [42]. Bien sùre le compartiment échangeur en textile (CET), introduit dans le compartiment d'alimentation, permet une consommation d'énergie bien inférieure par rapport à une électrodialyse conventionnelle. La particularité de cette technique est très appréciée pour le traitement des effluents industriels de très faibles concentrations métalliques [51, 98, 99].

Certains auteurs ont montré que ce procédé avait atteint des taux de régénération encourageants (85% à 100%) avec des membranes en textile carboxylique et sulfonique chargé préalablement avec des ions  $Pb^{2+}$ . Cette électroextraction continue a permis d'atteindre un taux de purification supérieur à 95% avec une solution contenant 10 ppm de  $Pb^{2+}$  donnant un produit final d'une concentration de 1 ppm [44].

#### **d) Discussion et conclusion**

Malheureusement, ce procédé se heurte à un phénomène limitatif, du à la grande mobilité des protons. Le transport du courant par les protons diminue le rendement faradique de transfert des espèces ioniques à extraire et par suite le rendement de régénération des résines échangeuse d'ions. Cependant et pour augmenter le rendement de régénération, la résine doit être complètement saturée en espèces ioniques au départ et que l'opération de régénération doit être arrêtée juste au moment du passage des protons  $H^+$ .

Enfin, l'électro extraction ne peut être efficace et avec un rendement très élevé que si cette installation comporte trois colonnes de résines échangeuses d'ions afin de mieux exploiter la quasi-totalité de la capacité d'échange du matériau. Ce qui confère à cette technique une nette amélioration du rendement faradique assuré par une régénération des résines à des taux supérieurs à 50%.

## **2.4. Discussion et conclusion générale**

### **2.4.1. Discussion générale**

Les procédés membranaires classiques ainsi que l'électrodialyse et son couplage connaissent un essor important pour le traitement des effluents industriels. Leur conception, sur le modèle de la filtration permet d'obtenir des procédés sans ajout de produits chimiques. La charge polluante est alors déjà réduite. Toutefois, quelle que soit la technique, elle constitue un élément dans une chaîne d'opération de prétraitements et comme nous l'avons précisé chaque industrie est un cas particulier.

Pour les procédés membranaires classiques, on peut déjà dire que chaque procédé s'est distingué par rapport aux autres, par un domaine d'application et un usage particulier. Par exemple, la microfiltration est utilisée principalement dans la clarification alors que l'ultrafiltration de son côté, est considéré comme un outil de prévention et à défaut si la pollution existe, comme un moyen de tri des effluents.

Donc, à priori, ces techniques ne peuvent en aucun cas traiter des solutions aqueuses chargées de métaux lourds. Cependant, la nanofiltration, malgré sa nouvelle émergence, permet d'effectuer une rétention partielle et sélective des différents solutés et un enlèvement poussé des ions multivalents tels que:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ . De son côté et depuis un certains temps déjà, l'osmose inverse apparaît comme une solution pour le traitement de certains effluents, sachant que son domaine de compétitivité est le dessalement de l'eau de mer. Mais la technologie est encore parfois considérée comme problématique avec un risque dans la sécurité du procédé à cause des pressions opératoires élevées.

Alors que les procédés électro-membranaires, surtout l'électrodialyse, et au delà du domaine de traitement de l'eau, de nouvelles applications ont été ensuite développées. La déminéralisation du lactosérum par l'électrodialyse représente aujourd'hui une part importante de la surface des membranes installée à travers le monde.

Les problèmes liés à la réduction de l'impact environnemental des procédés industriels offrent des perspectives encore plus vastes pour des procédés physiques comme l'électrodialyse, vis-à-vis aux procédés physico-chimiques et aux procédés membranaires classiques. Le plus remarquable pour l'électrodialyse, est que ses domaines d'applications sont très vastes et très diversifiés.

L'électrodialyse est devenue très populaire et seul garant pour la protection de l'environnement comme le souhaitait tant de chercheurs. C'est une technique « propre et riche » en enseignements. Propre parce que la séparation est assurée par le biais de courant électrique et où l'ajout de produits chimiques est presque négligeable. Riche en enseignements parce qu'elle s'adapte aux traitements d'une grande variété d'alimentation, considérées parfois comme problématiques et voire impossibles pour d'autres procédés. Et forte heureusement, ces adaptations n'affecte en rien le principe du procédé en lui-même et ne porte aucune modification sur sa structure externe.

A titre d'exemple, l'électrodialyse peut parvenir à éliminer ou du moins minimiser le phénomène de colmatage en appliquant l'inversion des polarités créant une technique connue sous le nom de l'électrodialyse à polarité inverse (EDR) et de même pour l'électrodéionisation (EDI) et l'électrodéionisation inverse (EDIR). Aussi, l'électrodialyse peut améliorer ses performances pour la séparation des ions monovalents, difficile avec un seul étage, en augmentant le nombre d'étages.

D'un autre côté, avec l'ajout de résines échangeuses d'ions, l'électrodialyse est devenue une électro-désionisation pour mieux rentabiliser, dans des conditions optimales, le dessalement industrielle des eaux brutes. Mieux encore, elle permet d'affiner l'eau pré-désionisée (de type osmosée primaire) et de traiter des solutions de faibles concentrations. Reste à souligner que le grand avantage de ce type de procédé est que sa maintenance est presque négligeable.

C'est la connaissance du procédé de fabrication dans sa globalité et la mise en correspondance avec les spécificités de chaque procédé membranaire qui aboutit au traitement des effluents. Les exemples non exhaustifs et non limités aux traitements des effluents industriels, chargés de métaux lourds, par la méthode de complexation sur un pilote d'électrodialyse, auquel nous allons par la suite nous consacrer, montrent que les avancées technologiques sur ces procédés électromembranaires, en particulier l'électrodialyse couplées à la volonté de mieux protéger l'environnement, offrent de nombreuses possibilités d'emplois pour le traitement des effluents industriels.

## **2.4.2. Conclusion générale**

Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques qui réglemente de manière très stricte les rejets d'effluents liquides ou gazeux et préconise l'utilisation de technologies propres. Ces dernières sont avant tout destinées à réduire l'émission de pollution en cours de traitement. Aussi, elles s'avèrent également intéressantes du point de vue économique puisqu'elles réduisent la consommation des matières premières souvent coûteuses, et intéressante du point de vue commerciale puisqu'elles offrent une meilleure image à l'entreprise. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin. Parmi ces solutions, les procédés membranaires peuvent leur apporter des éléments de réponse.

L'importance et l'essor technologique qu' a connu le procédé d'électrodialyse a fait l'objet de nombreux travaux et études concernant l'application des membranes échangeuses d'ions comme une alternative très appréciée, par rapport aux autres procédés conventionnels de séparation, de transport et de concentration des ions métalliques.

## *Chapitre 3*

# **Traitement et valorisation des métaux lourds par l'ED**

## 3. Traitement et valorisation des métaux lourds par l'électrodialyse

### 3.1. Introduction

Les effluents, qui nous intéressent, représentent les rejets industriels en phase liquide, parfois un peu denses. Ils sont un milieu complexe contenant essentiellement des métaux tels que l'argent, le cadmium, le cuivre, le zinc, le platine, etc. La composition de ces effluents dépend du type de l'industrie et de son procédé de fabrication. Les effluents concernés sont issus principalement des industries de la transformation du métal et du revêtement de surface par galvanisation, électro-placage, anodisation, phosphatage, et peinture. Ces polluants inorganiques sont devenus une préoccupation majeure, car ils sont non biodégradables, accumulés dans les tissus vivants, et très souvent provoquent diverses maladies et affections [18].

Comme les contraintes sur les rejets deviennent de plus en plus sévères, la mise au point de procédés de traitement et de valorisation est devenue impérative [44] depuis les années 70. Le développement des techniques de séparation par membranes électrochimiques a permis de répondre en partie à cette nouvelle situation. Par ailleurs, les opérations de concentration permettent de réduire les volumes à traiter, tandis que le séchage permet un transport plus aisé des poudres obtenues. La séparation des fractions métalliques, ouvre des perspectives dans la valorisation individuelle des constituants des rejets des industries concernées [84].

De nos jours les procédés membranaires et électro-membranaires sont des techniques très attractives en termes de recouvrement et réutilisation des flux de rejets des procédés industriels [17, 31, 32, 100, 101]. Mais, à ce jour, ils présentent seulement une réponse partielle quand il s'agit d'une déminéralisation d'un mélange, particulièrement dû à la sélectivité non idéale de la membrane [17, 102].

L'intérêt pour la récupération et la valorisation de ces métaux lourds existe depuis la fin des années 50, lorsque certains laboratoires américains se sont intéressés à la possibilité de recyclage et la réutilisation de ces métaux [84]. De plus, à mesure que la surveillance de la pollution augmentait, cette récupération de métaux offrait un moyen très intéressant pour une nouvelle réutilisation et réduire ainsi les coûts de matières premières et la rationalisation des

ressources minières. Il fallait envisager d'autres moyens de valorisation, car l'épandage du surplus, majoritairement de rigueur à l'époque, devenait de plus en plus problématique [84].

Les industriels se sont rapidement intéressés à la déminéralisation par la technique d'électrodialyse par complexation. Ils ont entamés de nombreux projets de recherches dans ce domaine [32, 80, 85, 88, 100, 102, 103], ce qui a largement contribué à la vulgarisation scientifique de ces progrès technologiques. Nous savons que l'électrodialyse permet de traiter ces solutions riches en métaux lourds à température ambiante, sans dénaturation et avec peu de pertes du contenu. Le taux de la déminéralisation varie entre 70 et 90% suivant les besoins. On sait maintenant, c'est même une évidence, que l'efficacité de la déminéralisation varie avec le contenu initial, la densité du courant appliquée, le type de membranes utilisé et la durée de ce traitement.

Pour améliorer l'efficacité des membranes, d'importantes activités de recherches ont été développées pour modifier chimiquement leurs surfaces ou bien encore pour la synthèse de nouveaux matériaux [81, 87, 31, 104, 105, 106, 107]. Toujours dans le même contexte, il a été proposé des procédés multi étages, des étapes de pré-traitements, des post-traitements, ou bien encore des couplages d'opérations de traitements [55, 89, 103, 108, 109, 110, 111, 112], et/ou plus simple encore travailler avec des conditions opératoires spécifiques [17, 85, 100, 105]. À nos jours, les études portées sur les techniques de séparation par l'électrodialyse conventionnelle ne concernaient que des solutions monométalliques. En réalité, les effluents industriels contiennent généralement plus d'un polluant métallique, mais malheureusement, très peu de travaux concernent l'utilisation des techniques électro-membranaires pour la séparation des solutions mélanges de plusieurs espèces ioniques métalliques [17, 98, 100, 107, 113, 114, 115].

Concernant la séparation et la valorisation de ces métaux lourds, l'électrodialyse a été améliorée par la technique de complexation. Cette dernière, consiste à ajouter un complexant [17, 102, 103] qui permet la réalisation de la séparation de ces métaux de même charge au sein de l'effluent considéré et qui n'était pas possible sans cette pratique. Toutefois, il est raisonnable d'envisager cette déminéralisation par électrodialyse à des taux très élevés et supérieurs à 95% à condition d'appliquer des paramètres opératoires optimales pour ne pas dépasser les limites imposées par la polarisation de concentration et la densité de courant [17].

Donc, pour séparer ces ions de même charge, on peut avoir recours à deux possibilités:

- Améliorer la permselectivité des membranes échangeuses d'ions par modification chimique ou synthèse de nouveaux matériaux [6, 80, 104, 105, 106, 107].
- Modifier la sélectivité des membranes en ajoutant un complexant dans la solution à traiter [102, 113, 116, 117, 118].

En outre, grâce à sa haute modulabilité, l'ED peut facilement intégrer des étapes de traitement « in situ » afin de faciliter le transport de molécules et d'améliorer la sélectivité en intégrant des membranes [110] UF ou NF, et peut être accompagnée par la technique de complexation [17, 98, 102, 113, 114, 117]. Dans ce cas précis, la complexation consiste à utiliser un agent complexant pour modifier la charge initiale de l'ion métallique et ainsi faciliter son transport dans l'électrodialyseur dépendant de sa taille après complexation. Ainsi, « l'ion modifié » aura sa propre affinité avec une électrode et la séparation sera alors envisagée.

## 3.2. Conclusion

L'électrodialyse conventionnelle est un mode de mise en œuvre des plus répandus et des plus anciens parmi ceux qui font intervenir les membranes échangeuses d'ions (MEI). Selon la configuration des motifs élémentaires, différentes opérations de séparation peuvent être envisagées. Initialement, le domaine d'utilisation de l'ED est la déminéralisation de solution à des concentrations de l'ordre de 0,05 à 1 mol/l (eaux de mer, eaux saumâtre, jus sucrés voire acides, eaux résiduaires de bains d'électrodéposition [17, 78]). En dessous de ce domaine de concentrations, cet usage industriel n'est plus économique. En effet, les solutions diluées sont très résistives et nécessitent une demande énergétique importante à fournir.

Un autre phénomène limitant est la polarisation de concentration [78, 80] qui est commun à tous les systèmes effectuant un transfert de matière sélectif à travers une interface. Dans le cas de l'électrodialyse, le phénomène de polarisation de concentration provient de la différence de mobilité des ions au sein de la solution électrolytique et dans la membrane. Il est à rappeler que les flux des espèces ioniques dans la solution et dans la membrane sont en relation avec le nombre de transport de ces ions et la densité de courant appliqué au sein de l'électrodialyseur.

Comme il a été exposé, le principe, les variantes et les limites de l'électrodialyse ainsi que les phénomènes de transport électro-membranaires sont connus et largement discutés dans la bibliographie. Par contre, nous avons vu que lors de son utilisation, en particulier pour le traitement des effluents industriels riches en métaux, les performances de la technique sont évaluées par la faisabilité, l'efficacité globale de déminéralisation et le rendement énergétique.

Si l'on cherche à augmenter ce transfert d'ions, une condition à ne pas dépasser, appelée densité de courant limite, apparaît. Elle dépend de la nature et de la concentration de l'espèce ionique, des propriétés sélectives de la membrane et des conditions hydrodynamiques dans les compartiments. La connaissance de cette densité de courant est essentielle, puisqu'elle conditionne la nature des ions responsables de la conduction du courant électrique. Ainsi, dès lors qu'il s'agit de concentrer et/ou de déminéraliser des solutions contenant des espèces ioniques métalliques, il est indispensable de travailler avec une intensité de courant inférieure à l'intensité limite [78].

La partie pratique qui suit comprend les étapes suivantes :

Dans un premier temps, nous allons nous attacher à l'étude de la déminéralisation à l'aide d'un électrodialyseur pilote d'une solution bimétallique d'argent et de zinc en présence d'un complexant. Ensuite, nous souhaitons évaluer l'optimisation du procédé par cette étude préliminaire et la transposer pour l'expérimentation de la déminéralisation d'une autre solution de cadmium et de cuivre, toujours en présence d'un complexant.

En dernier lieu, nous évaluerons les performances de cet électrodialyseur pilote qui doit prendre en considération les exigences accrues sur la protection de l'environnement par la limitation des rejets polluants.

Au préalable, nous allons présenter le matériel utilisé, l'étape de complexation et l'étude des paramètres opérationnels de l'électrodialyse nécessaires à la conduite de cette étude.

## *Chapitre 4*

# **Matériels et méthodes**

## 4. Matériels et méthodes

### 4.1. Solutions synthétiques

Les deux solutions bimétalliques synthétiques étudiées (Ag/Zn et Cd/Cu) sont complexées par l'EDTA et préparées selon un ordre d'ajout bien défini. Leurs compositions ont été définies pour pouvoir étudier leurs cinétiques de déminéralisation par électrodialyse, avec le pilote du laboratoire. Pour des raisons pratiques (volume, facilité de transport), ces solutions bimétalliques sont reconstituées à partir de poudres.

#### 4.1.1. Préparation de la solution bimétallique

La préparation des deux solutions bimétalliques (Ag/Zn/EDTA) et (Cd/Cu/EDTA), sont réalisées selon un protocole pour chaque solution, en volume identique.

a) En premier lieu, un volume  $v$  du ligand  $L^{x-}$ , sous la forme de son sel dissodique, à une concentration égale à  $3 \times 10^{-3}$  eq/l (ou  $3 \times 10^{-4}$  eq/l), est introduit dans un bécher sous agitation. Le ligand doit être introduit en quantité nécessaire pour complexer la totalité de l'ion en question  $M_1^{Z1+}$ , mais ne doit pas être en excès pour ne pas interagir avec l'autre ion métallique  $M_2^{Z2+}$ .

b) Un même volume  $v$  du sel de nitrate  $M_1$  à  $3 \times 10^{-3}$  eq/l (ou  $3 \times 10^{-4}$  eq/l), est versé lentement pour former le complexe  $M_1L^{n-}$  à un pH adéquat (dépendant des conditions thermodynamiques). D'après le diagramme de spéciation pour chaque solution, le complexe doit être stable dans une large gamme de pH. Nous avons toujours choisi de travailler à un pH constant, voisin de la neutralité en ajustement le pH par des micros ajouts de NaOH (0,1 ou 1,0 M).

c) Enfin, un même volume  $v$  de sel de nitrate  $M_2$  à  $3 \times 10^{-3}$  eq/l (ou  $3 \times 10^{-4}$  eq/l) est ajouté, en réajustant à nouveau le pH si nécessaire pour conserver le complexe  $M_1L^{n-}$ .

La solution ainsi préparée a une concentration finale pour chacun des ions  $M_1^{Z1+}$ ,  $M_2^{Z2+}$  et  $L^{x-}$  égale à  $10^{-3}$  eq/l (ou  $10^{-4}$  eq/l).

## 4.1.2. Définition et composition

Avant tout, il a été jugé intéressant de présenter les caractéristiques de ces métaux et leurs effets néfastes et dangereux pour l'environnement et le bien être de l'humanité.

### a) Argent

Très utilisé en joaillerie, en orfèvrerie, comme métal précieux; En électronique, car il présente une excellente conductivité; Et en photographie, puisque ces sels sont photosensibles. La concentration limite [119] admissible dans l'eau potable est fixée à 10 µg/l. Toute fois son absorption dans la circulation sanguine n'a donc pas d'effet direct, mais par ingestion ou par contact, il peut provoquer une intoxication appelée argyrisme [120].

### b) Zinc

Environ 47% du zinc exploité dans le monde sont utilisé principalement dans la galvanisation des aciers [119]. Le zinc est l'un des métaux les moins toxiques et les carences en zinc sont plus fréquentes et plus graves que ceux de sa toxicité. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le cuivre peut survenir avec des doses légèrement supérieures aux apports recommandés. Ainsi, par exemple en France, la dose limite de sécurité en consommation alimentaire a été fixée à 15 mg/jour, tandis que la concentration limite [119] admissible est de 5 mg/l.

### c) Cadmium

Elément naturel, présent dans certains minerais sous forme d'impuretés. Il a été utilisé dans les batteries et abondamment appliqué dans la protection de l'acier contre la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. Le traitement des ordures ménagères par des usines d'incinération est le premier secteur responsable des émissions de cadmium. Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est irritante pour les cellules du système respiratoire et gastro-intestinal. Au-delà de 900 mg par ingestion et de 200 mg/m<sup>3</sup> par inhalation, le cadmium cause des troubles graves tels que les problèmes rénaux et l'hypertension. Sa concentration limite [119] admissible dans les eaux à potabiliser étant de 5 µg/l.

## d) Cuivre

Matériau très ductile travaillé depuis l'antiquité, n'existant plus à l'état natif et se retrouve généralement sous forme de minerais sulfurés ou oxydés. Ses propriétés remarquables (conductibilité électrique, excellente conductibilité thermique etc.) lui confèrent des applications dans beaucoup de domaines de la vie moderne. C'est un oligo-élément indispensable à la vie, mais à dose plus élevée par inhalation ou ingestion accidentelles, sa toxicité aiguë entraîne de sérieuses complications. Sa concentration limite [119] admissible dans l'eau potable fixée à 1 mg/l.

Cependant, la composition de ces rejets est très variées et souvent complexes et les composés qu'ils renferment sont depuis un certain temps réutilisées et valorisés. Les quantités de métaux revalorisés sont importantes et les installations de recyclage et de valorisation sont devenues indispensables.

Notre choix a été porté sur ces métaux comme support d'étude à nos travaux pour trois raisons principales:

- Leur recyclage peut être économique et rentable;
- Leurs compositions varient peu et sont parfaitement connues;
- Sont facilement transportables et leurs reconstitution au laboratoire est simple.

## 4.2. Stabilisation des membranes

Trois types de membranes commerciales échangeuses d'ions fournies par la société PCA GmbH manufacturer [121] sont utilisés et leurs caractéristiques sont données dans le tableau 7.

- Trois membranes MEA "PC 400 D" connue sous le nom A400 d'une masse d'environ 400D dédiée pour le transport des anions organiques volumineux;
- Trois membranes standards MEA "PC SA" pour le transport des anions inorganiques;
- Six membranes MEC standards de type "PC SK", pour le transport des cations inorganiques.

Avant toute utilisation, ces membranes doivent être stabilisées selon les normes françaises (NF X 45-200, décembre 1995) afin d'éliminer les impuretés provenant éventuellement de la

conservation [122]. Pour cela, deux bains de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M ont été préparés pour la stabilisation des propriétés physico-chimiques de ces membranes avant les expérimentations dans l'électrodialyseur. Le protocole expérimental est décrit ci-dessous:

■ **Membrane MEA:** Chaque membrane est immergée dans  $\text{HNO}_3$  à 0,1 M à raison d'une heure, puis rincée avec de l'eau ultra-pure jusqu'à neutralisation des eaux de lavage et finalement légèrement séchée sur papier filtre avec  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M. Elle est à nouveau placée dans les mêmes conditions mais rincée rapidement avec 3 litres de  $\text{NaNO}_3$ .

■ **Membrane MEC:** Chaque membrane est immergée dans  $\text{HNO}_3$  à 0,1 M à raison d'une heure, puis rincée avec de l'eau ultra-pure jusqu'à neutralisation des eaux de lavage et finalement séchée sur papier filtre. Elle est ensuite conditionnée dans  $\text{NaOH}$  à 0,1 M pendant une heure puis rincée avec 3 litres de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 M.

A la fin de ce protocole, ces deux membranes (MEA et MEC) sont préalablement équilibrées dans une solution électrolyte de  $\text{NaNO}_3$  ( $10^{-2}$  eq/l ou  $10^{-3}$  eq/l) avant leur utilisation dans le pilote ED.

**Tableau 6**

Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées [121].

Membrane	Series	$C_E$ ( <i>meq/g</i> )	Teneur eau (%)	Epaisseur ( $\mu m$ )	Group. fonctionnel	Mobilité contre- ion	Stabilité chimique ( <i>pH</i> )	Température opératoire ( $^{\circ}C$ )
A400	Anion organique	1,0	~48	160-200	Fortement alkaline ( <i>ammonium</i> )	$NO_3^-$	0-10	Max. 40
MEA Standard "PC-SA"	Standard	1,5	~144	180-220	Fortement alkaline ( <i>ammonium</i> )	$NO_3^-$	0-9	Max. 60
MEC standard "PC -SK"	Standard	0,9	~9	160-200	Fortement acide ( <i>sulfonique</i> )	$Na^+$	0-11	Max. 50

$C_E$  : Capacité d'échange ionique (meq/g).

