



HAL
open science

Électroséparation de solutions complexes pour la production d'acides organiques : phénomènes de transport et réactions aux interfaces membrane / solution

Ekaterina Belashova

► **To cite this version:**

Ekaterina Belashova. Électroséparation de solutions complexes pour la production d'acides organiques : phénomènes de transport et réactions aux interfaces membrane / solution. Chimie analytique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc; Kuban State agrarian university, 2014. Français. NNT : 2014MON20146 . tel-01714411

HAL Id: tel-01714411

<https://theses.hal.science/tel-01714411>

Submitted on 21 Feb 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Balard (ED 459)

Et de l'unité de recherche Institut Européen des Membranes
(IEM) UMR 5635

Spécialité : **Physico-Chimie des Matériaux**

Présentée par **Ekaterina D. BELASHOVA**

**Électroséparation de solutions complexes pour la
production d'acides organiques : phénomènes de
transport et réactions aux interfaces
membrane / solution**

Soutenue le 26/11/2014 devant le jury composé de

M François HENN, Professeur, Université Montpellier 2,	Président du jury
M Sylvain GALIER, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
M Anthony SZYMCZYK, Professeur, Université Rennes 1	Rapporteur
M Victor V. NIKONENKO, Professeur, Université de Kuban, Russie	Examineur
M Philippe SISTAT, Maître de Conférences, Université Montpellier 2	Examineur
M Gérald POURCELLY, Professeur, Université Montpellier 2	Directeur de thèse

Remerciements

« On ne peut que répondre merci et merci... »

(William Shakespeare, La Nuit des Rois)

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Gérald Pourcelly, Professeur à l'Université Montpellier 2, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoignée. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Elles ont été et resteront les moteurs de mon travail de chercheur.

J'adresse mes remerciements à Philippe Sistat, Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2, pour toute son aide. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Stella Lacour, Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'elle a consacrées à soutenir cette recherche.

Mes remerciements vont également à Victor Nikonenko, Professeur à l'Université de Kouban en Russie, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour sa participation scientifique constante ainsi que le temps qu'il a consacré à ma recherche.

Je remercie également Natalia Pismenskaya, Professeur à l'Université de Kouban en Russie, qui m'a dirigé tout au long de ces trois années de thèse. Elle a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressée à l'avancée de mes travaux.

Anthony Szymszyck, Professeur à l'Université de Rennes et Sylvain Galier, Maître de Conférences à l'Université Toulouse 3 m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie. Je tiens aussi à remercier François Henn, Professeur à l'Université Montpellier 2 pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions.

Je remercie tous les membres et ex-membres de l'équipe IP2 (Interfaces, Physicochimie, Polymères) de l'Institut Européen des Membranes pour le climat sympathique dans lequel ils m'ont permis de travailler. Mes remerciements vont également à toute l'équipe de l'Institut de Membrane à l'Université de Kouban en Russie, pour tous les échanges techniques, scientifiques et pour leur sympathie et leur amitié.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à mes parents et à mon frère qui m'ont toujours épaulée dans ce projet. Je sais que mon absence a été longue et j'espère pouvoir un jour rattraper tout le retard accumulé. Malgré mon éloignement depuis de nombreuses années, leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

Résumé :

L'utilisation croissante d'acides organiques dans l'industrie alimentaire, chimique et pharmaceutique entraîne le développement de nouvelles technologies pour leur isolement, séparation et concentration à partir de solutions complexes. Les procédés électromembranaires constituent une voie prometteuse. Afin d'intensifier ces procédés, il est nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de transport de la solution d'ampholytes dans le système électromembranaire souvent couplé à des réactions chimiques. La composition des formes ioniques peut en effet varier en fonction du *pH* de la solution.

Les principaux objectifs de ce travail sont l'étude du comportement des systèmes membranaires contenant des solutions d'ampholytes (NaH_2PO_4 , $LysHCl$, KHT) dans un état d'équilibre (sans force de transfert ou sous très faible courant alternatif), et hors d'équilibre en régime d'électrodialyse (application d'un courant). Dans les deux cas, l'approche comprend une partie expérimentale et une partie théorique de caractérisation de transport de solution complexe. Dans le cadre de la modélisation associée, on a développé un modèle de système membranaire qui permet d'accéder à la distribution des formes d'ampholyte à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane en fonction des paramètres externes.

Les résultats de la comparaison des données expérimentales et de simulation de systèmes membranaires montrent et expliquent les spécificités des mécanismes de transfert des ions d'ampholyte associés aux changements du *pH* de la solution au cours de l'électrodialyse.

Mots clés :

Membranes échangeuses d'ions, ampholyte, composition des formes ioniques, électroséparation

Title :

Electro-separation of complex solutions for organic acid production : transport phenomena & reactions at the membrane/solution interfaces

Abstract :

The wide application of organic acids in the food, chemical and pharmaceutical industry is responsible for the increased interest in the development of new technologies for their isolation, separation and concentration from the complex solutions. The electro-membrane processes are promising. The difficulty to understand the transport mechanisms of the

amphoteric solution in the electromembrane system is the coupling of chemical reactions: the ionic forms composition can vary depending on the pH of the solution.

The main objectives are the study of the behavior of membrane systems containing ampholyte solutions (NaH_2PO_4 , $LysHCl$, KHT) in a steady state (without transfer force or under very low AC) and in a non-equilibrium state such as in electrodialysis regime (applying a current). In both cases, a study includes the experimental and theoretical parts of characterization of the complex solution transport. In the context of modeling a model of the membrane system which can calculate the ampholyte form distribution inside and outside the membrane depending on the external parameters was developed.

The comparison of experimental data and results obtained from the simulation of membrane systems containing ampholytes solutions, shows and explains the specific features in the transfer mechanism of ampholyte ions which associated with changes of the solution pH during electrodialysis and, as a consequence, with modification of ampholyte forms.

Keywords :

Ion-exchange membranes, ampholyte, ionic form composition, electroseparation

Intitulé et l'adresse de l'unité ou du laboratoire :

Institut Européen des Membranes (UMR 5635)

Université Montpellier 2, CC047

Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Laboratoire International Associé franco-russe MEIPA

Abréviations et symboles

Abréviations	Définition
AC	<i>courant alternatif</i>
ChP	<i>chronopotentiométrie</i>
CNAM	<i>Conservatoire National des Arts et Métiers</i>
DVB	<i>divinylbenzène</i>
ddp	<i>différence de potentiel</i>
EED	<i>électro-électrodialyse</i>
ED	<i>électrodialyse</i>
EDC	<i>électrodialyse conventionnelle</i>
EDI	<i>électro-déionisation</i>
EDMBP	<i>électrodialyse à membrane bipolaire</i>
EDS	<i>électrodialyse par substitution</i>
EM	<i>électrolyse à membrane</i>
EMT	<i>électro métathèse</i>
IUPAC	<i>Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée</i>
MBP	<i>membrane bipolaire</i>
MEA	<i>membrane échangeuse d'anions</i>
MEC	<i>membrane échangeuse de canions</i>
MEI	<i>membrane échangeuse d'ions</i>
PLA	<i>acide polylactique</i>
PVC	<i>polychlorure de vinyle</i>
SIE	<i>spectroscopie d'impédance électrochimie</i>

Symboles	Dimension	Définition
a_i	mol/l	<i>activité des espèces i</i>
$\overline{a_i}$	mol/l	<i>activité des espèces i à l'intérieur de la membrane</i>
C	mol/l	<i>concentration de la solution</i>
c_i	mol/l	<i>concentration des espèces i</i>
$\overline{c_i}$	mol/l	<i>concentration des espèces i à l'intérieur de la membrane</i>
c_i^b	mol/l	<i>concentration des espèces i au sein de la solution</i>
c_i^c	mol/l	<i>concentration des espèces i dans la solution jouxtant la membrane sur le côté appauvri</i>
c_i^d	mol/l	<i>concentration des espèces i dans la solution jouxtant la membrane sur le côté enrichi</i>
c_m	mol/l	<i>capacité d'échange de la membrane</i>
D	m^2/s	<i>coefficient de diffusion de la solution</i>
D_i	m^2/s	<i>coefficient de diffusion des espèces i</i>
$\overline{D_i}$	m^2/s	<i>coefficient de diffusion des espèces i à l'intérieur de la membrane</i>
d	m	<i>épaisseur de la membrane</i>
F	C/mol	<i>constante de Faraday</i>

f	Hz	fréquence
h	m	distance entre les membranes
I	A	courant
ΔI_0	A	amplitude du courant
i	A/m ²	densité de courant
i_{lim}	A/m ²	densité de courant limite
$i_{\text{lim}}^{\text{exper}}$	A/m ²	densité de courant limite expérimentale
$i_{\text{lim}}^{\text{modele}}$	A/m ²	densité de courant limite du modèle
$i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$	A/m ²	densité de courant limite théorique
j		unité imaginaire
j_i	mol/s · m ²	densité de flux des espèces i
\bar{j}_i	mol/s · m ²	densité de flux des espèces i à l'intérieur de la membrane
j_T	mol/s · m ²	densité totale de flux
K_a		constante d'acidité
K_e		constante d'autoprotolyse de l'eau
l	m	longueur
pI		point isoélectrique
pK_a		constante de dissociation
R	J/mol · K	constante universelle des gaz parfaits
R_{mb}	Ohm	résistance de la membrane
R_{mb+sol}	Ohm	résistance de la membrane avec la solution
R_{Ohm}	Ohm	résistance ohmique
R_{sol}	Ohm	résistance de la solution
R_δ	Ohm	résistance des couches de diffusion
s	m ²	surface
T	K	température
T_i		nombre de transport du contre- ion i dans la membrane
t	s	temps
t_i		nombre de transport du contre- ion i dans la solution
U	V	tension
ΔU_0	V	amplitude de la tension
V	m/s	vitesse d'écoulement de la solution
Y		longueur de dessalement (adimensionnelle)
Z	Ohm	impédance
Z'	Ohm	partie réelle de l'impédance
Z''	Ohm	partie imaginaire de l'impédance
z_i		charge d'espèce i (valence)
δ	m	épaisseur de la couche de diffusion
φ	V	tension
$\bar{\varphi}$	V	tension à l'intérieur de la membrane
$\Delta\varphi$	V	différence de potentiel
$\Delta\varphi'$	V	différence de potentiel diminuée de la chute de tension ohmique

$\Delta\varphi^c$	V	<i>différence de potentiel à travers la couche de concentration</i>
$\Delta\varphi^d$	V	<i>différence de potentiel à travers la couche de dilution</i>
$\Delta\varphi^m$	V	<i>différence de potentiel à travers la membrane</i>
$\Delta\varphi^{mc}$	V	<i>potentiel de Donnan à l'interface de la membrane côté couche de concentration</i>
$\Delta\varphi^{md}$	V	<i>potentiel de Donnan à l'interface de la membrane côté couche de dilution</i>
$\Delta\varphi_{Ohm}$	V	<i>différence de potentiel ohmique</i>
$\Delta\varphi_{tot}$	V	<i>différence de potentiel totale</i>
κ	S/m	<i>conductivité</i>
$\tilde{\mu}_i$	J/mol	<i>potentiel électrochimique</i>
$\overline{\tilde{\mu}_i}$	J/mol	<i>potentiel électrochimique à l'intérieur de la membrane</i>
$\tilde{\mu}_i^\circ$	J/mol	<i>potentiel chimique standard</i>
$\overline{\tilde{\mu}_i^\circ}$	J/mol	<i>potentiel chimique standard à l'intérieur de la membrane</i>
θ	rad	<i>décalage de phase</i>
ρ	$Ohm \cdot m$	<i>résistivité</i>
τ	s	<i>temps de transition</i>
ω	rad/s	<i>fréquence angulaire</i>

Table des matières

Introduction générale	1
1 Synthèse bibliographique	4
1.1 Généralités sur les procédés membranaires	4
1.1.1 Définition des membranes échangeuses d'ions	4
1.1.2 Procédés impliquant des MEI	8
1.2 Caractérisation générale d'acides organiques	20
1.2.1 Description et propriétés	20
1.2.2 Application des acides organiques	24
1.2.3 Méthodes électromembranaires pour la production des acides organiques	26
1.3 Transfert de solutions d'ampholyte à travers une MEI	34
1.3.1 Caractéristiques de membranes échangeuses d'ions dans des solutions ampholytes à état d'équilibre	35
1.3.2 Transport des solutions d'ampholytes sous régime d'électrodialyse	37
1.4 Conclusions	39
2 Matériel et méthodes	41
2.1 Matériaux	41
2.1.1 Solutions	41
2.1.2 Membranes	48
2.2 Techniques expérimentales	51
2.2.1 Détermination de la conductivité électrique de la membrane	51
2.2.2 Détermination et analyse des caractéristiques électrochimiques du système membranaire pendant l'électrodialyse	53
3 Comportement du système membranaire à l'état d'équilibre contenant une solution d'ampholyte	65
3.1 Etude des caractéristiques de membranes échangeuses d'anions équilibrées dans une solution des sels de phosphate	65
3.1.1 Modèle théorique	66
3.1.2 Comparaison des résultats calculés par simulation à ceux obtenus expérimentalement	75
3.2 Etude des caractéristiques de membranes échangeuses de cations équilibrées dans un chlorhydrate de lysine	79
3.2.1 Modèle théorique	80

3.2.2	Comparaison des résultats estimés par simulation avec ceux obtenus expérimentalement.....	85
3.3	Conclusions.....	87
4	Transport des ions d'ampholyte à travers les membranes échangeuses d'ions sous régime d'électrodialyse.....	89
4.1	Etude du système NaH ₂ PO ₄ /AMX	89
4.1.1	Modèle théorique	90
4.1.2	Analyse expérimentale des résultats du transport.....	106
4.2	Etude du système LysHCl/Nafion	114
4.2.1	Modèle théorique	115
4.2.2	Analyse expérimentale des résultats du transport.....	125
4.3	Etude du système KHT/AMX	132
4.3.1	Modèle théorique	133
4.3.2	Analyse expérimentale des résultats du transport.....	143
4.4	Conclusions.....	146
	Conclusions générales	149
	Bibliographie.....	154

Introduction générale

Pertinence de la recherche

Un des défis sociétaux est de réduire significativement la part du pétrole dans l'économie globale, en tant que source d'énergie mais également en tant que matière première pour la fabrication des plastiques notamment. Dans ce cadre, la demande mondiale de production en acides organiques a considérablement augmenté en raison de leurs applications récentes pour la fabrication industrielle de polymères thermoplastiques biodégradables (PLAs ou poly (acide lactique)). Les biopolymères sont très respectueux de l'environnement. Premièrement, ils sont produits à partir de matières premières renouvelables, deuxièmement, ils n'entraînent pas d'émissions supplémentaires de CO_2 dans l'atmosphère, et troisièmement, ils finissent par se décomposer avec le temps. Cet axe de production constitue une alternative de choix à la voie pétrochimique car elle s'inscrit dans le développement durable.

Selon la source de matière première utilisée et les procédés de transformation mis en œuvre, la production des acides organiques nécessite différentes étapes : séparation du milieu d'origine ou de synthèse, purification, concentration, conversion. Dans cette optique, un grand nombre d'études et de réalisations ont montré les potentialités des procédés électromembranaires [1] – [4] :

- ✓ réduction significative de la consommation de produits chimiques et des rejets;
- ✓ haute sélectivité du procédé (de par les propriétés des matériaux membranaires utilisés);
- ✓ selon l'application visée, grande adaptabilité technologique: électrodialyse conventionnelle, électrodialyse à membranes bipolaires, électrodialyse à deux phases, électro-électrodialyse, électro-désionisation, électropermutation;
- ✓ haute compatibilité technique (couplage de procédés membranaires, biologiques (fermenteurs), d'échange d'ions).

Des processus d'électrodialyse de purification, de séparation et de concentration de substances en combinaison avec d'autres méthodes membranaire sont mis en œuvre activement pour tendre vers une chimie «verte». Il s'agit d'une industrie en plein essor basée sur le traitement complexe de la biomasse et des déchets organiques [5].

Le facteur limitant pour le développement rapide des électroséparations de solutions d'ampholytes est le manque de compréhension des mécanismes de transfert de ces solutions en électrodialyse.

La complexité de ces mécanismes est déterminée par les réactions de conjugaison chimique: un ampholyte est une substance pouvant se comporter à la fois comme un acide et une base et ainsi modifier sa charge électrique en fonction du pH de l'environnement. En outre, ces espèces peuvent être impliquées dans une réaction chimique avec un groupe fixe de la membrane, ainsi qu'avec les ions H^+ et OH^- générés au niveau de l'interface membrane/solution sous forte densité de courant. Ainsi, l'étude du comportement des solutions d'ampholytes dans le processus de l'électrodialyse, l'identification de leurs particularités en comparaison avec des solutions d'électrolytes forts et la compréhension des mécanismes et des facteurs influant sur le transport de ces substances sont nécessaires pour l'amélioration des techniques électromembranaires appliquées au traitement de solutions complexes.

Principaux objectifs:

Dans le champ d'application de cette thèse, l'étude comprend une partie théorique et une partie expérimentale de caractérisation de phénomènes de transport de solutions complexes contenant des ampholytes. Ainsi, les principaux objectifs de la thèse sont l'étude du comportement des systèmes membranaires contenant des solutions amphotères dans un état d'équilibre (sans force de transfert) ou sous très faible courant alternatif (conductivité membranaire), et hors d'équilibre en régime d'électrodialyse (application d'un courant) – avec les caractéristiques voltampérométriques, chronopotentiométriques et impédancemétriques. Pour modéliser une cellule élémentaire d'électrodialyse nous avons développé un modèle de système membranaire qui peut calculer la distribution des formes d'ampholyte à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane en fonction des caractéristiques externes.

Signification pratique:

La complexité des processus qui se produisent à l'interface membrane/solution a également un aspect positif : le nombre de paramètres d'action de ces procédés donne aux ingénieurs plus de possibilités pour piloter le système membranaire afin d'assurer la séparation dans la direction souhaitée. Les connaissances acquises des particularités du comportement des systèmes membranaires contenant des solutions amphotères peuvent être utilisées pour intensifier des processus électromembranaires pour la production et la séparation des acides organiques faibles. En particulier, la variation imposée du pH dans la couche de dilution permet d'obtenir la forme désirée d'ampholyte et, en conséquence, l'intensité désirée du transport de ces ions à travers la membrane échangeuse d'ions.

Structure de la thèse:

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres : le *premier chapitre* bibliographique est subdivisé en trois sections. La première section est consacrée aux procédés membranaires (définition des membranes échangeuses d'ions et principe des procédés les impliquant). La deuxième section présente des caractéristiques d'acides organiques, leurs applications et des méthodes électromembranaires pour leur production. Des particularités du transport de solution d'ampholyte à travers une membrane échangeuses d'ions à état d'équilibre et sous régime d'électrodialyse sont discutées dans une troisième section. Le *deuxième chapitre* détaille les matériels (membranes et solutions) utilisés pour cette étude ainsi que les techniques expérimentales de détermination des caractéristiques de système membranaire. Le *troisième chapitre* est dédié à l'étude théorique et expérimentale du comportement du système membranaire à état d'équilibre contenant une solution d'ampholyte. Enfin, le *quatrième chapitre* est consacré à l'étude théorique et expérimentale du transport des ions d'ampholyte à travers les membranes échangeuses d'ions en régime d'électrodialyse.

1 Synthèse bibliographique

1.1 Généralités sur les procédés membranaires

1.1.1 Définition des membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont des films insolubles qui agissent comme une barrière à perméabilité sélective entre deux compartiments qu'ils séparent. Elles contiennent des ions fixes et d'autres mobiles. Les ions mobiles peuvent être substitués de manière stœchiométrique par d'autres ions de même charge lorsque la membrane est au contact avec une solution d'électrolyte (échange ionique), ou transférés d'un compartiment à l'autre sous l'effet d'une force de transfert, généralement un gradient de potentiel électrique ou/et chimique.

En fonction de la nature et de la répartition des groupes échangeurs qu'elles portent, les MEI peuvent être classées en deux catégories : (i) membranes homopolaires ; (ii) membranes bipolaires.

Les membranes homopolaires sont elles-mêmes classées en fonction du signe de la charge du groupe échangeur ou groupe fonctionnel: (i) membranes échangeuses de cations (MEC) si la charge est négative, les cations sont alors les ions mobiles ; (ii) membranes échangeuses d'anions (MEA) si la charge est positive, les anions sont alors les ions mobiles.

1.1.1.1 Membranes homopolaires

Les membranes échangeuses de cations (MEC) portent des groupes chargés négativement greffés sur une matrice polymère. Selon la facilité de ces groupes à échanger les ions mobiles de charge opposée (les cations), les MEC seront des membranes à caractère « acide fort » ($-SO_3^-$), actives sur un très large domaine de pH ou « acide faible » ($-CO_2^-$; $-PO_3^{2-}$; $-HPO_2^-$), dont l'activité d'échange sera fonction du pH en raison du pK_a des groupes fixés. Le caractère hydrophile de la membrane dépendra en partie de la nature des sites échangeurs. Leur nombre de mole par unité de masse de membrane sèche reflète la capacité d'échange du matériau membranaire.

Les cations mobiles (contre-ions) seront transférés au travers de la MEC alors que les anions de même signe que les sites fonctionnels (co-ions) seront exclus de la membrane, du moins pour des concentrations en électrolyte relativement faibles (domaine d'exclusion de Donnan). Les MEI ont fait l'objet de nombreuses représentations structurales. Celles que nous avons mises en avant dans la Figure 1.1 illustrent le caractère homogène ou hétérogène d'une MEC. On peut alors concevoir que pour une même capacité d'échange, le matériau homogène (a) aura une meilleure conductivité électrique que le matériau hétérogène (b).

Les membranes échangeuses d'anions (MEA) portent des groupes chargés positivement. Comme pour les MEC, selon la facilité de ces groupes à échanger les ions mobiles de charge opposée (les anions), les MEA seront à caractère « base forte » ($-NH_3^+$) ou « base faible » ($-NR_2H^+$, $-NRH_2^+$, $-C_5H_4NH^+$). Dans ce dernier cas, l'activité de l'échange ionique dépendra aussi du pH en raison du pK_a des groupes fonctionnels.

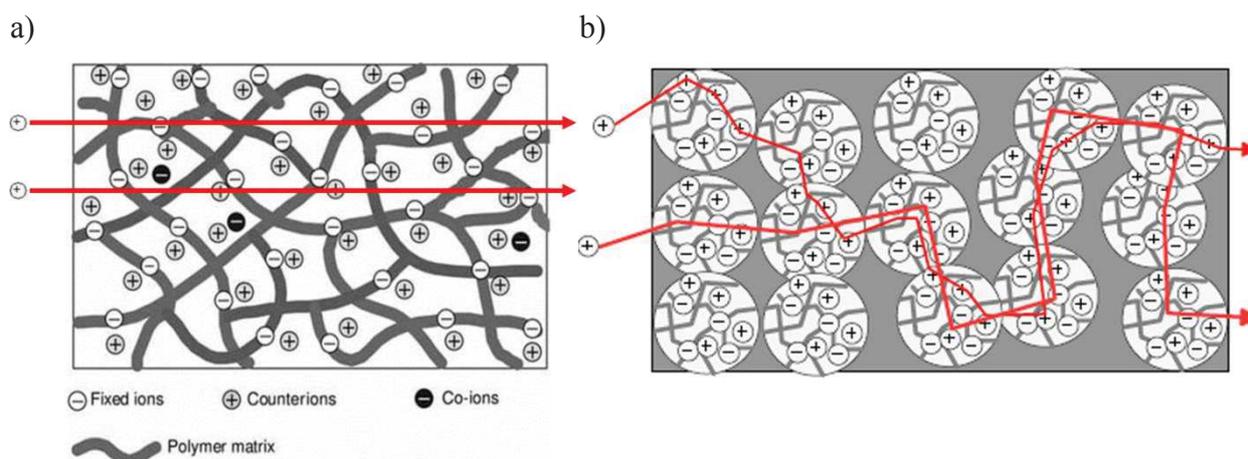


Figure 1.1 – Représentation d'une MEC de structure a) homogène ou b) hétérogène [6]

1.1.1.2 Membranes bipolaires

La membrane bipolaire (MBP) est un assemblage d'une couche échangeuse d'anions et d'une couche échangeuse de cations. A la jonction de ces deux couches, se produit, sous l'effet d'un champ électrique suffisamment intense, une dissociation de l'eau qui génère des protons et des ions OH^- . Ces derniers, toujours sous l'effet du champ électrique migreront dans la couche échangeuse d'anions pour être transférés dans la solution aqueuse du côté anodique. Les protons migreront dans le sens opposé pour être transférés dans la solution aqueuse (Figure 1.2). L'avantage de ces membranes est de générer en même temps sur

chacune de leurs faces des protons et des ions OH^- issus d'une seule réaction de dissociation de l'eau alors qu'avec des électrodes, les réactions électrochimiques ne permettent de produire que l'un de ces deux ions proton ou ion OH^- . La dépense énergétique théorique sera donc plus faible avec la membrane bipolaire qu'avec un couple d'électrodes, ne serait ce qu'en raison de l'absence de surtension de dégagement gazeux (hydrogène côté cathode et oxygène côté anode).

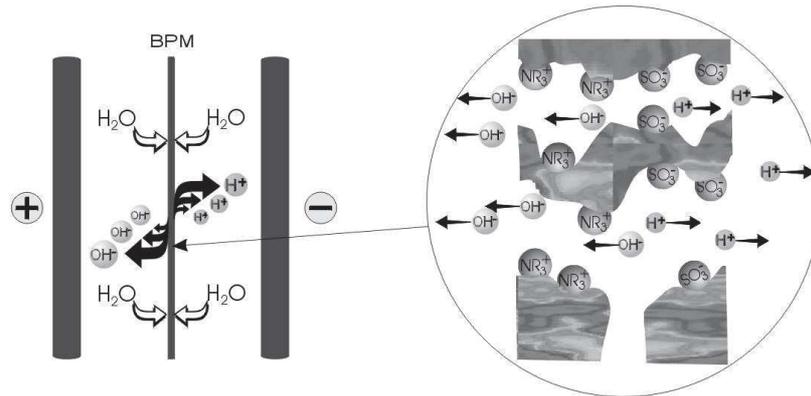


Figure 1.2 – Principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire (partie agrandie – alternance de couche échangeuse d'anions (à droite) et de cations (à gauche)) [7]

En dehors de cette typologie selon la nature et la répartition des sites fonctionnels, les MEI peuvent aussi être classées selon l'homogénéité de leur structure comme l'a montré la Figure 1.1. Toutefois, cette classification est réductrice et ne donne pas l'information principale : MEC, MEA ou MBP.

1.1.1.3 Caractéristiques des MEI

Ici, notre but n'est pas de décrire de façon exhaustive les principales caractéristiques physicochimiques et structurales des MEI, mais de présenter brièvement le cahier des charges que doit respecter toute MEI.

Tout d'abord, les propriétés des MEI dépendront des paramètres de synthèse comme la nature de la matrice polymère, le taux de réticulation, la nature des sites fonctionnels et le taux de greffage. La Figure 1.3 montre ces interdépendances et indique qu'il va être délicat d'obtenir la membrane idéale.

Une MEI doit respecter le cahier des charges suivant :

- Une bonne perméabilité sélective (permsélectivité). La membrane doit être imperméable aux seuls co-ions et ce, dans une large gamme de concentration de la solution externe. La Figure 1.3 indique que la permsélectivité dépend à la fois du taux de réticulation et de la nature et de la concentration des sites fonctionnels.
- Une faible résistance électrique. Un procédé électromembranaire devra être économe en énergie électrique sachant que les principales pertes ohmiques sont dues aux membranes.
- Une bonne stabilité chimique (résistance aux oxydants en particulier), mécanique (contraintes dues à un montage de type filtre-presse), thermique (fonctionnement possible sur une gamme de température de 20 à 70 °C environ).
- Un faible coût sachant qu'une MEI est un objet technologique destiné à être installé en grandes dimensions pour des applications industrielles.