## 4.3. Le pilote d'électrodialyse

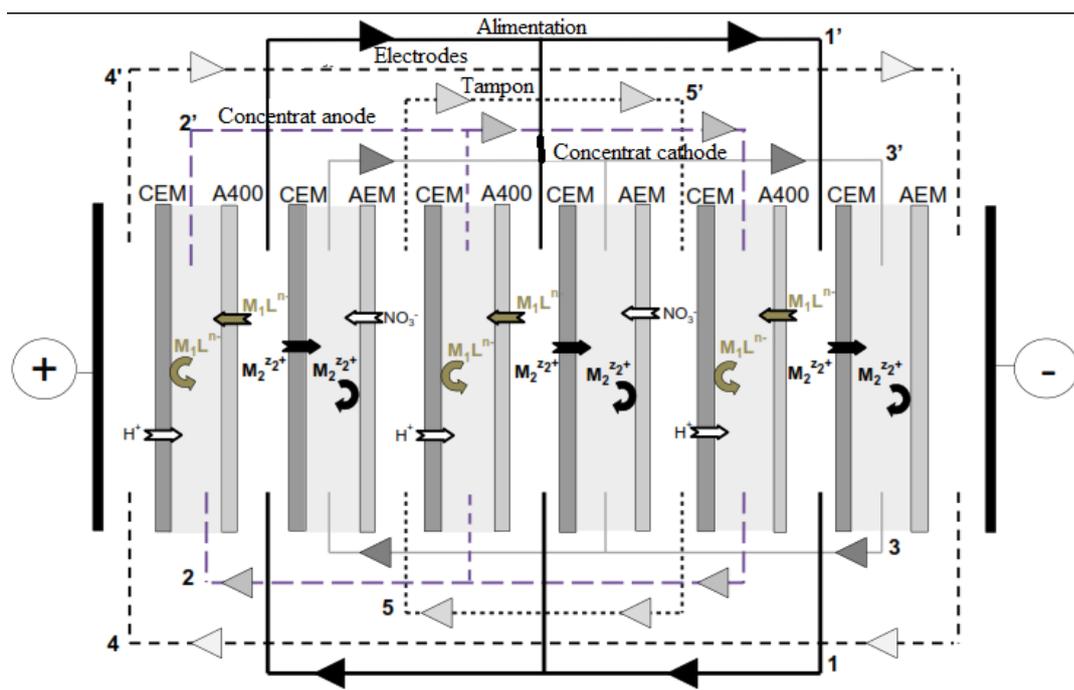
### 4.3.1. Description

L'électrodialyseur utilisé est un modèle commercial PCCell ED64004 fabriqué par une société allemande [121]: Polymerchemie Altmeier (PCA) GmbH à 5 circuits: 2 circuits " concentré ", 2 circuits " dilué " et un circuit " électrolyte ". Il est équipé de 4 réservoirs cylindriques  $\varnothing_{\text{ext}} = 7$  cm d'une contenance avoisinant 1,5 litres avec une vanne de vidange permettant un fonctionnement à recirculation (batch). Ce type d'électrodialyseur est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer (électrodialyse conventionnelle), la production d'acide et de base (utilisation de membranes bipolaires) ou encore pour la conversion de sels (principe d'échange d'ions entre deux sels différents).

La circulation de l'alimentation est assurée par une pompe péristaltique WATSON-MARLOW 302S garantissant un débit constant allant jusqu'à 200 ml/min pour faire circuler l'alimentation et 4 autres pompes centrifuges à entraînement magnétique SIEBEC M7 de puissance moteur 10 W,  $Q_{\text{max}} = 700$  l/h pour les autres réservoirs. La mesure des débits se fait au moyen de 4 rotamètres allant de 10 à 200 l/h reliés à 4 vannes de réglage manuel.

Le montage du pilote réalisé comprenant les trois motifs élémentaires est schématisé sur la figure 20, avec une représentation des différents transferts ioniques mis en jeu. Il est constitué de deux blocs d'électrodes, flasques, (une anode titane plaqué en platine et une cathode en acier inoxydable). Aux extrémités de l'empilement sont placées les électrodes : l'anode est en inox et la cathode en titane platiné. Le tout est maintenu par deux plaques de serrage en inox, et séparés par un empilement de membranes. Chaque bloc contient les alimentations d'entrée et de sortie des différents circuits hydrauliques, ainsi qu'une électrode avec sa connexion. Le tout est assemblé en filtre-presse par des cadres métalliques, au moyen de tiges filetées.

L'empilement est constitué de trois unités de cellules où chaque cellule est composée d'un compartiment de produits dilués (mélange d'ions métalliques comme la solution d'alimentation) et deux compartiments différents de concentrats où les membranes échangeuse des ions (type MEA, A400 et CEM) sont placées en alternance. Il est à rappeler que les compartiments des électrodes sont des circuits indépendants ainsi que le compartiment « tampon », qui permet à chaque unité de cellule à être facilement détacher.



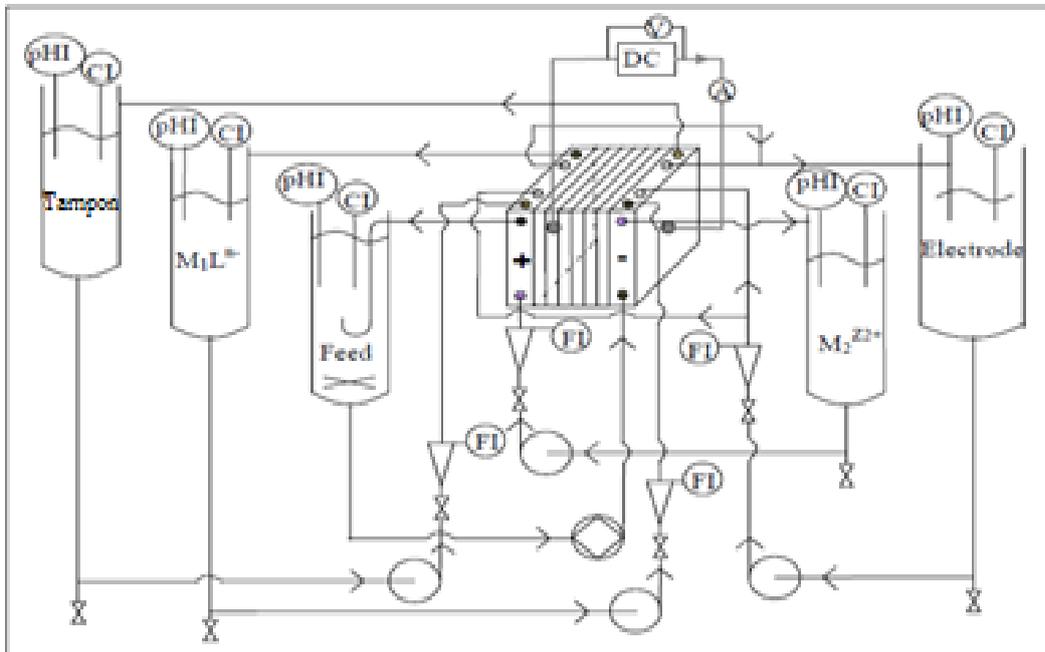
**Figure 20:** Schéma de l'agencement d'empilement des MEI au sein de l'ED (*l'alimentation est composée initialement de  $M_1^{Z1+}$ ,  $M_2^{Z2+}$ ,  $L^x$  avec  $M_1^{Z1+}$  complexé sous la forme  $M_1L^{n-}$* ).

- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 1: Entrée de l'alimentation à traiter; | 1': Sortie de l'alimentation traitée. |
| 2: Entrée du concentrât anodique;      | 2': Sortie du concentrât anodique.    |
| 3: Entrée du concentrât cathodique;    | 3': Sortie du concentrât cathodique.  |
| 4: Entrée des électrodes;              | 4': Sortie des électrodes.            |
| 5: Entrée des compartiments tampons;   | 5': Sortie des compartiments tampons. |

Le matériel nécessaire à la réalisation et le suivi de l'électro-extraction est comme mentionné dans la figure 21. Il comprend les instruments et les équipements sont cités ci-dessus:

- Une alimentation TTI EX 752 M en mode potentiostatique délivrant une intensité maximale de 2 A et une tension maximale de 150 V.
- 2 multimètres METRA Hit 29s dont un voltmètre et un ampèremètre, pour contrôler la tension du voltage dans l'alimentation et l'intensité du courant aux bornes de l'ED.
- 4 réservoirs cylindriques d'un diamètre extérieur ( $\varnothing_{ext}$ ) = 7 cm contenance  $\approx$  1,5 l et dotés de vanne de vidange.
- Une pompe péristaltique WATSON-MARLOW 302 délivrant un débit d'alimentation constant de 3,0; 6,0 et 9,0 l/h.
- 4 pompes centrifuges à entraînement magnétique SIEBEC M7 de puissance moteur 10 W et un débit  $Q_{max}$  = 700 l/h destinés aux autres réservoirs.

- 5 conductimètres portatifs WTWLF 320 avec sondes standard Tétracon® 325.
- 5 pH-mètres portatifs WTW pH 320 avec électrodes combinées de pH et sondes de température intégrées SenTix 41.
- 4 rotamètres allant de 10 à 200 l/h reliés à 4 vannes à réglage manuel.
- Tuyaux EXACANAL d'un diamètre intérieur ( $\varnothing_{\text{int}}$ ) = 8 mm et extérieur ( $\varnothing_{\text{ext}}$ ) = 13 mm reliés à l'ED.
- Tuyaux WATSON-MARLOW Silicone 910 0064 034 d'un diamètre intérieur ( $\varnothing_{\text{int}}$ ) = 6 mm et extérieur ( $\varnothing_{\text{ext}}$ ) = 14 mm reliés aux pompes centrifuges.
- Tuyaux NORTON TYGON R-1000 NSF 51 de  $\varnothing_{\text{int}}$ =6 mm et  $\varnothing_{\text{ext}}$ =10 mm pour la pompe péristaltique.



**Figure 21:** Schéma du dispositif de l'électro-extraction.

**pHI:** indicateur de pH; **FI:** indicateur de débit; **DC:** générateur de courant continu; **CI:** indicateur de conductivité; **V:** voltamètre; **(+):** anode; **(-):** cathode.

## 4.4. Paramètres expérimentaux

Un protocole bien précis « initialisation-expérimentations » et « rinçage et réinitialisation » a été mis au point afin d'assurer de bonnes conditions de reproductibilités des expériences. La solution électrolyte ( $\text{NaNO}_3$  à  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  eq/l) circulant dans les circuits des concentrats pour l'initialisation et l'exécution des mesures, a également été utilisée dans l'étape de rinçage de l'électrodialyseur et tous les circuits hydrauliques pendant trois cycles de 5 à 15 min. Une autre solution de  $\text{HNO}_3$ , de  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  eq/l, a été aussi utilisée dans les compartiments des électrodes et des tampons.

### 4.4.1. Initialisation (mode de conduite)

L'étalonnage du pH et de la conductivité sont fait comme suit: pH des solutions tampons à 7,0 et 4,01, tandis que les conductivités des solutions sont de l'ordre de 1 413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour les compartiments d'électrodes, les tampons. Cependant pour une alimentation à  $10^{-3}$  eq/l et  $10^{-4}$  eq/l, les conductivités sont égales à 23,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Toutes les solutions initiales sont échantillonnées pour l'analyse avant de commencer les expériences de l'ED. En l'absence de champ électrique imposé aux électrodes, l'alimentation commence à circuler dans le compartiment diluât, tandis que les solutions de  $\text{NaNO}_3$  et de  $\text{HNO}_3$  circulent dans les réservoirs de concentrations des électrodes et des compartiments tampons. Une fois que les solutions ont bien circulées dans les différents circuits et que le retour des solutions dans chaque réservoir est achevé, le système est alors mis sous tension.

### 4.4.2. Expérimentation

L'application du champ électrique correspond au temps  $t_0$  de chaque expérience de l'ED. Il est à rappeler que toutes les manipulations sont réalisées à température ambiante sous des conditions opératoires résumées dans le tableau 7.

Les prélèvements des échantillons des solutions (5 ou 7 ml) pour analyses, s'effectuent en fonction du temps au et à mesure de la déminéralisation. Le suivi de la conductivité, du débit, du pH et implicitement la température, s'effectue par le biais des sondes portatives à température de référence de 25 °C. Les relevés se font manuellement toutes les 15 min, excepté pour ceux de l'alimentation qui se font en continue, notamment pour l'ajustement de son pH. Ce dernier est régulièrement réajusté par micros ajouts de la soude à une valeur

préétablie: de 10  $\mu\text{l}$  à 0,5 M toutes les 4 min, en mode batch et de 5  $\mu\text{l}$  à 0,1 M si besoin pour le mode simple passage sauf indication contraire.

De l'autre côté, l'évolution de la concentration des ions métalliques dans tous les compartiments est suivi en effectuant des prélèvements des échantillons qui sont ensuite analysées par le spectromètre à absorption atomique de type AAS 220FS SpectrAA (Varian). Si le dosage ne se fait pas le jour même de l'expérience, alors les échantillons seront conservés hermétiquement à 4 °C jusqu'à nouvelle ordre.

### 4.4.3. Rinçage

Après chaque manipulation, la première étape de rinçage consiste à faire circuler en batch (sans courant) environ 500 ml of  $\text{NaNO}_3$  ( $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  eq/l) dans les réservoirs de concentration et des électrodes, jusqu'à retrouver les caractéristiques du  $\text{NaNO}_3$  à 0,01 M (pH=5,3 et  $\chi=1$  135  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Pour cela cette opération est renouvelée trois fois au minimum pour une durée de 5 à 15 min, à des débits identiques à ceux appliqués durant les expériences, jusqu' à ce que la solution de rinçage  $\text{NaNO}_3$  ait les caractéristiques suivantes: une concentration de  $10^{-2}$  eq/l, un  $\text{pH}_{\text{initial}}=5,3$ , une conductivité de  $\chi=1$  200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 20 °C. On note que pendant cette étape, seule le diluât circule en mode simple passage. A la fin de cette manipulation, on rince avec de l'eau ultra-pure jusqu'à ce que sa conductivité ait une valeur inférieure à celle de l'alimentation.

Il est à noter que dans notre cas d'étude, les expériences de déminéralisation ont démarrées à température ambiante de  $24 \pm 2$  °C où une augmentation de la température a été observée en raison de l'effet Joule.

Dans le cas d'une variation excessive de température, cela pourrait affecter de manière significative la conductivité ionique et par conséquent le transport ionique mais heureusement que la température n'a jamais dépassée 30 °C pour des durées d'expérimentation qui n'ont jamais dépassé 6 heures.

**Tableau 7**  
Conditions opératoires appliqués

	<b>Diluât</b> ( <i>alimentation</i> )	<b>Concentrât</b> $M_1$ ou $M_2$	<b>Electrode</b>	<b>Tampon</b>
Solution	$M_2^{z_2+}; L^{x-}; M_2^{z_2+}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$
Concentration C (eq/l)	$10^{-4}$ ou $10^{-3}$	$10^{-3}$ ou $10^{-2}$	$10^{-3}$ ou $10^{-2}$	$10^{-3}$ ou $10^{-2}$
Volume v (l)	1,80	1,00	1,00	1,00
Volume total mort (l)	0,10	0,30	0,25	0,18
Débit Q (l/h) ( <i>pompe péristaltique (PP)</i> <i>pompe centrifuge (CP)</i> )	3,0-6,0-9,0 (PP)	10,0 (CP)	20,0 (CP)	10,0 (CP)
Surface membranaire active ( $\text{cm}^2$ / cellule)	64	64	64	64
Espace Membranaire (cm)	0,05	0,05	0,1	0,05
Longueur du procédé (cm)	8	8	8	8
Section d'écoulement du fluide ( $\text{cm}^2$ / <i>compartment</i> )	0,4	0,4	0,8	0,4
Taux de circulation ( $\text{cm}^3/\text{h}$ / <i>compartment</i> )	47-94-140	156	312	156
Mode de circulation	Recirculation ou Simple passage	Recirculation	Recirculation	Recirculation
Voltage U appliqué (V)	0-5-10-20			

## 4.5. Dosage et bilan matière

Une fois que la concentration en ppm de chaque réservoir a été fournie par l'analyse par le spectromètre, les données sont converties en nombre de moles corrigé, c'est-à-dire que les prélèvements précédents sont comptabilisés par l'équation (19) pour les compartiments de concentration et l'équation (20) concerne les compartiments de dilution:

$$n_t = \frac{C_{m_t}}{M} \times V_t + \frac{\sum_{t_0}^{t-1} C_{m_{(t-1)}}}{M} \times V_p \quad (19) \quad \text{et} \quad n_t = \frac{C_{m_t}}{M} \times V_t \quad (20)$$

Où  $n_t$ : nombre de moles des ions à temps  $t$ ;  $C_{m_t}$ : concentration massique des ions (g/l) à  $t$  donné par l'AAS;  $M$ : masse molaire de l'ion considéré (g/mol);  $C_{m_{(t-1)}}$ : concentration massique des ions (g/l) au temps précédent ( $t-1$ );  $V_t$ : volume (l) à  $t$  dans le réservoir;  $V_p$ : volume (l) du prélèvement = 0,007 l.

Le rendement faradique  $R_f$  représente la fraction du courant transporté par un ion au cours de son transfert de l'alimentation vers les compartiments de concentration. Généralement,  $R_f$  s'exprime en pourcentage et on le calcule à partir des flux des ions extraits de la solution diluée (Eq. 21) ou le flux des ions transférés dans le compartiment de concentration (Eq. 22), sous régime potentiostatique.

$$R_f = 100 \times F \times z \times \frac{(n_0^d - n_t^d)}{N \int_0^t i \times dt} \quad (21); \quad R_f = 100 \times F \times z \times \frac{(n_t^c - n_0^c)}{N \int_0^t i \times dt} \quad (22)$$

$F$ : Constant de Faraday (96485 C/mol);  $z$ : charge de l'ion;  $N$ : nombre des unités de cellules dans l'ED ( $N=3$ );  $n_0^d$ : nombre de moles initial du diluât (alimentation);  $n_t^d$ : nombre de moles dans le diluât à  $t$ ;  $n_0^c$ : nombre de moles initial dans le concentrât;  $n_t^c$ : nombre de moles dans le concentrât à  $t$ ;  $i$ : courant électrique (A) mesuré à  $t$ .

D'un autre coté, le bilan massique global des espèces ioniques métalliques est donné par l'équation suivante (Eq. 23):

$$n_0^d = n_t^d + n_t^c + n_t^e + n_t^b + n_t^{mb} \quad (23)$$

Où  $n_0^d$ : nombre de moles initial du diluât (alimentation);  $n_t^d$ : nombre de moles dans le diluât à  $t$ ;  $n_t^c$ : nombre de moles dans le concentrât à  $t$ ;  $n_t^e$ : nombre de moles dans l'électrode à  $t$ ;  $n_t^b$ : nombre de moles dans le compartiment tampon à  $t$ ;  $n_t^{mb}$ : nombre de moles dans la membrane à  $t$ .

Le rendement de l'électro-extraction ( $\%_{EE}$ ) des espèces ioniques métalliques à partir du compartiment de l'alimentation a été déterminée à partir de l'équation 24:

$$\%_{EE} = 100 \times \frac{(n_0^d - n_t^d)}{n_0^d} \quad (24)$$

Où  $n_0^d$ : nombre de moles initial du diluât (*alimentation*) et  $n_t^d$ : nombre de moles dans le diluât à  $t$ .

La consommation énergétique (kWh/m<sup>3</sup>) nécessaire pour le traitement d'un mètre cube (1 m<sup>3</sup>) de l'alimentation (diluât) a été estimée par l'équation suivante (Eq. 25):

$$EC = \frac{U \int_0^t i x dt}{V_{feed}} \quad (25)$$

Où  $U$ : constante du voltage appliqué (V);  $i$ : courant électrique (A) mesuré à  $t$  (1/sec);  $V_{alimentation}$ : volume de l'alimentation (l).

Un test de statistique appelé « *t-test* » pour les comparaisons par paires a été utilisé pour vérifier la reproductibilité des expériences et comparer leurs résultats avec ceux déjà réalisées sous les mêmes conditions opératoires. Il est défini comme suit:

$$t = \frac{\bar{d}}{\frac{S_d}{\sqrt{p}}} \quad \text{Où} \quad S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (d_i - \bar{d})^2}{p-1}} \quad (26)$$

Avec  $d_i$ : différence entre deux valeurs mesurées (= *une paire*);  $p$ : nombre de paires;  $\bar{d}$ : différence moyenne observée pour  $p$  paires des valeurs de  $d_i$ ;  $S_d$ : déviation standard;  $t$  à  $(p-1)$  degrés de liberté.

D'un autre côté, il a été établi que l'électro-extraction est régie par une équation cinétique de premier ordre (Eq. 27) et confirme les valeurs du coefficient de détermination calculés  $R^2$ .

$$\ln \frac{C_{m_t}}{C_{m_{(t-1)}}} = -S \cdot K \cdot t \quad (27)$$

Où  $C_{m_t}$ : concentration massique des ions (g/l) à  $t$  (sec);  $C_{m_{(t-1)}}$ : concentration massique des ions (g/l) au temps précédent ( $t-1$ );  $S$ : surface membranaire totale active nécessaire ( $1,92 \times 10^{-3}$  m<sup>2</sup>) pour chaque ion métallique transféré;  $K$ : constante cinétique de premier ordre par unité de surface membranaire (1/sec.m<sup>2</sup>).

*Chapitre 5*

**Complexation et modélisation  
des espèces**

## 5. La complexation et la modélisation des espèces

### 5. 1. Introduction

Les complexes et leurs applications sont très répandus dans beaucoup de domaines tels que: la chimie analytique; la photographie; la métallurgie extractive; la purification de l'eau; les mécanismes vitaux; la thérapeutique; l'imagerie médicale; et le stockage d'informations.

Plusieurs variétés d'agents complexants avec un pouvoir complexant fort, moyen ou faible peuvent être utilisées selon la nature de l'ion mis en jeu dans l'électro-extraction. L'ajout d'un agent complexant doit permettre l'inversion de la charge d'un seul cation pour que chaque ion trouve son affinité avec chaque électrode et la séparation peut être envisagée. En ED conventionnelle, l'emploi du sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA), symbolisé par  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ , est assez répandu dans la complexation sélective de cations ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) [99, 103, 117]. Déjà en 1965, une première expérimentation pour l'électro-séparation du strontium et du césium en présence de l'EDTA comme complexant s'est montrée concluante et où ne s'est formé qu'un seul chélate avec le strontium [117].

D'autres études énoncent la pertinence de l'utilisation des agents complexants [123] comme le polyéthylène glycol et les éther-couronnes avec le  $\text{K}^+$ , les acides malonique, citrique ou oxalique et la glycine ainsi que l'EDTA [118] avec le  $\text{Ni}^{2+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$ , les cyanures [104] et les chlorures [124] avec le  $\text{Zn}^{2+}$ , et l'acide hydroxyethane diphosphonique (HEDP) a été utilisé pour la récupération du  $\text{Cu}^{2+}$  à partir des solutions de cyanure [118]. A rappeler aussi, que plusieurs agents polymériques enroulés avec des ions métalliques ont été testés dans l'électrodialyseur à membranes bipolaires (EDBM) pour régénérer les ligands et récupérer les métaux contenus dans l'alimentation [31].