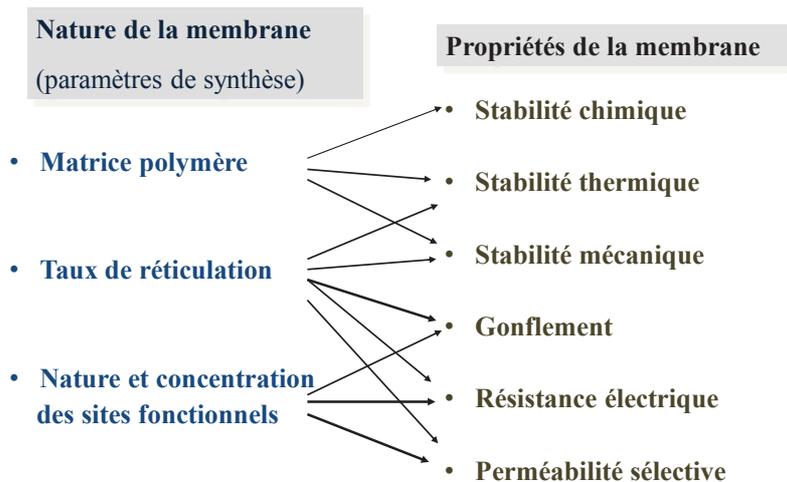


Figure 1.3 – Relations entre les paramètres de synthèse et les propriétés d'une MEI

Malgré ce cahier des charges contraignant, la Figure 1.3 montre que les MEI peuvent être synthétisées à façon en fonction de l'application visée. Ainsi, pour du dessalement ou de la potabilisation d'eaux saumâtres, la résistance électrique et le coût seront les paramètres majeurs. Pour un traitement de solutions acides issues de l'électrométallurgie, la stabilité chimique sera aussi à prendre en compte. Pour de la reconcentration de solution, la teneur en eau (gonflement) devra être bien maîtrisée.

1.1.2 Procédés impliquant des MEI

Pour ces procédés, le principe de séparation est le transfert d'ions et la force de transfert est généralement un gradient de potentiel électrique (*électrodialyse conventionnelle et à membrane bipolaire, électrolyse à membrane*) ou une différence de concentration (*dialyse de diffusion et dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan*). Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable. L'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable, sous l'effet d'un champ électrique. De mobilité différente selon leur taille, leur concentration, leur charge, leur encombrement, les ions ne migrent pas de la même façon à travers les membranes. Par exemple, les nitrate, chlorure et anions monovalents sont très bien éliminés alors que les sulfate passent plus difficilement. On classera ces procédés selon la force de transfert comme le montre la Figure 1.4.

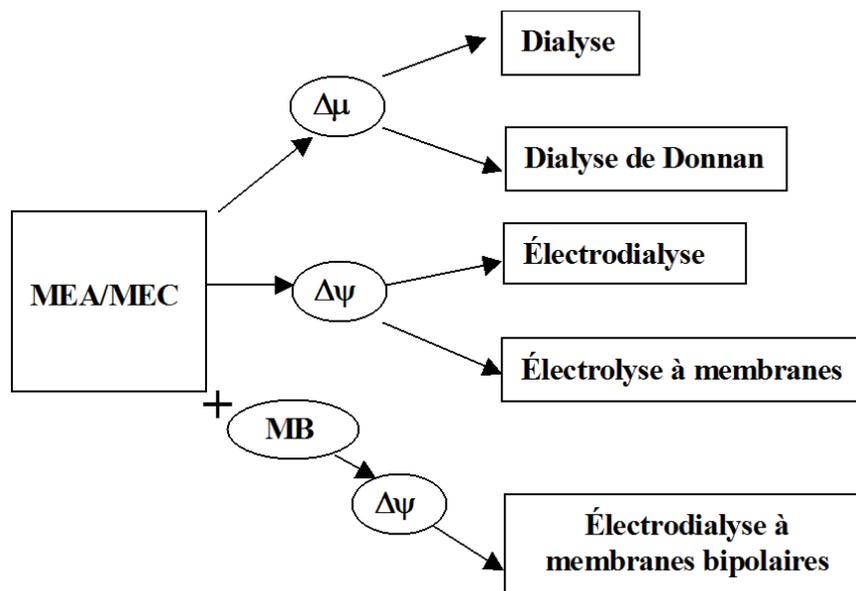


Figure 1.4 – Principaux procédés impliquant des MEI et des MBP

1.1.2.1 Force de transfert : différence de concentration

Dialyses

Ici, la force de transfert est une différence de concentration de part et d'autre de la membrane. Pour toute opération de dialyse, la solution traitée circule d'un côté de la

membrane, le compartiment donneur et les espèces aptes à traverser la membrane sont transférées dans le second compartiment, appelé compartiment receveur. Appliquée à l'extraction des acides, la dialyse de diffusion est alors appelée dialyse d'acide (Figure 1.5a). Elle met en oeuvre une membrane à forte fuite en proton qui lui confère une perméabilité élevée vis à vis des acides et une perméabilité beaucoup plus réduite vis à vis des sels, plus spécialement des sels de cations bivalents. La dialyse de base est fondée sur un principe tout à fait similaire mais symétrique : une forte fuite en ions OH^- de certaines membranes échangeuses de cations leur confère une plus grande perméabilité vis à vis des bases que des anions du sel métallique (Figure 1.5b).

Dans la dialyse ionique croisée (Figure 1.6), la membrane possède une haute perméabilité. En principe, elle ne laisse fuir aucun co-ion et elle est totalement perméable aux contre-ions. Sous l'effet du phénomène d'inter-diffusion, le contre-ion à extraire présent initialement dans le circuit donneur, est transféré au travers de la membrane dans le circuit receveur, mais dans le même temps, un contre-ion passe du circuit receveur au circuit donneur. Le résultat est un échange d'ions de part et d'autre de la membrane, entre deux solutions aqueuses, d'où le terme de dialyse ionique croisée. L'électroneutralité des électrolytes et de la membrane est donc conservée.

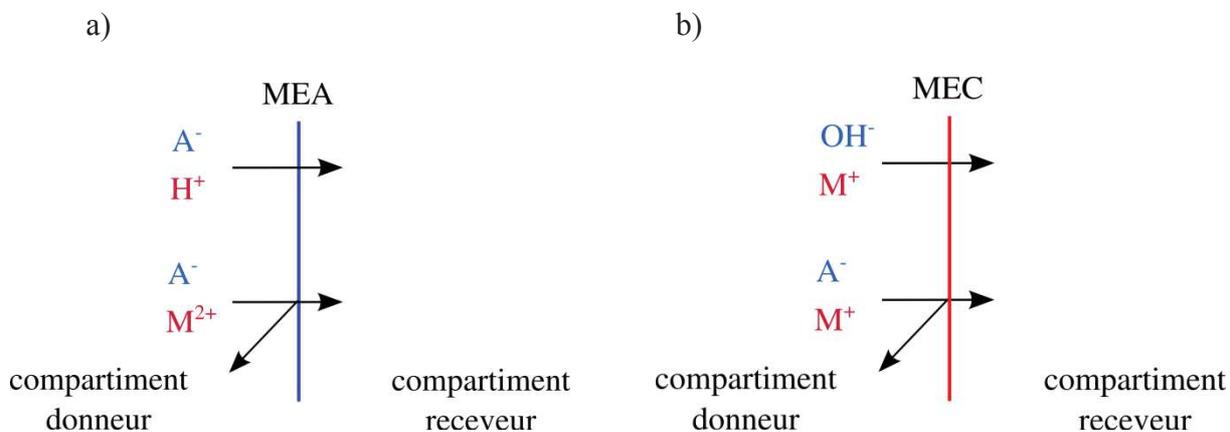


Figure 1.5 – Dialyse a) d'acide : de l'acide HA pur est récupéré dans le compartiment receveur et b) de base : de la base pure MOH est récupérée dans le compartiment receveur

En règle générale, les solutions des circuits donneur et receveur circulent en sens opposé de part et d'autre de la membrane comme le montre la Figure 1.7 pour la dialyse d'acide.

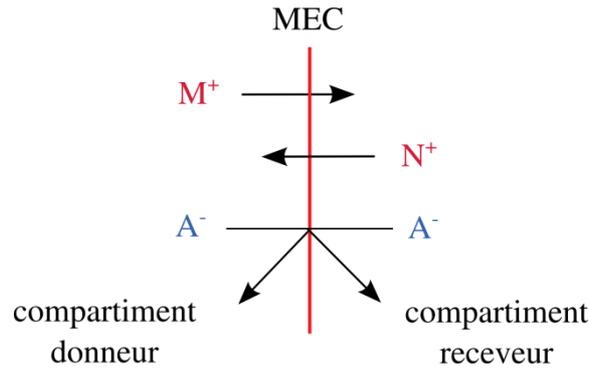


Figure 1.6 – Dialyse ionique croisée

Les techniques de dialyse n'offrent pas la possibilité de reconcentrer après extraction. Néanmoins elles sont simples et faciles à mettre en œuvre et peu consommatrices d'énergie. Elles ont des niches d'applications dans les cas où l'environnement technique et les exigences de rentabilité les placent en meilleure position par rapport aux procédés séparatifs concurrents.

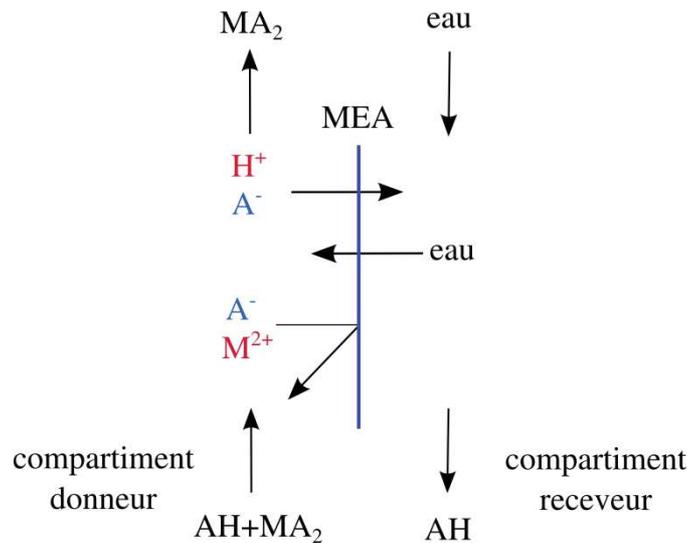


Figure 1.7 – Circulation à flux croisés pour les opérations de dialyse (cas de la dialyse d'acide)

1.1.2.2 Force de transfert : gradient de potentiel électrique

L'application d'un champ électrique comme force de transfert à un empilement de dialyse accroît de façon très significative la vitesse de transfert des ions à travers les membranes. Parmi les procédés à membranes échangeuses d'ions utilisant le champ électrique comme force de transfert, on distingue, *l'électrodialyse à membrane homopolaire* (ED), *l'électrodialyse à membrane bipolaire* (EDMBP), *l'électro-électrodialyse* (EED) et *l'électrolyse à membrane* (EM).

Electrodialyse conventionnelle (ou électrodialyse de concentration EDC)

L'électrodialyse est le procédé séparatif le plus répandu faisant intervenir des membranes échangeuses d'ions. On distingue l'électrodialyse à membranes homopolaires (ED) et l'électrodialyse à membrane bipolaire (EDMBP). D'une manière générale, dans l'électrodialyse, les opérations d'extraction, de reconcentration et de substitution se réalisent sans l'intervention directe des électrodes. Celles-ci sont placées à l'extrémité des empilements de membranes et leur unique rôle est de maintenir un champ électrique de part et d'autre des membranes. Ce sont uniquement les flux ioniques transmembranaires qui conduisent aux opérations d'extraction, de reconcentration et de substitution.

Dans une cellule d'électrodialyse, chaque couple de membranes délimite un compartiment qui contient soit le milieu à traiter, soit le milieu qui recueille le produit final, soit la solution auxiliaire pour l'injection d'espèces ioniques exogènes. Une cellule élémentaire est constituée de deux, trois ou quatre compartiments. Cette cellule élémentaire est reproduite un certain nombre de fois pour constituer un empilement d'électrodialyse.

L'empilement est de type filtre-pressé avec des électrodes planes aux extrémités. Les compartiments homologues d'un même empilement sont reliés entre-eux en parallèle et constituent un circuit.

Aux extrémités des empilements circulent les solutions au contact avec les électrodes. Dans ces circuits se produisent les réactions électrochimiques de réduction cathodique, d'une part, et d'oxydation anodique, d'autre part. Ces compartiments sont isolés de l'ensemble de l'empilement d'électrodialyse. On peut disposer d'un ou de deux circuits d'électrode, selon que l'on utilise ou non la même solution. L'application d'une *ddp* entre les électrodes provoque donc d'une part des réactions d'électrolyse dont les produits demeurent confinés

dans les circuits d'électrode, et d'autre part, sous l'effet du champ électrique réparti sur toute la longueur de l'empilement, des transferts ioniques au travers des membranes.

Dans un empilement d'électrodialyse, le nombre de circuits est égal au nombre de compartiments d'une cellule élémentaire, plus un. Ainsi, pour un empilement d'électrodialyse à deux compartiments, on comptera trois circuits : le circuit diluat, le circuit concentrat et le circuit électrodes (Figure 1.8).

Du point de vue hydraulique, les compartiments d'électrodialyse sont reliés en parallèle. Sur le plan électrique, ils sont en série car les systèmes membrane-solution peuvent être considérés comme des conducteurs ioniques en série.

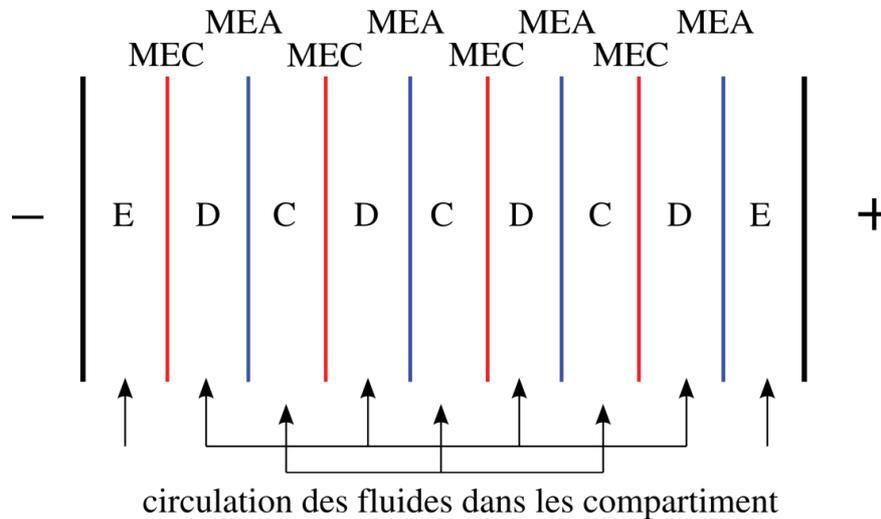


Figure 1.8 – Electrodialyse conventionnelle à 2 compartiments. (D : dilution ; C : concentration)

L'électrodialyse à deux compartiments ou *électrodialyse de concentration* (Figure 1.8) est la plus répandue. Elle permet d'obtenir une solution concentrée et une solution diluée.

L'électrodialyse à 3 compartiments permet la transformation d'un électrolyte MX en son acide HX peu dissocié. Dans le compartiment d'alimentation à partir duquel sont injectés les protons (compartiment A), on introduit un acide minéral complètement dissocié tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Comme le montre la Figure 1.9, sous l'effet du champ électrique, les protons sont transférés depuis le compartiment A jusqu'au compartiment de substitution (compartiment S) où le proton va se combiner avec l'anion X^- pour former l'acide peu dissocié HX qui se comporte comme une molécule neutre. Sous

l'effet du champ électrique, le cation M^+ initialement présent dans le compartiment S va être transféré dans le compartiment adjacent du côté cathodique (compartiment R) où il se combine à l'anion A^- qui provient du circuit d'injection. Le bilan final de l'ensemble de ces transferts ioniques et de cette réaction d'association pour former l'acide peut être écrit sous la forme de la transformation chimique suivante :

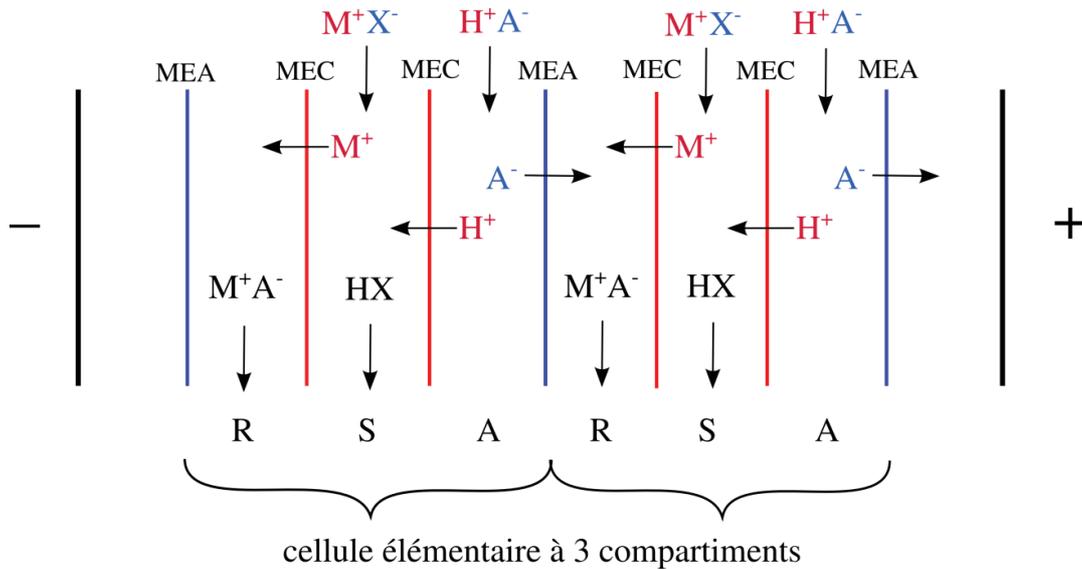
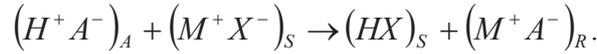


Figure 1.9 – Electrolyse à 3 compartiments

En électrodialyse à 4 compartiments (dite de double substitution), la cellule élémentaire contient quatre compartiments constitués par une juxtaposition alternée de membranes échangeuses de cations et de membranes échangeuses d'anions. Les électrolytes de départ ($B^+ A^-$) et ($C^+ D^-$) sont placés dans les circuits de dilution D1 et D2 (Figure 1.10). Sous l'effet du champ électrique et de l'organisation des membranes les unes par rapport aux autres, les électrolytes ($B^+ A^-$) et ($C^+ D^-$) disparaîtront de leurs compartiments d'origine. L'anion A^- va se combiner au cation C^+ dans le circuit R1 et l'anion D^- va se combiner au cation B^+ dans le circuit R2. Par cette opération, il est possible de substituer, au cation d'un électrolyte donné, le cation d'un autre électrolyte et inversement pour l'anion. Le bilan final de cette opération peut être écrit sous la forme de la transformation chimique suivante :

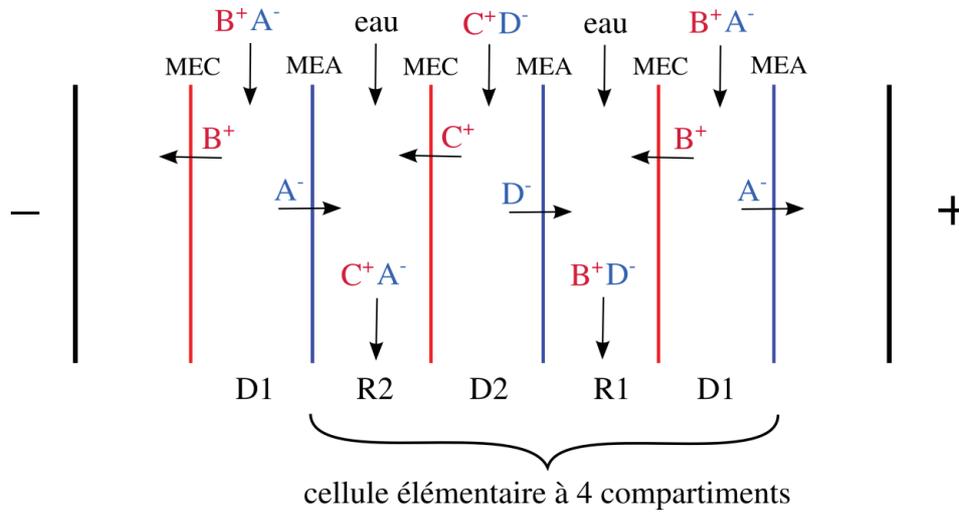
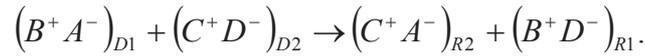


Figure 1.10 – Electrodesalination à 4 compartiments

On peut citer les exemples de régénération de soude et de sels d'ammonium à partir d'ammoniaque et de sels de sodium ou celle des bains de révélation photographique selon :



Les procédés électromembranaires de séparation tels que l'électrodesalination (ED), l'électrodesalination (EED) ainsi que l'électrolyse à membrane (EM) peuvent se développer dans la mesure où les performances des matériaux membranaires sont d'excellent niveau. Il doit en être ainsi pour leur perméabilité (séparation anion/cation) et pour leur sélectivité (séparation d'ions de mêmes signes mais de valences différentes). Pour toute application industrielle, les performances du procédé doivent être compatibles avec les conditions économiques du marché.

Electrodesalination à membrane bipolaire (EDMBP)

La membrane bipolaire (MBP) est un assemblage d'une couche échangeuse d'ions et d'une couche échangeuse de cations (Figure 1.2). L'électrodesalination à membrane bipolaire est donc l'inverse de la neutralisation acide-base. Les limitations d'une MBP sont tout d'abord le défaut de sélectivité des couches échangeuses d'anions et de cations. Il s'ensuit un transport du courant par les ions du sel. Les progrès récents dans la mise au point de MBP ont permis

de surmonter cette limite. Une autre limite est le palier de diffusion d'eau pour les fortes densités de courant (supérieures à $2000 A/m^2$).

L'EDMBP est une variante de l'électrodialyse qui connaît un grand développement. La cellule élémentaire est constituée de trois ou de deux compartiments (Figure 1.11 et Figure 1.12). Dans la configuration classique à 3 compartiments, le sel ($M^+ X^-$) circule dans le compartiment central. Sous l'effet de la dissociation de l'eau par les membranes bipolaires, les ions hydroxyles et les protons s'associent aux cations et anions du sel pour donner respectivement la base MOH et l'acide HX .

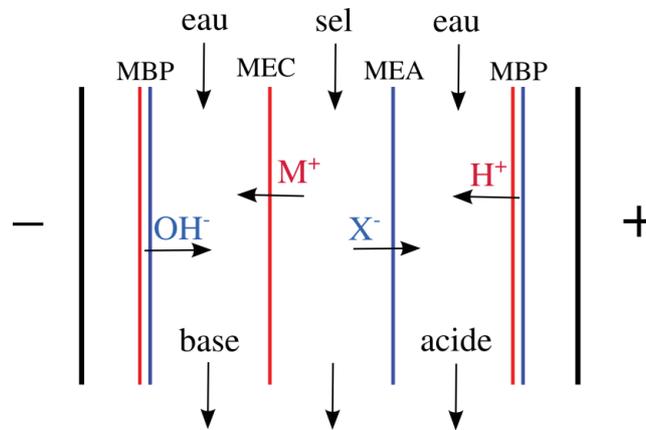


Figure 1.11 – Electrolyse à membrane bipolaire : configuration à 3 compartiments

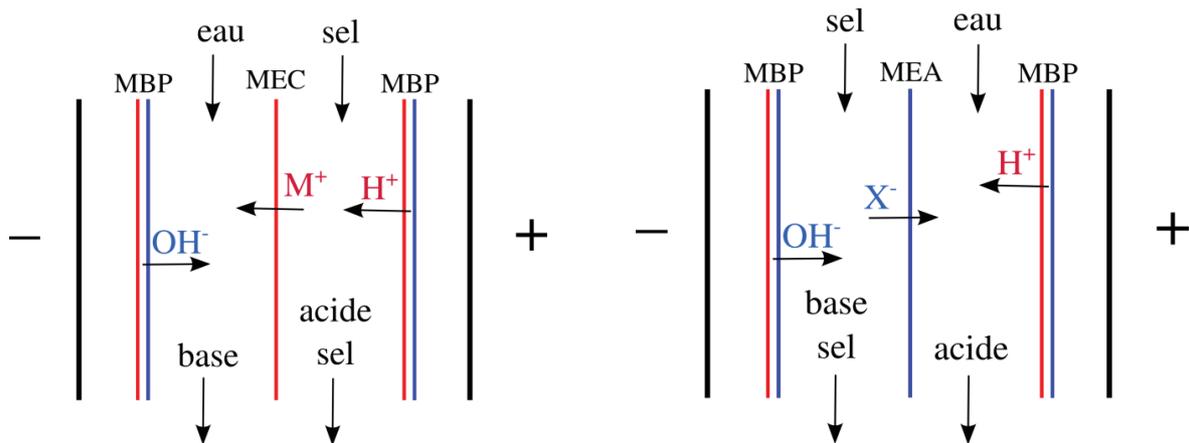


Figure 1.12 – Electrolyse à membrane bipolaire: configuration à 2 compartiments

Dans la configuration à 2 compartiments, on peut obtenir soit la base pure, soit l'acide pur (Figure 1.12). Ces configurations sont utilisées soit quand seule la fraction acide ou

basique est valorisable, ou quand l'une des solutions acide ou basique est peu conductrice donc trop résistante dans une configuration à 3 compartiments.

Electrolyse à membrane (EM)

Les cellules d'électrolyse sont généralement divisées en deux compartiments au moyen de séparateurs. Ces séparateurs ont pour fonction d'éviter le mélange des solutions au contact de chacune des électrodes (le catholyte et l'anolyte) tout en assurant une bonne conduction électrique, de nature ionique. Les séparateurs ont des structures et des compositions chimiques très variées. Ce sont des diaphragmes poreux ou des médias filtrants dont les diamètres équivalents de pores s'étendent sur une gamme comprise entre 100 nanomètres et 10 micromètres.

Les membranes échangeuses d'ions sont également employées comme séparateurs de cellules d'électrolyse. Avec celles-ci, seuls des ions d'un signe donné assurent majoritairement la conduction électrique.

L'électrolyse à membrane intervient à deux titres :

- comme technique préparative permettant, par électro-synthèse, de générer à grande échelle des produits chimiques (hydrogène, oxygène, chlore, soude, adiponitrile, etc...) ;
- comme technique séparative permettant d'épurer des effluents liquides.

Cette dernière utilisation a été introduite par l'équipe Bonnenay-Royon-Catonne du Laboratoire d'Électrochimie du CNAM à Paris qui l'ont baptisée «*électro-électrodialyse*» (EED).

Dans le langage courant, cette appellation s'est conservée. L'électro-électrodialyse à membrane n'est pas autre chose qu'une électrolyse à membrane appliquée au traitement d'effluents liquides.

Electro-Electrodialyse (EED)

Ce procédé a pour objet de traiter les solutions d'acide pour les reconcentrer ainsi que les mélanges d'acides et de sels métalliques. Dans ce dernier cas, il permet de récupérer l'acide purifié et reconcentré, alors que le métal est extrait sous forme de dépôt cathodique. Selon que l'anion de l'acide soit ou non électro-oxydable, on a les deux configurations illustrées par la Figure 1.13.

Il est évident que cette opération ne donnera des résultats satisfaisants que si la MEA séparant l'anolyte du catholyte a une fuite en protons réduite.

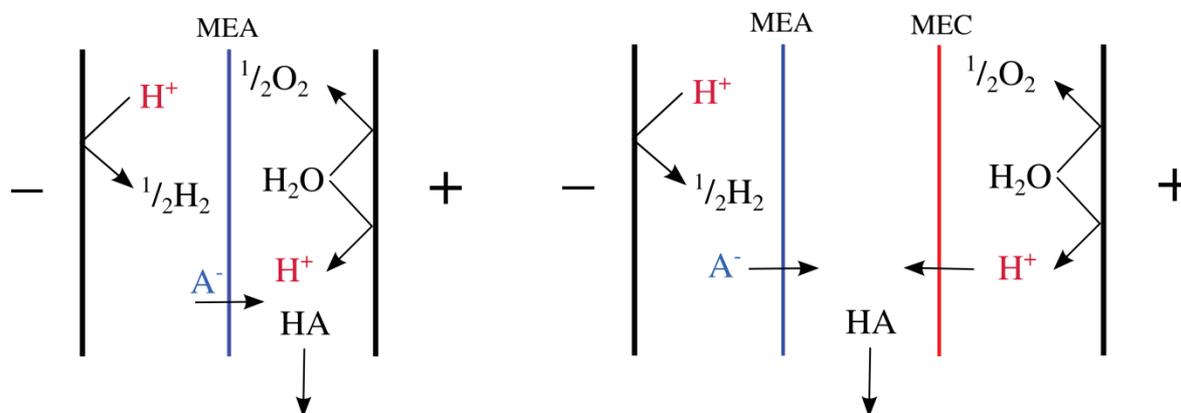


Figure 1.13 – EED d'une solution d'acide avec a) anion non électro-oxydable et b) électro-oxydable.

1.1.2.3 Limites de l'électrodialyse

En dehors du défaut de sélectivité des MEI, les procédés électromembranaires ont leurs limites dont la principale est la polarisation de concentration pouvant conduire à des interruptions d'opérations et le transport d'eau qui limite le niveau de reconcentration.

Conformément aux recommandations de l'IUPAC [8], l'apparition de gradients de concentration à l'interface membrane/solution sous l'action de forces externes s'appelle "polarisation de concentration". Le terme est utilisé dans les processus électro- et baromembranaires [9]. Dans les deux cas, l'origine de la polarisation de concentration est la différence de nombre de transport des espèces ioniques en raison de la perméabilité sélective des membranes. Ainsi, la polarisation de concentration est inhérente au processus de séparation électromembranaire. Quelquefois, la polarisation de concentration regroupe un ensemble de phénomènes qui accompagnent la formation de gradients de concentration, du courant induit sur la surface de la membrane (électrode) [10], y compris, un transfert sur limite.

Conformément à l'électrochimie classique, la formation de gradients de concentration à la surface de la membrane (électrode) conduit à limiter la densité de courant i . Avec la

croissance de i la concentration de l'électrolyte à l'interface membrane/solution C diminue (Figure 1.14). Lorsque C tend vers zéro (plus précisément, devient beaucoup plus petite que la concentration en électrolyte dans la solution agitée d'électrolyte), la densité de courant atteint une valeur limite (i_{lim}). La détermination du courant limite est décrite au paragraphe 2.2.2.2 « Voltampérométrie ».

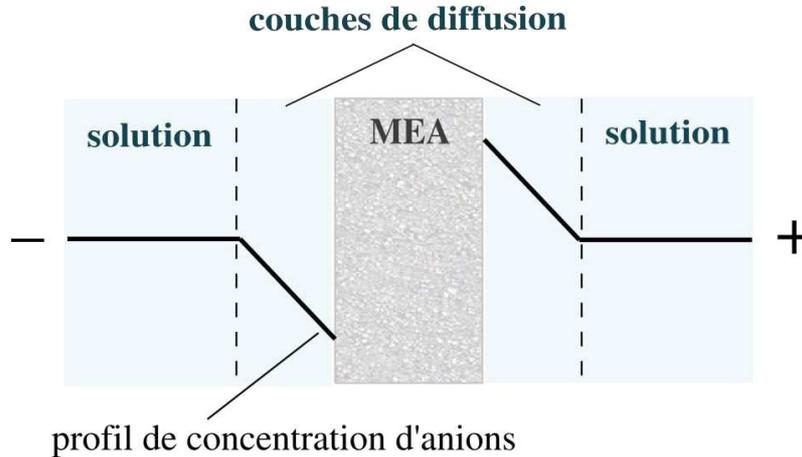


Figure 1.14 – Profils de concentration dans les couches de diffusion

1.1.2.4 Mécanismes de transfert de masse surlimite

La littérature identifie quatre mécanismes expliquant le transfert de masse surlimite [11]–[16] (Figure 1.15). Deux d'entre eux sont dus à la génération d'ions H^+/OH^- à l'interface membrane/solution [17], [18]. Selon les concepts modernes, les ions H^+/OH^- sont générés à l'intérieur de la double couche électrique [19] des membranes monopolaires par des réactions de protonation et déprotonation impliquant des groupes ioniques fixes comme des centres catalytiques et les molécules d'eau [20].

La vitesse de génération d'ions H^+/OH^- est exponentielle dépendant du champ électrique à l'interface membrane/solution. La dépendance exponentielle est déterminée par le second effet de Wien, qui se manifeste par « l'étirement » de la liaison entre l'anion de l'acide et le proton (ou le cation de la base et l'ion hydroxyle) et contribue à une orientation des molécules d'eau, ce qui réduit l'énergie nécessaire à leur dissociation [21]. Par conséquent, la constante de vitesse de la dissociation de l'eau augmente et la vitesse de la recombinaison reste inchangée [22].

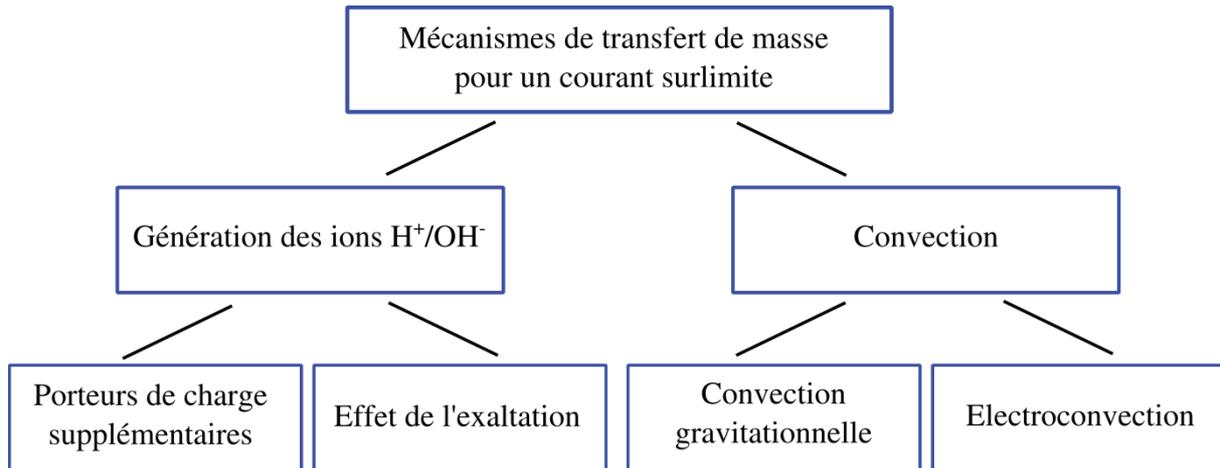


Figure 1.15 – Mécanismes de transport dans les modes surlimite

Il est important de noter que pendant longtemps on a cru que l'apparition de porteurs supplémentaires de charge électrique (ions H^+/OH^-) était la principale, sinon la seule cause du transfert de masse surlimite [17]. Cependant, cet effet entraîne un autre mécanisme moins évident – l'effet d'exaltation du courant limite. L'apparition des ions H^+ ou OH^- dans la solution à la surface de la membrane affecte la répartition du champ électrique. Par exemple, les ions OH^- générés dans la couche de dilution à la surface de la membrane échangeuse de cations "attirent" des cations de sel et provoquent ainsi l'accroissement (exaltation) du transport des ions de sel.

Deux autres mécanismes du transfert de masse surlimite facilitent le transfert d'ions de sels, les convections conjuguées de solution (induites par le courant électrique). Ce sont la convection gravitationnelle et l'électroconvection. Par rapport à la convection forcée ils génèrent une force additionnelle de mélange de la solution diluée à la surface de la membrane. Ce mélange est provoqué par l'apparition de tourbillons locaux à la suite de forces de volume.

L'électroconvection résulte de l'impact du champ électrique sur une charge électrique d'espace à la surface de membrane [10], [14]. La présence de vortex se produit à la suite de l'interaction du champ électrique avec une charge d'espace non-équilibrée sur une membrane dans le canal de dilution. Un tel mécanisme est appelé électrosmose de 2^{ème} type [23], contrairement à l'électrosmose de 1^{er} type, lorsque la charge d'espace est en double couche électrique quasi-équilibrée sur la surface de la membrane. Les effets du champ électrique sur la charge d'espace provoquent une augmentation de pression hydrostatique dans cette zone. Sous l'influence de la surpression, le fluide est dirigé vers la région voisine dans laquelle la

charge d'espace est sensiblement inférieure ou absente. Le mouvement du fluide sur les couches fixes provoque ainsi des tourbillons.

La convection gravitationnelle se développe en raison d'une répartition inégale de la masse volumique de la solution, ce qui entraîne une force d'Archimède de volume. Dans un canal de dilution avec des membranes verticales sur la surface de la membrane côté canal de dilution, la solution est plus diluée que dans le flux. En outre, la température dans la couche de diffusion, ayant une résistance électrique élevée, est augmentée par effet Joule. En conséquence, à la surface de membrane l'effet d'une force d'Archimède de volume est dirigé verticalement vers le haut, ce qui pourrait conduire à un mouvement tourbillonnaire d'une solution dans un espace à proximité de la surface de la membrane [24]. Des couches moins denses à la surface de la membrane sont poussées vers le haut tandis que des couches plus denses se déplacent vers le bas.

1.2 Caractérisation générale d'acides organiques

1.2.1 Description et propriétés

Les acides organiques les plus courants sont les acides carboxyliques dont l'acidité est conférée par le groupement $-COOH$. Les acides sulfoniques porteurs du groupement $-SO_2OH$ sont forts. Les alcools, porteurs du groupement $-OH$ peuvent se comporter comme des acides faibles. La stabilité de la base conjuguée de l'acide détermine le caractère plus ou moins fort de l'acide. D'autres groupements peuvent donner un caractère acide faible, le thiol $-SH$, l'énol et le phénol.

En règle générale, les acides organiques sont faibles et ne se dissocient que partiellement dans l'eau, contrairement à la plupart des acides minéraux. Les acides organiques de faible masse moléculaire (formique, lactique etc.) sont solubles dans l'eau alors que ceux à forte masse moléculaire (benzoïque etc.) le sont très peu ou pas du tout. Par contre, la plupart des acides organiques sont solubles dans les solvants organiques. Cependant, cette règle n'est pas respectée en présence de substituants qui affectent la polarité de ces acides.

Les acides organiques et leurs dérivés représentent un grand nombre de composés chimiques, nous allons en considérer seulement quelques uns qui sont les plus courants dans l'industrie, les composés à base d'acides carboxyliques.

1.2.1.1 Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques comprennent une chaîne alkyl ou/et aromatique liée à un groupement carboxyle (Figure 1.16). Les propriétés acides de ces substances sont dues au fait qu'elles peuvent relativement facilement libérer un proton. Les monoacides carboxyliques, à l'exception de l'acide formique, sont des acides faibles. Le degré de dissociation en solution aqueuse dépend de la nature du radical R lié au groupe carboxyle. Par exemple, la constante d'acidité de l'acide éthanoïque CH_3COOH est $1,75 \cdot 10^{-5}$. Les acides di- et tri-carboxyliques sont plus forts que les monocarboxyliques.

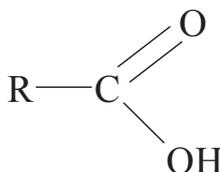


Figure 1.16 – Formule développée d'un acide carboxylique

Les acides carboxyliques réagissent avec différentes substances pour former une variété de composés. Selon le radical lié au groupe carboxyle, les acides carboxyliques sont classés selon :

- Aromatique (acide benzoïque)
- Aliphatique (y compris saturé (acide caproïque) et insaturé (acide acrylique))
- Alicyclique (quinique acide)
- Hétérocyclique (acide nicotinique).

Selon le nombre de groupes carboxyles un acide peut être:

- Monoacide (acide acétique)
- Dicarboxylique (acide oxalique)
- Polycarboxylique (acide citrique).

Avec l'introduction d'autres groupes fonctionnels dans les molécules d'acides (par exemple $-OH$, $=CO$, $-NH_2$ etc.), on obtient des acides alpha-hydroxylés, des cétoacides, des acides aminés, des acides gras etc..

1.2.1.2 Acide alpha-hydroxylé

Des acides alpha-hydroxylés sont des acides carboxyliques, qui contiennent à la fois un des groupes carboxyle et hydroxyle (Figure 1.17), par exemple l'acide lactique: $CH_3 - CH(OH) - COOH$. Des acides alpha-hydroxylés présentent toutes les propriétés propres aux acides (dissociation, formation de sels, esters, etc.) et les propriétés caractéristiques d'alcools (oxydation, formation d'éthers, etc.)

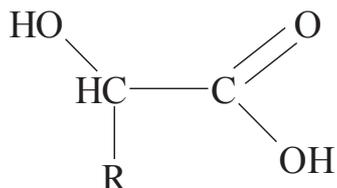


Figure 1.17 – Formule développée de l'acide alpha-hydroxylé

Le nombre de groupes $-COOH$ définit l'acidité des acides alpha-hydroxylés, et le nombre de groupes $-OH$ leur atomocité. De nombreux acides alpha-hydroxylés naturels contiennent un ou plusieurs atomes de carbone asymétrique et existent sous forme d'isomères optiques.

Les acides alpha-hydroxylés sont très répandus dans la nature (acides tartrique, citrique, malique, lactique et autres acides naturels). Leurs noms font référence à la source naturelle à partir de laquelle ils ont été extraits.

Selon le nombre de groupes carboxyles (acidité) les acides alpha-hydroxylés sont divisés en mono-, di- ou tribasiques, selon le nombre de groupes hydroxyle (atomocité) – en mono-, di-, etc. En fonction de la distance entre un hydroxyle et un groupe carboxyle on distingue α -acides, β -acides, γ -acides.

1.2.1.3 Acide aminé

Parmi les dérivés d'acides carboxyliques qui se retrouvent dans la matière vivante il y a les acides aminés. Les acides aminés sont des composés organiques dont la molécule contient simultanément des groupes carboxyles et des groupes amine (Figure 1.18).

Les propriétés physiques des acides aminés sont très différentes selon leur structure acido-basique (présence de groupements fonctionnels acides et basiques). Tous ces matériaux sont cristallins, plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques. Ils ont des points de

fusion relativement élevés. Ces propriétés indiquent clairement la nature particulière de ces composés.

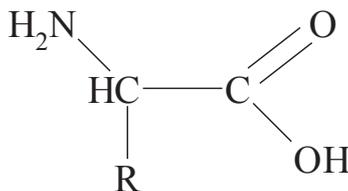


Figure 1.18 – Formule développée de l'acide aminé

Des acides aminés essentiels sont ceux qui ne peuvent être synthétisés dans l'organisme (humain ou animal) ou qui est synthétisé à une vitesse insuffisante. Ils doivent donc être apportés par l'alimentation, condition nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme. Pour l'homme, il y a huit acides aminés essentiels :

- Valine. Sources : céréales, des champignons, arachides, soja, produits laitiers.
- Isoleucine. Sources : amandes, noix de cajou, pois chiches, œufs, seigle, graines de tournesol.
- Leucine. Sources : riz brun, noix, lentilles, graines.
- Lysine. Sources : produits laitiers, noix et blé.
- Méthionine. Sources : lait, œufs, légumineuses (haricots, lentilles, soja).
- Thréonine. Sources : produits laitiers et œufs, noix et haricots.
- Tryptophane. Sources : soja, bananes, dattes, arachides, graines de sésame, lait, noix de pin.
- Phénylalanine. Sources : produits laitiers, œufs et soja.

1.2.1.4 Acide gras

Les acides gras sont des acides monocarboxyliques aliphatiques à chaîne ouverte contenus dans les graisses, les huiles et les cires d'origine végétale et animale. Les acides gras contiennent généralement une chaîne linéaire avec un nombre pair d'atomes de carbone.

Les acides gras peuvent être saturés (avec des liaisons simples entre les atomes de carbone), mono-insaturés (avec une double ou triple liaison entre les atomes de carbone) et poly-insaturés (avec deux ou plusieurs doubles ou triple liaisons). Ils diffèrent par le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne, et pour les acides insaturés, par la configuration, la position et le nombre de liaisons doubles et triples. Les acides gras peuvent être divisés selon

leur poids moléculaire : faibles (jusqu'à sept atomes de carbone), moyens (de huit à douze atomes de carbone) et plus élevés (plus de douze atomes de carbone). Le nombre de carbone des acides gras naturels est principalement pair, en raison de leur biosynthèse à partir de l'acétyl-coenzyme A.

Pour l'homme, l'acide essentiel est un acide contenant au moins une double liaison à une distance de plus de neuf atomes de carbone du groupe carboxyle.

Les acides gras réagissent de la même manière que les autres acides carboxyliques, ce qui entraîne l'estérification. La récupération des acides gras conduit à des alcools gras. Les acides gras insaturés peuvent également réagir par addition : l'hydrogénation, qui est la plus courante, est utilisée pour convertir des huiles végétales en margarine. A la suite de l'hydrogénation partielle des acides gras insaturés, des isomères cis, qui sont caractéristiques pour des graisses naturelles, peuvent se convertir dans la forme trans.

1.2.2 Application des acides organiques

Les acides organiques sont largement utilisés dans l'alimentation, les boissons, la pharmacie, les cosmétiques, les matières plastiques, les résines et d'autres produits de la chimie fine ou de la biochimie [25]. On peut citer [26] :

✓ L'acide acétique ou éthanoïque comme solvant dans la fabrication des gommes, plastiques, acétate de cellulose, produits pharmaceutiques ou de l'industrie photographique [27], [28]

✓ L'acide gluconique, comme additif alimentaire, régulateur de l'acidité et agent chélatant [28], [29]

✓ L'acide formique dans les colorants ou finitions de textiles et papiers ou dans la fabrication des insecticides, fumigènes ou produits réfrigérants [27], [28], [30].

✓ L'acide lactique dans les aliments et les boissons comme conservateur d'arômes, dans la coloration et les impressions de textiles, en pharmacie ou comme ingrédient dans la synthèse de plastiques biodégradables [27], [28], [31]

✓ L'acide oxalique comme agent de blanchiment ou antirouille [27], [25]

✓ L'acide malique comme support de saveurs et dans la conservation du vin [25], [32]

✓ L'acide itaconique dans les déodorants, les médicaments, les cosmétiques, les lubrifiants et les herbicides [28]

- ✓ L'acide propionique utilisé tel quel ou sous forme propionate comme inhibiteur de moisissure dans le pain ou ingrédient dans les parfums [27], [28]
- ✓ L'acide salicylique, dans l'aspirine, comme agent conservateur, dans le traitement des affections externes de la peau (eczéma) [28], [33]
- ✓ L'acide citrique comme agent de saveur dans les boissons et les aliments, dans le nettoyage et la finition de surface, ou comme substitut des phosphates dans les détergents [25], [28], [34]
- ✓ L'acide ascorbique comme agent antioxydant ou en médecine (anti-scorbut) [28], [35]
- ✓ L'acide tartrique comme agent séquestrant, dans les boissons gazeuses ou l'industrie photographique [28]

Les acides aminés sont utilisés dans les pratiques médicales et dans l'agriculture [28], [36]. Il s'agit notamment des acides aminés tels que la méthionine, l'histidine, l'acide glutamique et l'aspartique. Au cours des dernières années, la liste des acides aminés (dans les médicaments) a considérablement augmenté. On peut citer l'arginine, les acides aminés aromatiques, la cystéine et d'autres. Dans l'agriculture, les acides aminés sont principalement utilisés en tant qu'additifs pour l'alimentation animale. En outre, dans l'agriculture des acides aminés sont appliqués pour protéger les plantes contre diverses maladies (méthionine, acide glutamique, valine). Les dérivés d'acides aminés tels que l'alanine et la glycine ont une activité herbicide. Une caractéristique importante des acides aminés est également leur capacité de polycondensation qui conduit à la formation de polyamides, y compris les peptides, les protéines, le nylon, le caprone.

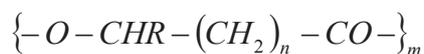
Une nouvelle orientation est l'utilisation d'acides organiques pour la fabrication industrielle de polymères thermoplastiques biodégradables (PLAs ou poly(acide lactique)) [37]. Cet axe de production constitue une alternative de choix à la voie pétrochimique car elle s'inscrit dans le développement durable. Dans le cas général, on peut utiliser dans la synthèse des acides alpha-hydroxylés comme :

- ✓ α -acides: $HO-CH_2-COOH$ de l'acide glycolique; $HO-CH(CH_3)-COOH$ de l'acide lactique;
- ✓ β -acides: $HO-CH(R)-CH_2-COOH$ des dérivés de l'acide 3-hydroxybutyrique ($R = H$) ou 3-hydroxyvalérique, ($R = CH_3$);
- ✓ γ -acides: $HO-CH(R)-(CH_2)_2-COOH$ des dérivés de l'acide 4-hydroxybutanoïque;

✓ ε -acides: $HO-(CH_2)_5-COOH$ ε -acide caproïque.

La synthèse comprend:

1. La dimérisation des monomères pour obtenir des lactides et des lactones cycliques
2. La polymérisation des produits cycliques et l'obtention de polymères linéaires :



Comme les polymères non-dégradables issus de la pétrochimie sont préjudiciables à l'environnement, les polymères biodégradables connaissent un fort développement dans l'industrie de l'emballage [38], [39].

1.2.3 Méthodes électromembranaires pour la production des acides organiques

Il existe deux voies principales pour la production d'acides organiques : à partir de la fermentation ou par synthèse chimique [26]. D'un point de vue « développement durable », la première voie est préférable pour l'obtention de ces produits utilisables tels que les constituants des métabolites pour des synthèses ultérieures. En premier lieu, la fermentation se fait à partir de stocks alimentaires tels que les grains, sirops, molasses et produits laitiers, ce qui constitue un recyclage vertueux. De plus, les dérivés de fermentation sont naturellement moins dangereux pour la santé. Enfin, certains acides organiques sont difficiles à obtenir par synthèse chimique. A titre d'exemple, celle de l'acide lactique produit un mélange racémique (formes L et D) alors que la voie fermentation peut être spécifique à une forme donnée [40]. Le mélange des isomères D ou L peut entraîner des désordres d'ordre métaboliques.

Quelle que soit la voie d'obtention d'un acide organique, des étapes de séparation, concentration et purification seront nécessaires. En particulier, la voie fermentation produira un mélange qu'il faudra séparer. Ces techniques de séparation comprennent la précipitation, l'acidification, l'extraction, la cristallisation, la distillation, l'échange d'ions ou l'adsorption. Cependant, toutes ces techniques ne satisfont pas les exigences de la « chimie verte », conçue pour le respect de l'environnement [41]. La précipitation et l'acidification génèrent une pollution solide, majoritairement des boues de $CaSO_4$. L'extraction par solvant souffre de faibles coefficients de partage et de l'utilisation de solvants peu respectueux de l'environnement [42]. La cristallisation a de faibles rendements, un coût élevé et génère des déchets. La distillation nécessite beaucoup d'énergie et n'est pas adaptée aux acides

organiques thermosensibles tel que l'acide lactique qui peut polymériser [43]. L'échange d'ions impose une régénération des résines ce qui entraîne une forte consommation d'acide, de base et d'eau ainsi que la formation de sels.

L'adsorption a des limites telles que la durée de vie des adsorbants, leur faible capacité et la nécessité d'une étape additionnelle de filtration. Bien évidemment, des techniques de coûts modérés et respectueuses de l'environnement pour la production d'acides organiques et la gestion de leurs sous-produits sont à développer. Les technologies membranaires ont largement fait leur preuve dans les domaines de la séparation ou de la purification. Parmi celles-ci, l'électrodialyse a fait l'objet de très nombreuses études académiques (9542 publications sur l'électrodialyse depuis le début des banques de données) et est bien implantée dans les processus industriels en raison de ses performances, de sa spécificité, de son fonctionnement sans changement de phase et de sa modularité. Appliquée à la production ou à la séparation d'acides organiques, l'ED est une technologie compétitive car générant des protons et ions hydroxyles, sans introduction d'acide ou de base et sans rejets salins à traiter ultérieurement [44].

1.2.3.1 Déminéralisation et concentration de sels d'acides organiques ou d'acides organiques (EDC)

L'EDC est une variante de l'ED où l'unité répétitive (cellule élémentaire) est formée d'une membrane échangeuse de cations, une membrane échangeuse d'anions et deux compartiments. Le rôle de l'EDC est la concentration et la dilution simultanée d'une solution mère. Cette technique est utilisée pour prétraiter des eaux saumâtres avant une osmose inverse.

Appliquée à la production d'acides organiques, l'EDC sert à déminéraliser ou à concentrer les acides organiques ou leurs sels. Un exemple de cellule d'EDC est illustré à la Figure 1.19a pour la déminéralisation d'acide lactique [45], glutamique [36], [46] ou la glycine [47].

La configuration de la Figure 1.19b est utilisée pour concentrer le lactate [48], [49], [50], [51], [52], [53] la lysine [54], le gluconate [55], le propionate [56], le pyruvate [57] et l'acide formique [58]. Le rendement de l'opération de déminéralisation ou de concentration dépend de la nature du contre-ion associé et augmente avec sa concentration et sa mobilité. Dans le cas d'une déminéralisation, il est préférable d'acidifier la source de façon à

immobiliser les anions organiques convertis alors en acides organiques peu dissociés tandis que les anions inorganiques migrent dans le compartiment adjacent.

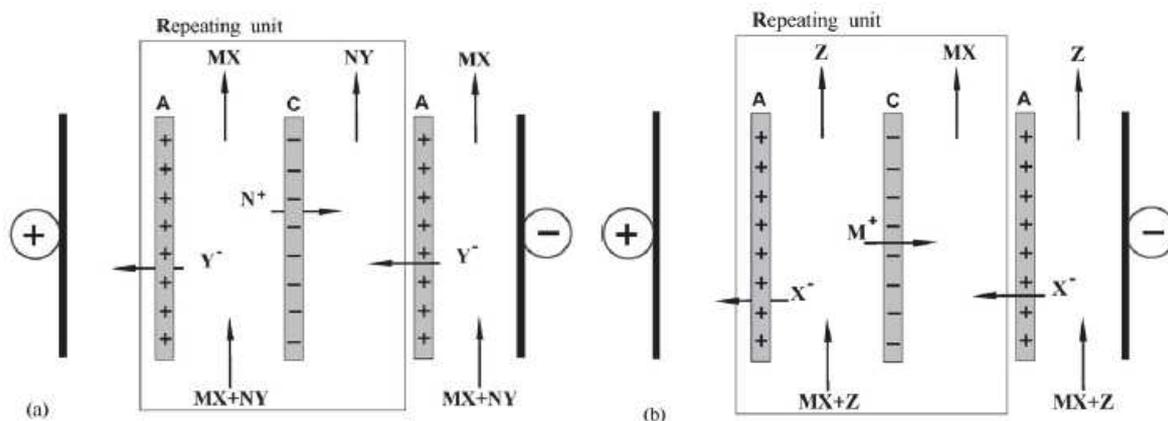


Figure 1.19 – Représentation de l'EDC appliquée à : a) la déminéralisation et b) la concentration d'acides organiques ou leurs sels. MX : sel d'acide organique, (ou acide organique) ; NY : sel inorganique ; Z : substance neutre ou sel inorganique [26]

En ce qui concerne les acides aminés, un meilleur rendement d'électrodialyse peut être obtenu en ajustant le pH au point isoélectrique de l'acide aminé. Dans le cas des acides organiques et leurs sels, il faut se placer à un pH différent du pK_a . Comme pour un mélange d'acides organiques, la nature du contre-ion joue un rôle important dans le transport ionique. Moon *et al* [59] ont étudié la déminéralisation et la séparation de mélanges de solutions d'acides organiques, formique, éthanoïque, succinique et lactique. Ils en déduisent que le facteur de séparation augmente avec le pK_a , la concentration et la taille des espèces. Les anions formiate transportent préférentiellement le courant, les anions lactate y contribuent très peu et il est très difficile de séparer les anions succinate et éthanoate.

1.2.3.2 Production d'acides organiques par double substitution : Electro Métathèse (EMT)

L'EMT est une variante de l'ED où la cellule élémentaire comprend 4 compartiments avec 2 membranes échangeuses d'anions et 2 membranes échangeuses de cations en alternance. Alimenté par 2 flux différents, cet arrangement permet la sortie de 2 autres flux comme le montre la Figure 1.20. L'EMT est appliquée à la production d'acide citrique [60] et

lactique [42], [61]. Les acides minéraux (par exemple HCl ou H_2SO_4) sont utilisés pour la conversion des sels d'acides organiques et acides correspondants. Le sel MY (sous-produit de la conversion) doit être recyclé.