Si le transfert des ions vers les compartiments de concentration peut être facilement réalisé dans l'électrodialyseur par la technique de complexation, cependant la prévention contre les phénomènes d'entartrage et/ou le transport des ions volumineux complexés à travers ces membranes échangeuses d'ions (MEI) peut considérablement affecter la performance du procédé. Ceci a été confirmé par des travaux expérimentaux où d'importantes limitations des

performances de l'ED ont été observées lors de l'utilisation des membranes échangeuses d'ions standard (MEI) [31, 104, 114, 115].

Et pour palier à ces inconvénients, l'émergence de techniques membranaires hybrides telles que le couplage des techniques d'électrodialyse et ultrafiltration (ED/UF) ou encore l'électrodialyse et nanofiltration (ED/NF) peuvent relever le défi pour des applications spécifiques [56, 111, 125, 126]. Cependant, le ligand choisi doit avoir un comportement complexant discriminant vers un ion métallique donné, mais il est aussi important que la réaction de complexation peut être facilement déplacé afin de récupérer et, in-situ pour le recyclage du ligand libre.

Dans ce contexte, la présente étude examine les potentialités d'une technologie d'électrodialyse hybride pour le traitement sélectif d'une solution-mélange des ions métalliques de valences différentes ou identiques ( $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ). Cette technique hybride connue sous le nom du procédé ED-CR, où les membranes échangeuses d'ions sont associées avec des membranes anioniques A400 dédiées pour le transport des ions organiques volumineux et où intervient réaction de complexation (RC).

Durant cette électro-extraction, l'étude de la complexation des différents agents chimiques a été faite et modélisé à partir des calculs de distribution des formes ioniques pour le choix du meilleur ligand en termes de sélectivité et discrimination. Les performances de l'électro-extraction ont été particulièrement étudiées en tenant compte de l'influence des différents paramètres tels que le pH, le débit et la concentration de l'alimentation, la tension électrique appliquée, la concentration de la solution d'électrolyte et le mode appliqué continu ou discontinu. Les valeurs ainsi enregistrées des différents paramètres et leurs variations durant l'expérimentation tels que le pH, la conductivité et les concentration des ions métalliques dans tous les circuits hydrauliques ont contribué à la compréhension du transport des ions et des interactions physico-chimiques qui ont eu lieu dans la solution, ainsi que dans les interfaces membranes/solutions. Il est à souligner que le choix des membranes est lui aussi essentiel pour laisser circuler l'ensemble des ions. Par ailleurs, des expériences déjà menées dans ce contexte montrent bien l'inefficacité de certaines membranes pour la rétention des ions complexés [117].

Dans notre cas d'étude (électro-extraction sélective de cations métalliques), la performance du procédé ED-RC dépend en premier lieu de la qualité de l'étape de complexation d'une part et d'autre part des conditions opératoires appliquées au procédé. L'électro-extraction sélective

consiste à faire migrer sélectivement chaque cation métallique dans un compartiment de récupération différent. Pour ce faire et dans le cas de composés métalliques de valence identique à extraire, l'étape de complexation, où le complexant doit combiner à la fois la formation de complexes chargés négativement (valence du complexe  $M_1-L$  opposée à celle de l'autre ion métallique  $M_2$  libre, ou au moins, avec une charge neutre).

La technique de rétentions des cations métalliques par complexation-membrane est justifiée par le fait que la masse atomique des cations métalliques étant faible, et par conséquent ne peuvent être retenus par la membrane. Pour cela, il a été proposé pour la première fois en 1968 de les complexer par des polymères hydrosolubles que l'on peut séparer par la suite par les procédés membranaires tels que l'ultrafiltration [126]. Cependant, un certain nombre de critères doivent être pris en compte pour réaliser au mieux cette opération:

- ✓ Le poids moléculaire de la macromolécule doit être supérieur au seuil de coupure de la membrane,
- ✓ La macromolécule doit être un bon complexant de l'ion métallique à traiter,
- ✓ Les conditions opératoires (pH, concentration, température, force ionique) doivent être favorables à la complexation.

Dans ce chapitre, le comportement de divers agents complexants pour des solutions métalliques binaires (Ag/Zn et Cu/Cd) sera étudié et la distribution des formes ioniques des espèces libres et complexées sera modélisée. Les ligands sélectionnés sont symbolisés sous leur forme la plus acide (plus de détails dans le tableau 8). Il s'agit de l'acide citrique ( $H_3C$ ), de la glycine ( $H_2G^+$ ), de l'acide phosphorique ( $H_3P$ ) et de l'acide Ethylène Diamine-Tetra-Acétique ( $H_4L$ ). Le choix est porté sur ces complexants parce qu'ils sont les plus utilisés en chimie analytique.

**Tableau 8**

Ligands utilisés.

Complexe	Formule chimique (forme acide)
Citrate (H <sub>3</sub> C)	HOOC-C(OH)(CH <sub>2</sub> -COOH) <sub>2</sub>
Glycine (H <sub>2</sub> G <sup>+</sup> )	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -COOH
Phosphate (H <sub>3</sub> P)	O=P(OH) <sub>3</sub>
EDTA (H <sub>4</sub> L)	(HOOC-H <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N(CH <sub>2</sub> -COOH) <sub>2</sub>

## 5.2. Les agents complexants

### 5.2.1. EDTA

L'EDTA, composé organique anthropique, est un agent chélatant utilisé dans plusieurs procédés industriels et entre dans la formulation de nombreux produits. C'est un ligand chélatants aminocarboxyliques qui domine la compléxométrie. Néanmoins, son potentiel à « transporter » des métaux lourds dans l'environnement avec comme éventuelles conséquences la perturbation de la spéciation naturelle et la modification de la biodisponibilité des ces métaux reste une préoccupation majeure. Mais il reste comme même très apprécié pour son cout très bas par rapport aux autres complexants.

### 5.2.2. Glycine

La glycine (anciennement appelé glycolle) ou acide amino-acétique est un acide  $\alpha$ -aminé hydrophobe. La glycine comme ligand est le plus simple et le plus petit des acides aminés avec des propriétés amphotères bien connues. Il est l'un des éléments les plus importants de toutes les protéines. La glycine a des propriétés cicatrisantes, antioxydantes et immunitaires. La glycine participe à la détoxification du foie et la gestion du sucre de l'organisme, et on la trouve principalement dans les aliments tels que les fèves; poisson, produits laitiers, viandes.

### 5.2.3. Phosphate

Le phosphate ou acide phosphorique, principal dérivé actuel de la chimie du phosphore, est un intermédiaire indispensable et important en chimie minérale et essentiel en biochimie (en biologie). Depuis un certain temps, les phosphonates ont été développés et sont de plus en

plus employés dans la médecine pour traiter des désordres liés à la formation des os et au métabolisme de calcium. L'inconvénient majeur du phosphate est qu'il forme des sels calciques peu ou pas solubles.

#### **5.2.4. Citrate**

La citrate ou l'acétate de sodium est soluble dans l'eau et forme une bonne source d'ions acétate. C'est un additif alimentaire, parfois utilisé comme régulateur de l'acidité, séquestrant, émulsifiant ou stabilisant. On retrouve dans le commerce des pochettes vendues comme sources de chaleur portatives (chaufferettes). L'acide acétique est un acide naturel dont le sel est un agent conservateur (numéro E262) présent dans les fruits et les produits fermentés. Il complexe fortement les métaux lourds et souvent cité comme produits de remplacement des phosphates.

Le but de cette étude est d'identifier le ligand le plus approprié à utiliser dans le procédé de l'électro-extraction (en termes de complexation sélective) et déterminer la gamme de pH opératoire optimale. A l'issue de cette étude, l'agent complexant le plus approprié sera retenu pour le procédé ED-RC. Donc, le choix du ligand va dépendre de sa solubilité (doit être soluble dans l'eau), sa stabilité (bonne reproductibilité des expériences), capacité de complexation ou pouvoir complexant (la capacité des groupements fonctionnels à former de fortes liaisons métal-ligand), du degré de sélectivité de complexation obtenu en présence d'un mélange de cations métalliques, de sa charge, et de l'intervalle du pH de fonctionnement appliqué, qui doit être proche du pH de l'alimentation pour limiter tout ajout de produits chimiques durant l'électro-extraction.

### **5.3. Les complexes solubles et équilibres de complexation**

D'une importance considérable dans un grand nombre de phénomènes biologiques, les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps [127]. On oppose généralement un ion complexe à un ion simple. Une réaction de formation de complexe correspondra alors à un processus au cours duquel un ion simple est transformé en ion complexe.

Il n'existe réellement d'ions « nus » qu'en phase gazeuse à haute température. Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours « solvatés », les molécules de solvant pouvant être toute fois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution, et il convient de noter que l'énergie de solvation de nombreux cations est de l'ordre de plusieurs centaines de kilocalories.

Le complexe est connu comme un édifice polyatomique formé d'un acide de Lewis appelé centre (généralement un cation métallique) autour duquel sont liés ou coordonnés des molécules ou ions, bases de Lewis, appelés ligands, donneur d'électrons (doublets d'électrons non partagés mis en commun avec l'atome receveur ou cation). Le nombre de liaisons entre l'ion central et les ligands est l'indice de coordination ou coordinence dont les valeurs les plus courantes 2, 4, 5 et 6.

### 5.3.1. Différents types de complexes

#### a) Complexes simples

Ce sont ceux dans lesquels chaque coordinaat n'est lié à l'ion central que par une seule liaison de coordinence, pour ne former qu'un complexe formé peut être un ion positif  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  ou un ion négatif  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Il existe également des composés qui ont une composition analogue à un sel simple alors que leur comportement est analogue à celui des complexes lorsqu'ils sont en solution. Ce sont les auto-complexes [128] comme le chlorure mercurique  $\text{HgCl}_2$  et le  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Dans ce cas, les coordinaats sont appelés coordinaats unidentés, car ils sont fixés en un seul point à l'ion métallique tel que l'eau, l'ammoniac et les ions halogénures [129].

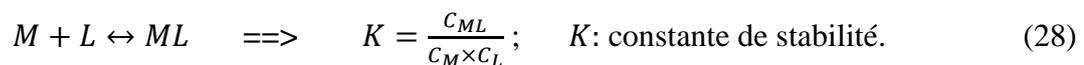
#### b) Chélates ou complexes internes

Dans ce cas, une molécule occupe non pas une position de coordination mais plusieurs, c'est-à-dire plusieurs atomes de la même molécule (ionisée ou non) sont liés à l'atome central [129]. Les molécules organiques ou les ions renfermant deux ou plusieurs centres coordinaateurs (plusieurs groupes donneurs) sont susceptibles de se substituer à deux ou plusieurs molécules d'eau ou groupements unidentés sur l'ion métallique qui donnent des coordinaats qualifiés de multidentés [128]. Un coordinaat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure cyclique et de tels composés cycliques sont appelés chélates. Ces derniers sont caractérisés par une stabilité élevée remarquable en

comparaison aux complexes formés avec les coordinats unidentés qui renferment des groupes fonctionnels analogues.

### c) Complexes mononucléaires

Les équilibres des complexes en solution peuvent être définis par des équations déduites de la loi d'action de masse. On peut considérer deux catégories de réactions qui concernent des espèces mononucléaire  $ML_n$ , et celles qui s'appliquent aux espèces polynucléaires  $M^nL_n$ . Le cas le plus simple des complexes mononucléaires est lorsque  $n = 1$  avec une constante de stabilité  $K$  selon la réaction suivante:

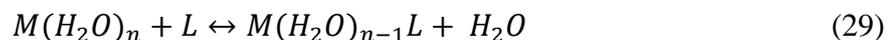


On peut aussi définir la constante d'instabilité du complexe par  $K_c = \frac{1}{K}$

## 5.3.2. Formation et stabilité des complexes

### a) Equilibre de formation et constantes de formation

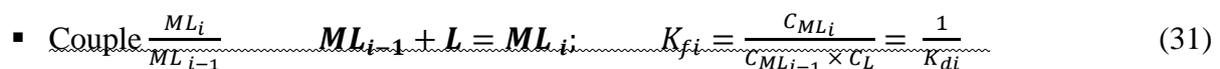
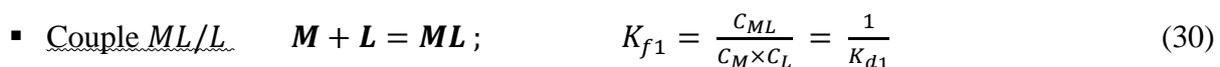
La réaction de complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par l'équation suivante :



$M$  : métal ou cation métallique ;  $L$  : ligand;  $K_f$  et  $K_d$ : constantes respectives de formation et de dissociation du complexe  $ML^{2-}$ ;  $C_i$  : concentration de l'espèce  $i$ .

### b) Constantes de formation (de dissociation) successives

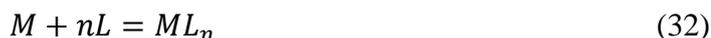
Lorsqu'un ion ou un atome peut former avec un type de ligand plusieurs complexes:  $ML, ML_2, \dots, ML_i, \dots, ML_n$ , on définit  $n$  constantes de formation (ou de dissociation) successives associées aux couples mettant en jeu l'échange d'un ligand,  $ML_i/ML_{i-1}$ , c'est-à-dire associées aux équilibres successifs  $ML_{i-1} + L = ML_i$  comme le montre les réactions suivantes:



Un complexe est d'autant plus stable que  $K_d$  est faible donc  $pK_d$  est élevé. Comme pour les polyacides, un complexe peut fournir successivement plusieurs ligands identiques.

### c) Relations entre les différentes constantes

D'une manière générale, l'équilibre de formation (de dissociation) global d'un complexe est donné comme suit:



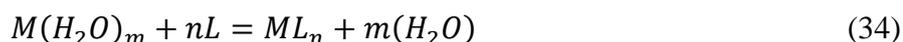
On associe à cet équilibre  $\beta_n$  comme la constante de formation globale du complexe ou constante de stabilité tout en exprimant les concentrations à l'équilibre en mol/l. On note que plus  $\beta_n$  est grande plus le complexe est stable. D'un autre côté, on définit  $K_{dn}$  comme constante de dissociation globale du complexe, associée à l'équilibre suivant:

$$ML_n = M + nL \quad \text{D'où} \quad K_{fn} = \beta_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \times [L]} = \frac{1}{K_{dn}} ; \quad (33)$$

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} ; \beta_{n-1} = \prod_{i=1}^{n-1} K_{fi} \Rightarrow K_{fn} = \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}$$

Remarque1 : Le pH peut contrôler la réaction de complexation.

Remarque2 : Comme on travaille en solution aqueuse, l'accepteur de ligand  $M$  en présence de l'eau conduit à la formation de complexe hydraté:  $M(H_2O)_m$ . Si en présence d'un ligand  $L$ , on aura une compétition entre les ligands  $L$  et  $H_2O$  suivant la réaction d'échange de ligand :



La constante de formation  $\beta_n$  (sous entendu en solution aqueuse) du complexe  $ML_n$ , a bien la forme donnée car l'activité de l'eau est égale à 1.

Le tableau suivant, résume les équations utilisées dans notre cas d'études où les charges ont été omises pour simplification d'écriture.

### 5.3.3. Répartition des différentes espèces successives

Soit un cation divalent  $M^{2+}$  de concentration initiale  $C_M$ , et un ligand  $L^{4-}$  (EDTA) de concentration initiale  $C_L$ ; dans une solution aqueuse, nous aurons les réactions décrites ci-dessous.  $L^{4-}$  est considérée comme une base, elle peut donc réagir avec les ions  $H^+$  suivant

les réactions ci-dessous. Il est à rappeler que nous n'avons pas tenu compte des complexes hydroxydes.

D'après le tableau 10, et en tronquant les équations des réactions de complexation (cas du métal de valence +2), on peut écrire la concentration des différentes espèces comme suit:

$$C_M = [M] + [ML] + [MHL] + [MH_2L] + [MH_3L] + [M_2H_4L] \quad (35)$$

$$C_M = [M] + \beta_1 [M][MHL^{3-}] + \beta_2 [M][MH_2L^{2-}] + \beta_3 [M][MH_3L^-] + \beta_4 [M][H_4L] \quad (36)$$

$$C_M = [M](1 + \beta_1 [MHL^{3-}] + \beta_2 [MH_2L^{2-}] + \beta_3 [MH_3L^-] + \beta_4 [H_4L]) \Rightarrow C_M = [M] \times \alpha_M \quad (37)$$

### Tableau 9

Equations utilisées dans notre modèle.

Modèle	Equation
Constante globale d'acidité du ligand	$\beta_{H_2L} = \frac{[H]^2 \times [L]}{[H_2L]}$
Constante globale de stabilité du métal-ligand	$\beta_{MH_2L} = \frac{[MH_2L]}{[M] \times [H]^2 \times [L]}$
Constante globale de stabilité de l'hydroxyde	$\beta_{MH_{-2}} = \frac{[MH_{-2}]}{[M] \times [H_{-1}]^2}$
Bilan massique du ligand	$C_{H_4L} = [L] + [HL] + [H_2L] + [H_3L] + [H_4L] + [ML] + [MH] + [MH_2L] + [MH_3L] + [M_2L] + [M_2L_2] + \dots$
Bilan massique de l'ion métallique	$C_M = [M] + [ML] + [MHL] + [MH_2L] + [MH_3L] + [M_2] + [M_2L_2] + [MH_{-1}] + [MH_{-2}] + [MH_{-3}] + [MH_{-4}] + [M_2H_{-1}] + [M_2H_{-2}] + \dots$
Bilan de la charge	$\sum C_i \times z_i = 0$

On peut ainsi calculer la fraction de chaque espèce (libre et complète) dans le mélange en fonction de la concentration en ligand libre:

$$\% M = \frac{[M]}{C_M} \times 100 = \frac{100}{\alpha_M} \quad (38)$$

$$\% MHL^{3-} = \frac{[MHL^{3-}]}{C_M} \times 100 = \frac{\beta_1 \times [L^{4-}]}{\alpha_M} \times 100 \quad (39)$$

$$\% MH_2L^{2-} = \frac{[MH_2L^{2-}]}{C_M} \times 100 = \frac{\beta_2 \times [L^{3-}]}{\alpha_M} \times 100 \quad (40)$$

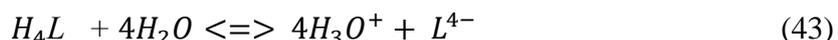
$$\% MH_3L^{-} = \frac{[MH_3L^{-}]}{C_M} \times 100 = \frac{\beta_3 \times [L^{2-}]}{\alpha_M} \times 100 \quad (41)$$

$$\% H_4L = \frac{[H_4L]}{C_M} \times 100 = \frac{\beta_4 \times [L^{-}]}{\alpha_M} \times 100 \quad (42)$$

*Remarque 4:* Les valeurs des constantes globales d'acidité du ligand, les valeurs des constantes globales de stabilité du métal-ligand ainsi que valeurs des constantes globales de stabilité de l'hydroxyde métallique sont données dans le tableau 11.

### 5.3.4. Constantes de formation apparentes (ou conditionnelles)

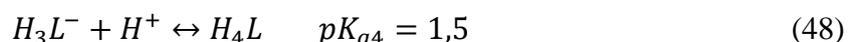
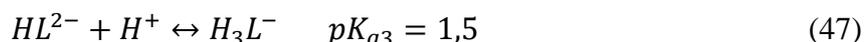
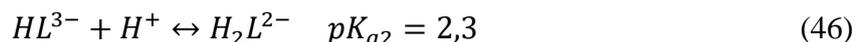
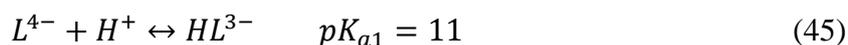
Pour bien illustrer cette constante de formation apparente, on considère la complexation du ligand polyprotique l'EDTA considéré comme tétracide avec 4 constantes d'acidités successives comme illustré ci-dessous:



Avec des constantes d'acidités successives comme suit :

$$\left. \begin{aligned} Ka_4 &= \frac{[H_3O^+][H_3L^-]}{[H_4L]} = 10^{-2}; Ka_3 = 10^{-2,6} \\ Ka_2 &= 10^{-6,20}; Ka_1 = 10^{-10,26} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

On peut alors écrire les différentes réactions des différentes espèces:



Les différents domaines de prédominance sont représentés. L'espèce complexante  $Y^{4-}$  n'existe que pour un  $pH > 11$ .

Remarque 5: En pratique, lors de la complexation, on utilise le sel de l'EDTA ( $Na_2H_2L$ ) puisque sa forme acide ( $H_4L$ ) est peu soluble.

Il est à rappeler que l'EDTA forme des complexes 1/1 stable (chélate) avec les ions métalliques. D'une manière générale, on peut écrire l'équation de complexation comme suit :



avec  $K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = K$  grand  $\Rightarrow$  le complexe est stable. Par ailleurs  $L^{4-}$  est une base faible  $\Rightarrow$  sa concentration en solution qui va dépendre du pH lorsqu'elle décroît décroît aussi en i.e quand le pH  $\searrow \Rightarrow [L^{4-}] \searrow \Rightarrow \frac{[ML]}{[M^{n+}]} = K[L^{4-}] \searrow \Rightarrow$  dissociation du complexe.

Alors, le bilan de matière par rapport à l'EDTA est donné comme suit:

$$C_L = [L^{4-}] + [HL^{3-}] + [H_2L^{2-}] + [H_3L^{-}] + [H_4L] \quad (50)$$

Où:  $C_L$ : concentration totale du ligand et peut être écrite sous la forme suivante :

$$C_L = [L^{4-}] + \frac{[L^{4-}][H^+]}{K_{a1}} + \frac{[L^{4-}][H^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2}} + \frac{[L^{4-}][H^+]^3}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} + \frac{[L^{4-}][H^+]^4}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4}} \quad (51)$$

On pose  $J = [H^+]$ :

$$C_L = [L^{4-}] \left[ 1 + \frac{j}{K_{a1}} + \frac{j^2}{K_{a1} \times K_{a2}} + \frac{j^3}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} + \frac{j^4}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4}} \right]$$

$$C_L = [L^{4-}] \times \alpha_{L(H)} \text{ or } K = \frac{[ML]}{[M^{n+}] \times [L^{4-}]} = \frac{[ML] \times \alpha_{L(H)}}{[M^{n+}] \times C_L} = K' \times \alpha_{L(H)} \Rightarrow K'_{ML} = \frac{K_{ML}}{\alpha_{L(H)}} \quad (52)$$

$$\text{donc } \frac{[ML]}{[M^{n+}] \times C_L} = K' \text{ constante apparente du complexe } ML \Rightarrow K' = \frac{K}{\alpha_{L(H)}} \quad (53)$$

avec  $K' = f(K, pH)$

## 5.4. Diagrammes de distribution des espèces

A partir des différentes constantes thermodynamiques issues de la littérature et des équations de conservation de la matière du ligand, de l'espèce ionique métallique, il serait alors possible de tracer des diagrammes de distribution des espèces. Dans notre cas, ces calculs de distribution concernent les ligands suivants : l'acide citrique ( $H_3C$ ), la glycine ( $H_2G^+$ ), l'acide phosphorique ( $H_3P$ ) et l'EDTA ( $H_4L$ ). Ces ligands sont symbolisés par leurs formes la plus acide (plus de détails dans le tableau 9) et sont considérés, ainsi que les ions

métalliques, pour les calculs à différentes concentrations initiales de 0,01; 0,001 et 0,0001 eq/l.

Il est à rappeler que les hypothèses prises en considération sont tels que les équilibres des réactions de complexation ont été atteints pour toutes les espèces soient solubles ou non à une température de référence de 25 °C et une force ionique égale à 0,1 mol/l dans une gamme de pH de 2 à 12.