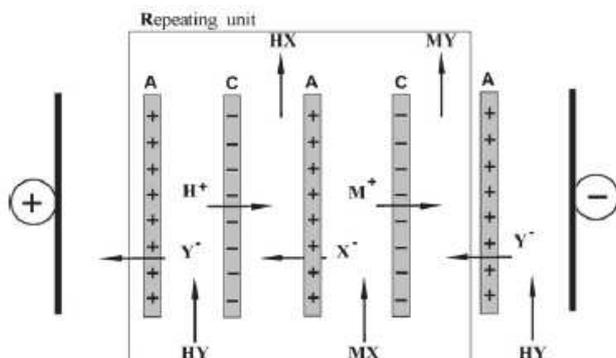


Figure 1.20 – Représentation de l'ED pour la production d'acide organique HX [26] selon: $HY + MX \rightarrow HX + MY$

1.2.3.3 Production d'acides organiques par substitution protonique (EDS)

L'EDS est une variante de l'ED où la cellule élémentaire comprend 3 compartiments avec une membrane échangeuse d'anions (ou de cations) et 2 membranes échangeuses de cations (ou d'anions) consécutives. Elle permet la substitution d'ions de même signe. La Figure 1.21 illustre ce concept utilisé pour la production d'acide lactique [63].

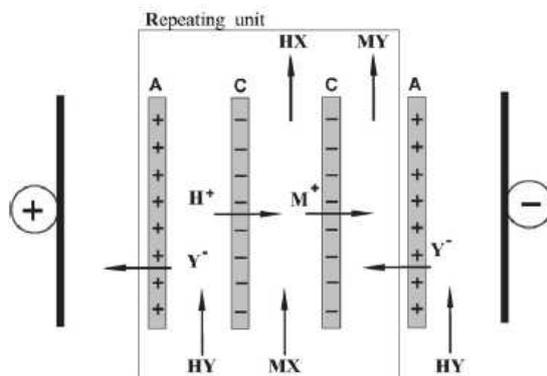


Figure 1.21 – Représentation de l'EDS pour la production d'acide organique. HY : acide minéral [26]

Les protons impliqués dans la substitution ionique sont fournis par un flux d'acide (généralement H_2SO_4). Le rendement de l'opération peut dépasser 100% en début d'opération grâce à la dialyse de Donnan H^+ / M^+ mais la présence croissante de M^+ dans le flux acide diminue ce rendement. Cependant, ce phénomène peut être limité en utilisant une membrane échangeuse de cations à forte sélectivité H^+ / M^+ .

1.2.3.4 Production d'acide organique par Electro-Electrodialyse (EED)

L'EED couple les propriétés de l'électrodialyse et de l'électrolyse à membrane. Dans ce cas, les réactions d'électrodes participent au bilan de l'opération, par production ou consommation de réactifs. Pour la production d'acide organique, les réactions d'électrodes génèrent des protons et des ions hydroxyles pour acidifier et accroître l'ionisation des anions organiques. La Figure 1.22a illustre une EED à 2 compartiments (une seule membrane) pour la production d'acides organiques tels que butyrique, valérique, adipique, caproïque et oxalique [62]. La Figure 1.22b concerne une EED multicompartiments pour la production d'acide malique [32]. En général, cette dernière configuration est utilisée quand les espèces valorisables sont électroactives, donc susceptibles d'être dégradées par réaction d'électrodes

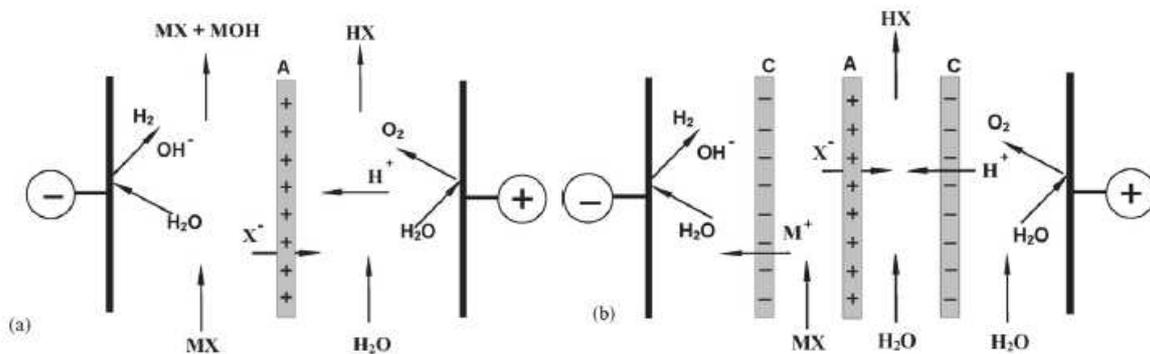


Figure 1.22 – Représentation de l'EED pour la production d'acide organique HX ; a) système à membrane unique ; b) système multi-compartiments [26]

1.2.3.5 Production d'acides organiques par électrodialyse à membrane bipolaire (EDMBP)

L'EDMBP est une variante de l'électrodialyse impliquant une dissociation du solvant (principalement l'eau mais aussi le méthanol) dans les membranes bipolaires. Cette technique a fait l'objet de très nombreuses recherches académiques, de développement de R&D et d'industrialisation [26]. Elle présente l'avantage de s'affranchir d'addition d'acide ou/et de base dans un processus, et évite généralement les rejets salins [44]. Ainsi, quand elle est appliquée à la production d'acide organique, et contrairement aux EDC, EDS, EMT et EED, l'EDMBP ne nécessite pas l'addition d'acides minéraux, source de sous produits salins en fin de processus.

L'EDMBP est mise en œuvre pour la production d'acides formique [30], éthanoïque [64], propionique [65], lactique [7], [40], [43], [49], [51], [52], [53], [66], [67], citrique [68], [69], [70], [71], [72], p-toluène-sulfonique [73], salicylique [74], itaconique [9], ascorbique et gluconique [7], [67], [35], ainsi que d'autres acides aminés [4]. Il existe 3 types de configuration de cellules d'EDMBP pour la production d'acides organiques (Figure 1.23a–c)

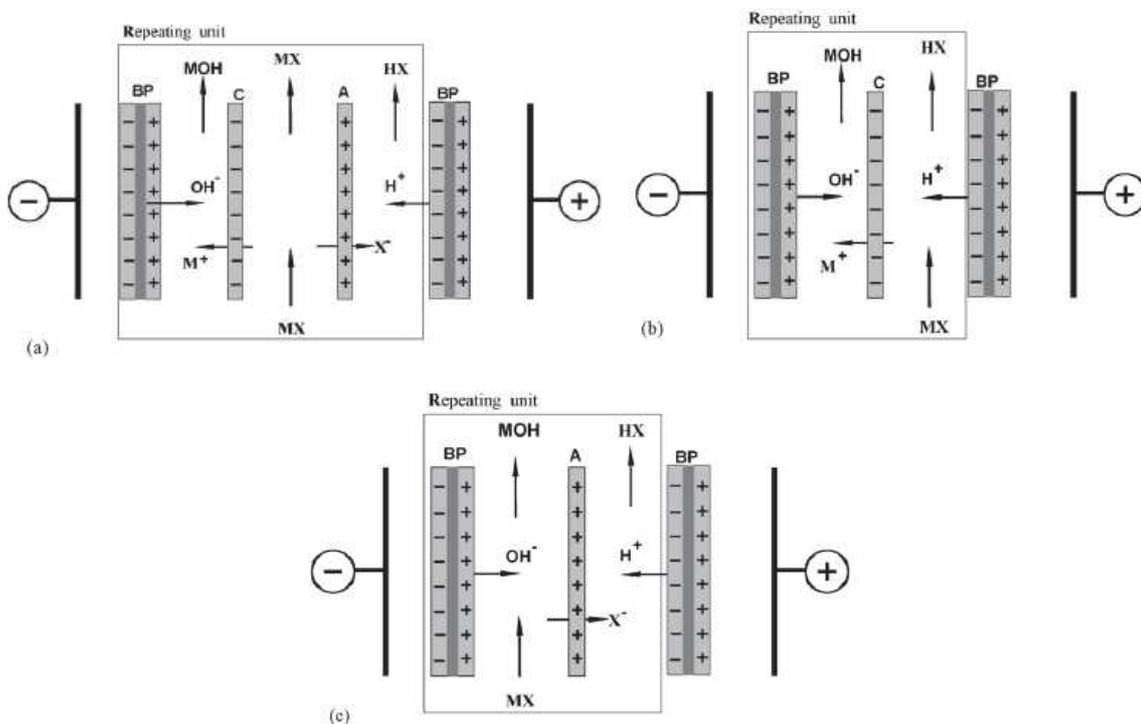


Figure 1.23 – Représentation de l'EDMBP appliquée à la production d'acides organiques ; a) configuration à 3 compartiments ; b) configuration à 2 compartiments avec

substitution H^+ / M^+ ; c) configuration à 2 compartiments avec substitution OH^- / X^- . BP : membrane bipolaire ; MX : sel d'acide organique ; X^- : anion organique [26]

En général la configuration à 3 compartiments (Figure 1.23a) est utilisée pour des solutions de faible résistance électrique, c'est-à-dire d'acides de force moyenne. Cependant, il faut veiller à suivre la conductivité des solutions circulant dans les compartiments, principalement celui générant l'acide organique [73]. La configuration à 2 compartiments consomme moins d'énergie électrique par kg d'acide produit. Cependant, elle ne permet pas de produire simultanément l'acide organique et une base. La Figure 1.23b conduit à une substitution H^+ / M^+ défavorable à la production d'acide fort car les protons générés ne seront pas tous impliqués dans la substitution, diminuant ainsi le rendement de conversion sel/acide. La configuration à 2 compartiments avec substitution OH^- / X^- (Figure 1.23c) consomme plus d'énergie que la précédente en raison de la faible mobilité de l'anion organique. L'acide organique produit peut contenir quelques impuretés, que ce soit dans la configuration à 3 compartiments ou à 2 compartiments avec la substitution OH^- / X^- . Le facteur limitant de ce processus est peut-être la présence d'ions calcium, qui réagit avec les ions OH^- sont formées $Ca(OH)_2$ et déposées sur la surface de la membrane.

1.2.3.6 Concentration de sels d'acides organiques utilisant des résines échangeuses d'ions comme conducteurs ioniques : Electro-Déionisation (EDI)

L'utilisation de résines échangeuses d'ions comme supports de conduction ionique est une stratégie pour diminuer la résistance électrique des compartiments de dilution d'un électrodialyseur. L'EDI est principalement destinée à l'obtention d'eau ultra-pure, mais ce principe peut aussi être appliqué au traitement de solutions d'acides organiques très diluées. La Figure 1.24a montre le principe de l'EDI appliqué à la production d'acide citrique [34]. Les résines échangeuses d'ions peuvent être régénérées par la dissociation de l'eau induite par la polarisation de concentration. Cependant, la régénération des résines est améliorée en insérant des membranes bipolaires (Figure 1.24b), car la dissociation de l'eau est alors bien plus efficace que par la seule polarisation de concentration [44].

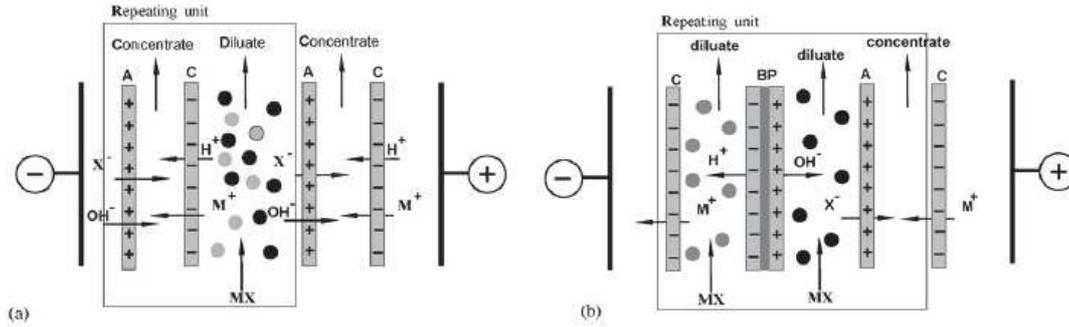


Figure 1.24 – Représentation de l'EDI appliquée à la reconcentration d'acide organique ou de leurs sels ; a) EDI conventionnelle ; b) EDI impliquant des membranes bipolaires [26]

1.2.3.7 Electrolyse avec substitution protonique et avec solvant organique (Two Phases ED)

Les acides organiques (et dans une moindre mesure leurs sels) faiblement solubles ont tendance à cristalliser et à former des particules solides ou des gouttelettes en suspension dans les compartiments de l'électrodialyseur. Cela entraîne :

- un colmatage des membranes ;
- une abrasion des revêtements internes des pompes de circulation ;
- une diminution du rendement de l'opération ;
- des difficultés dans la conduite d'opérations.

Ce problème peut être évité en choisissant le solvant organique approprié afin d'accroître la solubilité de l'acide organique [26].

La Figure 1.25a montre un « Two Phases » EDS pour la production d'acides aliphatiques ou d'acide salicylique [33], [75]. Le sel d'acide organique est dissous dans un mélange 50% (v/v) eau-éthanol. Cependant, le rapport eau-éthanol doit être maintenu en dessous d'une certaine valeur (50% v/v) car l'éthanol en excès entre en compétition avec l'anion organique pour la captation des protons. De plus, le remplacement de l'eau par l'éthanol conduit à une augmentation de la résistance électrique du compartiment eau-alcool. Les compartiments adjacents sont alimentés en solutions aqueuses.

Contrairement à l'éthanol, l'eau est un bon solvant des composés minéraux (par exemple acides). De plus, l'interface eau-alcool diminue la fuite en anion organique (X^-) vers le compartiment anodique car ils ont plus d'affinité pour les mélanges eau-alcool que

pour la phase purement aqueuse du compartiment adjacent. Enfin, l'interface eau-alcool réduit l'électro-osmose ainsi que l'osmose.

Un rôle supplémentaire des solvants organiques en « Two Phases » ED est que certains solvants organiques peuvent jouer le rôle d'extractants et ainsi conférer à l'électrodialyse une sélectivité spécifique. La Figure 1.25b montre la production d'acide citrique par électro-électrodialyse à deux phases (« Two Phases » EED) qui sera suivie d'une extraction [76].

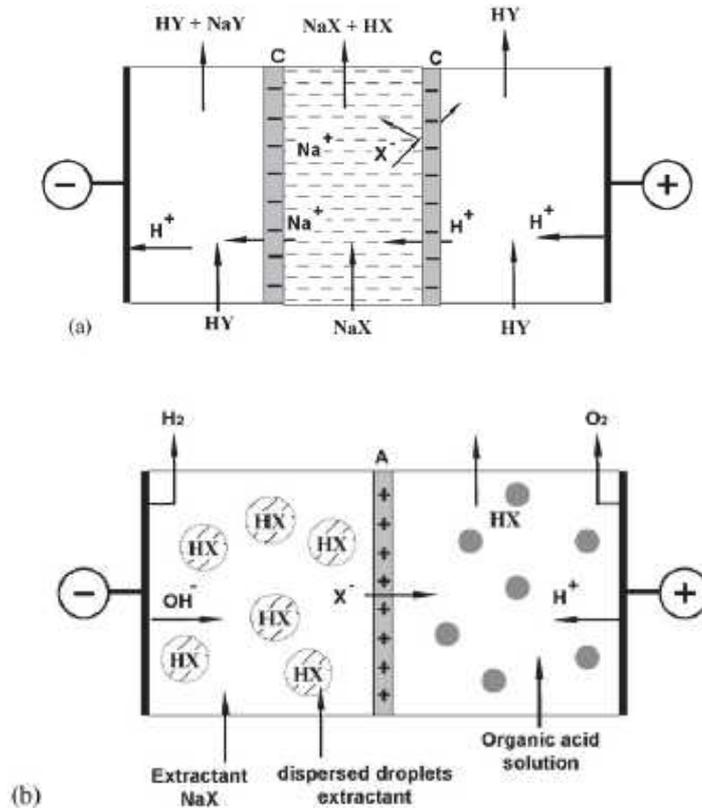


Figure 1.25 – Représentation du « Two Phases » ED appliquée à la production d'acide organique ; a) « Two Phases » EDS pour les acides peu solubles dans l'eau ; b) « Two Phases » EED couplée à la restitution d'acide [26]

1.3 Transfert de solutions d'ampholyte à travers une MEI

La plupart des ions d'acides organiques présentent des propriétés amphotères. La possibilité de modifier la charge en fonction du pH de l'environnement externe détermine les particularités de comportement des systèmes membranaires contrairement au comportement des systèmes contenant des solutions d'électrolytes forts. La spéciation de la solution dépend

de la nature des acides organiques et du pH de la solution. Même dans le cas le plus simple, une solution aqueuse d'un acide organique est un mélange complexe de plusieurs ions qui comprend de molécules d'eau, des formes neutres, des cations et des anions d'acides organiques, des protons et des ions hydroxyle.

1.3.1 Caractéristiques de membranes échangeuses d'ions dans des solutions ampholytes à état d'équilibre

A la différence des électrolytes forts, qui n'ont pas de réactions de protolyse, le transport des ampholytes dans les systèmes membranaires a été peu étudié. Nous ne disposons que d'un nombre limité d'articles consacrés à ce problème [77] – [81]. Bobreshova *et al* [81] ont montré que la conductivité de résines et des membranes échangeuses d'ions équilibrées dans des solutions d'acides aminés, est plusieurs fois inférieure à celle mesurée sous la forme d'équilibre avec des ions Na^+ (matériau échangeur de cations) ou Cl^- (matériau échangeur d'anions). Le mécanisme de transport des acides aminés dans ces matériaux dépend de la valeur du point isoélectrique et de la taille des particules. Ainsi, dans l'échangeur de cations $KU-2-8$ (copolymère de styrène et de divinylbenzène greffés avec des groupes sulfoniques), équilibré avec une solution d'acide aspartique, les protons assurent majoritairement le transport du courant. A l'équilibre avec des solutions de glycine ou de phénylalanine, le transport du courant dans $KU-2-8$ est effectué conjointement par les protons et les cations des acides aminés. A l'équilibre avec de la lysine, le courant est transporté par les cations de la lysine.

Une autre particularité des caractéristiques d'une membrane dans une solution d'ampholytes est l'augmentation de sa conductivité avec la dilution de la solution (Figure 1.26). Pismenskaya *et al* [78], [79], [82], [83] ont supposé que dans le cas de membranes de type base forte (des membranes AFN , AMX , ACS , ACM) qui sont en contact avec des anions bicarbonate, hydrogénophosphate ou les cations de la lysine pour les membranes CMX , $MK-40$, la principale cause de la discontinuité de la conductivité en fonction de la concentration est l'enrichissement de la solution interne de la membrane par les contre-ions bivalents.

Les auteurs de ces travaux suggèrent que ces ions bivalents peuvent apparaître dans les membranes en raison du décalage de pH de la solution interne. Le modification du pH est

due à l'exclusion de Donnan des ions H^+ (membrane échangeuse d'anions), et de OH^- (membrane échangeuse de cations), qui sont des produits de la réaction de protonation-déprotonation des ampholytes dans des solutions aqueuses. Il faut noter que ces hypothèses sont corroborées par des expériences sur l'échange d'ions [78], [83], avec un déplacement de pH de l'eau distillée ou de la solution diluée d'un ampholyte, lorsque la membrane est placée dans ces solutions sous forme ampholyte [78] ou sous forme Cl^- [83], respectivement.

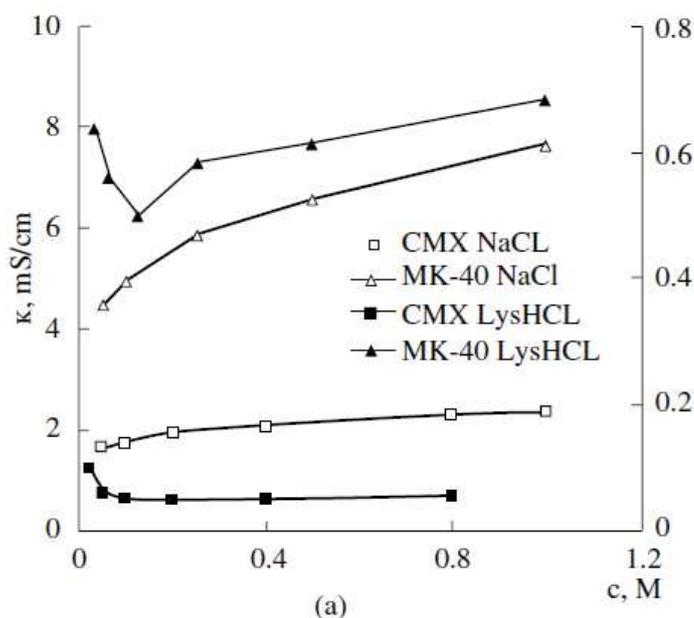


Figure 1.26 – Conductivité ionique des membranes en fonction de la concentration des solutions d'équilibrage [79]

Une nouvelle contribution à ce phénomène a été le travail de L. Franck-Lacaze *et al* [77], qui ont étudié les caractéristiques des membranes échangeuses d'anions *ARATM*, *AWTM* (Solvay) équilibrées avec des solutions ($0,002 \leq C \leq 0,016 M$) d'acide chlorhydrique, sulfurique et l'acide phosphorique. En comparant les données obtenues par spectrométrie Raman avec les résultats de la thermogravimétrie et la variation de la conductivité des membranes en fonction de la concentration, les auteurs ont trouvé que le pH de la solution à l'intérieur de la membrane était supérieur au pH de la solution externe d'équilibrage. Dans des solutions d'acides suffisamment concentrées, la constante de protonation des groupes fixes pyridiniques mesurée expérimentalement (pK_{app}) coïncide avec la vraie constante de protonation-déprotonation (pK_{true}). La dilution de la solution externe d'acide conduit à une augmentation des valeurs pK_{app} , la différence entre les valeurs du

pK_{app} et pK_{true} augmente sur la plage de concentration des acides $0,001 < C_{acid} < 0,1 M$. Les différences les plus notables ont été constatées en présence d'ions phosphate. Les phénomènes observés ont été expliqués par l'exclusion de Donnan des protons des membranes échangeuses d'anions étudiées.

Ces expériences ont confirmé les conclusions de S. Mafe *et al* [84] qui ont calculé la variation possible des constantes de dissociation des groupes fixes de la membrane due à l'exclusion de Donnan des produits de protolyse des anions de l'acide carbonique dans la solution interne de la membrane. Le modèle mathématique a considéré la membrane homogène comme idéale, et incluait les équations d'équilibre des réactions chimiques de protolyse de l'acide carbonique et de l'eau, ainsi que l'équation de Donnan.

1.3.2 Transport des solutions d'ampholytes sous régime d'électrodialyse

Sous l'influence d'un courant électrique, l'effet de l'exclusion de Donnan et la réaction de protolyse dans la membrane ont été pris en compte dans le modèle proposé par S. Koter et M. Kultys [85]. Ce modèle est basé sur l'équation de Nernst-Planck et l'équilibre de Donnan. Il considère la membrane homogène (à l'exception des paramètres de sa structure) et décrit la migration et le transport par diffusion d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'acide phosphorique (H_3PO_4). Les résultats des calculs sont comparés avec les données expérimentales sur la séparation de ces acides par des membranes échangeuses d'anions: fortement basique : *ACM* et faiblement basique : *AAV*. Les auteurs concluent qu'à l'intérieur de la membrane une partie de l'acide phosphorique est transformée en anions monovalents $H_2PO_4^-$. Ces ions peuvent être associés à des molécules d'acide phosphorique pour former $H_5P_2O_8^-$, et associés avec des groupes fixes de la membrane *ACM*.

Un autre facteur qui influe sur les caractéristiques de transport des membranes, est la variation de charge des parois des pores, qui peut être provoquée par l'adsorption d'anions organiques doublement chargés (Figure 1.27). Un tel mécanisme est suggéré par Zhang *et al* [86] qui ont étudié le procédé de déminéralisation de solutions organiques-inorganiques par électrodialyse en mode de recirculation. Les auteurs ont constaté que dans le cas où la taille de l'ion organique hydraté devient comparable avec celle des pores de la membrane, le transport se produit principalement par de petits anions inorganiques, ainsi l'effet tamis prévaut (effet de taille). En présence d'anions organiques bivalents (tartrate, aspartate), qui ont un poids

moléculaire suffisamment élevé, on observe le transfert préférentiel des ions chlorure monovalents par rapport aux ions sulfate bivalents. La cause de cette sélectivité est la formation d'une nouvelle double couche électrique à la surface de la phase de gel dans la membrane, sur laquelle adsorbent les anions organiques bivalents (Figure 1.27). Cette couche présente une plus forte répulsion électrostatique des ions sulfate que des ions chlorure (effet de charge).

Il faut noter que les chercheurs ont observé le transfert préférentiel des tartrates par rapport à d'autres anions organiques et l'ont expliqué par une plus grande hydrophilie des anions de l'acide tartrique.

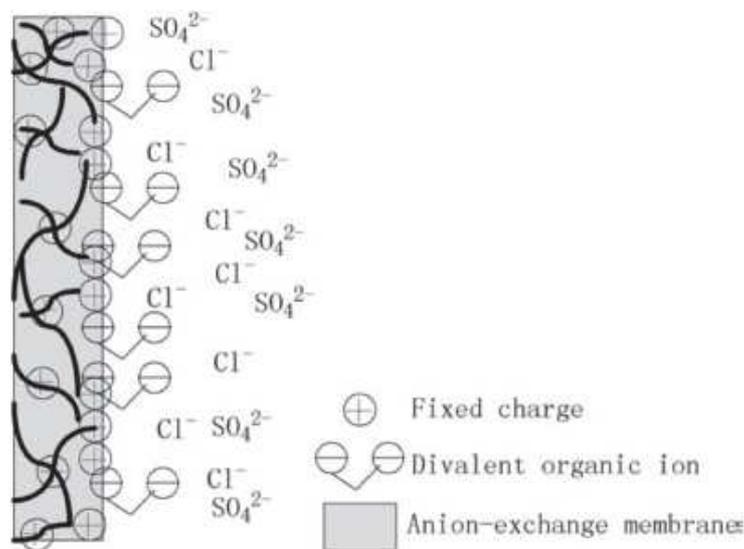


Figure 1.27 – Représentation schématique de la formation de la structure de double couche électrique par des ions organiques bivalents [86]

Au cours de l'électrodialyse, une transformation ionique des formes d'ampholytes sous l'influence des produits de dissociation de l'eau (formée à l'interface membrane/solution) à des densités de courant surlimites peut être la cause d'une diminution du transport à travers la membrane (effet barrière [87]) et d'une intensification des processus de transfert en raison des processus conjugués (effet d'électromigration facilité [88]). Par exemple, dans [47], [89], [90] il est montré que dans le procédé de séparation d'un mélange d'acides aminés par ED, le pH dans les compartiments de la cellule d'ED varie fortement au cours du procédé. La dissociation de l'eau a lieu principalement sur la surface de la MEA, produisant des ions OH^- et H^+ . Des ions H^+ restent dans le compartiment de dilution conduisant à la diminution du pH , ils neutralisent des anions d'acide aminé, ce qui évite la poursuite de leur migration (Figure 1.28).

Cependant, la dissociation de l'eau à la surface de la membrane n'est pas la seule raison possible pour le changement du pH de la solution. Grâce au modèle théorique développé par Nikonenko *et al* [91], il a été montré que l'exclusion de Donnan des co-ions (OH^- ou H^+) de la membrane affecte également le pH de la solution à la surface de la membrane, et donc la distribution des formes d'ampholyte et leur transport.

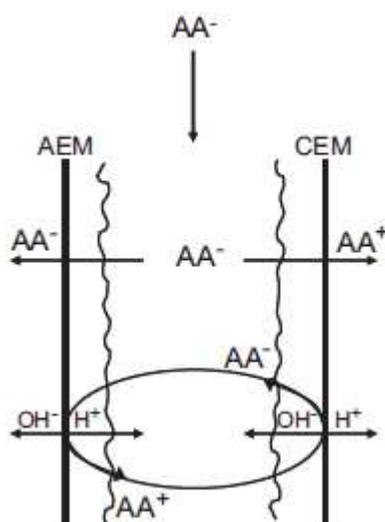


Figure 1.28 – Représentation schématique de l'effet barrière dans le procédé de l'électrodialyse d'acides aminés [89]

Ainsi, les résultats issus de la littérature indiquent que le transport des solutions d'ampholytes dépend non seulement de la structure de la membrane, mais de la nature de leurs groupes fixes, ainsi que de la taille des ampholytes et de leur capacité à modifier la charge dans le procédé de dessalement par l'électrodialyse.

1.4 Conclusions

L'utilisation croissante d'acides organiques dans l'industrie alimentaire, chimique et pharmaceutique entraîne le développement de nouvelles technologies pour leur isolement, séparation et concentration à partir de solutions complexes tout en respectant l'environnement et avec un faible coût. Les procédés électro-membranaires sont une voie prometteuse. L'électrodialyse permet la séparation des particules en utilisant les différences de signe de la valeur de leur charge ainsi que de leur différence de mobilité.

L'efficacité de l'électrodialyse est déterminée par la capacité à gérer les processus chimiques ou physico-chimiques qui se produisent à l'intérieur de la cellule électromembranaire. Cependant, l'insuffisance des connaissances sur le comportement des solutions d'acide organique dans le système électromembranaire limite ces possibilités.

A ce jour, le comportement des solutions d'électrolytes forts dans les systèmes d'électrodialyse est bien connu. Un grand nombre de travaux de recherche vise à mieux comprendre les lois régissant leur transport à travers les membranes échangeuses d'ions. Mais le nombre d'études décrivant le comportement des acides organiques au cours du processus d'électrodialyse reste faible.

La difficulté réside en la compréhension des mécanismes de transport des acides organiques car les ions issus de la dissociation de la plupart des acides organiques présentent des propriétés amphotères. En raison de la complexité des interactions mutuelles entre les espèces d'ampholytes, le solvant (et ses produits de dissociation) et le matériau membranaire (groupes fonctionnels et matrice), le transfert de masse des solutions contenant des ampholytes dans un système électromembranaire montre des caractéristiques spécifiques. Les compositions qualitative et quantitative de solutions d'ampholytes dépendent fortement du *pH* de la solution. L'influence mutuelle de tous les composants du système détermine la complexité de l'étude du comportement électrochimique des solutions contenant des ampholytes. Ainsi, l'étude de mécanisme du transport d'ampholyte à travers les membranes échangeuses d'ions est nécessaire pour améliorer l'efficacité des procédés électromembranaires pour la synthèse et la purification de ces substances.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériaux

2.1.1 Solutions

Il y a un grand nombre de composés qui peuvent être présents lors de l'électroséparation de solutions complexes. Nous avons sélectionné trois acides qui donnent des ions avec des propriétés amphotères: l'acide phosphorique (inorganique), la lysine (un acide aminé organique), l'acide tartrique (acide alpha-hydroxylé organique). Ces acides ont été choisis en raison de constantes de dissociation différentes. Dans cette étude, nous avons principalement utilisé des sels monovalents de ces acides. Une solution de *NaCl* a été utilisée comme base de comparaison. Quelques caractéristiques des solutions sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Caractéristiques des solutions utilisées dans l'étude. Données relatives à dilution infinie et 25 °C [79], [92] – [96]

Electrolyte	Masse molaire, <i>g/mol</i>	Coefficients de diffusion, $D \times 10^9$, <i>m</i> ² / <i>s</i>		
		cation	anion	electrolyte
<i>NaCl</i>	58,44	1,3	2,032	1,61
<i>H₃PO₄</i>	97,99	9,3	2,5	0,91
<i>NaH₂PO₄</i>	119,98	1,3	0,958	1,11
<i>Na₂HPO₄</i>	141,96	1,3	0,759	1,06
<i>LysHCl</i>	182,64	0,67	2,032	1,01
<i>LysCl₂</i>	217,09	0,6	2,032	1,13
<i>H₂T</i>	150,09	9,3	0,8	1,171
<i>KHT</i>	188,18	1,96	0,85	1,33
<i>K₂T</i>	226,27	1,96	0,8	1,45

2.1.1.1 Acide phosphorique

L'acide phosphorique est un acide minéral de formule chimique H_3PO_4 (Figure 2.1). Il est très soluble dans l'eau, l'éthanol et d'autres solvants. L'acide phosphorique est utilisé dans la fabrication d'engrais, pour le traitement de fourrage pour le bétail, comme revêtement anticorrosion pour métaux, pour la clarification du sucre, comme additif pour les boissons non alcoolisées, etc...

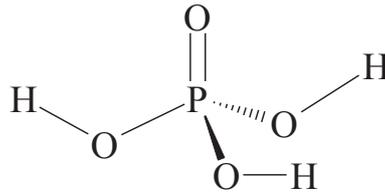


Figure 2.1 – Formule développée de l'acide phosphorique

Les solutions d'acide phosphorique et de ses anions ont des réactions typiques de protolyse (2.1) – (2.3) avec des constantes de dissociation à $25^\circ C$: $pK_{a,1} = 2,12$, $pK_{a,2} = 7,21$, $pK_{a,3} = 12,34$ [97].



Selon les constantes de l'équilibre chimique, des concentrations égales d'acide phosphorique H_3PO_4 et de dihydrogène phosphate $H_2PO_4^-$ sont obtenues pour la valeur $pH = 2,12$ (Figure 2.2). C'est aussi le cas pour les concentrations de $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} à une valeur $pH = 7,21$, et pour les concentrations de HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} à $pH = 12,34$. Les quantités maximales de chacune de ses espèces sont obtenues dans la solution aux valeurs suivantes de pH : 0,5, 5,0, 10,0 et 14,0. Les valeurs intermédiaires correspondent à un mélange de ces anions [97].

La charge négative de l'ion phosphate est répartie uniformément entre les atomes d'oxygène et la forme anionique est très proche d'une sphère. La charge négative portée par

atome d'oxygène diminue selon la série $PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^-$. Prenant en considération que la force des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau augmente avec l'augmentation de la charge négative de l'oxygène, on attend que l'ion PO_4^{3-} soit plus hydraté que l'ion $H_2PO_4^-$.

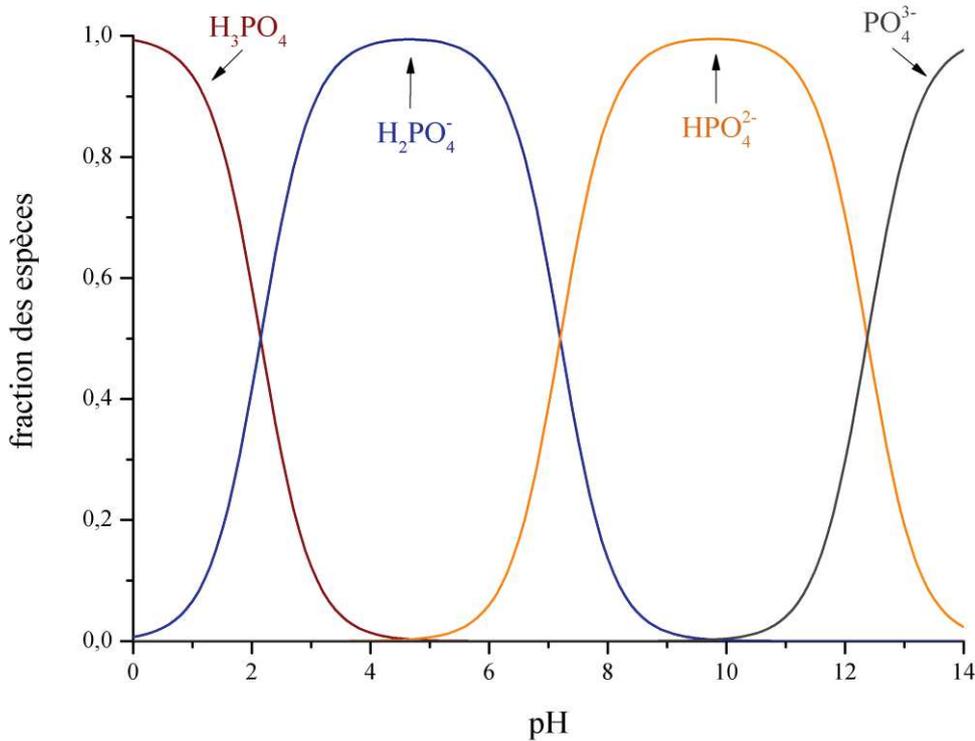


Figure 2.2 – Distribution des espèces de l'acide phosphorique

En effet, les données issues de la vitesse des ultrasons indiquent que, par exemple, pour des solutions $C = 0,02 \text{ mol/l}$ de NaH_2PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ le nombre d'hydratation de l'ion $H_2PO_4^-$ est égal à 9 ± 1 [98]. Des calculs effectués par des méthodes de dynamique moléculaire confirment les résultats des expériences [99]. Ils montrent que tous les anions issus de l'acide phosphorique sont assimilables à une première sphère de coordination, qui contient de 7 à 13 molécules d'eau. La rigidité de cette sphère diminue au cours de la transition de PO_4^{3-} à $H_2PO_4^-$.

2.1.1.2 Lysine

La lysine est un acide aminé aliphatique, de formule chimique $C_6H_{14}N_2O_2$ (Figure 2.3). Les acides aminés présentent à la fois des propriétés basiques en raison de groupes aminés et des propriétés acides en raison des groupes carboxyle. La lysine est facilement soluble dans l'eau, dans les solutions aqueuses d'acides et de bases, a une solubilité limitée dans l'éthanol et est insoluble dans l'éther. Dans la molécule de lysine le carbone en position α est asymétrique, c'est à dire que les quatre groupes, avec lequel il est associé, sont différents. Pour cette raison, la molécule de lysine peut exister sous la forme de deux configurations « miroir » orientées à l'opposé dans l'espace, grâce à quoi il présente une activité optique, exprimée dans la capacité de faire tourner le plan de lumière polarisée. L'isomère qui tourne le plan de la lumière polarisée vers la droite s'appelle D-lysine, et vers la gauche – L-lysine. Tous les acides aminés naturels, y compris la lysine, sont des acides L-aminés. Pour notre étude, nous allons utiliser du sel de L-lysine.

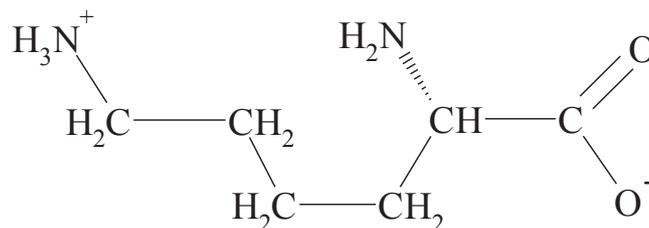
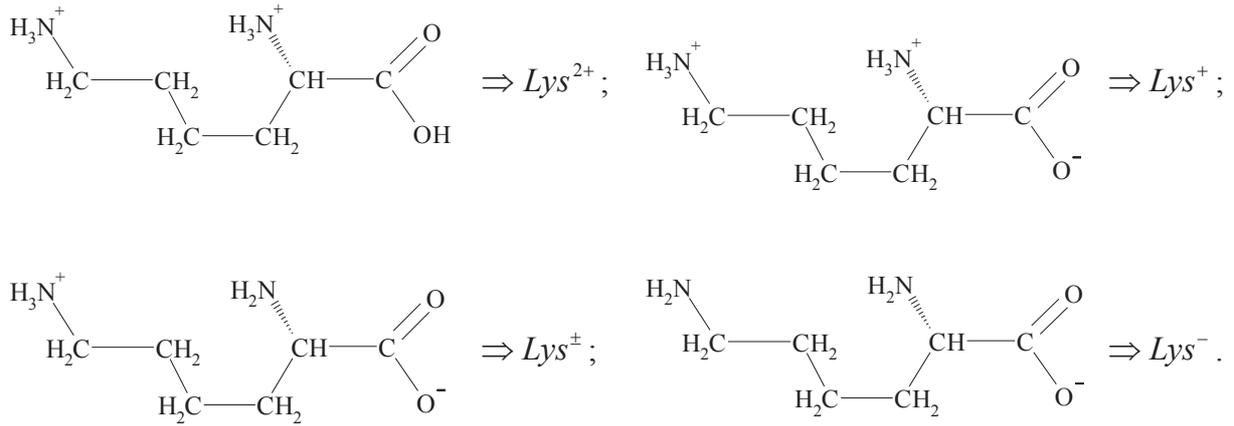


Figure 2.3 – Formule développée de la Lysine

La L-lysine est une composante nécessaire de la nourriture pour les êtres humains et les animaux. Elle existe dans tous les organismes composés de protéines et de peptides, la lysine faisant partie des sites actifs de l'enzyme. En particulier, elle est contenue dans les histones et les protamines (protéines qui font partie de la chromatine). Cet acide aminé est nécessaire pour la croissance, la réparation des tissus, la production des anticorps, des hormones et des enzymes. Comme acide aminé essentiel, la lysine est utilisée en médecine pour la nutrition parentérale chez les patients souffrant de troubles métaboliques et les maladies du tube digestif et d'autres organes. Dans l'industrie alimentaire et l'élevage, elle est utilisée comme complément aux aliments végétaux. En biochimie la lysine entre dans la synthèse des peptides.

Pour une représentation plus compacte nous allons utiliser les symboles :



La L-lysine peut être considérée comme un tri-acide, qui peut se dissocier en trois étapes (Figure 2.4) de constantes de dissociation à 25 °C : $pK_{a,1} = 2,18 - (\text{COOH})$, $pK_{a,2} = 8,95 - (\alpha - \text{NH}_2)$, $pK_{a,3} = 10,53 - (\varepsilon - \text{NH}_2)$ [100].

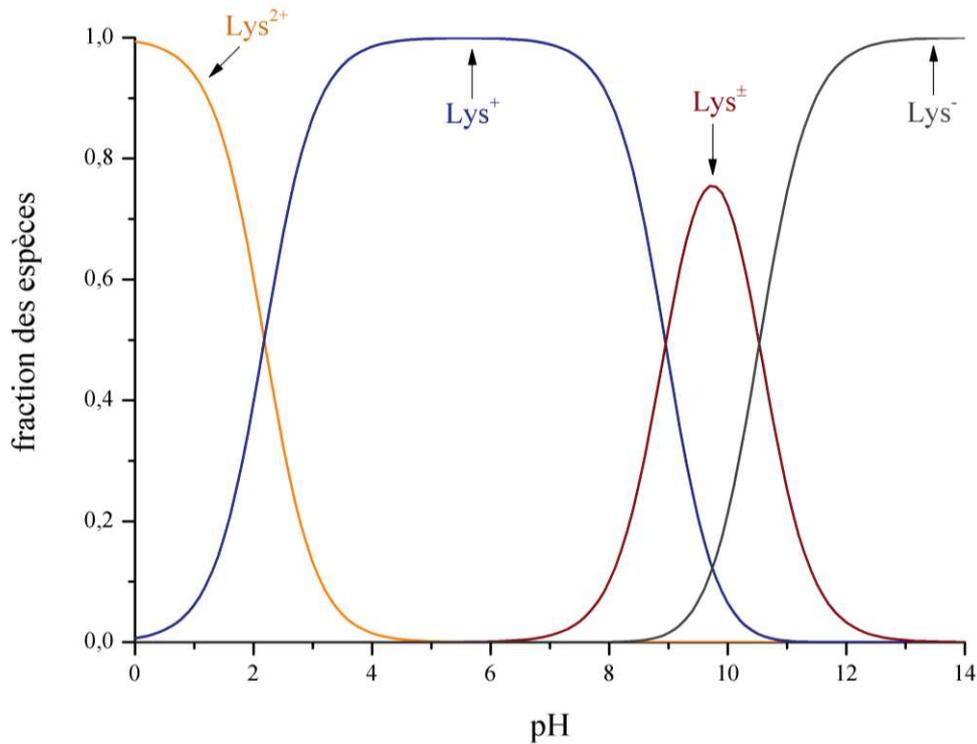


Figure 2.4 – Distribution des espèces de la Lysine

Conformément à ces constantes, à $pH < 2,18$ elle prédomine sous la forme d'ion doublement chargé Lys^{2+} ; dans l'intervalle de pH 4,8 à 6,5 elle prédomine sous la forme de cation monovalent Lys^+ . En milieu plus basique la lysine se transforme sous une forme zwitter-ion Lys^{\pm} ($pI = 9,74$), et ensuite elle acquiert une charge négative Lys^- .

2.1.1.3 Acide tartrique

L'acide tartrique est un composé organique – acide hydroxy-carboxylique de formule $C_4H_6O_6$ (Figure 2.5). Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, l'éther et l'eau, très soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau froide. L'acide tartrique dans sa forme naturelle se trouve dans de nombreux fruits, en particulier dans les raisins et agrumes.

L'acide tartrique est utilisé dans différentes industries :

- industrie alimentaire comme agent de conservation et le goût acidifiant ;
- industrie cosmétique, où il est un composant de nombreuses crèmes et lotions pour le visage et le corps ;
- industrie pharmaceutique, dans la fabrication de médicaments ;
- construction – pour ralentir le séchage de certains matériaux de construction tels que le ciment et le plâtre ;
- industrie textile – pour la teinture.

Enfin, on l'utilise en chimie analytique pour la détection des sucres et des aldéhydes et pour la séparation des racémates des composés organiques en isomères;

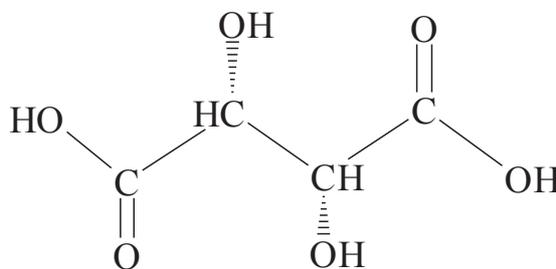


Figure 2.5 – Formule développée de l'acide tartrique

L'acide tartrique se dissocie dans l'eau ; (2.7) – (2.8), avec des constantes de dissociation $pK_{a,1} = 2,98$, $pK_{a,2} = 4,34$ (à la température de 25°C) [101].

Avec les notations : $C_4H_6O_6 \Rightarrow H_2T$; $C_4H_5O_6^- \Rightarrow HT^-$; $C_4H_4O_6^{2-} \Rightarrow T^{2-}$.



Les calculs de la proportion des composants de la solution en utilisant les constantes d'équilibre chimique indiquent qu'à $pH = 2,98$ les concentrations de l'acide tartrique H_2T et des ions hydrogéno-tartrate HT^- sont identiques. Il en est de même, à $pH = 4,34$ pour les concentrations en ions HT^- et T^{2-} . Comme l'indique la Figure 2.6, les concentrations maximales de H_2T , HT^- et T^{2-} dans la solution sont obtenues respectivement, pour des valeurs de pH inférieures à 0,5 de 3,65 et supérieures à 7,0. Contrairement à l'acide phosphorique et à la lysine, dans une solution de tartrate toutes les formes possibles peuvent être présentes en même temps (zone de pH comprise entre 3 et 5).

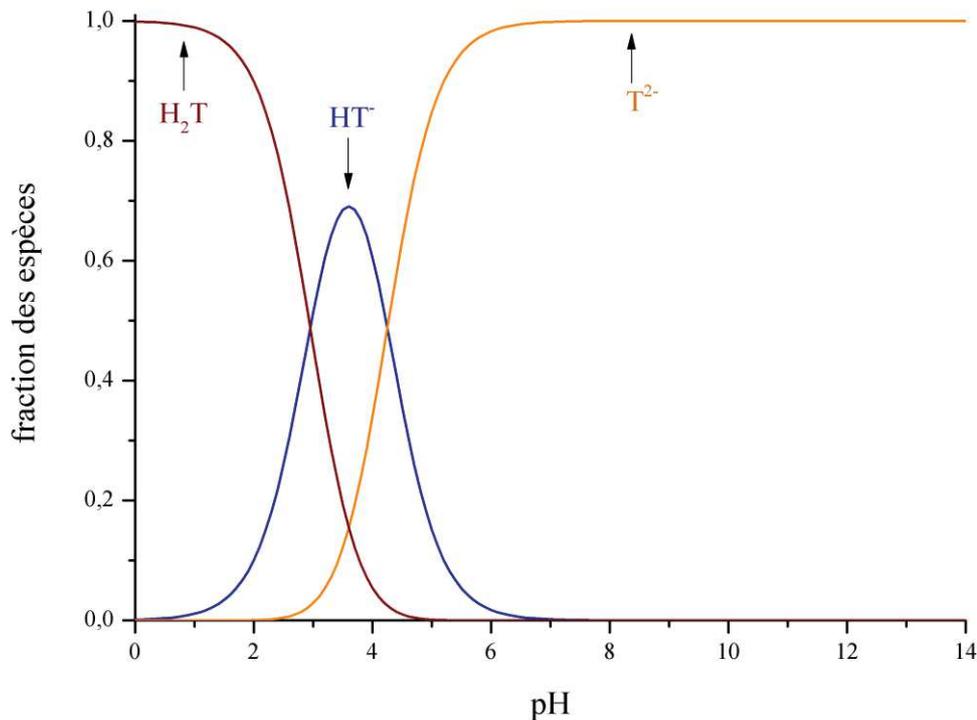


Figure 2.6 – Distribution des espèces de l'acide tartrique

Les solutions d'acide tartrique et de sels de potassium sont caractérisées par de très faibles valeurs de conductivité électrique, d'un ordre de grandeur inférieur à celle d'une solution de $NaCl$ mesurée à la même concentration. La diminution de la conductivité électrique et, en conséquence, celle des coefficients de diffusion des ions HT^- et T^{2-} est due à leur grande taille (chacun constitué de 15 et 14 atomes, respectivement). Une autre raison est la formation de fortes liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène chargés négativement de ces anions.

2.1.2 Membranes

Dans cette d'étude nous avons sélectionné des membranes homogènes disponibles dans le commerce : la membrane échangeuse d'anions AMX (Astom, Tokuyama Corp, Japon) et la membrane d'échange de cations $Nafion^{\text{®}}$ -117 (Du Pont de Nemours, Etats-Unis), nous l'appellerons simplement $Nafion$. Certaines caractéristiques des membranes sélectionnées sont présentées dans le Tableau 2.2 (données issues des catalogues des fournisseurs ; l'épaisseur de membrane a été mesurée expérimentalement).

Tableau 2.2 – Quelques caractéristiques des membranes utilisées

Membrane	Groupes chargés fixes	Epaisseur dans H_2O , μm	Capacité d'échange d'ions, eq/l
$Nafion$	$-SO_3^-$	190	1,09
AMX	$-N^+(CH_3)_3$	140	1,17

2.1.2.1 Membrane échangeuse d'anions

La membrane AMX est considérée comme homogène. Elle est obtenue par le "Procédé de collage" [102], qui consiste à préparer une base de membrane avec un groupe fonctionnel approprié pour l'insertion d'un groupe d'échange d'ions.

Selon la littérature, des poudres de faible granulométrie de polychlorure de vinyle (PVC), de styrène (S) et de divinylbenzène (DVB) sont mélangées pour préparer la pâte. Celle-ci est ensuite enduite sur un tissu de renfort en PVC enroulé dans un film, puis chauffée

sous une pression élevée à 100 – 120 °C pendant 30 min, puis à 60 – 70 °C pendant 6 h [103]. La poudre de PVC fondu permet la co-polymérisation du styrène et du divinylbenzène dans la matrice de PVC de façon à former une structure entrelacée [104]. Les groupes ammonium quaternaire chargés positivement sont introduits par un procédé de chlorométhylation, suivie d'une amination avec une amine tertiaire. La Figure 2.7 montre les étapes de synthèse de la membrane *AMX*.

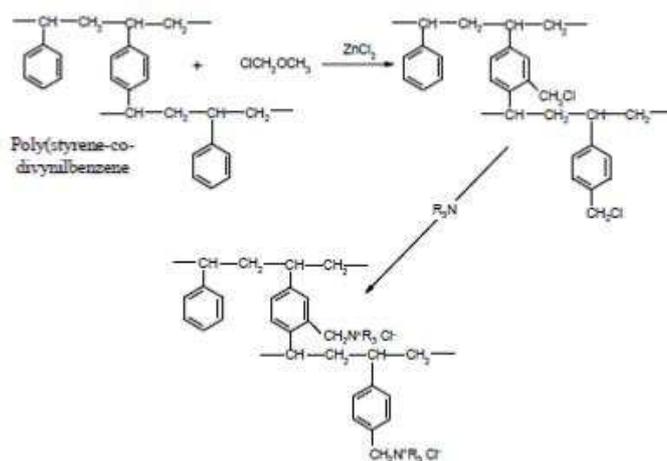


Figure 2.7 – Schéma de la réaction chimique de synthèse de la membrane *AMX* [105]

La présence des groupements ammonium quaternaire rend possible le mécanisme de dissociation catalytique de l'eau dans une membrane échangeuse d'anions. Simons [106] suggère que lorsqu'un champ électrique fort est appliqué dans la membrane échangeuse d'anions contenant des groupes ammonium quaternaires, des groupes tertiaires peuvent être créés par la décomposition des groupes quaternaires, ce qui facilite la dissociation de l'eau dans la membrane.

Cette affirmation est confirmée par l'étude de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La dissociation de l'eau dans la membrane *AMX* peut être provoquée par une protonation et déprotonation réversible des groupes amine tertiaire [107]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Krol *et al* [108]. Ils ont montré qu'en règle générale les membranes échangeuses d'anions dissocient plus facilement l'eau que les membranes échangeuse de cations.

Ce type de MEA a été choisi car il est largement utilisé dans ED pour les applications de l'industrie alimentaire [109], [110].

2.1.2.2 Membrane échangeuse de cations

Les membranes homogènes *Nafion* sont préparées par copolymérisation de perfluorovinyléther avec tétrafluoroéthylène puis par saponification alcaline des groupes de fluorure de sulfonyle. Sur la Figure 2.8 on peut voir l'unité élémentaire du *Nafion* [111], dans laquelle pour la *Nafion*-117 $m = 6,5$.

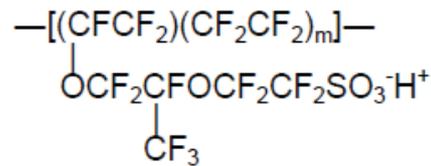


Figure 2.8 – Unité élémentaire de la résine échangeuse d'ions de *Nafion* [112]

En raison de la propriété hydrophobe du squelette perfluoré et de la présence des groupes sulfoniques polaires, il se produit une auto-organisation dans la membrane. Les canaux de transport ionique riches en groupes sulfoniques, donc en eau, sont séparés par des régions hydrophobes constituées par les chaînes de la matrice polymère.

Les chaînes principales du polymère sont hydrophobes et les chaînes latérales mobiles avec des groupes sulfoniques polaires sont hydrophiles [113]. En raison des propriétés hydrophobes de la matrice fluorocarbonée, ces polymères ont une morphologie spécifique en cluster [114], comme le montre la représentation de Gierke [115] (Figure 2.9).

Ce modèle, constitué de micelles inverses réparties dans une matrice hydrophobe mais reliées entre elles par des canaux ioniques, confère à la membrane *Nafion* des propriétés spécifiques. En particulier la membrane *Nafion* a des caractéristiques physicochimiques qui dépendent de la méthode de prétraitement. Dans ce travail, pour obtenir des propriétés initiales stables et reproductibles la membrane est bouillie pendant une heure dans une solution *NaCl* ($C = 0,02 \text{ mol/l}$) avant son utilisation.

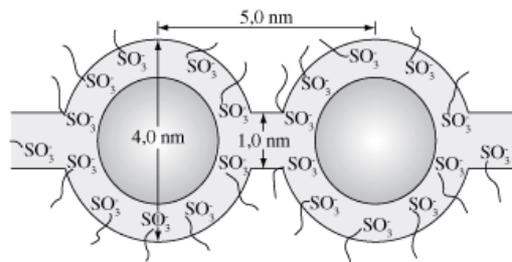


Figure 2.9 – Modèle des micelles inverses de *Nafion* [115]

2.2 Techniques expérimentales

Dans ce travail, le comportement des systèmes membranaires contenant des solutions d'électrolytes forts et des solutions d'ampholyte a été étudié dans un état d'équilibre (sans force de transfert) ou sous très faible courant alternatif (conductivité de la membrane), et hors d'équilibre sous régime d'électrodialyse (application d'un courant) – avec les caractéristiques voltampérométriques, la chronopotentiométrie, les spectres d'impédance électrochimique.