Les données thermodynamiques utilisées pour les deux systèmes binaires étudiés (Ag/Zn et Cu/Cd) sont résumées dans le tableau 10. Les calculs ont été établis à partir des valeurs des constantes thermodynamiques trouvées dans la littérature (acidité du ligand, hydroxyde de l'ion métallique et les espèces complexées), tout en utilisant les équations résumés dans le tableau suivant.

Les logiciels mathématiques Maple<sup>TM</sup> [130] et le programme HySS [131] ont été utilisés pour la résolution des équations et les résultats obtenus par les deux logiciels sont identiques.

**Tableau 10**

Valeurs des constantes thermodynamiques de l'acidité des ligands, des hydroxydes métalliques et des espèces complexées du métal-ligand.

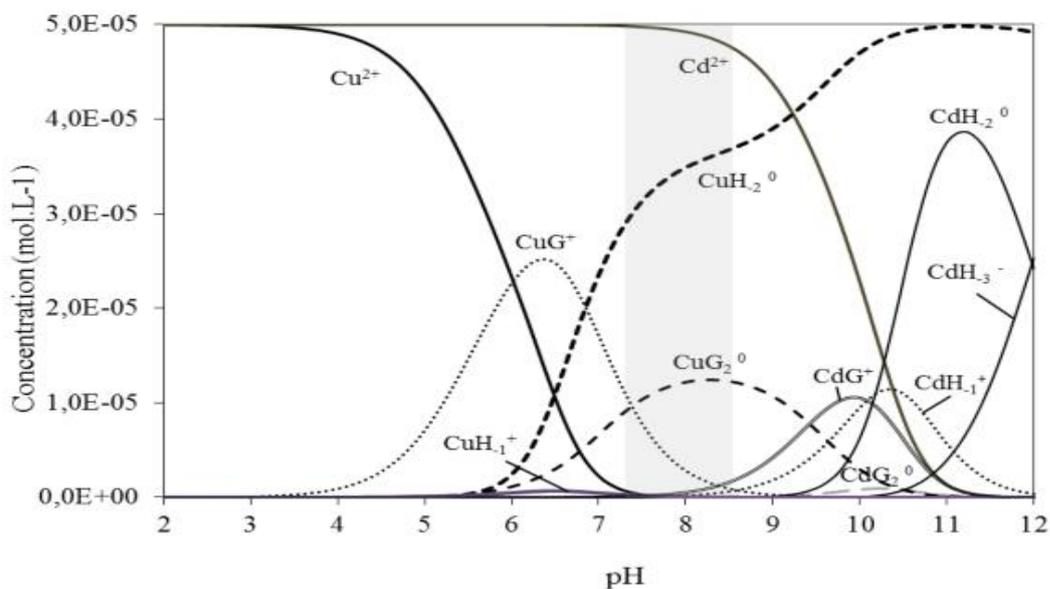
Espèces H <sup>-</sup> Symboles (H <sub>i</sub> <sup>-</sup> )		Espèces EDTA (L <sup>4-</sup> )		Espèces Citrate (C <sup>3-</sup> )		Espèces Glycine (G <sup>-</sup> )		Espèces Phosphate(P <sup>3-</sup> )	
Espèce	Log β <sup>a</sup>	Espèce	Log β	Espèce	Log β	Espèce	Log β	Espèce	Log β
H <sub>1</sub> <sup>-</sup>	-1,738*	HL <sup>3-</sup>	10,22	HC <sup>2-</sup>	5,69	HG <sup>0</sup>	9,61 <sup>c</sup>	HP <sup>2-</sup>	11,68
CuH <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-7,68	H <sub>2</sub> L <sup>2-</sup>	16,38	H <sub>2</sub> C <sup>-</sup>	10	H <sub>2</sub> G <sup>+</sup>	12,0 <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> P <sup>-</sup>	18,43
CuH <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-12,98	H <sub>3</sub> L <sup>-</sup>	19,08	H <sub>3</sub> C <sup>0</sup>	2,92	CuG <sup>+</sup>	8,20 <sup>c</sup>	H <sub>3</sub> P <sup>0</sup>	20,23
CuH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-26,84	H <sub>4</sub> L <sup>0</sup>	21,08	CuC <sup>-</sup>	4,53	CuG <sub>2</sub> <sup>0</sup>	15,1 <sup>c</sup>	CuHP <sup>0</sup>	12,01
CuH <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-39,52	CuL <sup>2-</sup>	19,19	CuHC <sup>0</sup>	9,31	CuHG <sup>2+</sup>	11,0 <sup>c</sup>	CuH <sub>2</sub> P <sup>+</sup>	19,63
CuH <sub>2</sub> (s)	9,9	CuHL <sup>-</sup>	22,47	CuH <sub>2</sub> C <sup>+</sup>	11,58 <sup>b</sup>	CdG <sup>+</sup>	4,31 <sup>c</sup>	CdHP <sup>0</sup>	14,47
CdH <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-10,38	CuH <sub>2</sub> L <sup>0</sup>	24,46	Cu <sub>2</sub> C <sup>+</sup>	8,1	CdG <sub>2</sub> <sup>0</sup>	7,86 <sup>c</sup>	CdH <sub>2</sub> P <sup>+</sup>	20,67
CdH <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-20,56	CdL <sup>2-</sup>	16,54	Cu <sub>2</sub> C <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	14,72	CdHG <sup>2+</sup>	10,7 <sup>c</sup>		
CdH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-32,54	CdHL <sup>-</sup>	19,47	CuH <sub>1</sub> C <sup>2-</sup>	1,61	<b>NB</b> : Toutes les données, exception pour les espèces <sup>a</sup> de l'hydroxyde (H <sub>1</sub> ), ont été obtenues de la base de données SC-data base 5,4 [132] à t=25 °C et I = 0,1 mol/l sauf indication contraire <sup>bcd</sup> . <sup>a</sup> ) constantes de formation de l'hydroxyde [133] ; <sup>b</sup> ) valeurs obtenues à 20 °C ; <sup>c</sup> ) valeurs obtenues à 0,09 mol/l et 25 °C ; <sup>d</sup> ) valeurs à 0,2mol/l et 25 °C.			
Cd <sub>2</sub> H <sub>1</sub> <sup>3+</sup>	-9,18	CdH <sub>2</sub> L <sup>0</sup>	21,1	CdC <sup>-</sup>	3,65				
Cd <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>4+</sup>	-32,32	AgL <sup>3-</sup>	7,3	CdHC <sup>0</sup>	7,8				
AgH <sub>1</sub> <sup>0</sup>	-12,0	AgHL <sup>2-</sup>	13,7	CdH <sub>2</sub> C <sup>+</sup>	11,22				
AgH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-23,78	AgH <sub>2</sub> L <sup>-</sup>	18,2	CdC <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	5,3				
ZnH <sub>1</sub> <sup>+</sup>	-9,18	Ag <sub>2</sub> L <sup>2-</sup>	7,6	CdH <sub>1</sub> C <sup>2-</sup>	-3,81				
ZnH <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-17,96	ZnL <sup>2-</sup>	16,52	CuCdH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	0,33 <sup>d</sup>				
ZnH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-28,04	ZnHL <sup>-</sup>	19,22						
ZnH <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-40,02	ZnH <sub>2</sub> L <sup>0</sup>	20,6						
Zn <sub>2</sub> H <sub>1</sub> <sup>3+</sup>	-8,28								

### 5.4.1. Modélisation du mélange binaire Cadmium-Cuivre

Il a été trouvé que tous les ligands de notre étude (à l'exception du phosphate) présentent tous une complexation préférentielle envers le cuivre par rapport au cadmium, quelque soit la concentration appliquée. Les complexes du cuivre (II) ainsi formés sont de forme octaédrale et sont soumis à l'effet Jahn-Teller, offrant ainsi une stabilité supplémentaire [134].

#### a) Glycine/Cadmium/Cuivre

La complexation du cuivre avec la glycine ne conduit pas à la formation de complexes anioniques dans tout l'intervalle du pH (Figure 22). Par ailleurs, il ya une formation d'un complexe neutre  $\text{CuG}_2^0$  dominant, tandis que le  $\text{Cd}^{2+}$  reste toujours sous forme d'ions libres qui peut être complexé et sera utilisé pendant dans le procédé de l'électroextraction (ED-NF). Cependant, l'intervalle du pH de 7,4-8,6 est légèrement basique, et peut contribuer à la formation des espèces hydroxydes peu solubles  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)^0$ . On assiste aussi à des réactions parasites qui pourraient perturber considérablement l'électro-séparation (précipitation, formation d'espèces cationiques concurrentes  $(\text{CuOH}^+)$  pour le transport de courant par rapport au  $\text{Cd}^{2+}$ ).

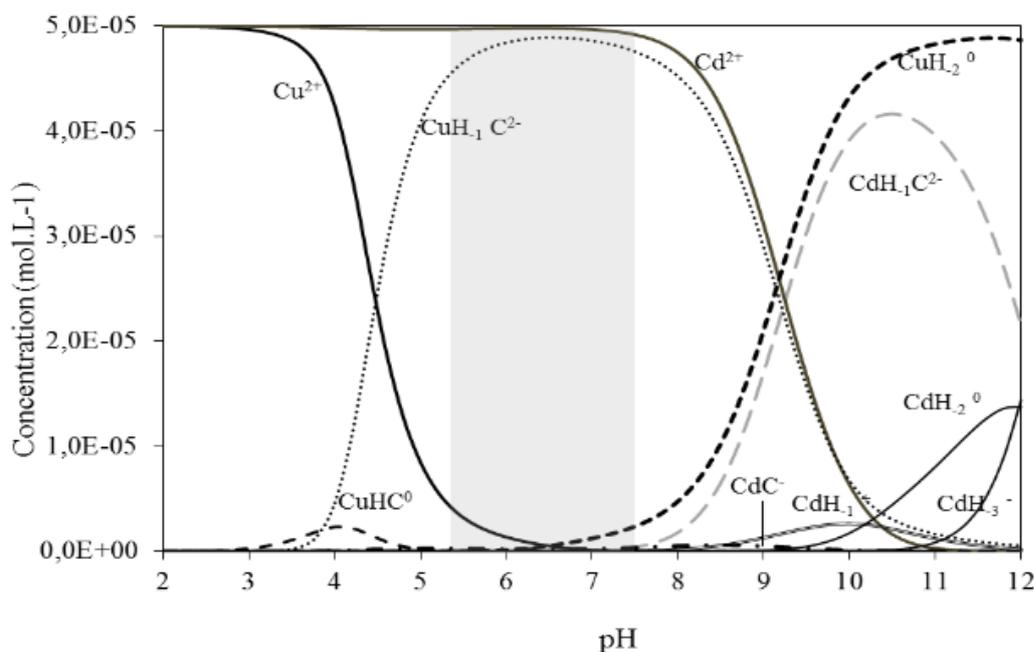


**Figure 22:** Diagramme de spéciation Cd/Cu/Glycine (concentration: 0,0001 eq/l; Rapport molaire ion-ligand 1:1). (Résultats similaires pour 0,001 et 0,01 eq/l, avec une précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à  $C_{0(\text{Cu})} > 0,00168$  eq/l).

## b) Citrate/Cadmium/Cuivre

L'acide citrique est considéré comme une espèce triprotique  $H_3C^0$  (3 groupes carboxyliques) malgré le déplacement possible du quatrième proton du groupe hydroxyle qui se produirait dans des solutions fortement basiques. Les prédictions montrent un comportement discriminant vers le complexant du cuivre par rapport au cadmium, avec la formation d'un complexe anionique  $CuH_1C^{2-}$  dominant dans l'intervalle du pH de 5,4-7,6 et ce dans des solutions à faible concentration ( $10^{-4}$  eq/l), tandis que le cadmium reste sous forme libre  $Cd^{2+}$  (Figure 23). Le citrate serait un ligand intéressant pour inverser la charge du cuivre et le complexe vis-à-vis au cadmium.

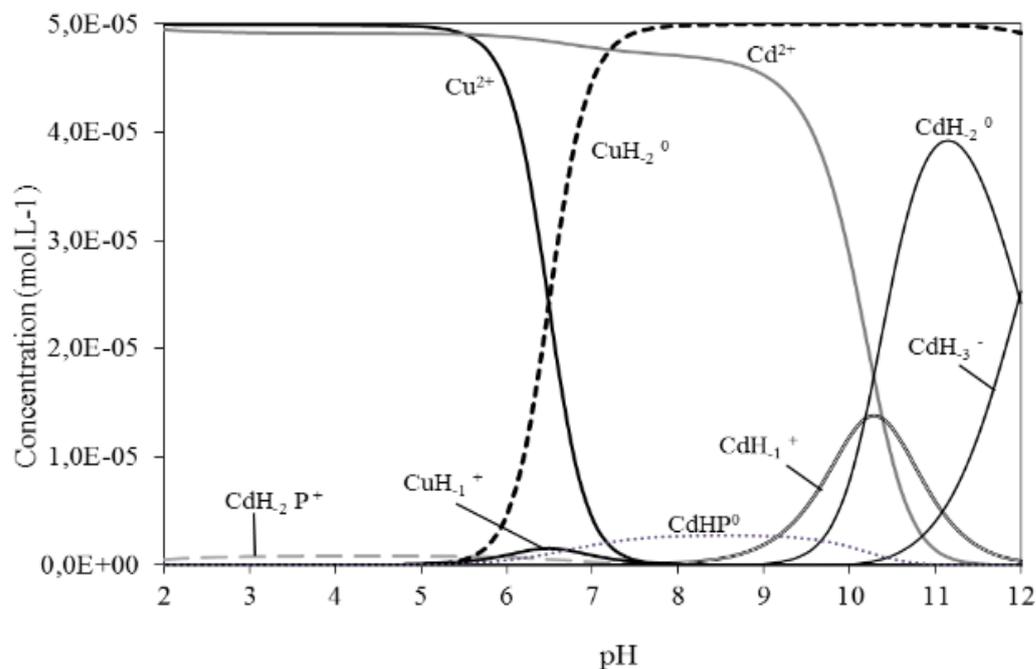
Cependant, une attention particulière doit être faite dans le cas des solutions concentrées en raison de la formation de molécules polynucléaires de grandes tailles (entartrage des membranes) et de faibles mobilités électrophorétiques qui peuvent altérer l'efficacité de l'électroextraction.



**Figure 23:** Diagramme de spéciation Cd/Cu/Citrate (concentration: 0,0001 eq/l; Rapport molaire ion-ligand 1:1).

## c) Phosphate/Cadmium/Cuivre

Le phosphate comme ligand ( $H_3P$ ) ne présente aucune forme de complexes pour le cuivre et le cadmium (Figure 24).



**Figure 24:** Diagramme de spéciation Cd/Cu/Phosphate (concentration: 0,0001 eq/l; Rapport molaire ion-ligand 1:1).

Cependant à des concentrations de 0,001 et 0,01 eq/l, les complexes du cadmium sont formés préférentiellement par rapport à ceux du cuivre, et la solution peut contenir aussi, dans tout l'intervalle du pH, des ions libres de cadmium et de cuivre, des espèces de phosphate protonés, et de l'hydroxyde de cuivre peu soluble à un pH > 5. Ces résultats montrent bien que le phosphate, comme complexant, ne sera pas pris en considération et ne présente aucun intérêt dans le processus de l'électroextraction.

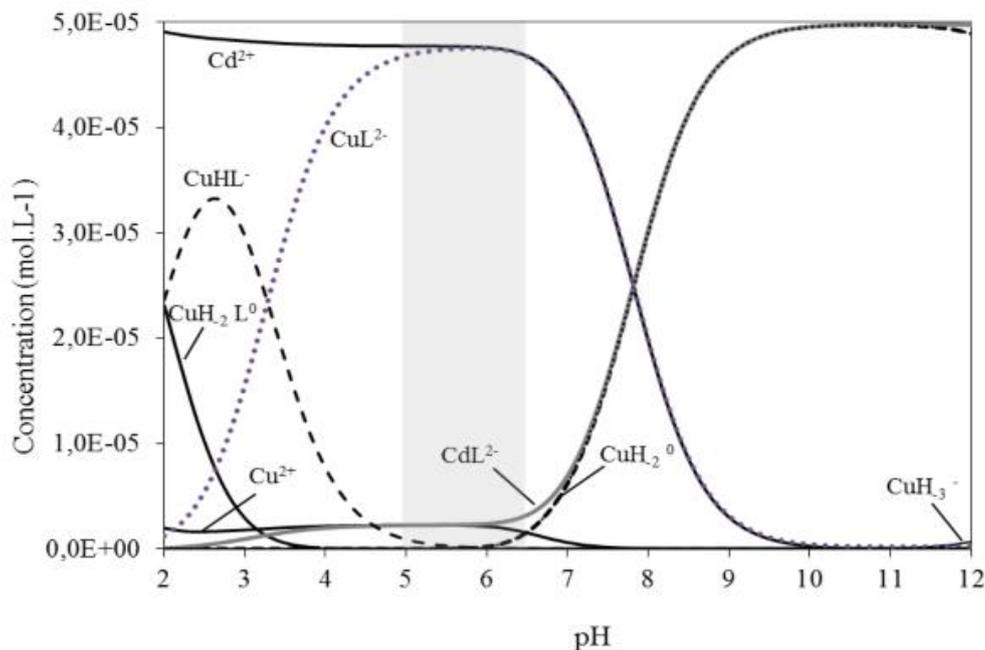
#### d) EDTA/Cadmium/Cuivre

L'EDTA est un tetraproticacid (H<sub>4</sub>L), difficilement soluble dans sa forme acide. Il est bien connu pour former des complexes très stables par l'action de chelation avec des ions métalliques divalents dans un rapport de 1:1 molaire quelle que soit la concentration initiale des ions métalliques et des ligands. Ceci est confirmé par les calculs de spéciation (Figure 25): Un complexe anionique dominant CuL<sup>2-</sup> se forme dans l'intervalle du pH de 5 à 6,4, tandis que le Cd<sup>2+</sup> reste sous forme libre. Le diagramme de spéciation montre bien le domaine du pH a été bien définie, où la séparation est la plus efficace. Ces résultats sont identiques pour toutes les concentrations des ions métalliques et ligands étudiées dans la gamme de 5,0x10<sup>-4</sup> à 5,0x10<sup>-2</sup> mol/l. Le diagramme de spéciation ci-dessous montre bien que l'EDTA est le complexant le plus approprié pour permettre une électro-séparation efficace de la solution

Cu/Cd. Dans ce cas, le cadmium se trouve sous forme libre et cationique pour être récupéré à la cathode, tandis que le cuivre est sous forme complexée et anionique pour être récupéré à l'anode.

A cause des valeurs proches des constantes de stabilité du  $\text{CuL}^{2-}$  et  $\text{CdL}^{2-}$ , l'électro-séparation de la solution Cu/Cd ne semble pas être achevée dans de bonnes conditions. En effet, la présence du mélange ( $\text{Cd}^{2+}/\text{CuL}^{2-}$ ;  $\text{CdL}^{2-}/\text{Cu}^{2+}$ ) dans le rapport 90/10 conduit à une certaine concurrence pour le transport du courant électrique dans l'électrodialyseur.

Lors des expériences de l'électro-extraction, le pH de la solution (Cu/Cd/EDTA) doit être ajusté à 5,6 avec une marge acceptable de 0,6 unités pour une récupération efficace des ions métalliques. Dans ces conditions, le  $\text{Cd}^{2+}$  sous forme libre sera transféré dans le compartiment cathodique avec une petite quantité de cuivre qui risque de ne pas se complexer totalement avec l'EDTA et resterait alors sous forme cationique. De ce fait, du cuivre pourrait se retrouver en tant qu'impureté dans le même compartiment que le cadmium. Tandis que le  $\text{CuL}^{2-}$  sous forme complexée anionique sera récupéré à l'anode en présence avec une infime quantité de  $\text{CdL}^{2-}$  considéré comme une impureté. Il est à noter que dans ces conditions le rendement de cette électro-séparation peut atteindre facilement 90%.



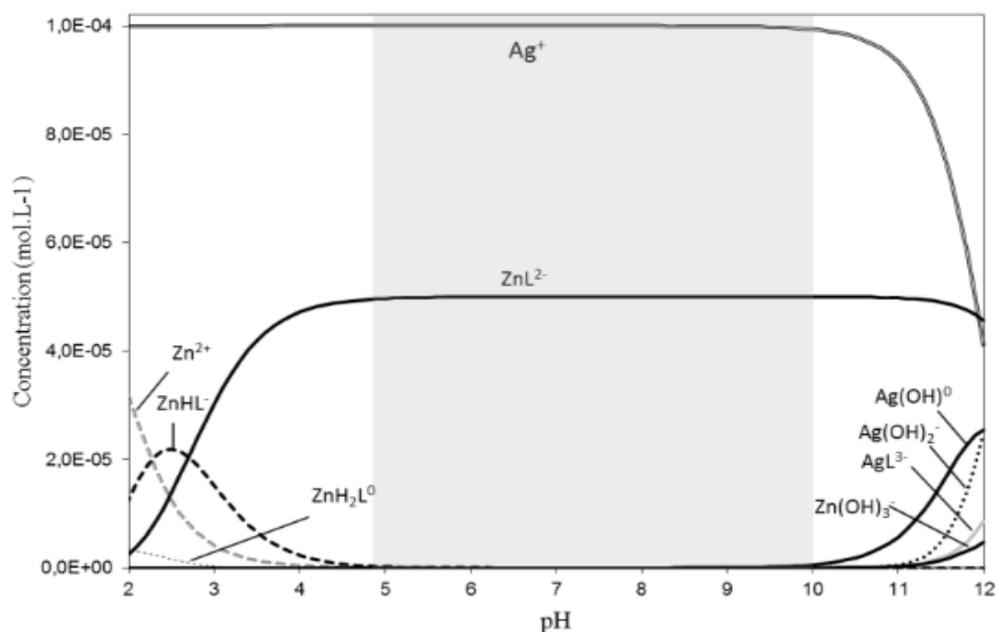
**Figure 25:** Diagramme de spéciation Cd/Cu/EDTA (concentration: 0,001 eq/l; Rapport molaire ion-ligand 1:1). (Résultats similaires : 0,0001 et 0,01 eq/l).

## 5.4.2. Modélisation du mélange Argent-Zinc

### a) EDTA/Ag/Zn

En comparaison à la solution ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{EDTA}$ ), une complexation sélective idéale est obtenue pour le système ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Ag}^{+}/\text{EDTA}$ ). D'après le diagramme de spéciation de l'EDTA/Ag/Zn (à concentrations égales), le domaine du pH où la séparation est la plus efficace a été bien définie, comme le montre la figure 26. En effet, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont totalement complexés par l'EDTA sous forme anioniques divalentes ( $\text{ZnL}^{2-}$ ) tandis que les ions  $\text{Ag}^{+}$  restent sous forme libre dans une large gamme du pH de 5 à 10.

Les prédictions thermodynamiques pour des concentrations plus élevées en ions métalliques et des ligands ont donné des résultats similaires. Et comme l'électro-extraction peut être effectuée dans une large gamme de pH, il serait raisonnable de sélectionner un pH neutre (pH = 7) pour permettre le recyclage de l'eau en sortie de l'électrodialyseur sans post-neutralisation et sans consommation de produits chimiques. Dans ce cas, le rendement de l'électro-séparation peut atteindre 100%.