2.2.1 Détermination de la conductivité électrique de la membrane

En général, la conductivité de la solution caractérise la conductivité du volume de la solution contenue entre deux électrodes parallèles, en ayant une surface 10^{-2} m^2 et espacées de 10^{-2} m l'une de l'autre (système international d'unités).

Comme dans le cas des conducteurs métalliques classiques, la résistance de la solution est donnée par la formule suivante:

$$R_{sol} = \frac{l\rho}{s}, \quad (2.9)$$

où ρ est la résistivité ; l est la longueur du conducteur (pour les solutions – distance entre les électrodes) ; s est la surface de la section du conducteur (surface des électrodes).

L'inverse de la résistivité soit $1/\rho = \kappa$ est appelé la conductivité. De (2.9), il s'ensuit que

$$\kappa = \frac{l}{sR_{sol}} \quad (2.10)$$

et, par conséquent, la dimension de la conductivité est en S/m .

Pour étudier la conductivité et la résistance électrique des membranes il existe un grand nombre de types de cellules et de circuits de mesure. Dans ce travail, les mesures de la conductivité de la membrane ont été effectuées par la méthode de la différence à l'aide d'une « clip-cell » ou pince de mesure [116], composée de deux parties symétriques. Le schéma de la cellule est présenté sur la Figure 2.10.

Par cette méthode on mesure la résistance de la cellule avec une membrane dans une solution à l'équilibre et la résistance de la cellule avec la même solution, mais sans membrane. La différence entre ces deux mesures donne la résistance de la membrane et s'affranchit des interfaces électrochimiques électrode/solution. Ces mesures ont été effectuées sous courant alternatif à des fréquences de 10 *kHz* à la température de $25 \pm 0,2$ °C.

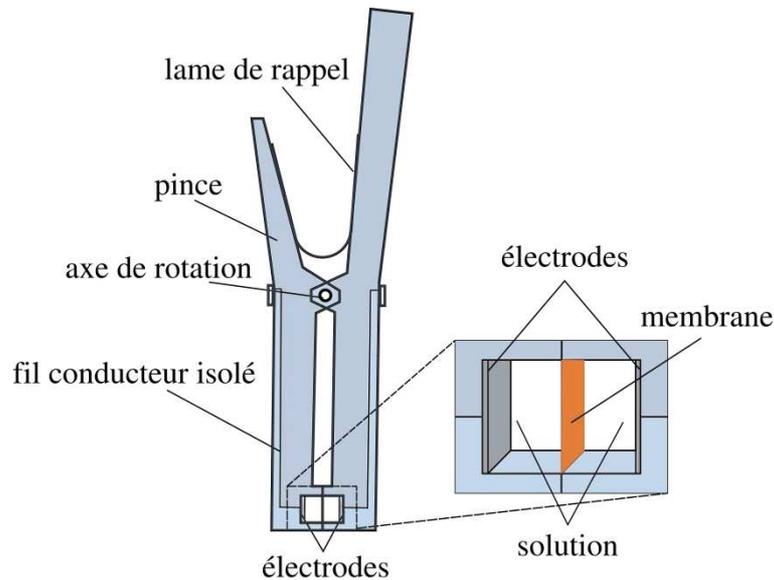


Figure 2.10 – Schéma de la pince pour mesurer la conductivité électrique des membranes

Dans les références [116] et [117], une analyse des erreurs de mesure de cette méthode a été présentée. L'erreur systématique de cette méthode par différence est due à une erreur dans le calcul de la résistance de la solution entre des électrodes. On suppose en effet que les plans des électrodes sont parallèles entre eux avec ou sans membrane.

En règle générale, l'erreur dans la détermination de la conductivité de la membrane ne dépasse pas 5 %, pour des membrane suffisamment épaisses (*MK-40*, *MA-40* – l'épaisseur > 300 μm) équilibrées avec des solutions d'électrolytes forts de concentration $0,05 \leq C \leq 3$ *M*. Dans le cas des membranes homogènes minces (*AMX*, *Nafion*) la gamme de concentration correspondant à la même erreur se réduit à $0,5 \leq C \leq 3$ *M*. Avec la dilution l'erreur de mesure augmente parce que la résistance de la membrane devient trop faible par rapport à la résistance de la solution entre les électrodes [117].

La résistance de la membrane est définie comme la différence entre la résistance de la membrane avec la solution et la résistance de la solution:

$$R_{mb} = R_{mb+sol} - R_{sol} \quad (2.11)$$

La conductivité de la membrane est calculée à partir de l'équation:

$$\kappa = \frac{d}{sR_{mb}}, \quad (2.12)$$

où R_{mb} est la résistance de la membrane; d est l'épaisseur de la membrane.

2.2.2 Détermination et analyse des caractéristiques électrochimiques du système membranaire pendant l'électrodialyse

Parmi les méthodes physico-chimiques d'analyse, les méthodes électrochimiques occupent une place importante en raison de leur diversité, haute sensibilité, précision des résultats, vitesse de l'analyse et capacités d'automatisation.

Les méthodes d'analyse électrochimique sont des méthodes d'analyse qualitative et quantitative des substances sous forme gazeuse, liquide (dans les solutions et sels fondus) ou solide basées sur les phénomènes électrochimiques dans l'environnement de l'objet étudié ou à la frontière de phases adjacentes.

2.2.2.1 Montage expérimental

Il existe de nombreuses cellules expérimentales [118] – [122]. Afin d'isoler le système étudié des produits des réactions aux électrodes, il est séparé des électrodes de polarisation par des membranes échangeuses d'ions [122] – [124] ou on utilise la méthode du retard hydrodynamique [126].

La circulation du courant électrique dans le système électromembranaire s'accompagne de changements de concentration de l'électrolyte non seulement dans les couches de diffusion, mais aussi dans la solution initiale. Afin d'obtenir des résultats à une certaine concentration d'électrolyte, ces changements sont minimisés. Ceci est obtenu en réduisant la surface des membranes, en utilisant des électrodes réversibles de type $Ag/AgCl$ [108], [124], [125] ou Cu/Cu^+ [118], en augmentant le volume des demi-cellules [119], [121] qui doivent être parfaitement agitées [125]. En outre, pour assurer une composition constante sur toute

l'épaisseur de la couche de diffusion, on utilise des cellules d'écoulement adaptées, avec des entretoises spécialement sélectionnées dans l'espace intermembranaire [126] ou avec des dispositifs de conception spécifique des entrées/sorties de fluide [126].

Dans ce travail, nous avons utilisé la cellule d'électrodialyse d'écoulement à quatre compartiments. Le schéma en est présenté sur la Figure 2.11.

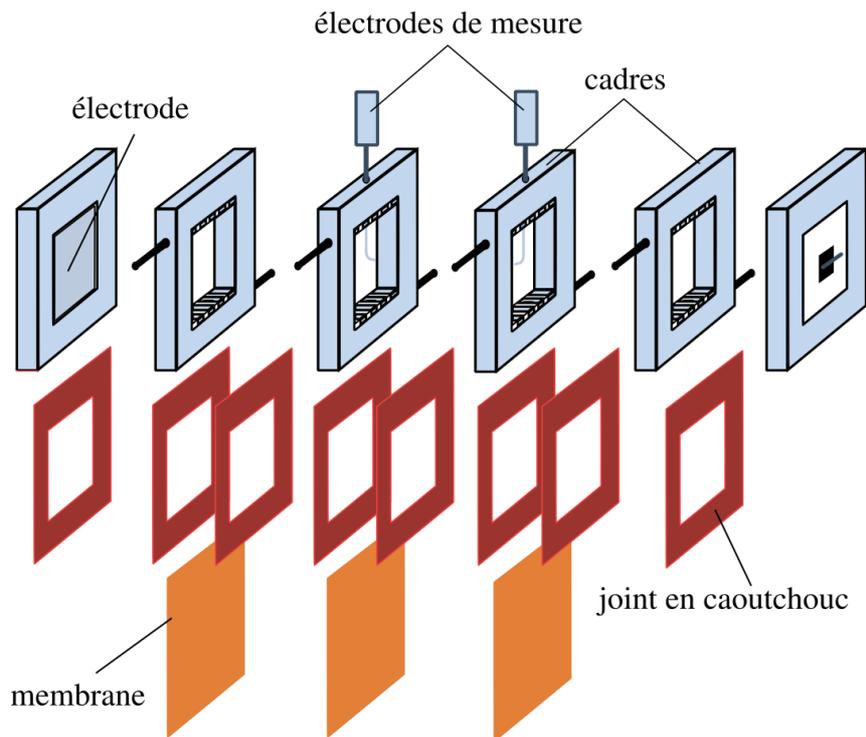


Figure 2.11 – Une éclatée de la cellule expérimentale d'électrodialyse

Les compartiments de la cellule d'écoulement sont délimités par les membranes, ainsi que les cadres en plexiglas et joints d'étanchéité en caoutchouc avec une découpe carrée. L'épaisseur des cadres et joints sont identiques pour tout la cellule, respectivement, 5,0 et 0,75 *mm*. Ainsi, la distance entre les membranes adjacentes est 6,5 *mm*. Des compartiments adjacents à la membrane étudiée sont séparés des compartiments d'électrode par une membrane échangeuse d'anions du côté anode, et par une membrane échangeuse de cations du côté cathode (Figure 2.12). En fonction du type de la membrane étudiée, le canal de dessalement qui est formée par une paire de MEC/MEA, se trouve plus proche de la cathode (dans le cas de membrane MEA), ou plus proche de l'anode (dans le cas de membrane MEC).

Les électrodes de platine et la partie activée des membranes ont une forme carrée de surface $s = 2 \times 2 \text{ cm}^2$. Deux capillaires d'Haber-Luggin en verre sont fixés de deux côtés de la membrane étudiée. Les capillaires sont reliés à des réservoirs, dans lesquels les électrodes de mesure $Ag/AgCl$ sont immergées.

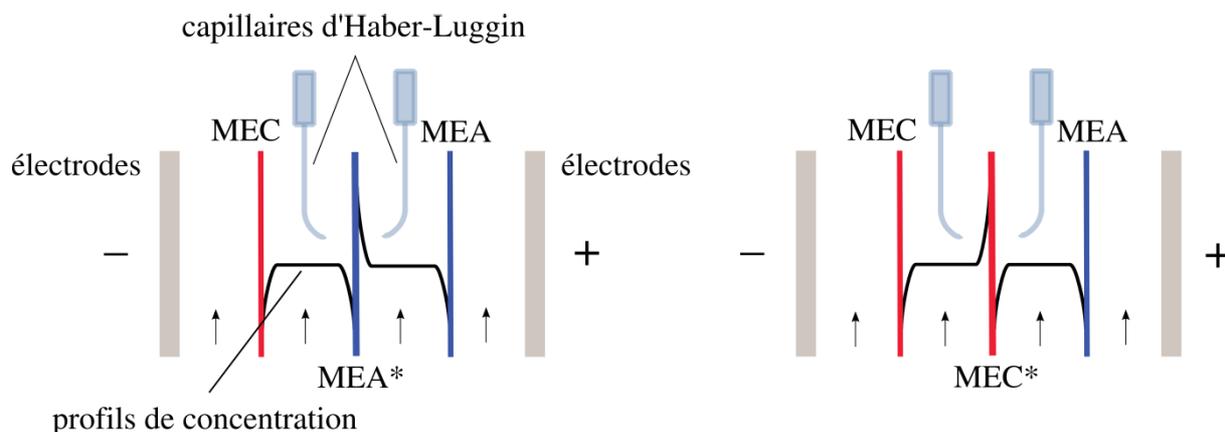


Figure 2.12 – Schéma de la cellule expérimentale d'électrodialyse

L'alimentation et l'évacuation d'une solution dans chaque compartiment de la cellule se font par des canaux ayant des entrées et sorties sous forme de lamelles sur le plan horizontal du cadre. Cette structure permet un écoulement laminaire uniforme de la solution à l'intérieur de chacun des compartiments. Si la cellule est en position verticale, la solution circule de bas en haut.

2.2.2.2 Voltampérométrie

La voltampérométrie est un procédé d'analyse électrochimique basé sur la détermination de la relation entre l'intensité du courant et la valeur de potentiel appliquée aux électrodes extérieures de la cellule électrochimique. Parmi les méthodes d'analyse électrochimique la voltampérométrie présente le plus grand domaine d'applications. Elle est actuellement largement utilisée en chimie analytique pour déterminer la concentration des substances dans les solutions, et dans diverses études physico-chimiques et électrochimiques.

En voltampérométrie comme force motrice, on peut utiliser soit (i) : une différence de potentiel entre les électrodes de polarisation, soit (ii) : un courant appliqué. Ainsi, les méthodes instrumentales de voltampérométrie peuvent être soit avec un potentiel contrôlé –

potentiostatiques ; soit avec un courant contrôlé – galvanostatiques. Dans notre étude, nous avons travaillé en mode galvanostatique dans lequel la variable contrôlée est le courant, la variable mesurée – la différence de potentiel entre des capillaires d'Haber-Luggin (Figure 2.12).

La caractéristique classique courant-tension d'un système membranaire (solution/membrane/solution) a la forme représentée à la Figure 2.13. La courbe comprend une partie initiale linéaire *I*, dont la pente est déterminée par la résistance électrique de la membrane non polarisée, des couches de diffusions adjacentes et des couches de solution entre la frontière de la couche de diffusion et des extrémités des électrodes *Ag/AgCl*. Dans cette partie, la polarisation de concentration augmente linéairement avec la densité de courant. Elle est souvent appelée partie "ohmique".

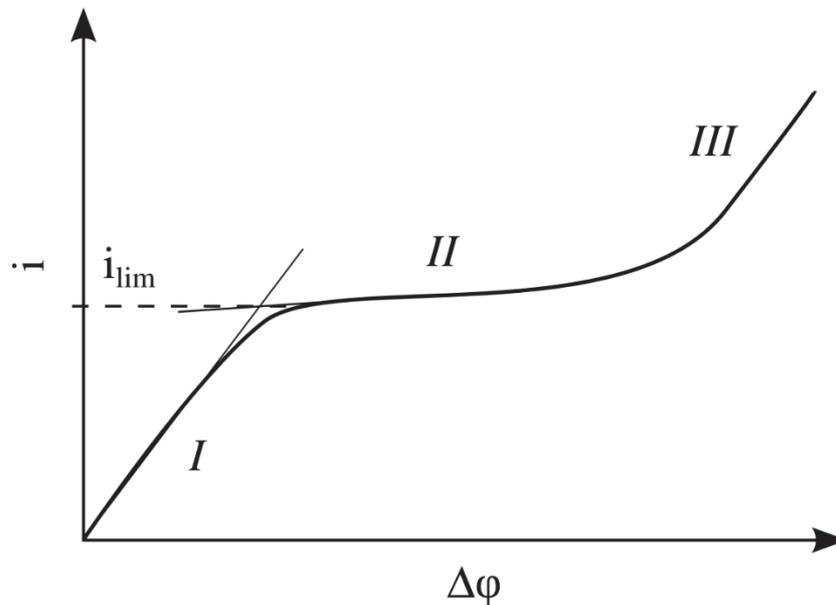


Figure 2.13 – Caractéristique courant-tension d'une MEI. Apparition du courant limite

La forte croissance de la différence de potentiel sur la partie *II* indique que la concentration des porteurs de charges (ions du sel) à l'interface membrane/solution devient très faible (Figure 1.14). Dans les systèmes idéaux d'électrodes, une augmentation de courant sur la partie *II* est pratiquement absente. Cette section du « plateau » ou « courant limite » apparaît lorsque la vitesse maximale de transfert d'ions contrôlée par diffusion à travers la couche de diffusion est atteinte. Dans les systèmes membranaires, il y a toujours une croissance de faible amplitude dans ce secteur, due principalement à une diminution de

l'épaisseur de la couche de diffusion, provoquée par le développement d'effets conjugués de polarisation de la concentration (Figure 1.15).

La partie *III* correspond à une croissance significative de la densité de courant, qui est habituellement attribuée à la dissociation d'eau et à l'apparition de porteurs de charge supplémentaires.

Un autre point caractéristique de la courbe courant-tension est l'intersection des tangentes tracées sur les zones *I* et *II*. Le point d'intersection caractérise l'état de transition lorsque le mode linéaire de la croissance de polarisation de concentration est remplacé par un plateau, qui correspond à l'établissement de l'état limite à la surface de la membrane. Ainsi, ce point décrit une condition où la densité de courant limite i_{lim} est atteinte en certains points de la surface de la membrane (ceux pour lesquels la diffusion volumique de la solution d'électrolyte est la plus difficile).

Il a été établi [24], qu'à faibles courants le transfert de masse dans le canal de dilution est bien décrit par le modèle de convection-diffusion, si le canal est formé par des membranes homogènes lisses. Ce modèle suppose une couche laminaire stationnaire et la convection forcée d'une solution avec un profil de vitesse parabolique. Ces conditions sont fournies par des dispositifs spéciaux de l'entrée/sortie de la solution décrits précédemment (Figure 2.12). Selon le modèle [128], dans une cellule avec une faible longueur de dessalement adimensionnelle Y

$$Y = \frac{lD}{Vh^2} \quad (2.13)$$

(dans notre cas de l'ordre 10^{-4}), où l est la longueur du canal de dilution ; D est le coefficient de diffusion de l'électrolyte ; V est la vitesse d'écoulement de la solution ; h est la distance entre les membranes ; la densité de courant limite est bien décrite par l'équation de Lévêque (2.14) [129] en l'absence d'effets conjugués de polarisation de concentration (comme la génération des ions H^+ / OH^- à la surface de membrane, l'électroconvection ou la convection gravitationnelle).

$$i_{lim}^{theor} = 1,47 \frac{FDc_i}{h(T_i - t_i)} \left(\frac{h^2 V}{lD} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

c_i est la concentration en contre-ion à l'entrée du canal de dilution; T_i est le nombre de transport de contre-ion dans la membrane ; t_i est le nombre de transport de ces ions dans la solution.

La valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de diffusion appauvrie δ (après détermination théoriquement ou expérimentalement de la densité de courant limite i_{lim}) se retrouve de l'équation de Peers [130] obtenue en 1956 (2.15).

$$i_{lim} = \frac{FDc_i}{\delta(T_i - t_i)}. \quad (2.15)$$

Elle se base sur l'hypothèse de l'électroneutralité locale en tout point du système, et qu'il n'y a pas d'autres porteurs de charge que les cations et anions du sel.

Lorsque l'on compare le comportement électrochimique des différents systèmes membranaires en fonction de la chute de tension totale $\Delta\varphi_{tot}$ (ci-dessous $\Delta\varphi$) on utilise la valeur de $\Delta\varphi'$ (2.16).

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - \Delta\varphi_{Ohm} = \Delta\varphi_{tot} - IR_{Ohm}, \quad (2.16)$$

où I est le courant dans le système, R_{Ohm} est la résistance effective du système membranaire, qui comprend la résistance ohmique de l'espace (membrane/solution) entre les électrodes de mesure, et la résistance de « diffusion » des interfaces des couches de diffusion [15]. La valeur R_{Ohm} peut être obtenue à partir de la pente de la partie initiale I sur la courbe courant-tension.

2.2.2.3 Chronopotentiométrie

La méthode de chronopotentiométrie (ChP) est un procédé électrochimique d'analyse des variations de potentiel dans le système étudié à partir d'un courant appliqué. Le système atteint alors un état d'équilibre stationnaire. La coupure du courant permet le suivi de la décroissance de la tension. En premier lieu, cette méthode a été appliquée pour l'étude des réactions aux électrodes et par la suite elle a été utilisée pour l'étude des systèmes membranaires sans changement notable. La ChP a l'avantage par rapport à d'autres méthodes

dynamiques (voltampérométrie, spectroscopie d'impédance) d'étudier directement la contribution des différentes parties du système membranaire dans le saut de potentiel global.

Pour les systèmes avec une diffusion contrôlée et une surface lisse de transfert de masse la courbe de chronopotentiométrie a la forme représentée sur la Figure 2.14. La partie initiale de la courbe contient trois sections. La section *I*, qui est limitée par le point 1, presque à la verticale, fournit le saut de potentiel ohmique. La pente de cette partie de la courbe dépend de la capacité électrique de la couche double électrique de l'interface membrane/solution.

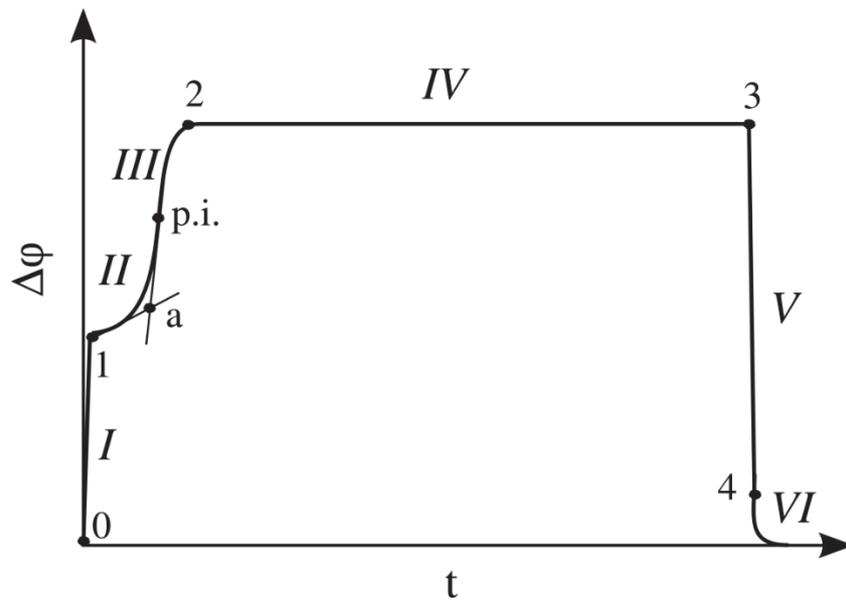


Figure 2.14 – Courbes de chronopotentiométrie d'une MEI

La section *II* correspond à une lente augmentation de potentiel jusqu'au point d'inflexion *p.i.* Cette augmentation est due à la chute de la concentration de l'électrolyte à proximité de la membrane du côté du canal de dilution. Ainsi le transport de l'électrolyte à la surface de la membrane est régi par l'électrodifusion. Après le point d'inflexion dans la section *III*, il apparaît d'autres mécanismes de transport et le transfert des ions est effectué principalement par convection. Cependant, la concentration continue de diminuer, et le potentiel continue à croître. Cela signifie que l'électrodifusion domine encore. Il est à noter que le point d'inflexion se produit sur la courbe de chronopotentiométrie seulement à des densités de courant plus élevées que la limite, sinon il n'y a pas de changement prononcé dans le mécanisme de transfert d'électrolyte.

De même que dans le système d'électrodes, l'augmentation de potentiel est possible jusqu'à une valeur maximale tandis que la diminution de la concentration de sel à la surface de la membrane tend vers une valeur minimale. A partir du point 2, les effets déterminants de potentiels sont des effets conjugués de polarisation de concentration. Le système a atteint un état d'équilibre, lorsque le potentiel varie légèrement au cours du temps (section IV). La différence de potentiel entre les points 3 et 4 (section V) est égale au saut du potentiel ohmique du système membranaire polarisé après que le courant soit coupé. La section VI décrit la relaxation du système membranaire comprenant la disparition des gradients de concentration formés lorsque le courant appliqué.

La différence $\Delta\varphi^3 - \Delta\varphi^4 - \Delta\varphi^1$ correspond à une variation de la chute de potentiel ohmique dans le système membranaire en raison de la polarisation de concentration. Une augmentation de la résistance de la couche de dilution donne la principale contribution à cette valeur:

$$R_{\delta} = (\Delta\varphi^3 - \Delta\varphi^4 - \Delta\varphi^1)/I. \quad (2.17)$$

Une caractéristique importante de transfert de masse est le temps de transition τ . Dans les modèles mathématiques qui négligent le transport convectif, ce temps correspond à une réduction à zéro de la concentration à l'interface membrane/solution, où le saut de potentiel devient infini. Dans les systèmes réels, ce temps correspond à un changement de mécanisme de transfert des ions à la surface de membrane.

Dans le modèle mathématique simple de transfert de masse par diffusion semi-infinie à une surface plane, sans tenir compte des effets conjugués de la polarisation de concentration, ce temps de transition est déterminé par l'expression (2.18) [131], [132]:

$$\tau = \left(\frac{\pi D}{4} \right) \left(\frac{C_i z_i F}{T_i - t_i} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (2.18)$$

Ce temps correspond au moment où la concentration de l'électrolyte à la surface de la membrane devient égale à zéro, et la chute de potentiel tend vers l'infini. Comme on peut le voir à partir de l'équation (2.18) (d'abord proposée par Sand en 1901 pour des systèmes d'électrodes), ce temps de transition devrait augmenter avec la diminution du nombre de transport du contre-ion.

Dans les systèmes réels, il est difficile de déterminer le temps de transition à partir de la courbe de chronopotentiométrie. Pour trouver cette valeur Krol *et al* [132], ainsi que de nombreux autres chercheurs [131], [133], [134], [135] utilisent la méthode d'intersection des tangentes à partir des secteurs de croissances de potentiel rapide et lente (point « *a* » sur la Figure 2.14). Leur argument est qu'avant ce point, la contribution des effets conjugués de la polarisation de concentration est négligeable, et l'équation de Sand reste applicable. Après ce point « *a* » des effets tels que la génération des ions H^+ / OH^- , l'électroconvection ou la convection gravitationnelle peuvent apparaître. En outre, le début de la croissance rapide de potentiel indique une diminution significative de la concentration à la surface de la membrane.

La deuxième méthode consiste à déterminer le temps de transition à partir du point d'inflexion (point *p.i.* sur la Figure 2.14) [136], [137], [138], qui sépare les zones où il y a différents mécanismes de transfert de masse. La différence entre les valeurs de τ définies par la première et deuxième méthode est très faible pour les membranes homogènes, mais peut être importante pour les membranes hétérogènes.

Dans ce travail, la valeur expérimentale du temps de transition définie par la deuxième méthode consiste à trouver le maximum de la dérivée de la tension en fonction du temps (Figure 2.15).

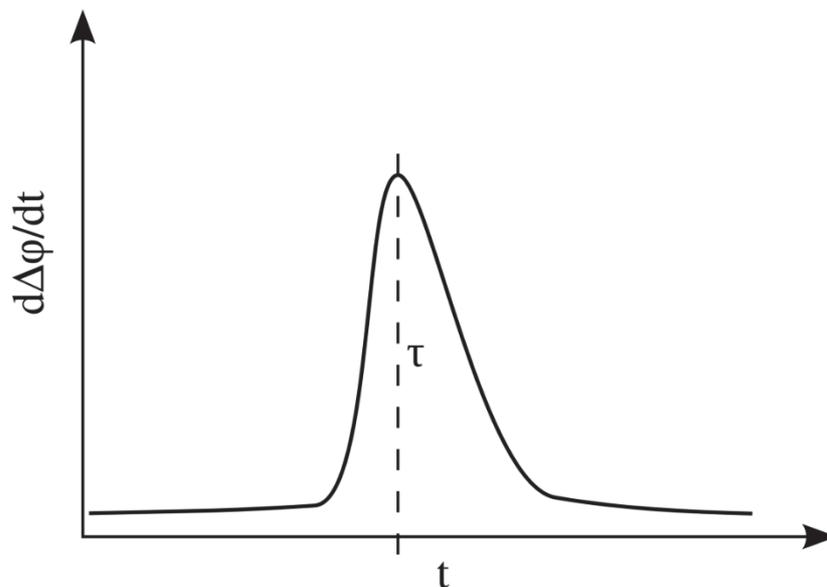


Figure 2.15 – La dérivée de la tension en fonction du temps (section II, III)

2.2.2.4 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil pour l'étude des processus électrochimiques, basée sur l'observation de la réponse du système soumis à un impact de faible courant électrique alternatif externe. En particulier, la SIE est utilisée pour étudier l'interface électrolyte/électrode métallique, oxyde métallique ou semi-conducteur, pour déterminer le mécanisme des réactions électrochimiques, pour étudier des propriétés des électrodes poreuses, des surfaces passives, des piles à combustible, ainsi que pour l'évaluation des performances des piles et l'homogénéité des revêtements polymères [139], [140], [141].