**Figure 26:** Diagramme de spéciation Ag/Zn/EDTA (concentration: 0,001 eq/l; Rapport molaire ion-ligand 1:1). (Résultats similaires : 0,0001 et 0,01 eq/l).

## **5.5. Conclusion**

Bien que les phénomènes de complexation et les mécanismes qui les régissent restent aujourd'hui sujets à de nombreux travaux de recherches, le champ d'application de la complexation s'est considérablement élargi. L'application de la complexation dans divers domaines de la vie courante ainsi que son utilisation dans l'amélioration des performances des procédés membranaires et spécialement l'électrodialyseur pour l'élimination et/ou la concentration des effluents industriels riches en métaux lourds est confirmé.

A travers cette étude de complexation, l'EDTA parmi les autres complexant, répond au mieux à nos besoins pour une déminéralisation performante et discriminatoire.

Evidemment, les résultats obtenus ne présentent pas un caractère absolu et sont spécifiques à ce cas d'études. Mais ces résultats contribuent certainement à une méthode pratique et efficace pour répondre au mieux aux exigences de la déminéralisation.

*Chapitre 6*

**Optimisation des paramètres de  
l'électrodialyseur**

## 6. Optimisation des paramètres de l'électrodialyseur

### 6.1. Introduction

Nous avons choisi de travailler uniquement avec des solutions aqueuses, contenant au maximum deux cations différents pour un même contre ion. Lors de ces expérimentations, on redoute que les variations de température ou de pH vont influencer directement sur leurs propriétés physico-chimiques des membranes. Aussi, la densité de courant limite sera déterminée à concentration constante sachant que sa valeur dépend directement de la concentration ionique. Le contrôle de sa valeur s'effectue par le suivi en continu de la conductivité et du pH de la solution tout au long des déminéralisations.

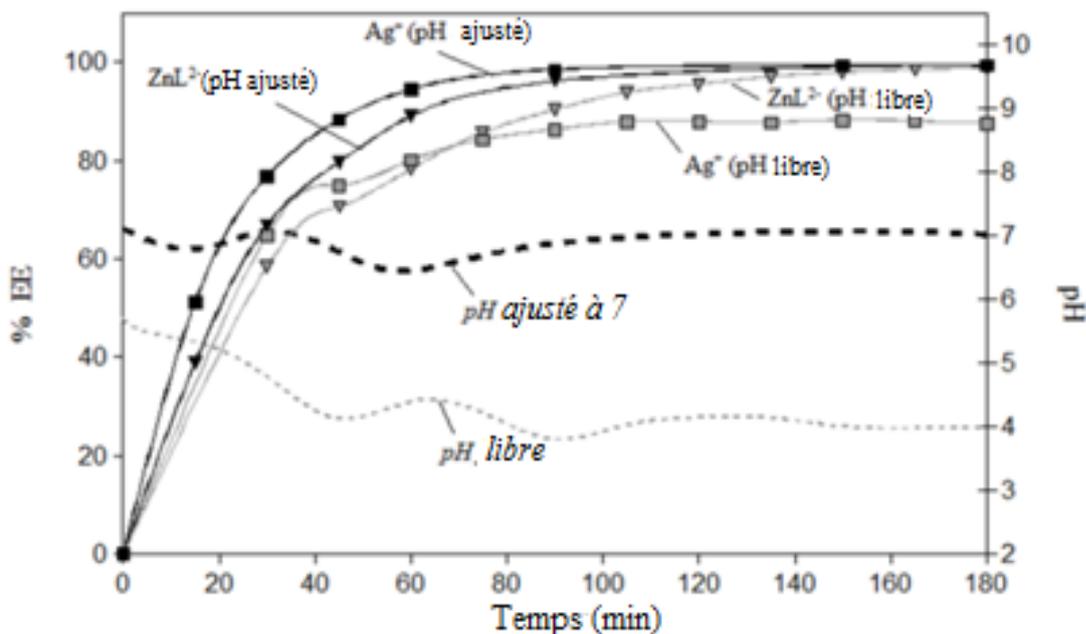
Une fois ces valeurs sont déterminées, nous travaillerons avec une seule valeur constante de la tension de voltage  $U$  à laquelle nous effectuerons toutes les expériences. Ce choix a été fait de manière à ne jamais dépasser les valeurs limites de notre pilote industriel. En effet, en opérant à tension constante pendant toute la durée de la déminéralisation, le courant électrique diminue et ne sera jamais supérieur à la valeur limite du courant. Puisqu'on sait déjà que la résistance au sein de l'électrodialyseur augmente durant l'expérimentation selon la relation  $U = R \times I$ , et comme  $U$  doit rester constante, la valeur du courant électrique ne peut que diminuer.

### 6.2. Influence du pH de l'alimentation sur le taux d'électro-extraction de l'Ag et le Zn

L'influence du pH de la solution à traiter a été étudiée (*Expérience P1*) pour une concentration d'alimentation à  $10^{-3}$  eq/l de chacun des ions  $Ag^+$  et  $ZnL^{2-}$  (Figure 27), sous un débit de l'alimentation de 6,0 l/h (mode de recirculation) et une tension appliquée de 10 V.

Dans le cas où le pH a été ajusté à 7, l'extraction est très efficace à la fois pour l' $Ag^+$  et le  $ZnL^{2-}$  avec un taux d'extraction ( $\%_{EE}$ )  $> 95\%$ . Ce taux est obtenu après seulement 60 min pour l' $Ag^+$ , et 80 min pour le  $ZnL^{2-}$  et peut atteindre 100% après 120 à 150 min pour chacun des deux espèces ioniques.

En laissant libre court l'évolution du pH initial de l'alimentation (sans ajustement), on observe une chute brutale du pH bien avant l'application de toute tension de voltage. Celui-ci continue de chuter jusqu'à atteindre une valeur de 5 après 20 min de déminéralisation. Au delà de ce temps et jusqu'à la fin de l'expérimentation, le pH continue de baisser mais lentement pour se stabiliser autour d'une valeur de 4.



**Figure 27:** Pourcentage d'extraction des espèces ioniques de  $\text{Ag}^+$  et  $\text{ZnL}^{2-}$  par rapport au temps et à la variation du pH de l'alimentation (*Expérience P1*).

Cette chute du pH de l'alimentation (compartiment du diluât) est due principalement à la fuite des protons du compartiment de concentration du zinc acidifié vers l'alimentation à travers la membrane anionique A 400 même si elle était plus dense. A cela s'ajoute, la rétrodiffusion de ces protons vers l'alimentation, due cette fois ci au manque de permselectivité de la membrane anionique (MEA). Malheureusement, ce changement de pH influe négativement sur le taux d'épuration des espèces ioniques de l' $\text{Ag}^+$  et du  $\text{ZnL}^{2-}$  et devient de plus en plus faible même à la fin de l'expérimentation (88% à  $\text{pH}_{\text{alimentation}}$  libre comparé à 100% à un  $\text{pH}_{\text{alimentation}}$  ajusté à 7), à cause de la compétition du transport du courant entre les protons  $\text{H}^+$  et les espèces ioniques  $\text{Ag}^+$ .

La chute du pH, pendant les premières 20 min de la déminéralisation, ne semble pas modifier l'état de complexation du zinc, puisqu'il n'est en aucun cas retrouvé dans le compartiment de concentration de l'argent. Ces résultats sont en accord avec les études de spéciations et les données thermodynamiques où la domination de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  libre à  $\text{pH} \leq 2$ .

Aussi, on s'attend à un éventuel changement de l'état de complexation du zinc à un pH légèrement inférieur à 4 avec une formation du complexe ZnHL protoné mais toujours anionique (Figure 27). Heureusement que la sélectivité du procédé est totale et que les espèces ioniques de l'argent et du zinc se trouvent dans leurs compartiments de concentrations respectifs. D'un autre côté, l'ajustement du pH de l'alimentation montre que le transfert des ions dans leurs compartiments de concentrations respectifs est plus important que dans le cas où le pH n'est pas ajusté (pH libre).

En ce qui concerne les rendements de courant, on note que des faibles valeurs de taux d'extraction ont été enregistrées pour l' $\text{Ag}^+$  et  $\text{ZnL}^{2-}$  et ne dépassent guère 20%. Ceci est dû essentiellement au transport sélectif du courant électrique par les ions  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  à travers les membranes MEC et MEA respectivement. Ceci limite ainsi le transport des ions volumineux comme les ions libres et hydratés de l' $\text{Ag}^+$  ainsi que les ions anioniques du complexe  $\text{ZnL}^{2-}$ . Même, lorsque le pH de l'alimentation est ajusté avec des micro-additions de la soude (NaOH), le transport des ions reste inchangé et les rendements de courant restent toujours faibles.

Ces résultats nous montrent bien que le pH a un effet considérable sur le rendement de l'électro-extraction du procédé ED-RC. C'est pourquoi, lors des expériences ultérieures, le pH sera constamment ajusté à une valeur proche de la neutralité.

### **6.3. Relation entre le transfert de masse (quantité de matière), le pH et la conductivité**

Les figures ci-dessous concernent l'expérience P1 et montrent l'évolution du pH (Figures 28 (a) et 28 (b)) et de la quantité de matière (Figures 29 (a) et 29 (b)) dans l'alimentation et dans tous les autres compartiments (concentrations, électrodes et tampons).

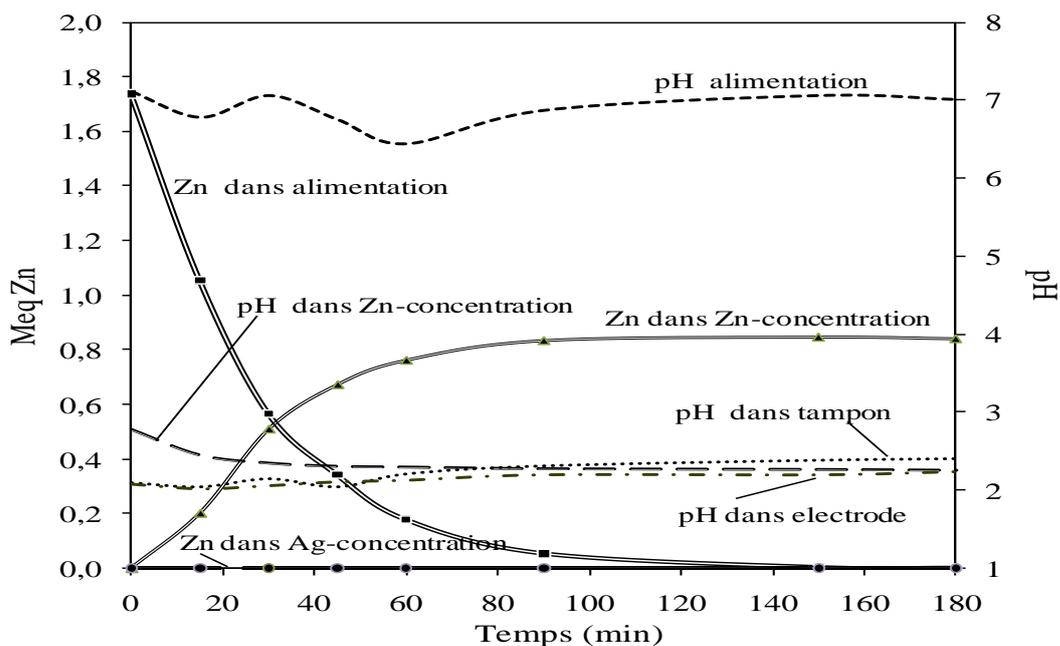
On remarque que dans le compartiment de concentration du Zn (Figure 28), une chute significative du pH de la solution initiale de  $\text{NaNO}_3$  (pH initial = 5,3) est observée à  $t_0$  dans les premières minutes de l'expérience. Ceci est dû à la migration des protons et des ions  $\text{ZnL}^{2-}$  à travers la membrane MEC à partir des compartiments des électrodes et/ou tampons. Ce qui conduit à une variation de la conductivité dans le compartiment du Zn qui évolue à peu près de la même manière que celle du pH, mais en sens inverse.

Tandis que dans l'autre compartiment de concentration celui de l'Ag (Figure 28 (b)), le pH chute plus lentement à  $t_0$  mais continue comme même de baisser dans le temps (en relation avec l'augmentation de la conductivité en continu). Ceci est dû à une rétrodiffusion des protons à travers la membrane MEA comme déjà mentionné pour le cas de la membrane MEC ci-dessus. Ce défaut de permselectivité des MEA standard en milieu acide est couramment décrit dans la littérature.

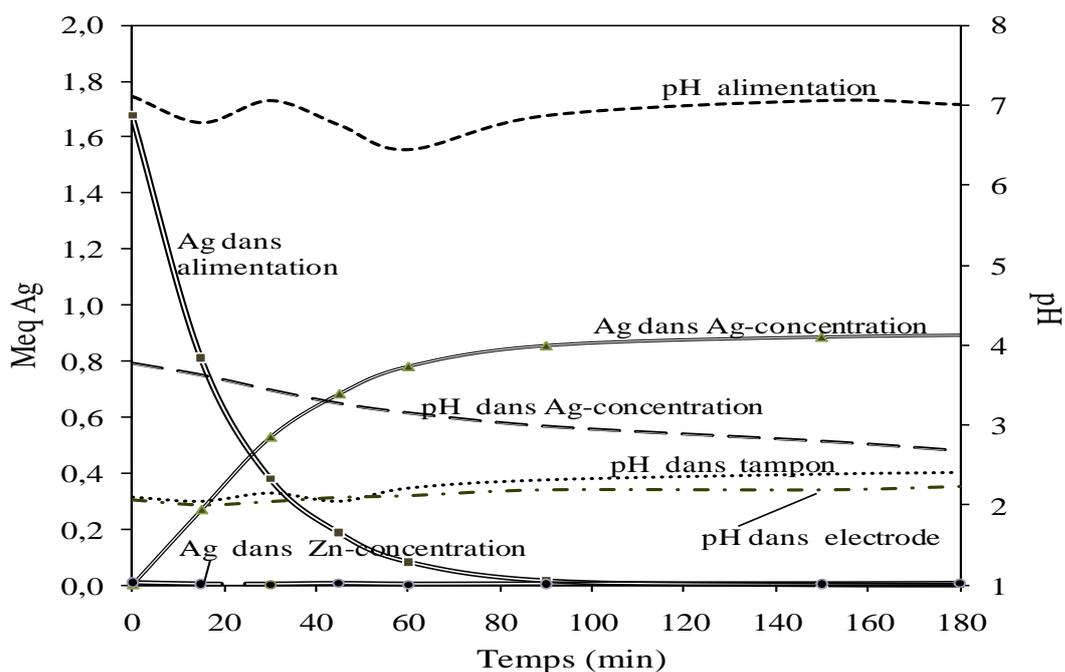
Alors que dans les compartiments des électrodes et tampons, le pH suit une légère augmentation tout à fait logique. En plus, le bilan de masse des protons est satisfaisant et montre bien que les protons qui ont migrés vers l'alimentation sont continuellement neutralisés par des micro-ajouts de NaOH pour maintenir le pH de l'alimentation à une valeur proche de la neutralité.

Le bilan matière met en évidence la relation qui existe entre ce qui a disparu de l'alimentation et ce qui a été transféré vers les compartiments de concentration. En effet, cette quantité a été bel et bien transférée avec une sélectivité totale et une cinétique d'électro-extraction très appréciée pour les deux espèces ioniques de l'Ag<sup>+</sup> et de ZnL<sup>2-</sup>.

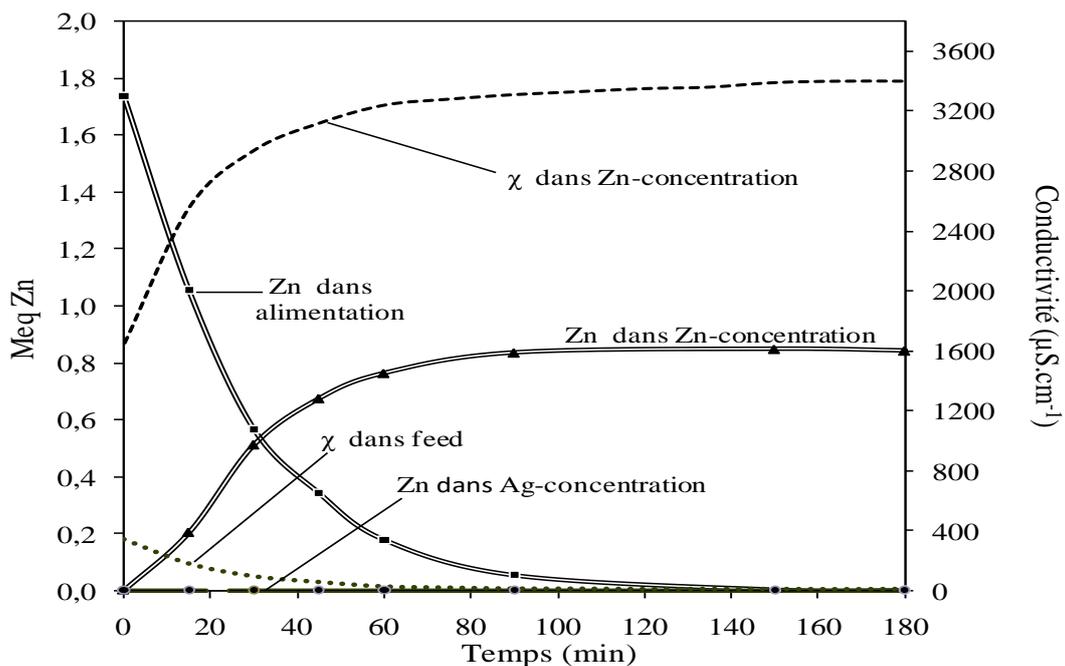
Comme on s'y attendait, la diminution des quantités des ions métalliques dans le compartiment d'alimentation est en relation directe avec leur augmentation dans leurs compartiments de concentration respectifs. Par ailleurs, l'augmentation des ions métalliques dans le concentré est toujours inférieure à la diminution des ions métalliques dans l'alimentation. Cette différence est évidemment due à la saturation progressive des sites ioniques de la membrane (initialement conditionnés avec du Na<sup>+</sup> pour les MEC et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour les MEA contre-ions).



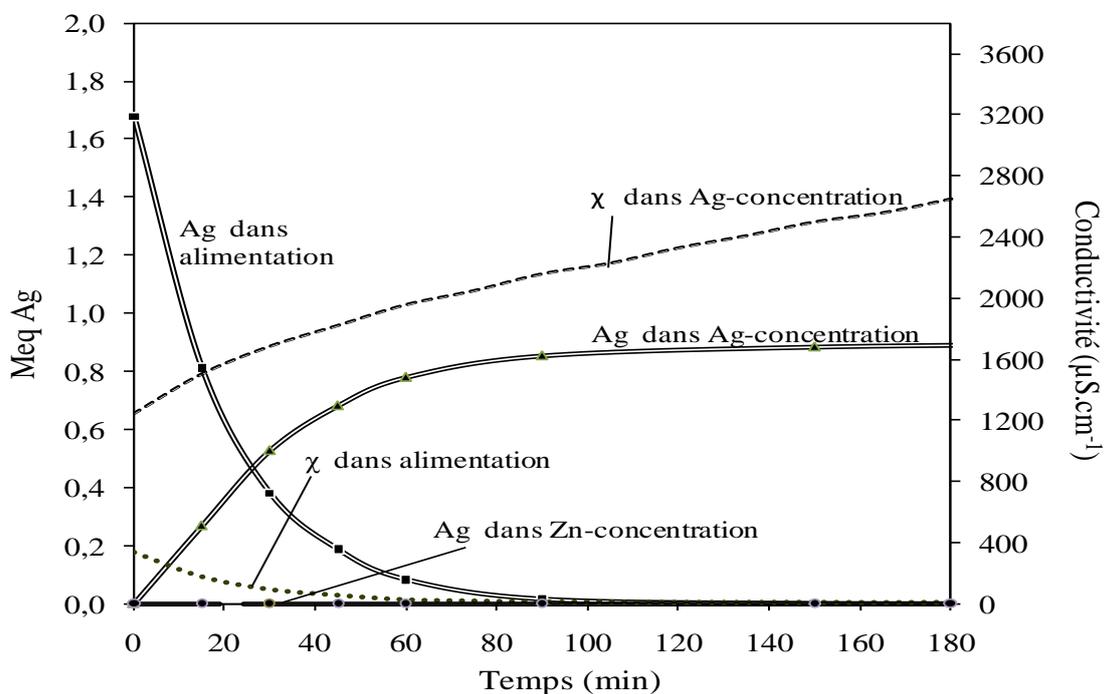
**Figure 28 (a):** Milli-équivalence du Zn par rapport au temps et à la variation du pH dans l'alimentation: diluâts, concentrations, électrodes et tampons (*Expérience P1*).



**Figure 28 (b):** Milli-équivalence de l'Ag par rapport au temps et à la variation du pH dans l'alimentation: diluât, concentrations, électrodes et tampons (*Expérience P1*).



**Figure 29 (a):** Milli-équivalence du Zn par rapport au temps et à la variation de la conductivité dans les compartiments: diluât, concentrations, électrodes et tampons (*Expérience P1*).



**Figure 29 (b):** Milli-équivalence de Ag par rapport au temps et à la variation de la conductivité dans les compartiments: diluât, concentrations, électrodes et tampons (*Expérience P1*).

Dans ce mode batch, on remarque qu'à la fin de ces expériences, les concentrations de Ag et Zn n'ont donc pas augmentées dans leurs compartiments respectifs, mais elles sont restées plutôt constantes jusqu'à leurs épuisements. Par contre, dans le cas où l'alimentation est renouvelée (mode continu), des flux plus concentrés sont obtenus dans les deux compartiments de concentrations.

## **6.4. Influences du voltage appliqué, du débit et de la concentration de l'alimentation**

Sur une série de manipulations, à différentes conditions opératoires de fonctionnement de tension appliquée, différents débits et concentrations de l'alimentation (Tableau ci-dessous), ont été menées des déminéralisations des deux solutions binaires. Le but est de déterminer l'influence de ces paramètres sur la cinétique de la déminéralisation et le taux de l'électro-extraction ( $\%_{EE}$ ) du procédé. Pour donner une meilleure interprétation à nos résultats, on a envisagé de formuler deux types de réponses après chaque expérimentation:

- i)* La valeur maximale du taux d'extraction obtenue après 240 min;
- ii)* Le temps nécessaire pour atteindre au moins 95% de ce taux.

**Tableau 11**

Expériences avec le Pilote ED-RC: Influence de la tension, du débit et de la concentration de l'alimentation (11 (a) et 11 (b)) sur l'efficacité de l'électro-extraction (%<sub>EE</sub>) des espèces ioniques métalliques, en mode recirculation, par rapport à la chronologie des expériences (11 c).

Tableau 11 (a) : Concentration de l'alimentation à  $10^{-3}$  eq/l pour chaque cation métallique. Autres électrolytes (compartiments: tampons, concentrations, électrodes) à  $10^{-2}$  eq/l, sauf indication contraire.