Le principe de la méthode consiste à appliquer au système une perturbation de faible amplitude de signal sinusoïdal et étudier le signal de réponse à la sortie de ce système. Si on utilise une tension comme impulsion imposée au système à l'entrée

$$U(t) = \Delta U_0 \sin(\omega t) + U_0 \quad (2.19)$$

et un courant qui circule à travers le système comme signal de sortie

$$I(t) = \Delta I_0 \sin(\omega t + \theta) + I_0, \quad (2.20)$$

où U_0 et I_0 sont, respectivement, la tension et le courant à état stationnaire, ΔU_0 et ΔI_0 sont les amplitudes, respectivement, de la tension et du courant, $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire, et θ est le décalage de phase. On peut déterminer l'impédance du système par le rapport :

$$Z = \frac{\Delta U(t)}{\Delta I(t)}, \quad (2.21)$$

dans lequel

$$\Delta U(t) = \Delta U_0 \sin(\omega t); \quad (2.22)$$

$$\Delta I(t) = \Delta I_0 \sin(\omega t + \theta). \quad (2.23)$$

Puisque la réponse du système est déterminée par une combinaison de plusieurs facteurs, il est très utile de représenter les données d'impédance par des coordonnées différentes afin de mettre en évidence des détails intéressants le chercheur. Pour une

compréhension complète des processus sous l'influence d'un champ électrique, les données d'impédance complexes peuvent être analysées à un niveau de valeurs complexes [142] :

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.24)$$

La SIE est actuellement l'une des méthodes majeures de l'étude des systèmes électrochimiques et elle présente une grande précision pour une très large gamme de fréquences de signal. L'efficacité de cette méthode est d'autant plus grande lorsque l'interprétation des données est accompagnée d'une description mathématique (modèle électrique du système étudié).

Le champ d'application des méthodes d'impédance est très vaste dans les systèmes contenant des électrodes [143], [144], les semi-conducteurs [145], les membranes biologiques cellulaires et les membranes échangeuses d'ions [146].

L'application de la SIE à des systèmes membranaires est moins développée que pour les systèmes d'électrode. Il existe trois principaux domaines d'application de la SIE aux systèmes membranaires [147].

Le premier concerne l'utilisation d'une technique d'impédance pour la mesure de la résistance active de membranes échangeuses d'ions, ce qui représente une caractéristique importante du transport de matière. L'utilisation d'une cellule à mercure, permet d'éviter la polarisation de concentration à l'extérieur de la membrane. Dans ce cas, les mesures et la modélisation physique conduisent à des circuits équivalents électriques décrivant le système à trois couches constitué de deux électrodes de mercure et de la membrane [148], [149]. La résistance de la membrane est définie comme la limite de la composante réelle de l'impédance aux fréquences assez élevées.

La deuxième application est l'utilisation la SIE pour étudier le transfert de masse dans les membranes bipolaires pour la production d'acides et de bases à partir de sels. Dans ce cas, on considère deux membranes monopolaires accolées constituant la membrane bipolaire et une couche mince intermédiaire chargée entre elles. La méthode permet de déterminer les constantes cinétiques de la réaction de dissociation de l'eau et la structure de la jonction bipolaire [150], [151], [152], [153], [154]. Un modèle basé sur les équations de Nernst-Planck et de Poisson a été développé [155] et plus tard vérifié expérimentalement [151], [156]. Le traitement théorique sur la base de la loi de Fick et des modèles cinétiques de dissociation de l'eau ont montré que les spectres d'impédance peuvent être approchés par l'impédance de Gerischer [154], [157].

La troisième application se rapporte à l'utilisation de la SIE pour étudier le transfert d'ions et d'eau dans des systèmes membranaires monopolaires. Dans ce cas, une impédance de Warburg est généralement observée à des fréquences relativement basses [120], [137], [158], [159], [160], [147].

Une vue classique de spectre d'impédance d'une membrane homogène monopolaire est présentée sur la Figure 2.16. Le spectre peut être divisé en deux sections, dont la première est un demi-cercle *I* correspondant à la résistance ohmique du système membranaire.

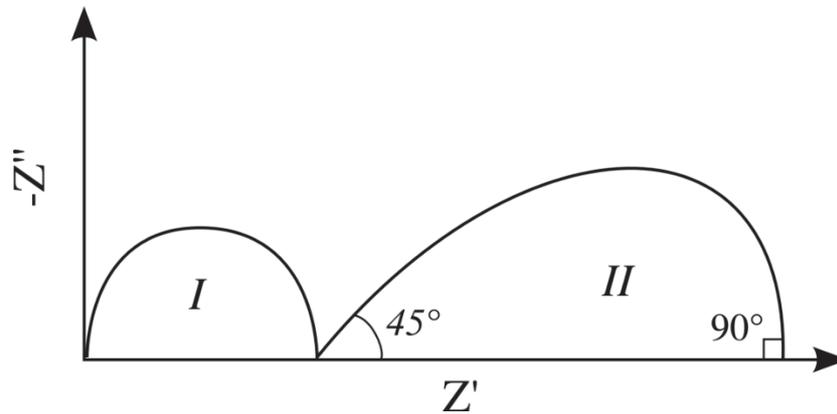


Figure 2.16 – Spectres d'impédance d'une MEI

La deuxième section (type Warburg) montre la résistance correspondant à la variation des profils de concentration (composante de diffusion). En présence d'électroconvection, l'impédance de Warburg peut modifier la forme [147], alors que l'apparition d'une réaction chimique sur la surface de la membrane peut provoquer une figure d'impédance de type Gerischer.

Dans ce travail, les spectres d'impédance ont été obtenus sur la plage de fréquences $130000 - 0,003 \text{ Hz}$ et l'amplitude du courant alternatif $0,25 \text{ mA}$ ($0,0625 \text{ mA/cm}^2$).

3 Comportement du système membranaire à l'état d'équilibre contenant une solution d'ampholyte

Pour la première étape, nous considérons un cas simple – le comportement du système membranaire contenant une solution d'ampholyte dans un état d'équilibre. Dans le procédé de dessalement par électrodialyse, les caractéristiques de la solution à la surface de la membrane peuvent varier. Par exemple, en raison de formation de couches de diffusion dans les canaux de dilution, la concentration diminue et la génération d'ions H^+ / OH^- à la surface de la membrane contribue à la modification du pH .

Afin de comprendre l'origine des changements dans le comportement du système membranaire en fonction de la concentration C et du pH de la solution nous avons développé un modèle théorique. Ce modèle calcule la distribution des formes d'ampholyte à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane en fonction des caractéristiques de la solution externe. Il se base sur l'hypothèse de l'absence de relation expérimentale ou théorique entre l'activité et la concentration des espèces ($\alpha_i = c_i$) et en supposant que les calculs sont effectués pour une solution diluée (c'est-à-dire que la solution est considérée comme idéale). Ensuite, les résultats de modélisation ont été comparés avec le comportement des systèmes membranaires réels.

3.1 Etude des caractéristiques de membranes échangeuses d'anions équilibrées dans une solution des sels de phosphate

Les paramètres connus de ce système sont:

- Caractéristiques de la solution initiale : les 3 constantes d'acidité de l'acide phosphorique $K_{a,1} = 10^{-2,12}$, $K_{a,2} = 10^{-7,21}$, $K_{a,3} = 10^{-12,34}$; la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$;

- Caractéristiques de la membrane échangeuse d'ions : la capacité d'échange de la membrane $c_m = 1,17 \text{ eq/l}$.

3.1.1 Modèle théorique

3.1.1.1 Description du modèle

Le modèle prend en compte la membrane échangeuse d'anions placée dans une solution à l'équilibre contenant des ions phosphate de charges différentes (Figure 3.1). La MEA est modélisée comme une phase homogène avec une concentration molaire c_m des groupes ioniques fixes. On considèrera les espèces suivantes, même si pour certaines on est assez loin du domaine de prédominance : H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , H^+ , Na^+ . Ces sept espèces seront désignées par les indices 0 – 6.

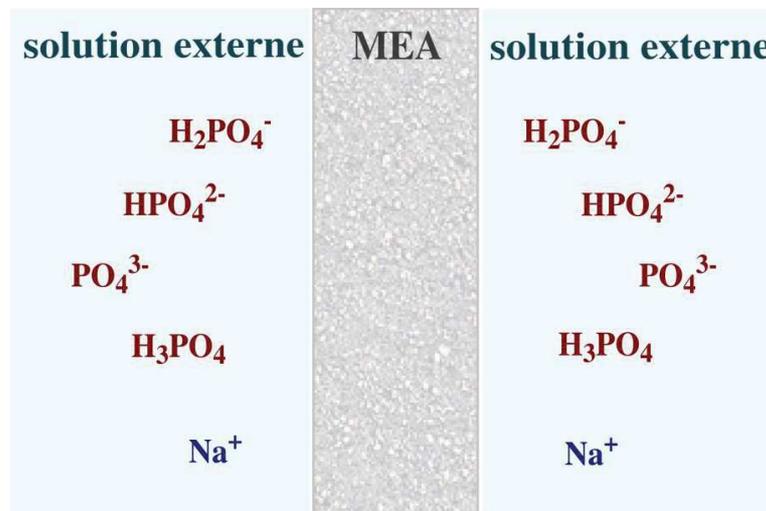
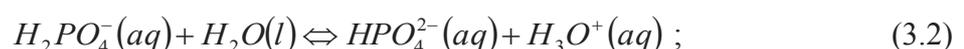
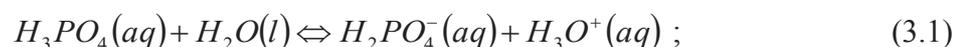
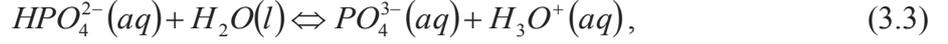


Figure 3.1 – Schéma du système membranaire contenant des ions phosphate

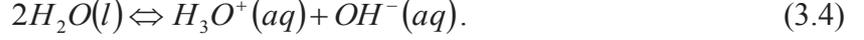
Solution externe

On prendra en compte les équilibres thermodynamiques correspondant aux différentes acidités de l'acide phosphorique et l'autoprotolyse de l'eau. La conservation de la matière pour les espèces phosphorées et l'électroneutralité générale de la solution seront appliquées. Les équilibres acido-basiques pour l'acide phosphorique sont :





auxquels il faut rajouter celui de l'autoprotolyse de l'eau



On se place à une température de 298 K pour les calculs. Les concentrations sont liées par les constantes d'équilibre thermodynamique suivantes :

$$K_{a,1} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]}; \quad (3.5)$$

$$K_{a,2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}; \quad (3.6)$$

$$K_{a,3} = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}; \quad (3.7)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-]. \quad (3.8)$$

La conservation de la matière et l'électroneutralité s'écrivent respectivement :

$$C = [Na^+] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]; \quad (3.9)$$

$$[Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-] - [H_2PO_4^-] - 2[HPO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}] = 0. \quad (3.10)$$

Après avoir éliminé toutes les autres concentrations à l'aide des équilibres thermodynamiques dans (3.9) et (3.10), il reste les deux inconnues $c_5 = [H_3O^+]$ et $c_3 = [PO_4^{3-}]$ dans les deux équations suivantes :

$$C = c_3 \left(\frac{c_5^3}{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{c_5^2}{K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{c_5}{K_{a,3}} + 1 \right); \quad (3.11)$$

$$K_e + \frac{c_3}{K_{a,1}K_{a,2}} c_5^3 + \left(\frac{2c_3}{K_{a,3}} - 1 \right) c_5^2 + (3c_3 - C)c_5 = 0. \quad (3.12)$$

Le système de deux équations (3.11), (3.12) à deux inconnues c_5 et c_3 est résolu à l'aide du logiciel de calcul formel Maple version 11. Une fois déterminées les valeurs c_5 et c_3 , on en déduit toutes les autres concentrations. Selon les différents K_a il vient :

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{c_3 c_5}{K_{a,3}} ; \quad (3.13)$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{c_3 c_5^2}{K_{a,2} K_{a,3}} ; \quad (3.14)$$

$$[H_3PO_4] = \frac{c_3 c_5^3}{K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3}} . \quad (3.15)$$

Solution interne

Au sein de la membrane, le bilan des espèces est identique à ceci près que les sites fixes font du matériau membranaire un macro-ion dont il faudra tenir compte de la charge dans l'expression de l'électroneutralité. Certaines des relations précédentes restent inchangées dans la membrane à condition bien sûr d'utiliser les concentrations des espèces dans la membrane. On dénotera ces dernières en les surmontant d'une barre.

$$K_{a,1} = \frac{\overline{[H_2PO_4^-]} \overline{[H_3O^+]}}{\overline{[H_3PO_4]}} ; \quad (3.16)$$

$$K_{a,2} = \frac{\overline{[HPO_4^{2-}]} \overline{[H_3O^+]}}{\overline{[H_2PO_4^-]}} ; \quad (3.17)$$

$$K_{a,3} = \frac{\overline{[PO_4^{3-}]} \overline{[H_3O^+]}}{\overline{[HPO_4^{2-}]}} ; \quad (3.18)$$

$$K_e = \overline{[H_3O^+]} \overline{[OH^-]} . \quad (3.19)$$

L'électroneutralité dans la membrane doit tenir compte de la charge fixe portée par les sites échangeurs d'ions. On notera c_m la concentration en sites fixes. On obtient :

$$c_m + [Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-] - [H_2PO_4^-] - 2[HPO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}] = 0. \quad (3.20)$$

A l'équilibre thermodynamique, il n'y a aucun flux net d'espèce entre l'intérieur de la membrane et la solution. Cela se traduit par l'égalité des potentiels électrochimiques des différentes espèces dans la membrane et dans la solution. Pour une espèce quelconque notée i cela se traduit par l'égalité suivante

$$\tilde{\mu}_i = \bar{\mu}_i \quad (3.21)$$

en développant

$$\tilde{\mu}_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \varphi = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln \bar{a}_i + z_i F \bar{\varphi} \quad (3.22)$$

soit encore

$$\ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} = \frac{\bar{\mu}_i^\circ - \tilde{\mu}_i^\circ}{RT} + \frac{z_i F}{RT} (\bar{\varphi} - \varphi). \quad (3.23)$$

Dans un premier temps on fera l'hypothèse que $\tilde{\mu}_i^\circ = \bar{\mu}_i^\circ$ d'où

$$\frac{1}{z_i} \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} = \frac{F}{RT} (\bar{\varphi} - \varphi) \quad (3.24)$$

et finalement

$$\left(\frac{a_i}{\bar{a}_i} \right)^{\left(\frac{1}{z_i} \right)} = \exp \left(\frac{F}{RT} (\bar{\varphi} - \varphi) \right). \quad (3.25)$$

La différence $\Delta\varphi = \bar{\varphi} - \varphi$ est le potentiel de Donnan. En l'absence de relation théorique ou expérimentale entre activité et concentration des espèces dans la membrane, nous allons réaliser les calculs en faisant l'hypothèse que tout se passe comme si nous étions en solution idéale. On fera donc l'approximation $a_i \approx c_i$ dans la solution et dans la membrane. Ainsi, nous supposerons que :

$$\left(\frac{c_i}{\bar{c}_i} \right)^{\left(\frac{1}{z_i} \right)} = \exp \left(\frac{F}{RT} (\bar{\varphi} - \varphi) \right). \quad (3.26)$$

Quelle que soit l'espèce choisie, si elle est chargée, le membre de droite de l'équation précédente sera toujours le même, le potentiel de Donnan étant unique. On peut conclure que

$$\begin{aligned} \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} &= \frac{[Na^+]}{[Na^+]} = \left(\frac{[OH^-]}{[OH^-]} \right)^{-1} = \left(\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_2PO_4^-]} \right)^{-1} = \\ &= \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[HPO_4^{2-}]} \right)^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}]} \right)^{-\frac{1}{3}} = \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta\phi \right). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Il est remarquable par ailleurs que si l'on fait les mêmes hypothèses pour l'espèce moléculaire H_3PO_4 d'égalité des potentiels électrochimiques standards et que l'on raisonne comme en solution diluée, il en découle que $[H_3PO_4] = \overline{[H_3PO_4]}$.

Si on note $\theta = \exp\left(\frac{F}{RT}(\bar{\phi} - \phi)\right)$ et en substituant à l'aide des concentrations déjà connues en solution, l'électroneutralité dans la membrane devient :

$$c_m + \frac{[Na^+]}{\theta} + \frac{[H_3O^+]}{\theta} - \theta[OH^-] - \theta[H_2PO_4^-] - 2\theta^2[HPO_4^{2-}] - 3\theta^3[PO_4^{3-}] = 0. \quad (3.28)$$

Dans cette dernière relation seule la grandeur θ est inconnue et il suffit de calculer numériquement sa valeur pour que toutes les concentrations soient connues.

3.1.1.2 Résultat de la modélisation

Les calculs à l'aide de ce modèle ont été réalisés pour deux cas :

- (i) à un pH variable de la solution externe; solutions initiales NaH_2PO_4 ($pH = 4,7$) et Na_2HPO_4 ($pH = 9,7$), $C = 0,1 \text{ mol/l}$, le pH a été modifié par l'addition « théorique » de réactif $NaOH$, $C = 1 \text{ mol/l}$, ainsi les calculs ont été obtenus pour la gamme $pH = 4,7 - 12,7$ et la concentration reste quasiment constante;
- (ii) à une concentration variable de la solution externe; solution initiale NaH_2PO_4 ($pH = 4,7$, $C = 0,9 \text{ mol/l}$), la concentration a été modifiée par la dilution « théorique » de la solution.

On commence par le cas le plus simple – l'évolution de la composition de la solution interne en fonction du pH de la solution externe (i). Comme on peut le voir sur les résultats de simulation (Figure 3.2), le pH d'une solution à l'intérieur de la membrane est initialement plus alcalin qu'à l'extérieur en raison de la présence d'ions additionnels OH^- pour neutraliser les groupes fixes chargés positivement de la membrane. Cependant, avec l'augmentation du pH de la solution à l'extérieur de la membrane, cette différence est réduite – le nombre de groupes fixés reste le même, aussi bien que le nombre de contre-ions nécessaires pour les neutraliser.

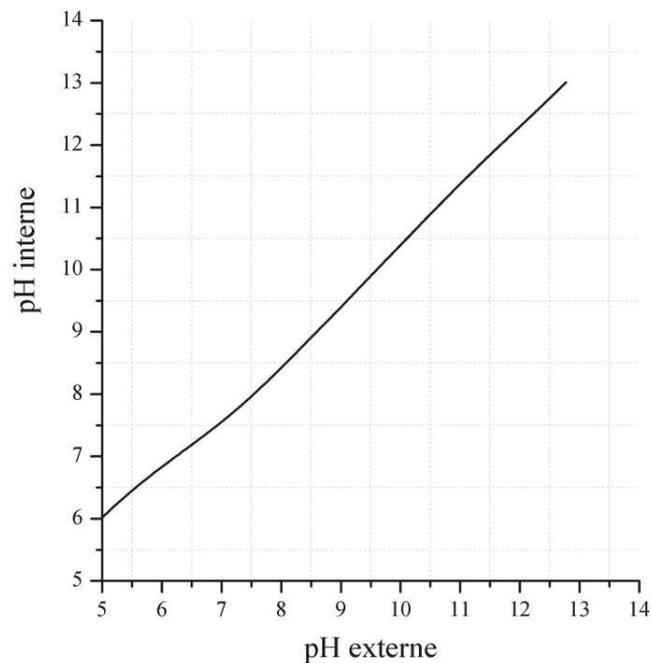


Figure 3.2 – Evolution du pH de la solution interne de MEA en fonction du pH de la solution externe

Dans la gamme sélectionnée de pH , les transformations de formes ioniques dans la solution à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane ont une dépendance similaire (Figure 3.3). La concentration de la solution dans la membrane est d'un ordre plus élevé que la concentration de la solution externe, celle-ci étant liée à des valeurs élevées de la capacité d'échange ionique de la membrane.

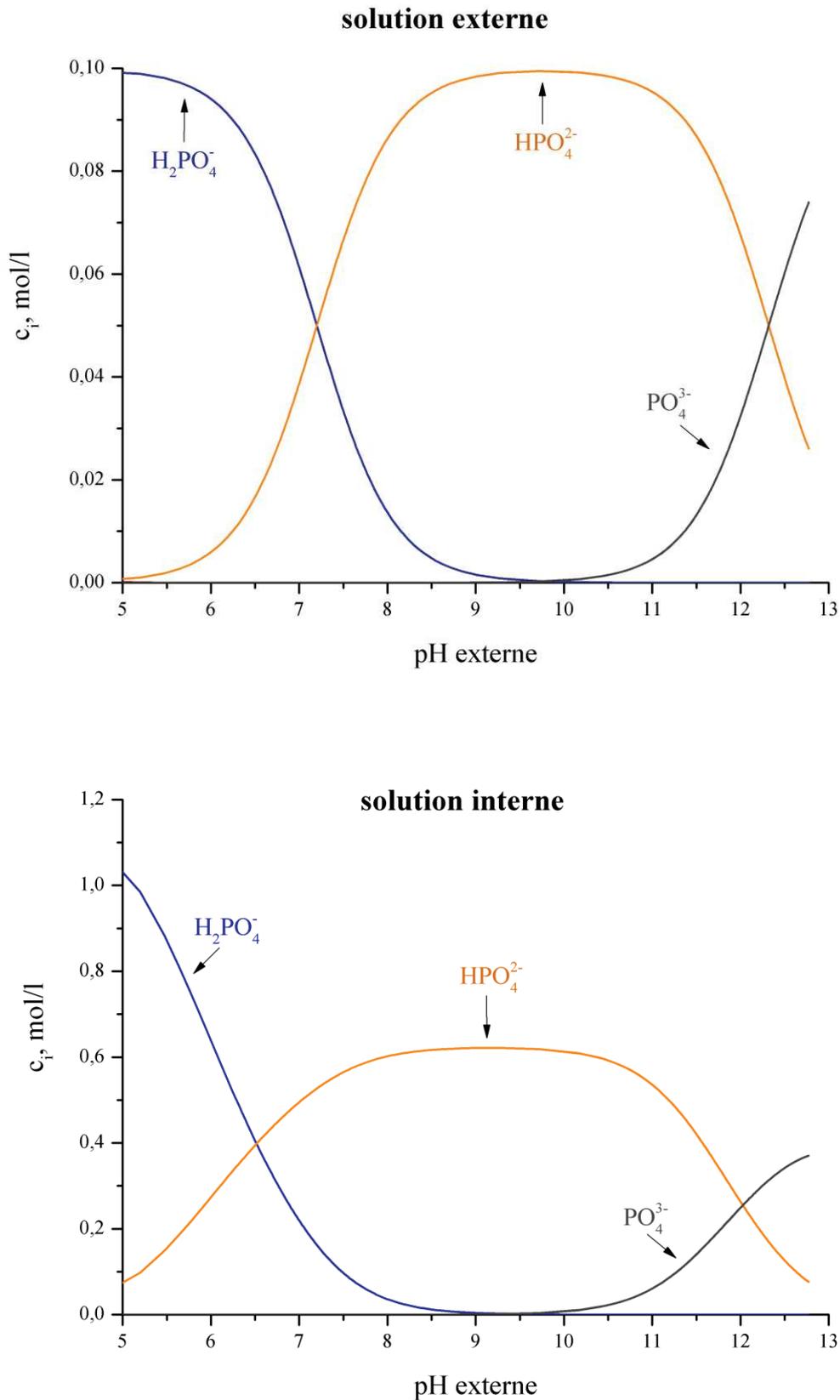


Figure 3.3 – Rapport des concentrations des espèces phosphate en fonction du pH de la solution externe

Une autre particularité de redistribution de la forme ionique dans la composition des solutions amphotères à l'intérieur de la membrane est la diminution de la concentration molaire des ions à la suite de la transformation en une forme de charge plus élevée. La raison est l'invariabilité de la capacité d'échange ionique de la membrane, ce qui nécessite une valeur constante de la concentration équivalente. Par exemple, lors de la transition des formes mono-chargées en formes doublement-chargées, la concentration équivalente est constante et la concentration molaire est réduite de moitié.

Dans l'étape suivante, on considère un cas plus compliqué – la modification de la répartition des formes ioniques en fonction de la concentration de la solution à l'extérieur de la membrane (ii). Les résultats ont montré que la variation de la concentration de la solution externe affecte également les caractéristiques de la solution à l'intérieur de la membrane. En dépit du fait que le pH de la solution externe est presque constant, le pH de la solution à l'intérieur de la membrane varie (Figure 3.4).

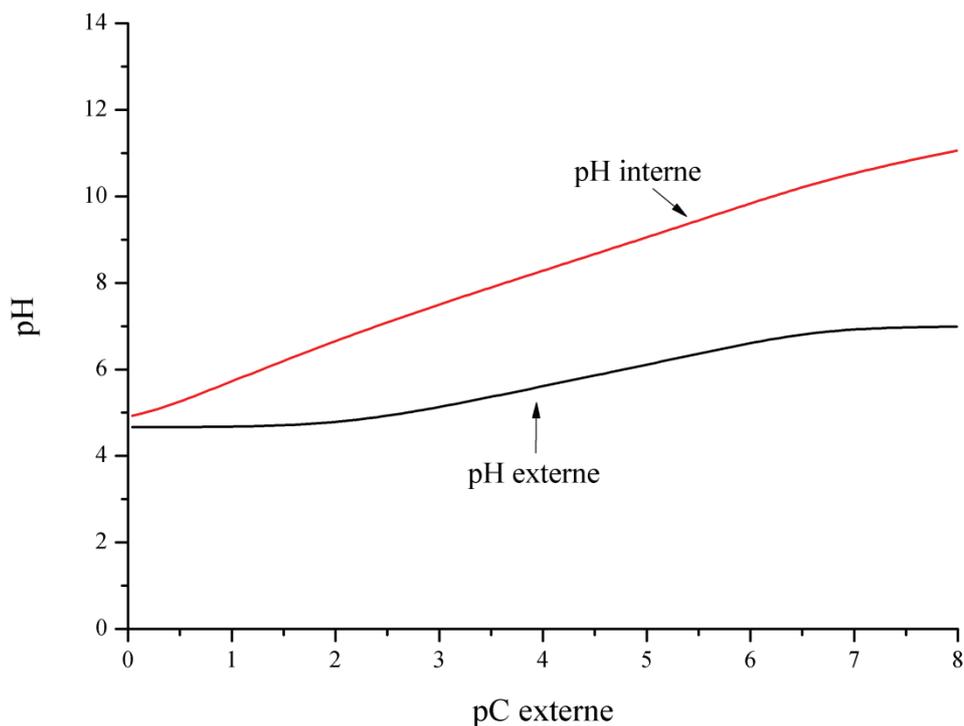


Figure 3.4 – pH de la solution en fonction de la concentration externe exprimée sous forme $pC = -\log_{10} C$

Les variations du pH dans la membrane lors de la dilution de la solution externe sont liées à l'augmentation de l'exclusion de Donnan des co-ions de la membrane. Ainsi, pour les

dilutions très élevés, en réduisant la concentration d'ions phosphate, leur nombre à l'intérieur de la membrane devient insuffisant pour maintenir l'électroneutralité (compenser électriquement les groupes fixes de la membrane). L'absence d'ions phosphate est compensée par des ions OH^- formés par la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Des protons et dans ce cas des ions sodium sont éliminés de la membrane.

L'alcalinisation de la solution à l'intérieur de la membrane, à son tour, déplace l'équilibre chimique, et contribue à la transformation des formes d'ampholytes. Malgré le fait que dans la solution externe la forme dominante soit des ions monovalents phosphate $H_2PO_4^-$, à faible concentration, la forme monovalente est convertie en une forme divalente à l'intérieur de la membrane (Figure 3.5).