Concentration de l'alimentation ( $10^{-3}$ eq/l pour chaque cation métallique)												
Débit		3 l/h				6 l/h				9 l/h		
Voltage	P	Ion	% <sub>EE</sub> Max.	T (min) à 95% <sub>EE</sub>	P	Ion	% <sub>EE</sub> Max	T (min) à 95% <sub>EE</sub>	P	Ion	% <sub>EE</sub> Max	T (min) à 95% <sub>EE</sub>
5 V	<u>P7<sub>1</sub></u>	Ag	80	> 240	<u>P3</u>	Ag	100	80	<u>P4</u>	Ag	100	80
		Zn	71	> 240			Zn	100		110	Zn	100
	<u>P7<sub>2</sub></u>	Ag	92	> 240		Zn	100	110		Zn	100	120
		Zn	85	> 240								
10 V	<u>P8</u>	Ag	99	180	<u>P1*</u>	Ag	100	60	<u>P5</u>	Ag	98	120
			Zn	98		210	Zn	100			80	Zn
		Zn	98	210	<u>P18**</u>	Cd	97	105		Zn	98	150
						Cu	97	150				
		Cd	99	60	<u>P17</u>	Cd	99	60				
						Cu	99	70				
20 V	<u>P9</u>	Ag	85	> 240	<u>P2</u>	Ag	99	50	<u>P6</u>	Ag	97	220
		Zn	78	> 240		Zn	100	50		Zn	95	240

(\*) P1 à  $pH_{\text{alimentation}} = 7,0$  ; (\*\*) Concentrations des électrolytes: tampon, et électrode à  $10^{-3}$  eq/l

Après chaque manipulation, la chronologie des expériences et le contrôle de la qualité des membranes ainsi que les réponses obtenues ont notés et résumés dans le tableau 11 (a) & (b).

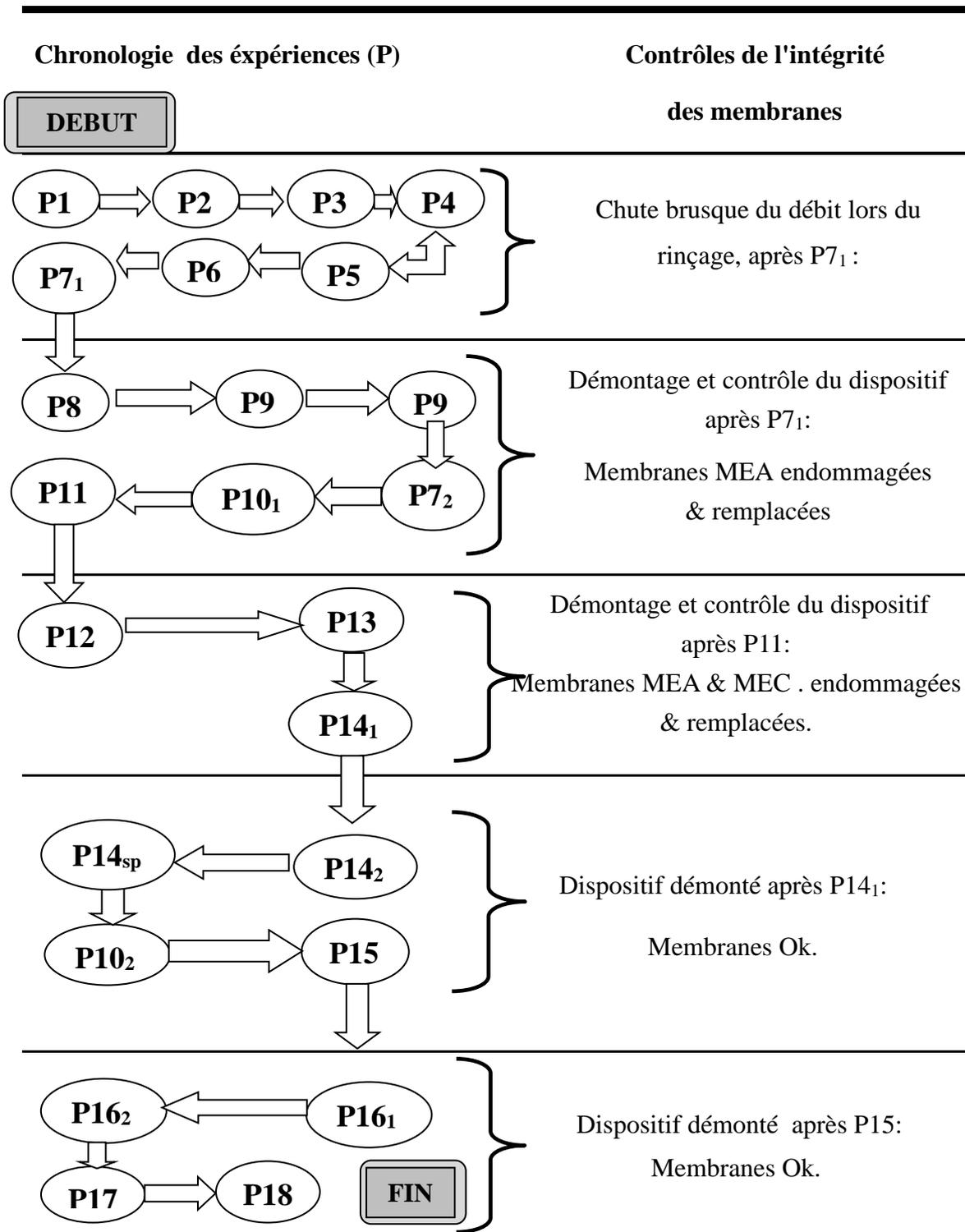
Tableau 11 (b) : Concentration de l'alimentation à  $10^{-4}$  eq/l pour chaque cation métallique. Autres électrolytes (compartiments: tampons, concentrations, électrodes) à  $10^{-2}$  eq/l sauf indication contraire.

<b>Concentration de l'alimentation</b> ( $10^{-4}$ eq/l pour chaque cation métallique)								
<b>Débit Feed</b>	<b>3 l/h</b>				<b>6 l/h</b>			
<b>Voltage</b>	<b>P</b>	<b>Ion</b>	<b>%<sub>EE</sub> max</b>	<b>Temps à 95%<sub>EE</sub> (min)</b>	<b>P</b>	<b>Ion</b>	<b>%<sub>EE</sub> max</b>	<b>Temps à 95%<sub>EE</sub> (min)</b>
0 V	<del>XXXXXXXXXX</del>				<b><u>P12*</u></b>	Ag	93	> 120
	<del>XXXXXXXXXX</del>					Zn	85	> 120
5 V	<b><u>P13</u></b>	Ag	99	120	<b><u>P16<sub>1</sub></u></b>	Ag	99	120
		Zn	98	150		Zn	100	120
	<b><u>P14<sub>1</sub></u></b>	Ag	99	90	<b><u>P10<sub>1</sub></u></b>	Ag	95	240
		Zn	99	100		Zn	93	>240
<b><u>P14<sub>2</sub></u></b>	Ag	99	100	<b><u>P10<sub>2</sub></u></b>	Ag	96	140	
	Zn	99	100		Zn	99	120	
<b><u>P15</u></b>	Cd	99	100					
	Cu	99	100					
20 V	<del>XXXXXXXXXX</del>				<b><u>P11</u></b>	Ag	99	120
	<del>XXXXXXXXXX</del>					Zn	100	120

(\*) Temps de l'expérience=120 min.

Aussi, la chronologie des expériences et son influence a été examinée conjointement avec le contrôles de l'intégrité des membranes comme le résume le tableau 11 (c).

Tableau 11 (c): Expériences\_(P): Conditions opératoires, chronologie et contrôles d'intégrité des membranes.



Les figures 30 (a) et 30 (b) montrent les résultats obtenus du taux d'extraction %<sub>EE</sub> de l'Ag<sup>+</sup> (résultats identiques à ceux obtenus pour ZnL<sup>2-</sup>) et les courbes ainsi obtenues pour les deux espèces ioniques ont la même tendance (la courbe de ZnL<sup>2-</sup> n'est pas représentée ici). Ce

qu'on peut en déduire, c'est que la tension et le débit de l'alimentation interagissent avec la concentration de l'alimentation et affecte d'une manière significative les deux réponses mesurées à savoir: la valeur maximale du taux  $\%_{EE}$  obtenue et le temps nécessaire pour atteindre au moins 95  $\%_{EE}$  de ce taux.

En revanche, pour une concentration initiale donnée, et au fur et à mesure qu'on augmente la tension et/ou le débit de l'alimentation, on assiste à une dynamique du transfert des ions avec une cinétique d'extraction de plus en plus importante (comparaisons entre P7<sub>2</sub> et P8 ou P7<sub>2</sub> et P3; P1 et P2, P2 et P9). D'un autre côté, lorsqu'on applique des débits appropriés, on observe nettement que le phénomène de polarisation de concentration a été atténué et par conséquent la permselectivité des membranes a été amélioré [135].

Mais, lorsque le débit devient trop important (9 l/h: P4, P5 et P6), la circulation de la solution dans le compartiment de l'alimentation devient aussi trop importante et limite le transfert des ions vers les compartiments de concentrations. La cinétique de la déminéralisation semble alors être modifiée et devient médiocre à cause de la courte durée de séjour des ions dans la membrane. Dans ce cas, l'échange des ions au sein de la membrane pourrait devenir une étape pénalisante pour le procédé. Par ailleurs, la lecture de ces résultats révèle aussi que les faibles performances ont été obtenues après chaque manipulation pour un voltage de 20 V, (P2, P6, P9, P11). En effet, après démantèlement de l'empilement des membranes, il a été constaté que les membranes ont subis des dommages sévères et irréversibles (Tableau 11 c). Selon l'ordre chronologique, la tension la plus élevée a été appliqué pendant l'expérience P2 (20 V équivaut à 1,6 V par membrane) et qui pourrait être responsable des faibles performances de l'électro-extraction observés dans le cas des expériences P4 à P6.

Donc, on peut conclure que pour des débits et des concentrations bien déterminés et sous des tensions de voltage très élevées ceci ne conduit pas forcément à des meilleurs résultats et bien au contraire altère significativement les performances du procédé ED-RC.

Pour vérifier et affiner ces observations (résultats), un *t-test* pour des comparaisons des expériences par paires a été mis au point pour pouvoir tester la signification des différences observées entre les expériences reproductibles dans les mêmes conditions opératoires. En premier lieu, une déminéralisation sera réalisée sous des conditions préétablies de débit, de concentration et un potentiel de voltage de 20 V. Ensuite, la même manipulation sera

reproduite sous les mêmes conditions opératoires après seulement une vérification et une inspection rigoureuse de l'intégrité des membranes et leurs remplacements si nécessaire.

Le tableau 12 résume les résultats du *t-test* obtenus pour les manipulations paires suivantes: P7<sub>1</sub>/P7<sub>2</sub>, P10<sub>1</sub>/P10<sub>2</sub> et P16<sub>1</sub>/P16<sub>2</sub> (voir aussi la chronologie dans le tableau 11 (c)). On remarque que les résultats concernant les expériences P7 et P10 montrent bien des différences significatives entre les deux traitements P<sub>x1</sub> et P<sub>x2</sub> et mettent en évidence l'effet néfaste de l'application d'une tension extrême (dans notre cas 20 V). Mais heureusement que pour le cas de P16 reproduite, et réalisée sous une tension inférieure à 20 V et dans les mêmes conditions opératoires, donne des résultats identiques à celle réalisée la première fois.

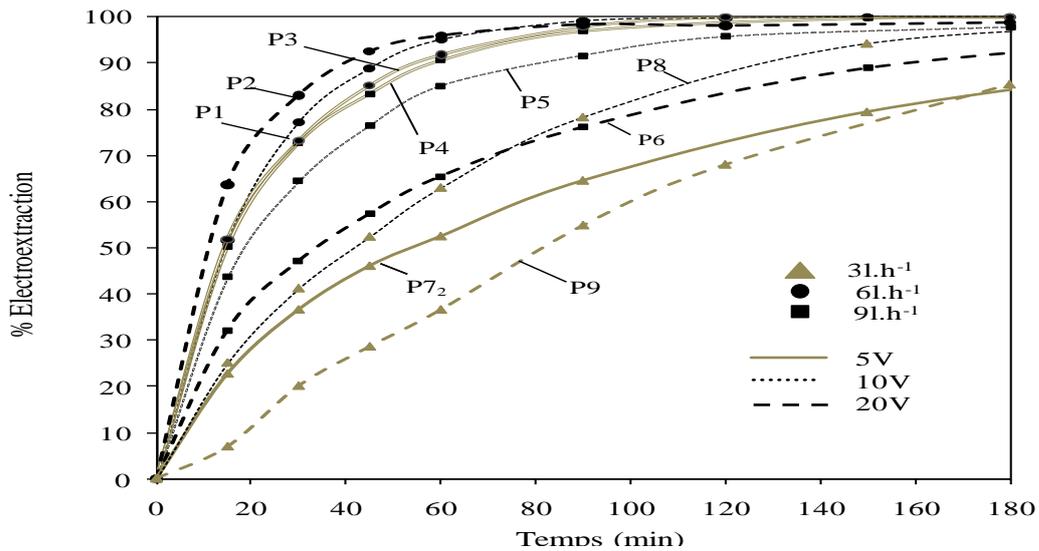
Cependant, quand la concentration de l'alimentation initiale est faible (Figures 30 (a) et 30 (b), Tableau 11 (b)), le débit de l'alimentation semble n'avoir aucun effet significatif sur les deux réponses (i) et (ii), en opposition avec la tension appliquée qui améliore encore la cinétique du transfert des ions (plus la tension est élevée, moins de temps mis pour atteindre au moins 95 %<sub>EE</sub>). Mais comme il a été déjà mentionné précédemment, une valeur trop élevée de la tension (20 V) modifie l'intégrité de la membrane (Tableau 11 (c); P11).

**Tableau 12**

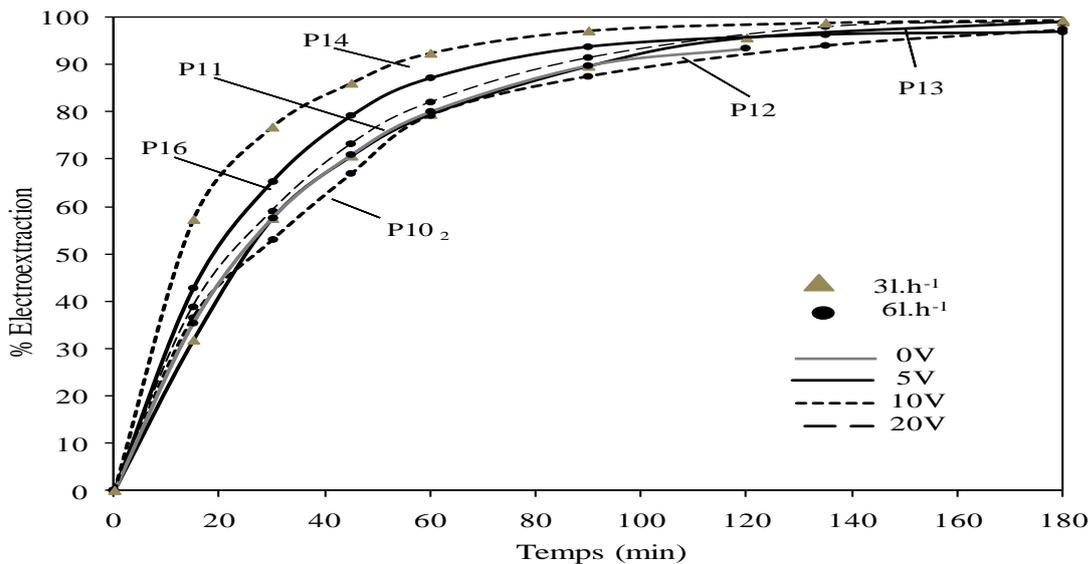
Résultats du *t-test* pour des comparaisons paires pour tester la signification des différences observées entre les expériences reproductibles P7, P10 et P16 (voir Eq. 29).

	Ion	$\bar{d}$	S <sub>d</sub>	n	$t_{calc}$ à (n-1) d.f	$t_{95}$	$t_{99}$	Une différence?
P7 <sub>1</sub> & P7 <sub>2</sub>	Ag	11,44	3,02	7	<b>10,04</b>	1,94	3,14	OUI à 95 et 99%
	Zn	14,62	3,60	7	<b>10,73</b>			OUI à 95 et 99%
P10 <sub>1</sub> & P10 <sub>2</sub>	Ag	5,95	4,14	8	<b>4,06</b>	1,89	3,00	OUI à 95 et 99%
	Zn	11,15	6,02	8	<b>5,24</b>			OUI à 95 et 99%
P16 <sub>1</sub> & P16 <sub>2</sub>	Ag	2,44	2,40	5	<b>2,12</b>	2,13	3,75	NON à 95 et 99%
	Zn	2,44	2,56	5	<b>2,13</b>			NON à 95 et 99%

Cependant, quand la concentration de l'alimentation initiale est faible (Figures 30 (a) et 30 (b), Tableau 11 (b)), le débit de l'alimentation semble n'avoir aucun effet significatif sur les deux réponses (i) et (ii), en opposition avec la tension appliquée qui améliore encore la cinétique du transfert des ions (plus la tension est élevée, moins de temps mis pour atteindre au moins 95 %<sub>EE</sub>). Mais comme il a été déjà mentionné précédemment, une valeur trop élevée de la tension (20 V) modifie l'intégrité de la membrane (Tableau 11 (c); P11).



**Figure 30 (a):** %<sub>EE</sub> de Ag<sup>+</sup> selon les conditions opératoires appliquées pour des concentrations initiales de l'alimentation de 10<sup>-3</sup> eq/l (Courbe de même tendance pour les espèces ioniques Zn).



**Figure 30 (b):** %<sub>EE</sub> de Ag<sup>+</sup> selon les conditions opératoires appliquées pour une concentration initiale de l'alimentation de 10<sup>-4</sup> eq/l (Courbe de même tendance pour les espèces ioniques Zn).

L'expérience P12 réalisée sans tension de voltage, montre que l'élimination des ions  $\text{Ag}^+$  se produit par le phénomène de diffusion simple (mode de dialyse). Par conséquent, la conductivité de l'alimentation augmente jusqu'elle soit le double de la valeur initiale pendant les 2 heures d'expérimentation. Ceci correspond à la permutation des ions  $\text{Ag}^+$  avec les ions de conductivités élevées ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), mais de l'autre côté l'élimination des ions  $\text{ZnL}^{2-}$  paraît lente et moins efficace (Tableau 11 (b); P12). Toujours dans le cas où il n'y a pas de tension, et que la concentration des ions dans le compartiment de concentration devient plus importante que celle du compartiment de l'alimentation, la rétrodiffusion commence et limiterait sérieusement l'efficacité du procédé.

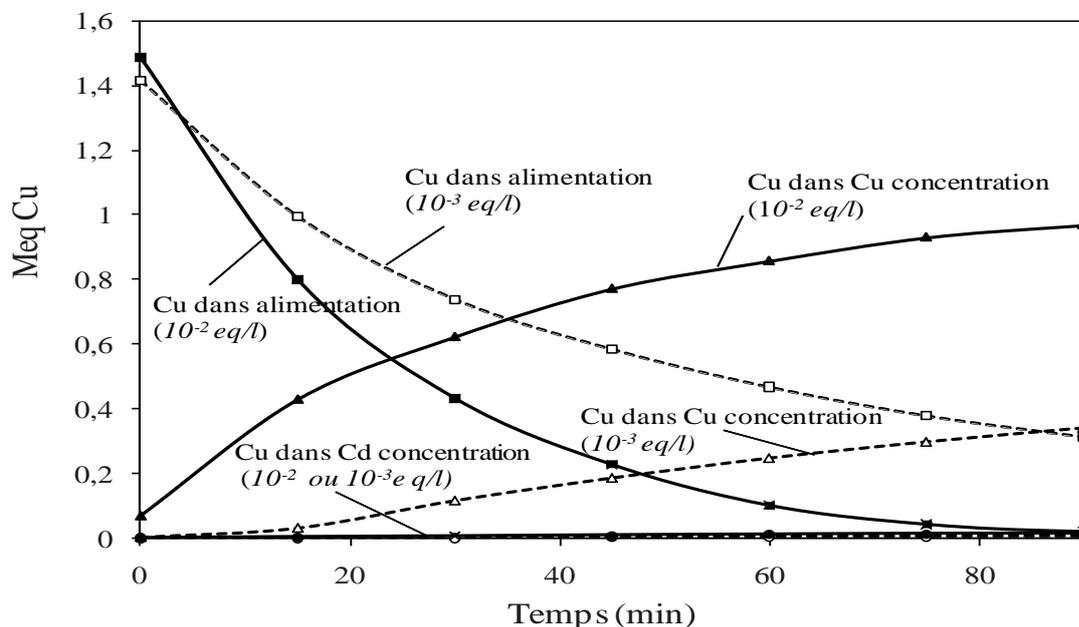
## 6.5. Influence de la concentration de l'électrolyte sur la performance de l'électro-extraction

Les figures 31 (a) et 31 (b) montrent l'évolution des espèces ioniques des métaux (Cu/Cd) dans l'alimentation et les compartiments de concentrations adjacents, en mode de recirculation, pour deux concentrations d'électrolytes différentes dans les compartiments de concentrations, tampons et électrodes.

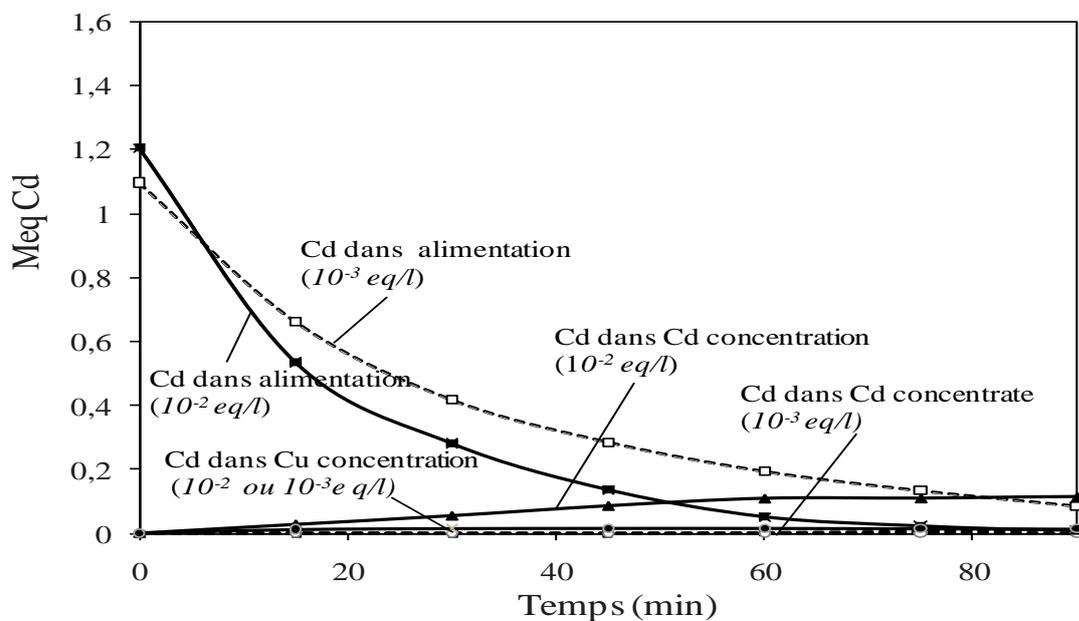
Il est bon de rappeler que la résistance électrique globale du système est la somme des résistances de la membrane et de la solution. Sur ce principe, les résultats des figures ci-dessous, montrent bien que si la concentration de l'électrolyte (ou la conductivité) est élevée, le système résiste à la migration des espèces ioniques et ralentisse l'électro-extraction des ions Cu/Cd de l'alimentation.

Une augmentation de la concentration de l'électrolyte à  $10^{-2}$  eq/l permet une électro-extraction plus efficace de Cu/Cd en termes de cinétique et de taux d'extraction (voir les valeurs des % $_{EE}$  et les temps à 95 % $_{EE}$  pour P17 et P18 dans le tableau 11). Pendant cette phase de concentration/déminéralisation, ce procédé ED-RC présente une sélectivité et une électro-extraction totale. C'est-à-dire qu'il n'y a absolument aucun transfert des ions de cuivre vers la cathode et vers le compartiment de concentration du cadmium avec un taux de sélectivité de sélectivité de 100% (Figure 31(a)). Tandis que dans le compartiment de concentration du cuivre (coté anodique) sont apparus quelques traces des ions du cadmium et le taux de sélectivité atteint est de l'ordre de 99% après 20 à 90 min de la déminéralisation (Figure 31 (b)). Ces résultats obtenus sont supérieurs à ceux prédits en théorie (Figure 25) à

un pH de l'alimentation =  $5,4 \pm 0,4$ , et le complexe Cu/EDTA est cinétiquement favorisée dans le transfert par rapport au complexe Cd/EDTA.



**Figure 31 (a):** Milli-équivalence du cuivre en fonction du temps dans les compartiments de l'alimentation et de concentrations (Cu/Cd) pour 2 électrolytes :  $10^{-3}$  eq/l (P18) ou  $10^{-2}$  eq/l (P17) dans les compartiments de concentrations, tampons et électrodes.



**Figure 31 (b):** Milli-équivalence du cadmium en fonction du temps dans les compartiments de l'alimentation et de concentrations (Cu/Cd) pour 2 électrolytes :  $10^{-3}$  eq/l (P18) ou  $10^{-2}$  eq/l (P17) dans les compartiments de concentrations, tampons et électrodes.

## 6.6. Paramètres Cinétiques de l'électro-extraction des solutions Ag/Zn/EDTA et Cu/Cd/EDTA

La diminution de la quantité des espèces ioniques métalliques dans l'alimentation avec le temps montre bien que l'épuration du procédé est totale et elle est régie par une équation cinétique du premier ordre (Eq. 27). La détermination des coefficients  $R^2$  pour les équations du premier ordre et les constantes cinétiques  $K$  de l'électro-extraction pourrait alors être calculées (voir tableau 13). Quelle que soit la concentration des ions et la concentration de l'électrolyte, les valeurs de  $K$  obtenus pour les ions libres semblent être plus élevées que ceux des métaux complexés. Ceci est évident puisque la mobilité des ions libres est plus grande que celle des ions complexés. Toutefois, les valeurs obtenues lors des manipulations présentent des erreurs dues principalement aux incertitudes de mesures du temps et de la concentration qui sont estimées à 15%, et aucune différence significative n'a pu être mise en évidence. Les résultats du tableau 14 nous renseigne aussi que la cinétique de l'électro-extraction des deux solutions Cu/Cd et Ag/Zn est la même, tandis que pour les flux des ions, les différences observées entre le compartiment de dilution et les compartiments de concentration sont attribués à la sorption de l'ion métallique (en forme libre ou complexée) dans des membranes au cours de leurs transports.

Les valeurs des flux ainsi obtenues dépendent de la concentration en ions métalliques dans l'alimentation et de leur capacité de diffusion dans les membranes, et par conséquent, de leur affinité relative vis-à-vis aux membranes MEI [115]. On note que le flux du  $\text{Cd}^{2+}$  libre transféré vers son compartiment est très faible par rapport à celui de l' $\text{Ag}^+$  libre à cause de son interaction qui est beaucoup plus élevée avec les sites des membranes MEC que l'ion  $\text{Ag}^+$ . Ceci est bien en accord avec l'affinité générale observée chez les matériaux solides échangeurs de cations comme les sulfonates acides forts ( $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ag}^+$ ) [135].

D'après le tableau ci-dessus, on peut lire les conditions opératoires optimales concernant à la fois les solutions Cu/Cd et Ag/Zn où l'efficacité de l'électro-extraction des espèces ioniques métalliques dans leurs compartiments de concentration respectifs a atteint une valeur  $\geq 99\%$  et concerne P1 ou P17 et P14 ou P15.

Comme le facteur de consommation de l'énergie est un facteur important et un indicateur de performance pour l'electrodialyseur, il a été jugé utile de le calculer. Ainsi, les résultats trouvés (Tableau 13) montrent bien que la consommation de l'énergie ( $CE$ ) est fonction de la

concentration initiale de l'alimentation ainsi que de la concentration de l'électrolyte dans les compartiments respectifs des électrodes et tampons.

Ces résultats nous renseignent aussi que l'énergie nécessaire pour traiter 1 m<sup>3</sup> de l'alimentation augmente soit avec l'augmentation de la concentration de l'alimentation (comme conséquence directe de l'augmentation de la densité de courant) ou soit avec la diminution de la concentration de l'électrolyte (en raison d'une résistance plus élevée des solutions) [1, 106, 138]. Il est à rappeler que dans les mêmes conditions opératoires (concentration de l'alimentation et voltage appliqué), les valeurs de la consommation d'énergie obtenues dans notre cas sont proches de celles obtenues dans des travaux antérieurs pour l'électro-extraction de l'argent [138] (CE < 1,0 kWh/m<sup>3</sup>). Mais, nos valeurs semblent être supérieures à celles trouvées lors de la déminéralisation du plomb [1] où CE < 0,1 kWh/m<sup>3</sup>. Ces différences entre ces résultats sont dues probablement au design de l'électrodialyseur et le type de membranes utilisés.

**Tableau 13**

Constantes cinétiques apparentes  $K$  (1/sec.m<sup>2</sup>) du premier ordre déduites de l'équation 9 et le coefficient de détermination  $R^2$  correspondant, pour l'électro-extraction des ions des espèces ioniques métalliques, en fonction des concentrations de l'électrolyte dans le procédé ED-RC.

Concentrations électrolytes (eq/l)	P	Ion electro-extrait	Temps à 95%EE	K (1/sec.m <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	Flux d'ions électro-extrait/ alimentation (mol/sec.m <sup>2</sup> )	Flux d'ions vers concentrât (mol/sec.m <sup>2</sup> )	Consommation d'énergie à 95 %EE (kWh/m <sup>3</sup> du feed)
Ion initial (10 <sup>-3</sup> )	<b>P18</b>	Cd	105	0,024 ± 0,004	0,998	5,5x 10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-9</sup>	0,28
Electrolyte (10 <sup>-3</sup> )		CuL <sup>-2</sup>	150	0,014 ± 0,002	0,988	5,9 x10 <sup>-6</sup>	1,9x10 <sup>-6</sup>	
Ion initial (10 <sup>-3</sup> )	<b>P17</b>	Cd	60	0,046 ± 0,007	0,985	4,6x10 <sup>-6</sup>	7,8x10 <sup>-7</sup>	0,54
		CuL <sup>-2</sup>	70	0,042 ± 0,006	0,996	6,7x10 <sup>-6</sup>	4,9x10 <sup>-6</sup>	
Electrolyte (10 <sup>-2</sup> )	<b>P1</b>	Ag	60	0,042 ± 0,006	0,999	1,8x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-5</sup>	0,55
		ZnL <sup>-2</sup>	80	0,032 ± 0,005	0,999	1,0x10 <sup>-5</sup>	6,8x10 <sup>-6</sup>	

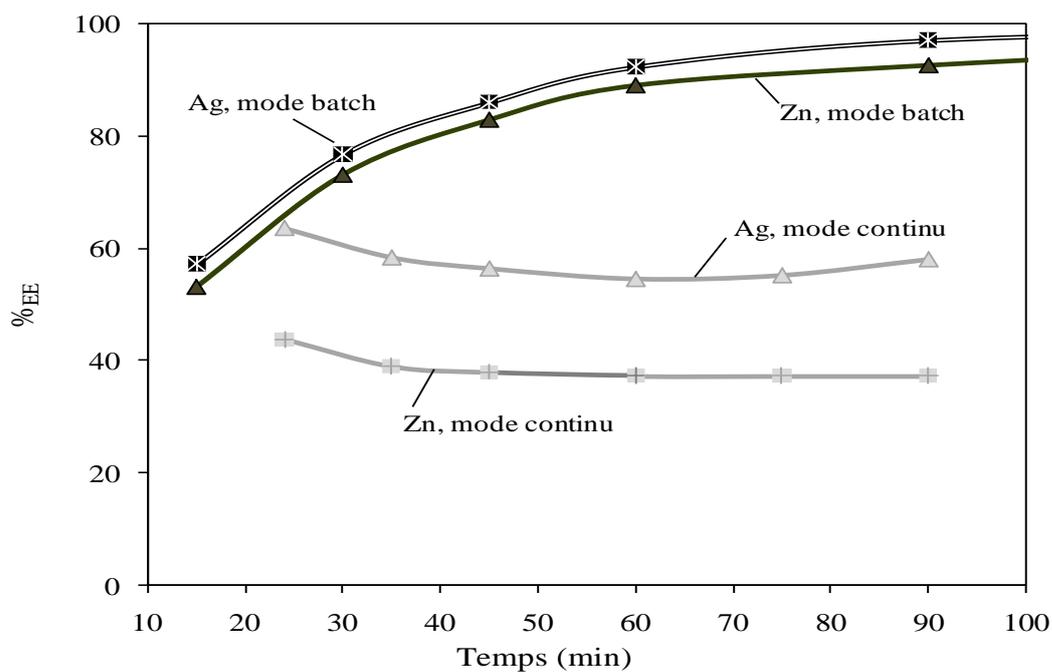
Ion initial ( $10^{-4}$ )	<b>P15</b>	Cd	100	$0,032 \pm 0,005$	0,998	$6,8 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-9}$	0,30
		CuL <sup>-2</sup>	100	$0,030 \pm 0,005$	0,994	$7,2 \times 10^{-7}$	$6,2 \times 10^{-7}$	
Electrolyte ( $10^{-2}$ )	<b>P14</b>	Ag	90	$0,039 \pm 0,006$	0,988	$1,4 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-7}$	0,42
		ZnL <sup>-2</sup>	100	$0,034 \pm 0,005$	0,982	$8,1 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-7}$	

## 6.7. Influence du mode hydraulique de l'alimentation (par lots ou un simple passage)

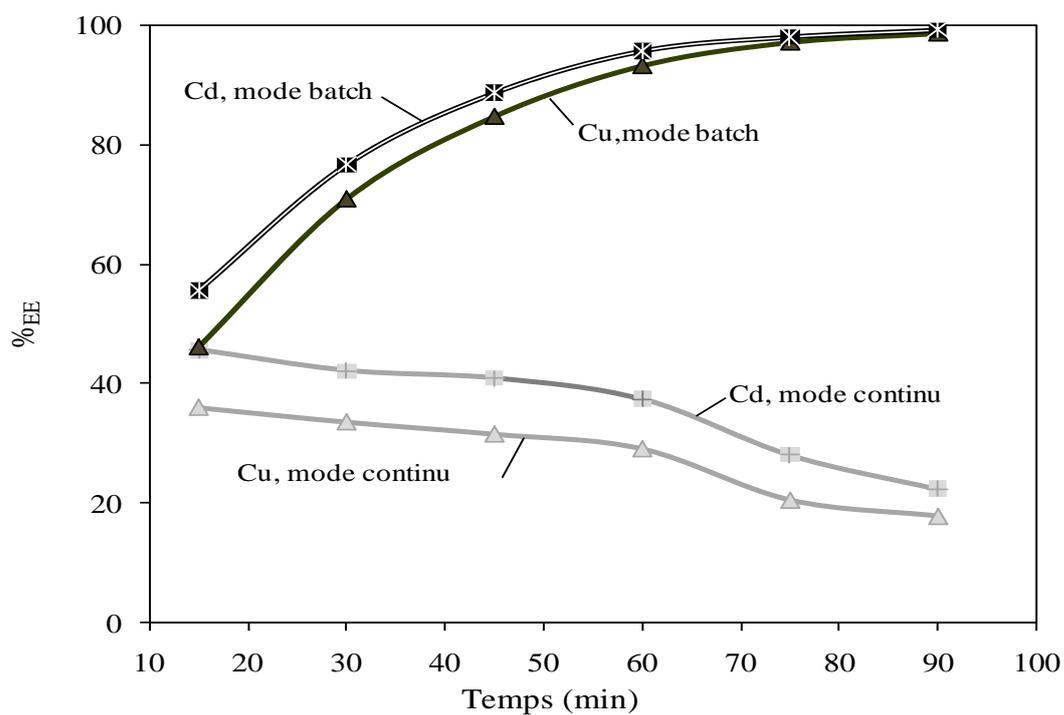
Les figures 32 (a) et 32 (b) montrent l'effet du mode hydraulique appliquée de l'alimentation: simple passage (continu) ou par lots (batch) pour la déminéralisation des deux solutions binaires: Ag/Zn/EDTA (Figure 32 (a);  $P14_{sp}$ ) et Cu/Cd/EDTA (Figure 32 (b);  $P17_{sp}$ ). Les résultats obtenus montrent bien que l'efficacité de l'électro-extraction du procédé ED-RC dépend fortement du mode hydraulique appliquée pour l'alimentation. Le mode par lots donne les meilleurs résultats en termes d'efficacité du procédé et de concentrations des espèces ioniques dans leurs compartiments respectifs. En effet, ce mode de fonctionnement permet d'allonger le temps de séjour des espèces ioniques métalliques dans l'alimentation pour un transfert sélectif [1, 100, 102].

En mode simple passage, la déminéralisation reste faible et le procédé n'est pas performant avec un rendement qui ne dépasse guère 60% pour le cas de la solution Ag/Zn/EDTA, et reste inférieurs à 20% pour l'autre solution de Cd/Cu/EDTA. Forte heureusement qu'on peut y remédier à cette contre performance et améliorer ce mode hydraulique par l'insertion de matériaux échangeurs d'ions bipolaires (promoteurs ioniques) dans le compartiment de l'alimentation ce qui procure au procédé une meilleure efficacité et rentabilité.

En effet, ceci permettrait à la fois de promouvoir le transport ionique (en diminuant la résistivité du compartiment d'alimentation pendant la déminéralisation) et réduire les fuites des ions métalliques dans la sortie de l'électrodialyseur [32, 113, 115, 137]. Dans de telles conditions, le mode à simple passage donnera sans doute au procédé ED une performance qui peut concurrencer le procédé en mode batch, car à la sortie de l'électrodialyseur on obtiendrait un diluât/eau déminéralisée d'une qualité constante et un transfert permanent des ions dans les compartiments de concentrations.



**Figure 32 (a):** Effet du mode hydraulique sur le % de l'électro-extraction des ions métalliques de l'alimentation: (Ag/Zn/EDTA; P14<sub>1</sub>).



**Figure 32 (b):** Effet du mode hydraulique sur le % de l'électro-extraction des ions métalliques de l'alimentation: (Cd/Cu/EDTA; P17).

## 6.7. Conclusion

La technique hybride ED-RC, avec des membranes échangeuses d'ions et une étape de complexation in situ (RC), a été étudiée en vue d'une récupération sélective des espèces ioniques métalliques à partir de deux solutions binaires.

L'étape de la complexation a permis de montrer clairement que l'EDTA a un potentiel très intéressant pour la réaction de complexation par rapport aux ligands chimiques tels que : la citrate ( $H_3C$ ), la glycine ( $H_2G^+$ ), le phosphate ( $H_3P$ ). Aussi l'EDTA procure à la technique de l'électrodialyse une performance inégalée pour la déminéralisation de ce type de solutions en termes de discrimination et modification de la charge de l'ion ainsi que la stabilité du complexe. Cependant, lors de la préparation des solutions, les molécules complexées auront des tailles importantes et causeront alors des problèmes d'entartrage pendant la déminéralisation. Et afin d'y remédier à cet inconvénient, des membranes échangeuses d'anions spécifiques (PC 400D de la Compagnie PCA GmbH) ont été introduites.

Après que les conditions opératoires optimales ont été déterminées et appliquées, la déminéralisation des solutions donne d'excellents résultats avec des taux d'extractions très intéressants et supérieurs à 99%. De plus la déminéralisation des espèces ioniques métalliques est sélective et totale. Cependant, dans le cas d'une alimentation à faible débit, il est conseillé d'augmenter le voltage appliqué afin d'obtenir des résultats similaires comme pour le cas d'un débit important de l'alimentation. En effet, ceci ne peut être réalisé que sous un faible voltage; une conductivité suffisante choisie en fonction d'une concentration de l'électrolyte dans les compartiments des électrodes et intermédiaires et enfin un voltage maximal de 1 V par membrane qui doit être appliqué pour protéger les membranes des problèmes d'entartrages.

Par conséquent, cette technologie hybride originale permettrait d'obtenir des solutions hautement déminéralisée et obtenir un diluât d'une concentration  $< 0,3$  mg/l pour les quatre ions métalliques concernés pendant 90 min de déminéralisation qui ne seront plus détectables après 120 à 150 min. Ce produit (diluât) obtenu, peut alors donner une nouvelle valeur ajoutée dans son recyclage et peut être réutilisé dans certains procédés industriels.

Plus encore, selon notre étude de spéciation des métaux en solution à l'état d'équilibre, on peut avoir pendant la déminéralisation une dissociation rapide de l'ion complexé avec l'EDTA (compartiment anodique) par simple acidification simultanée du concentrât. Ceci ne peut être réalisé qu'à un pH du concentrât  $< 2,3$  et après seulement 60 min pour les espèces ioniques du

## *Conclusion*

zinc ou du cuivre. Dans ces conditions, la récupération du ligand (de même pour l'espèce ionique métallique) est totale grâce à l'électrodialyse bipolaire (EDBM) comme dans le cas du mélange (complexe/cuivre) [141].

En dernier lieu, nous recommandons que les futures études seront dédiées à améliorer d'avantage les taux de transfert et de la sélectivité du procédé ED-RC avec une alimentation régulièrement renouvelé en mode continu ou simple passage, ainsi que la maîtrise de la technique EDBM pour la récupération du ligand.

# **Conclusion Générale**

## **Conclusion générale**

Dans cette étude, il a été intéressant d'examiner, sous un nouvel angle et dans un nouveau contexte politique et économique, les techniques de séparations par membranes. Cette étape doit prendre en considération l'examen des motifs politiques et économiques, qui obligent les industriels de tous secteurs, en particulier ceux de l'industrie des métaux à moins polluer, et mettre en exergue la nécessité de trouver de nouvelles solutions pour le recyclage et la valorisation des métaux lourds contenus dans ces effluents.

En effet, ces nouvelles technologies occupent une place de choix car elles présentent l'avantage majeur parmi d'autres, par leur mode de fonctionnement, leurs structures modulables et surtout moins de pollutions générées.

D'un autre côté, il est très important de souligner que l'industrie des métaux a elle aussi fortement contribué à l'essor des techniques membranaires tout en améliorant leurs rendements et efficacité jusqu'à les rendre performantes pour le traitement des différents types des effluents. Et depuis, parmi ces techniques membranaires l'électrodialyse qui a été appliqué dès les années 70 pour le dessalement de l'eau de mer se fut oublié pour ces problèmes d'entartrage et de polarisation à cause de la forte concentration en sels de ces eaux. Forte heureusement, l'électrodialyse inverse est venue à son secours pour lui préserver sa place tant prisée par les industriels puisqu'elle était une technique moins gourmande en produits chimiques, fonctionnant avec une énergie propre et beaucoup moins polluante.

Et à petits pas mais sûrement, elle s'est fortement développée et devenue leader incontesté pour la déminéralisation et la valorisation des effluents de l'industrie des métaux. Maintenant, c'est devenu une réalité, l'électroextraction des métaux lourds par le biais de l'ED permet aussi la séparation des cations métalliques de même signe, tels que l'argent, le cadmium, le cuivre et le zinc par l'ajout d'un complexant sélectif et discriminant.

Bien sûr, l'efficacité et le bon rendement de ce procédé d'électrodialyse a été assuré par la détermination et l'optimisation des conditions opératoires. A cela, s'ajoute la mise au point d'un protocole opératoire de nettoyage-rinçage, qui avec les paramètres optimisés, nous a permis de déterminer les limites de notre procédé et de travailler dans des conditions connues et reproductibles

On peut dire, jusqu'à nos jours, que l'électrodialyse reste la seule technique qui assure non seulement une séparation propre avec l'utilisation d'une énergie propre mais aussi une séparation sélective et un rendement de déminéralisation très attractif. Aussi, elle est moins gourmande en produits chimiques et permet la récupération de métaux qui seront sans doute dans l'avenir « nobles ».

En conclusion, on peut dire qu'ils existent plusieurs alternatives pour le traitement des effluents industriels riches en métaux lourds et dans le temps présent l'électrodialyse, à l'échelle pilote, reste la seule technique qui peut répondre au mieux, même en partie, au double objectif : dépollution et valorisation.

# Abréviations

AAS	spectrométrie d'absorption atomique
AFNOR	association française de normalisation
A400	membrane spéciale échangeuse d'anions pour le transport des ions organiques volumineux
CE	consommation d'énergie
CR	réaction de complexation
ED(C)	Electrodialyse (conventionnelle)
EDI	électrodésionisation
EDMB	électrodialyse à membranes bipolaires
EDTA	éthylène diamine tétra acétique acide
EE	électroextraction
h	heure
HEDP	1-hydrox éthane-1,1-diphosphonique acide
l	litre
MEA	membrane échangeuse d'anions
MEC	membrane échangeuse de cations
MEI	membrane échangeuse d'ions
MF	microfiltration
min	minute
NF	nanofiltration
OI	osmose inverse
sec	seconde
UF	ultrafiltration
% <sub>EE</sub>	taux de l'électro-extraction

## Références

- [1] C. V. Gherasim, J. Krivcík & P. Mikulasek, Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 256, p 324-334, 2014.
- [2] <http://www.unwater.org/publications/world-water-development-report/en/>
- [3] P. H. Bourrelrier & J. Berthelin, Contamination des sols par les éléments en trace: les risques et leur gestion. *Ed. Tec & Doc-Lavoisier*, Paris, 1998.
- [4] C. Pedoya, La guerre de l'eau, genèse, mouvements et échanges, pollutions et pénuries. *Ed. Frison-Roche*, p. 89-126, Paris, 1990.
- [5] A. Maurel, Cycle de l'eau - répartition de l'eau sur la planète - Adéquations entre ressources et besoins. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.
- [6] Bechtel, Desalination technology report on the state of the art: introduction. *Metropolitan Water District of Southern California*. Section 1, p. 1-10, 1983.
- [7] A. Sadi, Le dessalement en Algérie. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.
- [8] P. Lecomte, Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines. *Ed. Tec & Doc-Lavoisier*, Paris, 1998.
- [9] <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/summit>
- [10] <http://leclimatchange.fr/>.
- [11] GWI (2010a), Desalination projects. Data Analyses. Desaldata: <http://desaldata.com/projects/analysis> > Accessed April 2010.
- [12] S. Frioui, R. Oumeddour & S. Lacour, Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electro dialysis technology. *Separation Purification and Technology*. Vol. 174, p. 264-274, 2017.
- [13] Les cahiers d'échanges Med N°4, Gestion de l'eau en situation de pénurie en zone méditerranéenne: une approche par bassin. *Séminaire FARM-ECHANGES MED*. p. 19-21, 2007.

- [14] B. Bengueddach, Dessalement de l'eau de mer: une alternative. *Séminaire sur le secteur de l'eau*, Algérie, 2003.
- [15] Ruey-shin & Shio-wen, Metal recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal contaminated soils. *Water Research*. Vol. 34, p. 3795-3803, 2000.
- [16] M. S. Lachgar, Protection de l'environnement. *Ecole des Techniques Pétrolières (IAP)*, Skikda, 2008.
- [17] V. J. Violleau, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant: Application au lactosérum. *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*. N° 1627, 1999.
- [18] C. J. Williams, D. Aderhold & G. J. Edyvean, Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*. Vol. 32, p. 216-224, 1998.
- [19] J. F. Blais, S. Dufresne & G. Mercier, Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des effluents industriels. *Revue des Sciences de l'Eau*. Vol. 12, p. 687-711, 1999.
- [20] E. Donald, Enlèvement du fer et du manganèse de l'eau souterraine par oxydation et par microfiltration. *Mémoire du grade de maitre ès sciences (M. Sc.)*. Université Laval, 1998.
- [21] S. Foucher, F. Battaglia-Brunet, I. Igniatadis, D. Morin & G. Richalet, Etude de la précipitation de certains métaux, contenus dans des solutions complexes par l'hydrogène sulfuré. *Rapport Entreprise BRGM R40554*, France, 1999.
- [22] <http://www.appl.dz>
- [23] F. Atroune & A. Boutaleb, Bulletin de service géologique national. Vol. 23, p. 169-178, Algérie, 2012.
- [24] S. Hazourli, L. Boudiba & M. Ziati, Caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'El-Hadjar (Annaba). *Larhyss Journal*. N° 6, p. 45-55, 2007.
- [25] W. Zgouala & N. khellaf, Evaluation du degré de pollution des rejets liquides et atmosphériques du complexe FERTIAL, Annaba. *Larhyss Journal*. N°18, p. 77-91, 2014.
- [26] <http://www.appl.dz/spip.php?article84>, Installations classées et fiscalité

- environnementale. Définissant la réglementation applicable aux installations classées et fixant leur nomenclature. *Décret exécutif*. N° 339-98, 1998.
- [27] A. Sadi, Le dessalement en Algérie: Pollution en Algérie. *Symposium des membranes*, USTHB, Alger, 2004.
- [28] A. Sadi, le dessalement en Algérie: Problématique de l'eau en Algérie, sécheresse et pénurie. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.
- [29] <http://www.jorap.dz> , N°46 du 14 Juillet 1993, Annexe des valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles. *Décret exécutif*. N° 93-160, 1993.
- [30] M. Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par l'éctrocoagulation / électroflotation en réacteur air lift. *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, N° 2558, 2007.
- [31] R. K. Nagarale, G. S. Gohil & V. K. Shahi, Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membranes processes. *Advances in colloid and interface science*. Vol. 119, p. 97-130, 2006.
- [32] S. Ezzahar, A-T Cherif, J. Sandeaux, R. Sandeaux & C. Gavach, Continuous electropermutation with ion-exchange textiles. *Desalination*, Vol. 104, p. 227-233, 1996.
- [33] L. Guey, Putting trust into membrane technology for waste water reuse. *3<sup>eme</sup> Ecole Franco-Maghrébine sur les Sciences et Techniques à Membranes*. USTHB, Alger, 2006.
- [34] A. Ashfaq, Threat to environment by heavy metal pollution: Adverse effects and technologies to remediate it. *Pollution Research Paper*. Vol. 31, p. 571-574, 2012.
- [35] M. Hichour, F. Persin, J. Molénat, J. Sandeaux & C. Gavach, Fluoride removal from diluted solutions by donnan dialysis with anion-exchange membranes. *Desalination*. Vol. 122, p. 53-62, 1999.
- [36] G. Belfort, R. Davis & A. Zydney, *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*. *Journal of Membrane Science*. Vol. 96, p. 1-58, 1994.

- [37] G. Gésan, G. Daufin & U. Merin, Performance of whey cross flow microfiltration during transient and stationary operating conditions. *Journal of Membrane Science*. Vol. 104, p. 271-281, 1995.
- [38] C. Bouchard, J. Sérodes, M. Rahni, D. Ellis, E. Laflamme & M. Rodriguez, Étude du colmatage des membranes en ultrafiltration et en coagulation–ultrafiltration d'eau de surface. *Revue du génie et de la science de l'environnement*. Vol 2, p. 139-148, 2003.
- [39] S. H. Lin & W. J. Lan, Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects of membrane type and operating conditions. *Separations Technology*. Vol. 5, p. 97-103, 1995.
- [40] C. Bouchard, P. Kouadio, D. Ellis, M. Rahni & R.E Lebrun, Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable. *Vecteur Environnement*. Vol. 33, p. 28-38, 2000.
- [41] F. Dardel, Échange d'ions - Principes de base. *Techniques de l'ingénieur*. Ref. J 2783 V2, 2015.
- [42] S. Ezzahar, Electro-extraction des cations en solution par l'association de membranes et textiles échangeuses d'ions. *Thèse de l'Université Montpellier II*. 1996.
- [43] J-C. Schrotter, Les procédés membranaires dans le traitement de l'eau. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.
- [44] T. Mohammadi, A. Razmi & M. Sadrzadeh, Effect of operating parameters on Pb<sup>2+</sup> separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination*. Vol. 167, p. 379-385, 2004.
- [45] M. Amara & H. Kerdjoudj, Modified cation exchange resin applied to demineralisation of a liquid industrial waste: Comparison to a classical treatment and electrodialysis. *Hydrometallurgy*. Vol. 65, p. 59-68, 2002.
- [46] D-E. Akretche, Les prétraitements par membrane en dessalement. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.
- [47] A. Maurel, Problèmes techniques rencontrés en dessalement : entartrage-corrosion-colmatage. *3<sup>eme</sup> Ecole Franco-Maghrébine sur les Sciences et Techniques à Membranes*. USTHB, Alger, 2006.
- [48] S. Hong & M. Elimelech, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 132, p. 159-181, 1997.

- [49] K. P. Lee, T. C. Arnot & D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination: development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*. Vol. 370, p. 1-22, 2011.
- [50] M. W. Hakami, C. Tizaoui, V. Kochkodan & N. Hilal, Effect of hydrodynamic operations, salinity, and heavy metals on HA removal by microfiltration ceramic tubular. *Separation Science and Technology*. Vol. 48, p. 564-570, 2013.
- [51] J-O Kim, J. Jung & J. Chung, Treatment performance of metal membrane microfiltration and electro dialysis integrated system for waste water reclamation. *Desalination*. Vol. 202, p. 343-350, 2007.
- [52] C-E Nielson, Membrane filtration for strong effluents. *Water Management International*. p. 77-80, 1995.
- [53] Z. Thong, G. Han, Y. Cui, J. Gao, T-S. Chung, S. Y. Chan, S. Wei & S. S. Madaeni, Effect of surface modification of microfiltration membrane on capture of toxic heavy metal ions. *Environmental Science & Technology*. Vol. 33, p. 393-399, 2012.
- [54] G. Gesan-Guiziu, Les procédés à membrane dans l'industrie laitière. *3<sup>eme</sup> Ecole Franco-Maghrébine sur les Sciences et Techniques à Membranes*. USTHB, Alger, 2006.
- [55] L. Firdaous, P. Dhulster, J. Amiot, A. Gaudreau, D. Lecouturier, R. Kapel, F. Lutin, L-P. Vézina & L. Bazinet, Concentration and selective separation of bioactive peptides from an alfalfa white protein hydrolysate by electro dialysis with ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 329, p. 60-67, 2009.
- [56] C. Roblet, A. Doyen, J. Amiot & L. Bazinet, Impact of pH on ultrafiltration membrane selectivity during electro dialysis with ultra filtration membrane (EDUF) purification of soy peptides from a complex matrix. *Journal of Membrane Science*. Vol. 435, p. 207-217, 2013.
- [57] J-F. Thiercelin, Les membranes dans l'industrie du médicament. *3<sup>eme</sup> Ecole Franco-Maghrébine sur les Sciences et Techniques à Membranes*. USTHB, Alger, 2006.
- [58] G. Kalaiselvi, P. Maheswari, D. Mohan & S. Balasubramanian, Synthesis and characterization of poly 3-methyl 2-vinyl pyridinium nitrate incorporated polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane for metal ion removal. *Separation and Purification Technology*. Vol. 143, p. 105-114, 2015.
- [59] M. Rumeau, Nanofiltration. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.

- [60] A. Maurel, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce: Nanofiltration. *Ed. Tec & Doc-Lavoisier*, Paris, 2006.
- [61] J. Chandrapala, G. Q. Chen, K. Kezia & S. Kentish, Removal of lactate from acid whey using nanofiltration. *Journal of Food Engineering*. Vol. 177, p. 59-64, 2016.
- [62] P-Y. Pontalier, A. Ismail & M. Ghoul, Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration. *Revue des industries alimentaires et agricoles*, Ed. Courcelles. Vol. 112, p. 642-646, Paris, 1995.
- [63] A. Perez-Gonzalez, A. M. Urriaga, R. Ibáñez & I. Ortiz, State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Research*. Vol. 46, p. 267-283, 2011.
- [64] K-P. Lee, T. C. Arnot & D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination: development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*. Vol. 370, p. 1-22, 2011.
- [65] J-C. Schrotter, Osmose inverse: prétraitements et post-traitements. *Symposium des membranes*. USTHB, Alger, 2004.
- [66] A. Maurel, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce: osmose inverse. *Ed. Tec & Doc-Lavoisier*, Paris, 2006.
- [67] P-E. Sendak & M-F. Morselli, Reverse osmosis in the production of maple syrup. *Forest Products Journal*. Vol. 34, p. 57-61, 1984.
- [68] M. Hafsi, Problème de mise à niveau des stations de dessalement de l'ONEP pour la réduction du bore au niveau des eaux dessalées. *3<sup>eme</sup> Ecole Franco-Maghrébine sur les Sciences et Techniques à Membranes*. USTHB, Alger, 2006.
- [69] A. Çimen, Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis. *Russian Journal of Physical Chemistry*. Vol 89, p. 1238-1243, 2015.
- [70] Y. Cui , Q. Ge, X.Y. Liu & T. S. Chung, Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. *Journal of Membrane Science*. Vol. 467, p. 188-194, 2014.

- [71] Ö. Arar, Ü. Yüksel, N. Kabay & M. Yüksel, Demineralization of geothermal water reverse osmosis (RO) permeate by electrodeionization (EDI) with mixed bed configuration. *Desalination*. Vol. 342, p. 23-28, 2014.
- [72] J. Rodrigues Pires da Silva, F. Merçon, C. Manoel Guimarães Costa & D. Radoman Benjo, Application of reverse osmosis process associated with EDTA complexation for nickel and copper removal from wastewater. *Desalination Water Treatment*. Vol. 57, p. 19466-19474, 2016.
- [73] L-D. Tijing, Y. C. Woo, J-S. Choi, S. Lee, S-H. Kim & H. K. Shon, Fouling and its control in membrane distillation: A review. *Journal of Membrane Science*. Vol. 475, p. 215-244, 2015.
- [74] Y. Peng, J. Ge, Z. Li & S. Wang, Effects of anti-scaling and cleaning chemicals on membrane scale in direct contact membrane distillation process for RO brine concentrate. *Separation Purification and Technology*. Vol. 154, p. 22-26, 2015.
- [75] G-d. Kang & Y-m. Cao, Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research*. Vol. 46, p. 584-600, 2012.
- [76] F. Lutin, Techniques électromembranaires dans l'industrie. *Symposium des membranes*. USTHB-Alger, 2004.
- [77] T. Monnin, Les membranes pour hémodialyse. *3<sup>eme</sup> Ecole Franco-Maghrébine sur les Sciences et Techniques à Membranes*. USTHB, Alger, 2006.
- [78] H. Roux-de-balmann & E. Casademont, Electrodialyse. *Techniques de l'ingénieur*. Ref. J 2840.
- [79] D. Wan, S. Xiao, X. Cui, Q. Zhang & Y. Song, Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution using proton exchange membrane by Donnan dialysis process. *Environmental Earth Sciences*. Vol. 73, p. 4923-4929, 2015.
- [80] M. Vasselbehagh, H. Karkhanechi, R. Takagi & H. Matsuyama, Surface modification of an anion exchange membrane to improve the selectivity for monovalent anions in electrodialysis-experimental verification of theoretical predictions. *Journal of Membrane Science*. Vol. 490, p. 301-310, 2015.
- [81] C. Jiang, Q. Wang, Y. Li, Y. Wang & T. Xu., Water electro-transport with hydrated cations in electrodialysis. *Desalination*. Vol. 365, p. 204-212, 2015.

- [82] A. Maurel, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce: Electrodialyse. *Ed. Tec & Doc-Lavoisier*, Paris, 2006.
- [83] D. Cowan & J. Brown, Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cell. *Industrial and Engineering Chemical Research*. Vol. 51, p. 1445-1448, 1959.
- [84] A. Smara, R. Delimi, E. Chainet & J. Sandeaux, Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. *Separation Purification and Technology*. Vol. 57, p. 103-110, 2007.
- [85] A-H. Galama, G. Daubaras, O. S. Burheim, H. H. M. Rijnaarts & J. W. Post, Seawater electro dialysis with preferential removal of divalent ions. *Journal of Membrane Science*. Vol. 452, p. 219-228, 2014.
- [86] X. Wang, Y. Nie, X. Zhang, S. Zhang & J. Li, Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electro dialysis. *Desalination*, Vol. 285, p. 205-212, 2012.
- [87] S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii, Y. Ohmukai, T. Maruyama & H. Matsuyama, Improvement of the antifouling potential of an anion exchange membrane by surface modification with a polyelectrolyte for an electro dialysis process. *Journal of Membrane Science*. Vol. 417-418, p. 137-143, 2012.
- [88] V-I. Demkin, Y-A. Tubashov, V-J. Panteleev & Y-V. Karlin, Cleaning low mineral water by electro dialysis. *Desalination*. Vol. 64, p. 367-374, 1987.
- [89] O. Souilah, D-E. Akretche & M. Amara, Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation. *Desalination*. Vol. 167, p. 49-54, 2004.
- [90] J. Wood, J. Gifford, J. Arba, & M. Shaw, Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. *Desalination*. Vol. 250, p. 973-976, 2010.
- [91] C-O. Danielsson, Electroperturbation assisted by ion-exchange textile- removal of nitrate from drinking water: introduction. *Thèse de Royal Institute of Technology de Stockholm*. 2006,
- [92] K. Basta, A. Aliane, A. Lounis & C. Gavach, Electroextraction of  $Pb^{2+}$  ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes. *Desalination*. Vol. 120, p. 175-184, 1998.

- [93] G. C. Ganzi, J. H. Wood & C. S. Griffin, Water purification and recycling the CDI process. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. Vol. 11, p. 49-53, 1992.
- [94] A. Mahmoud & F. A. Hoadley Andrew, An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. *Water Research*. Vol. 46, p. 3364-3376, 2012.
- [95] Ö. Arar, Ü. Yüksel, N. Kabay & M. Yüksel, Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  ions by a micro-flow electrodeionization (EDI) system. *Desalination*. Vol 277, p. 296-300, 2011.
- [96] H. Lu, Y. Wang & J. Wang, Recovery of  $\text{Ni}^{2+}$  and pure water from electroplating rinse wastewater by an integrated two-stage electrodeionization process. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 92, p. 257-266, 2015.
- [97] L. Petkov, D. Kostova, B. Manolov, A. Ruskova & K. Ignatova, Electroextraction of copper from sulphuric acid wastewaters. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. Vol. 41, p. 329-332, 2006.
- [98] A-T. Cherif, A. EL-Midaoui & C. Gavach, Separation of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ions by electro dialysis with a monovalent cation specific membrane and EDTA. *Journal of Membrane Science*. Vol. 76, p. 39-49, 1993.
- [99] A. Smara, R. Delimi, C. Poinsignon & J. Sandeaux, Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes. *Separation and Purification Technology*. Vol. 44, p. 271-277, 2005.
- [100] M. Sadrzadeh, A. Razmi & T. Mohammadi, Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis. *Separation and Purification Technology*. Vol. 54, p. 147-156, 2007.
- [101] B. Schlichter, V. Mavrov, T. Erwe & H. Chemiel, Regeneration of bonding agents loaded with heavy metals by electro dialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 232, p. 99-105, 2004.
- [102] A-J. Chaudhary, J. D. Donaldson, S. M. Grimes & N. G. Yasri, Separation of nickel from cobalt using electro dialysis in the presence of EDTA. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 30, p. 439-445, 2000.
- [103] M-A-S. Rodrigues, C. Korzenovski, E. Gondran, A. M. Bernardes & J. Z. Ferreira, Evaluation of changes on ion-selective membranes in contact with zinc-cyanide complexes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 279, p. 140-147, 2006.

- [104] C. Vallois, P. Sifat, S. Roualdès & G. Pourcelly, Separation of  $H^+/Cu^{2+}$  cations by electrodialysis using modified proton conducting membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 216, p. 13-25, 2003.
- [105] Y. Zhang, B. Van der Bruggen, L. Pinoy & B. Meesschaert, Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. Vol. 332, p. 104-112, 2009.
- [106] H. Strathmann, Electrodialysis: a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. Vol. 264, p. 268-288, 2010.
- [107] T. Chakrabarty, B. Shah, N. Srivastava, V. K. Shahi & U. Chudasama, Zirconium tri-ethylene tetra-amine ligand-chelator complex based cross-linked membrane for selective recovery of  $Cu^{2+}$  by electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. Vol. 428, p. 462-469, 2013.
- [108] V. A. Shaposhnik, N. N. Zubets, I. P. Strygina & B. E. Mill, High demineralization of drinking water by electrodialysis without scaling on the membranes. *Desalination*. Vol. 145, p. 329-332, 2002.
- [109] J. F. Poulin, J. Amiot & L. Bazinet, Improved peptide fractionation by electrodialysis with ultrafiltration membrane: Influence of ultrafiltration membrane stacking and electrical field strength. *Journal of Membrane Science*. Vol. 299, p. 83-90, 2007.
- [110] L. Bazinet & M. Moalic, Coupling of porous filtration and ion-exchange membranes in an electrodialysis stack and impact on cation selectivity: A novel approach for sea water demineralization and the production of physiological water. *Desalination*. Vol. 277, p. 356-363, 2011.
- [111] V. Mavrov, H. Chmiel, B. Heitele & F. Rögener, Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment, Part 2: Improved feed water pretreatment. *Desalination*. Vol. 110, p. 65-73, 1997.
- [112] V. Mavrov, H. Chmiel, B. Heitele & F. Rögener, Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment, Part 4: Treatment of effluents from water desalination stages for reuse and balance of the new technological concept for water desalination. *Desalination*. Vol. 124, p. 205-216, 1999.

- [113] S. Lacour & J. Sandeaux, Enhancing mass transfer in multi-electroextraction technique using ion exchange grafted textiles. *Desalination*. Vol. 199, p. 57-58, 2006.
- [114] A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa, A. Yamasaki & Y. Yanagisawa, Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation. *Separation and Purification Technology*. Vol. 113, p. 33-41, 2013.
- [115] S. Abdelaziz, R. Delimi, E. Chainet & J. Sandeaux, Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. *Separation and Purification Technology*. Vol. 57, p. 103-110, 2007.
- [116] H. C. Hershey, R. D. Mitchell & W. H. Webb, Separation of cesium and strontium by electrodialysis. », *Journal of Inorganic Nucleid Chemistry*. Vol. 28, p. 645-649, 1966.
- [117] T. C. Huang & J. K. Wang, Selective transport of metal ions through cation exchange membrane in the presence of a complexing agent. *Industry and Engineering Chemistry Research*. Vol. 32, p. 133-139, 1993.
- [118] T. Scarazzato, D. C. Buzzi, A. M. Bernardes & D. C. R. Espinosa, Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 91, p. 241-250, 2015.
- [119] Décret N° 89-3 du 3 janvier 1989, Relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. *NOR:SPSP8801764D*, version consolidée au 22 décembre 2001.
- [120] R. Lauwerys, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. *Ed. Masson*, 4<sup>ème</sup> éd., p. 961, 2003.
- [121] <http://www.pca-gmbh.com/> (last online access: 04/14/2016).
- [122] AFNOR, Séparation d'ions en phase liquide. Membranes polymères échangeuses d'ions. Caractéristiques et méthodes d'essais des membranes homopolaires. *NF X 45-200*, Paris, 1995.
- [123] T. Sata, T. Sata & W. Yang, Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis. », *Journal of Membrane Science*. Vol. 26, p. 31-60, 2002.

- [124] F. Aouad, Étude des propriétés de membranes échangeuses d'anions en présence de complexes de chlorures de zinc, Application à l'électrodialyse pour le traitement d'effluents de galvanisation. *Thèse de l'Université Montpellier II*, 1996.
- [125] E. Husson, M. Araya-Farias, A. Gagné & L. Bazinet, Selective anthocyanins enrichment of cranberry juice by electrodialysis with filtration membrane: Influence of membranes characteristics. *Journal of Membrane Science*. Vol. 448, p. 114-124, 2013.
- [126] L. Jianguo, L. Junren, Z. Xiubo, L. Jianren & C. Zhanfeng, Separation of glucose oxidase and catalase using ultrafiltration with 300-kDa polyethersulfone membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 299, p. 299, 2007.
- [127] J. Desbarres & al., *Chimie des solutions*. Ed. Tec & Doc-Lavoisier, Paris, 1990.
- [128] M. Guernet & M. Hamon, Abrégé de chimie analytique, Tome 1 : Chimie des solutions. Ed. Masson et doc, 2<sup>ème</sup> Edition, 1990.
- [129] A. Ringbom, Les complexes en chimie analytique. *DUNOD*, 1967.
- [130] Maple<sup>TM</sup>, Mathematical software: A division of Waterloo. *Maple Inc, 2001-2008, Maple Getting Started Guide*. Copyright © Maplesoft.
- [131] <http://www.hyperquad.co.uk/> (last online access: 04/14/2016), *HySS version 4.0.31 protonic software*.
- [132] L. D. Pettit & K. J. Powell., Stability Constants Database. *Academic Software: Yorks, United Kingdom*, 2000. <http://www.acadsoft.co.uk/> (last online access: 04/14/2016).
- [133] S. Lacour, V. Deluchat, B. Serpaud & J. C. Bollinger, Influence of carbonate and calcium ions on the phosphonate complexation with Cu, Zn, Cd and Ni in fresh waters: An evaluation of thermodynamic constants and a chemical model. *Environmental Technology*, Vol. 20, p. 249-257, 1999.
- [134] M. Gruden-Pavlovic, M. Zlatar, C. W. Schläpfer & C. Daul, DFT study of the Jahn-Teller effect in Cu(II) chelate complexes. *Journal of Molecular Structure: Theochem*. Vol. 954, p. 80-85, 2010.
- [135] Z. Hubicki & D. Kołodyńska, Selective removal of heavy metal ions from waters and wastewaters using ion exchange methods. In *'Ion Exchange Technologies', Chapter 8, A. Kilislioglu Ed.*, ISBN 978-953-51-0836-8, Nov. 7, 2012.

- [136] A. Güvenç & B. Karabacakoğlu, Use of electrodialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater. *Desalination*. Vol. 172, p. 7-17, 2005.
- [137] V. D. Grebenyuk, R. D. Chebotareva, N. A. Linkov & V. M. Linkov, Electromembrane extraction of Zn from Na-containing solutions using hybrid electrodialysis-ion exchange method. *Desalination*. Vol. 115, p. 255-263, 1998.