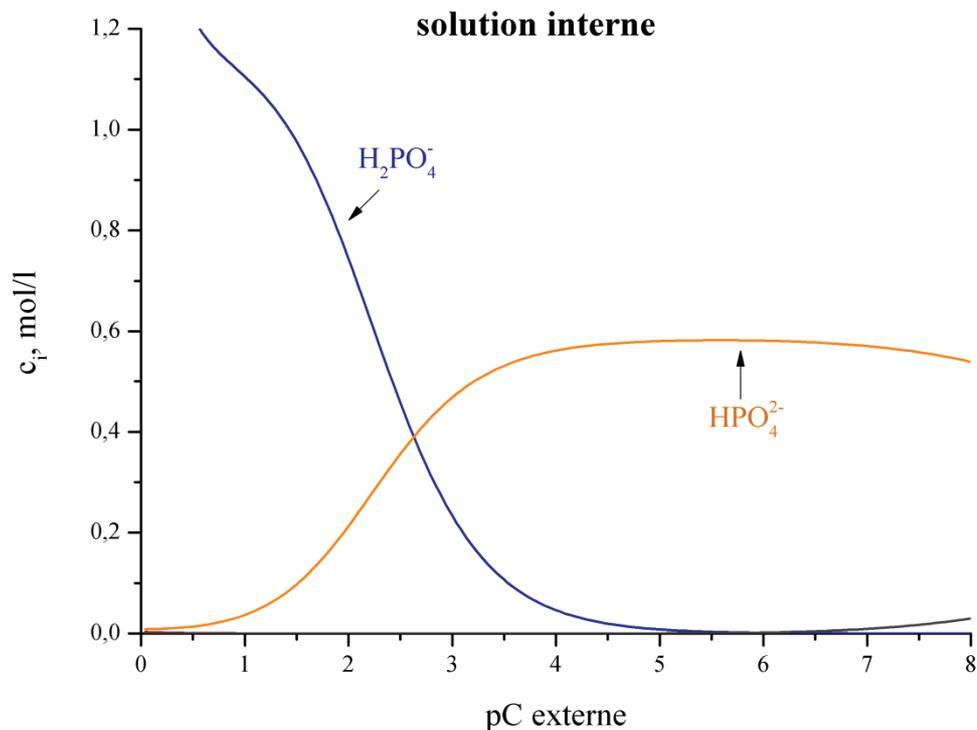


Figure 3.5 – Rapport des concentrations des espèces phosphate dans la membrane en fonction de la concentration externe exprimée sous forme de $pC = -\log_{10} C$

3.1.2 Comparaison des résultats calculés par simulation à ceux obtenus expérimentalement

La Figure 3.6 montre la conductivité électrique de la membrane *AMX* dans une solution NaH_2PO_4 en fonction de la concentration. Les données expérimentales ont été obtenues par la méthode décrite dans Chapitre 2.2.1. La caractéristique de cette dépendance se manifeste par l'augmentation de la conductivité électrique de la membrane dans des solutions diluées. Généralement, dans le cas des électrolytes forts, la conductivité de la membrane diminue avec la diminution de concentration de la solution externe [78].

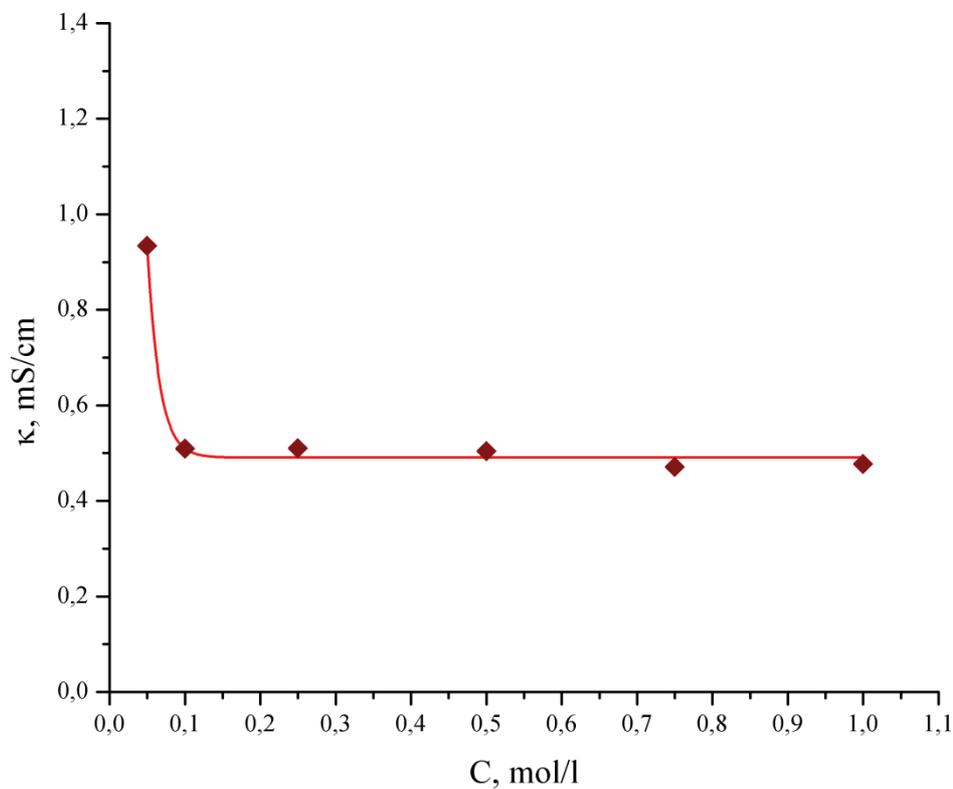


Figure 3.6 – Conductivité électrique de la membrane *AMX* en fonction de la concentration de la solution NaH_2PO_4 externe

Sur la base des résultats des calculs à l'aide du modèle décrit précédemment, le comportement du système membranaire peut être expliqué de la manière suivante (Figure 3.7):

1. Une diminution de la concentration de la solution externe qui conduit à l'exclusion des protons de la membrane;

2. Une accumulation des ions d'hydroxyde à l'intérieur de la membrane qui à son tour accroît le pH de la solution dans la membrane;
3. Une basification de la solution qui contribue à décaler la réaction acide-base, à la suite de laquelle des ions monovalents phosphate sont transformés en forme divalente;
4. Une modification de la composition ionique de la solution interne qui peut augmenter la conductivité de la membrane.

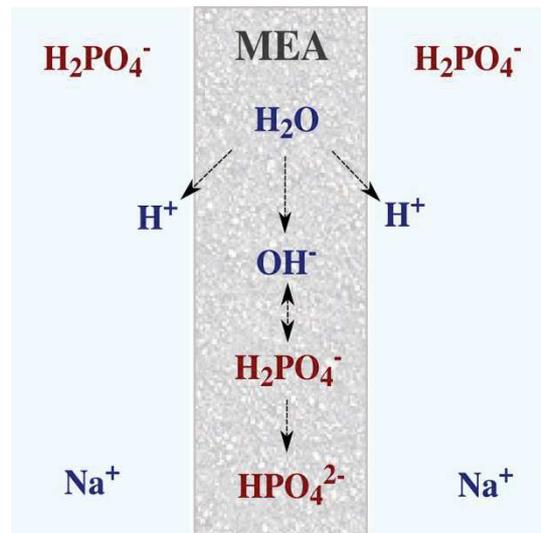


Figure 3.7 – Représentation schématique des processus qui se produisent dans la membrane échangeuse d'anions avec la dilution de la solution externe d'ampholyte

La connaissance de la distribution des formes ioniques en fonction de la concentration peut permettre de trouver une conductivité théorique de la membrane, à l'aide de l'équation suivante :

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 \bar{D}_i c_i \quad (3.29)$$

Cependant, pour appliquer ce modèle à des acides organiques, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de chaque forme ionique. Pour les acides organiques, les coefficients de diffusion au sein de la membrane ne sont pas connus. Afin de trouver les valeurs approchées de ces caractéristiques, nous avons comparé le modèle théorique et les

résultats expérimentaux obtenus de conductivité électrique de la membrane en fonction du pH de la solution.

La conductivité de la membrane a été mesurée expérimentalement pour la membrane *AMX* équilibrée dans deux solutions NaH_2PO_4 ($pH = 4,7$) et Na_2HPO_4 ($pH = 9,7$), $C = 0,1 \text{ mol/l}$. Le pH , comme dans le cas du modèle, a été modifié par addition du réactif $NaOH$, $C = 1 \text{ mol/l}$. Sur la base des valeurs calculées théoriquement de la concentration des formes ioniques et en utilisant la valeur obtenue expérimentalement de la conductivité électrique de la membrane (Figure 3.8), on a trouvé par substitution les coefficients de diffusion pour chacune des formes ioniques (Tableau 3.1).

La courbe théorique de la conductivité électrique de la membrane est reliée à la transformation des formes ioniques (Figure 3.3), en raison des changements de pH de la solution.

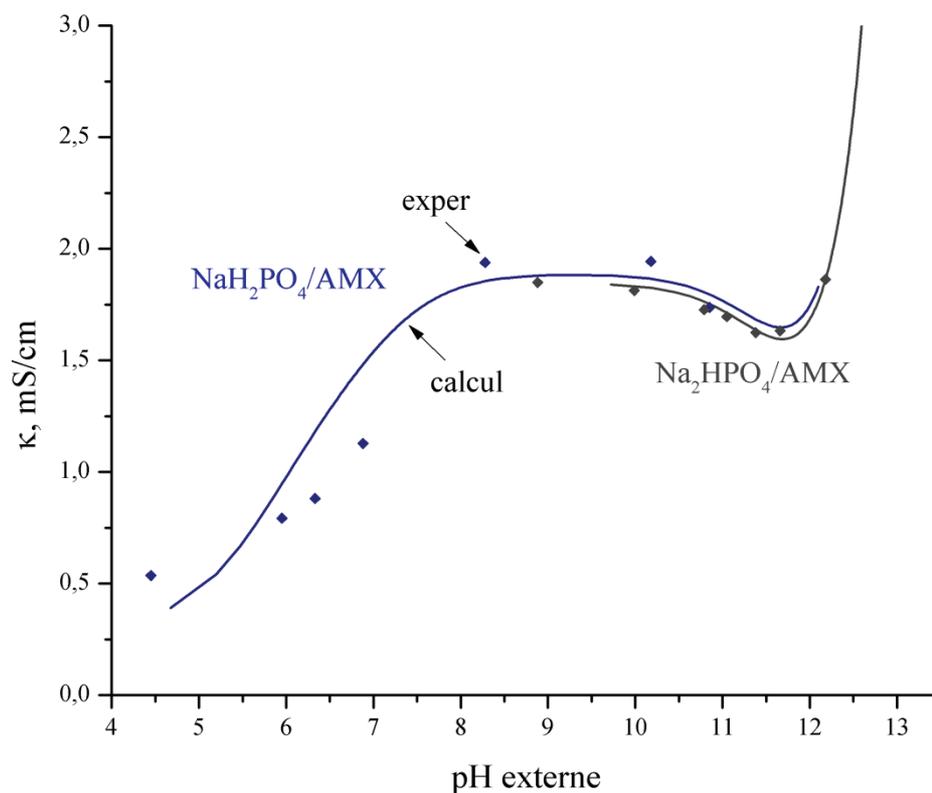


Figure 3.8 – Conductivité électrique de la membrane *AMX* en fonction du pH de la solution NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 externe. Résultats expérimentaux et valeurs théoriques

Ainsi, le passage de la forme monovalente $H_2PO_4^-$ en forme divalente HPO_4^{2-} ($pH = 6 - 7$) contribue à une forte augmentation de la conductivité de la membrane. Ensuite, sur la zone de $pH = 8 - 10$ où les ions HPO_4^{2-} restent la forme ionique dominante au sein de la membrane, la conductivité ne varie pas. La transformation en forme PO_4^{3-} conduit à une légère diminution de la conductivité électrique de la membrane. Nous expliquons ce phénomène par une valeur inférieure de la concentration des ions PO_4^{3-} . Au-delà de $pH = 12$, la forte augmentation de conductivité est liée à la présence de grandes quantités d'ions hydroxyde.

Tableau 3.1 – Coefficients de diffusion calculés

Ions	Coefficients de diffusion, $D \times 10^9, m^2/s$
$H_2PO_4^-$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
HPO_4^{2-}	$3,9 \cdot 10^{-3}$
PO_4^{3-}	$8,3 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues sont très approchées. Cependant, elles peuvent être utilisées pour trouver la conductivité de la membrane à une concentration et pH donnés de la solution externe. Par exemple, en utilisant les valeurs obtenues des coefficients de diffusion et la concentration calculée des formes ioniques de phosphate au sein de la membrane, en fonction de la concentration de la solution externe (Figure 3.5), on peut calculer la conductivité électrique de la membrane en fonction de la concentration (Figure 3.9)

Les valeurs de conductivité de la membrane obtenue théoriquement sont peu différentes de celles mesurées expérimentalement. Cela est dû au fait que les coefficients de diffusion ont été trouvés pour une concentration particulière de la solution et, comme il est connu, leurs valeurs varient avec la concentration. En dépit de cela, l'augmentation de la conductivité pour les faibles concentrations en phosphate est significative pour les deux méthodes.

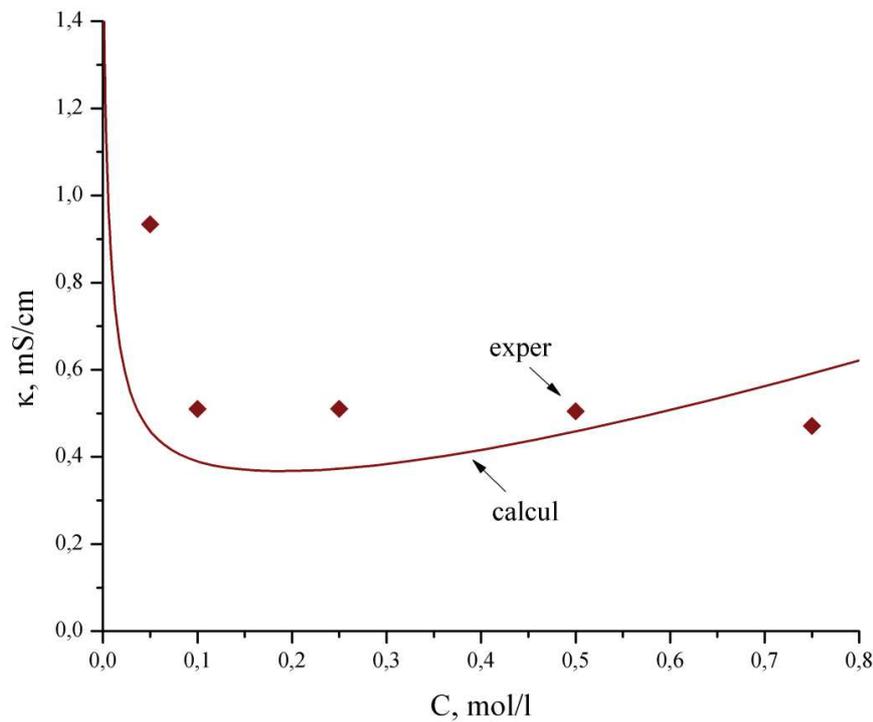


Figure 3.9 – Conductivité électrique de la membrane *AMX* en fonction de la concentration de la solution NaH_2PO_4 externe. Résultats expérimentaux et valeurs théoriques

3.2 Etude des caractéristiques de membranes échangeuses de cations équilibrées dans un chlorhydrate de lysine

Les paramètres connus de ce système sont:

- Caractéristiques de la solution initiale : les 3 constantes de la lysine $K_{a,1} = 10^{-2,18}$, $K_{a,2} = 10^{-8,95}$, $K_{a,3} = 10^{-10,53}$; la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$; les coefficients de diffusion $D(LysHCl) = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^{2+}) = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^+) = 0,67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^\pm) = 0,522 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^-) = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(OH^-) = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(H^+) = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Cl^-) = 2,032 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$;

- Caractéristiques de la membrane échangeuse d'ions : la capacité d'échange de la membrane $c_m = 1,09 \text{ mol/l}$.

3.2.1 Modèle théorique

3.2.1.1 Description du modèle

Le modèle prend en compte la membrane échangeuse de cations placée dans une solution d'équilibre contenant des ions de la lysine (Figure 3.10). On considère l'existence possible de sept espèces différentes, résultant des réactions acide-base et d'autoprotolyse du solvant : Lys^{2+} , Lys^+ , Lys^\pm , Lys^- , OH^- , H^+ , Cl^- .

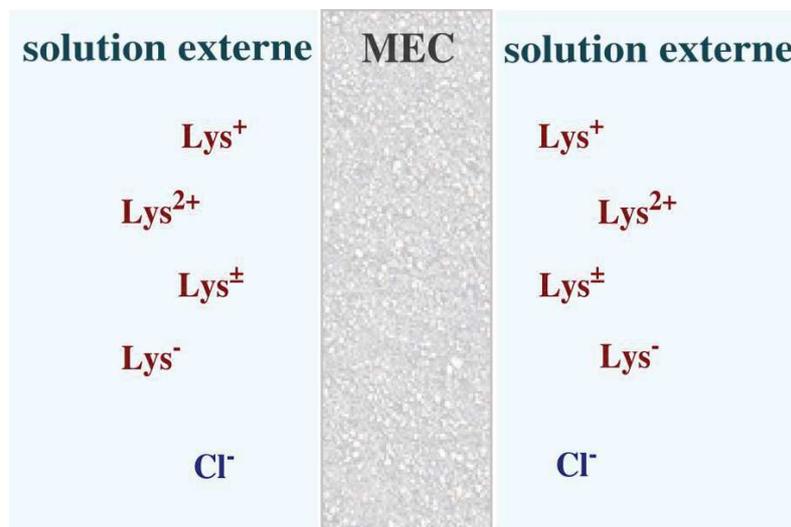


Figure 3.10 – Schéma du système membranaire contenant des ions de la lysine

Dans le calcul du modèle, nous avons utilisé les équations similaires à celles du système décrit précédemment (Chapitre 3.1). Toutefois, dans ce cas, nous considérons une membrane échangeuse de cations, les groupes fixes ayant alors une charge négative, et les contre-ions – positifs.

3.2.1.2 Résultat de la modélisation

Comme dans le cas d'une solution de phosphate, les calculs par le modèle ont été réalisés pour deux cas :

- (i) A un pH variable de la solution externe; solution initiale $LysHCl$ ($pH = 5,5$, $C = 0,1 \text{ mol/l}$), le pH a été modifié par l'addition « théorique » de réactif HCl , $C = 1 \text{ mol/l}$;
- (ii) A une concentration variable de la solution externe; solution initiale $LysHCl$ ($pH = 5,5$, $C = 0,9 \text{ mol/l}$), la concentration a été modifiée par la dilution « théorique » de la solution.

Comme on peut le voir sur les résultats du calcul (Figure 3.11), le pH à l'intérieur de la membrane est différent du pH de la solution externe. Mais si, dans le cas d'une membrane échangeuse d'anions, la solution interne était plus basique par rapport à solution externe (Figure 3.2), pour une membrane échangeuse de cations, la situation est inversée. En raison de la présence de groupes fixes chargés négativement, à l'intérieur de la membrane, il y a plus grande quantité de protons qu'à l'extérieur.

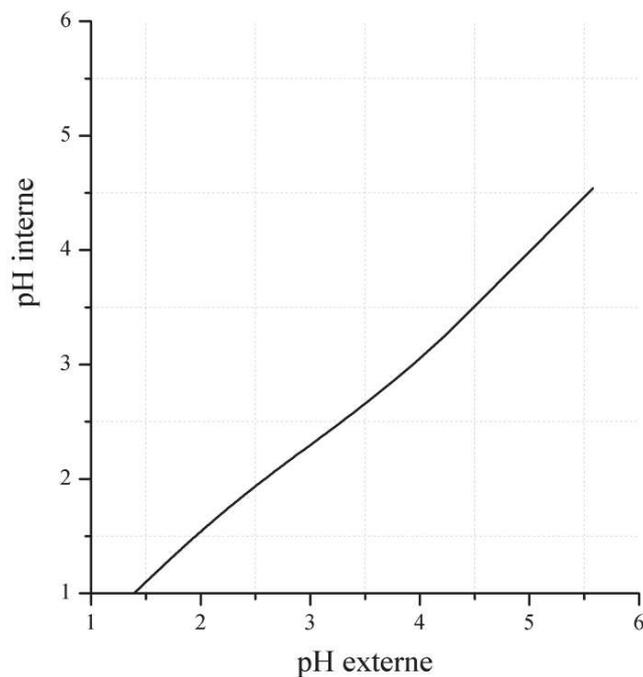


Figure 3.11 – Evolution du pH de la solution interne de MEC en fonction du pH de la solution externe

La distribution des formes ioniques de la lysine en fonction du pH a également une dépendance similaire à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane (Figure 3.12).

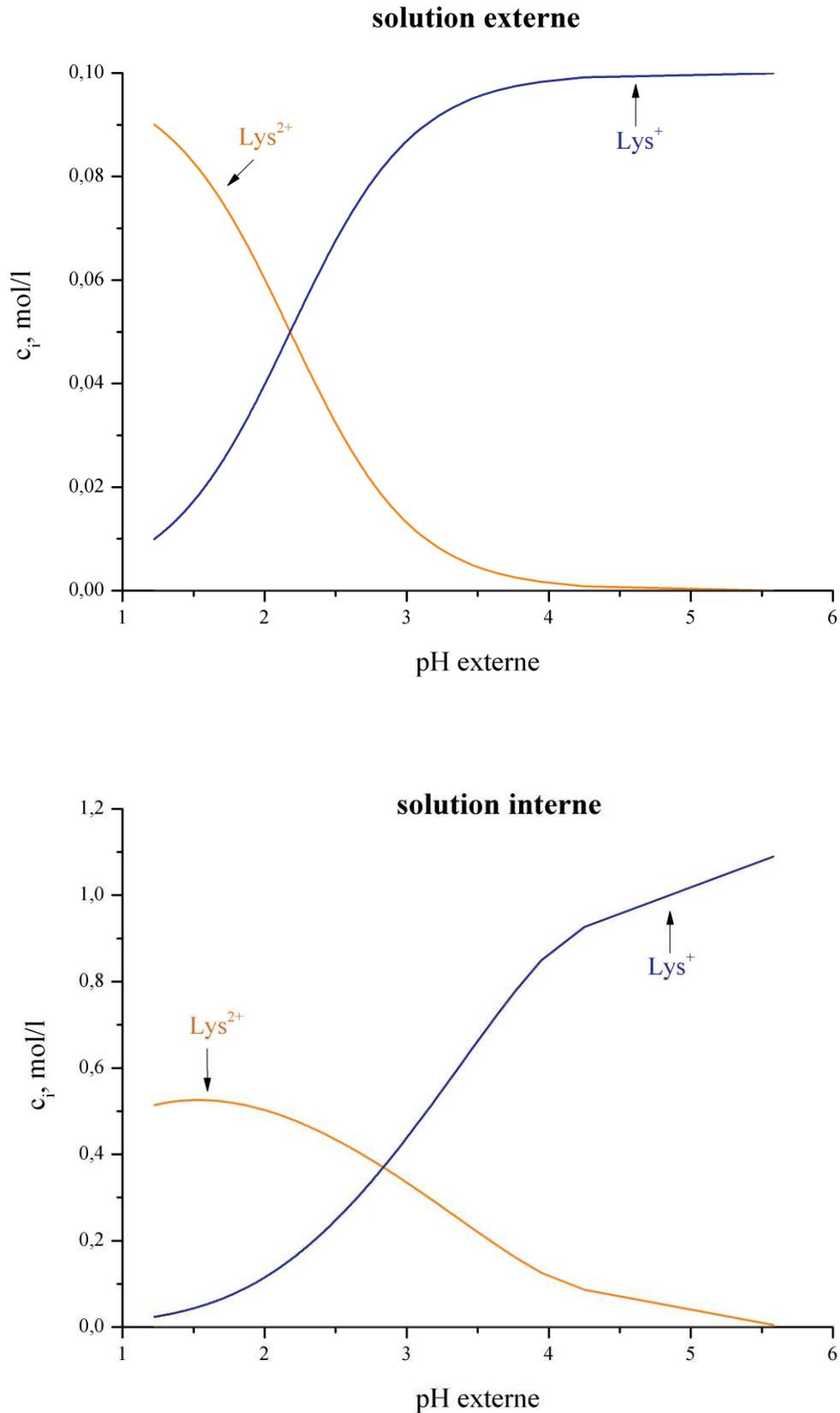


Figure 3.12 – Rapport des concentrations des espèces de la lysine en fonction du pH de la solution externe

Initialement, dans la solution externe et interne, la forme dominante est la forme monovalente Lys^+ . Lors de l'acidification de la solution externe, cette forme se transforme en Lys^{2+} , en maintenant une valeur constante de la concentration équivalente de lysine dans la solution de membrane.

La modification de la concentration de la solution externe, comme dans le cas d'une solution d'ions phosphate, affecte le pH de la solution à l'intérieur de la membrane (Figure 3.13). Cependant, puisque dans ce cas on considère la membrane échangeuse de cations, ses co-ions sont des ions hydroxyde. En réduisant la concentration des ions de la lysine à l'intérieur de la membrane, la charge des groupes fixes négatifs est compensée par des protons. Des ions hydroxyde sont exclus de la membrane, ce qui provoque l'acidification de la solution dans la membrane.

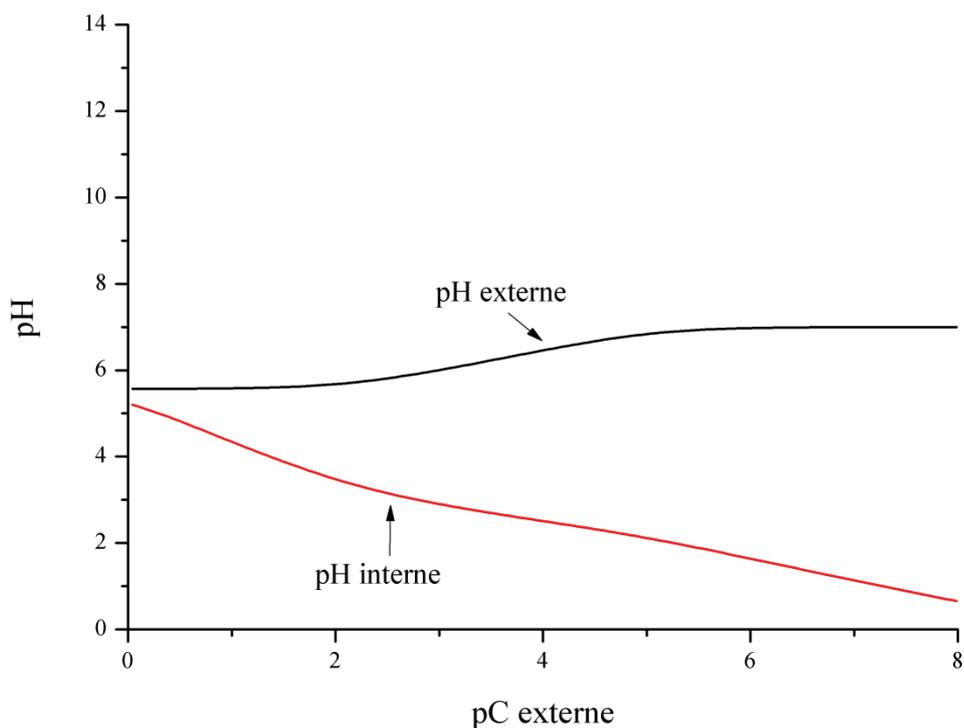


Figure 3.13 – pH de la solution en fonction de la concentration externe exprimée sous forme $pC = -\log_{10} C$

La variation du pH de la solution de lysine déplace l'équilibre chimique de la solution. Un excès de protons apparaît en solution, qui peut réagir avec des ions monovalents de la lysine et modifier leur charge. Comme on le voit sur la Figure 3.14, en réduisant la

concentration de la solution externe, des ions monovalents Lys^+ se transforment en forme divalente Lys^{2+} . A une concentration de la solution externe très faible et, par conséquent, pour un pH faible à l'intérieur de la membrane, la forme Lys^{2+} devient prédominante.

Cependant, il est intéressant de noter que la prédominance de la forme divalente à l'intérieur de la membrane dans le cas d'une solution de chlorhydrate de lysine se produit pour une plus grande dilution de la solution externe ($pC > 4,8$) que dans le cas d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium ($pC > 2,6$). Ceci est dû aux constantes de dissociation de ces substances : pour une transition de forme monovalente en divalente, dans le cas de la lysine, le pH doit être modifié de façon plus importante que dans le cas de la solution de phosphate.

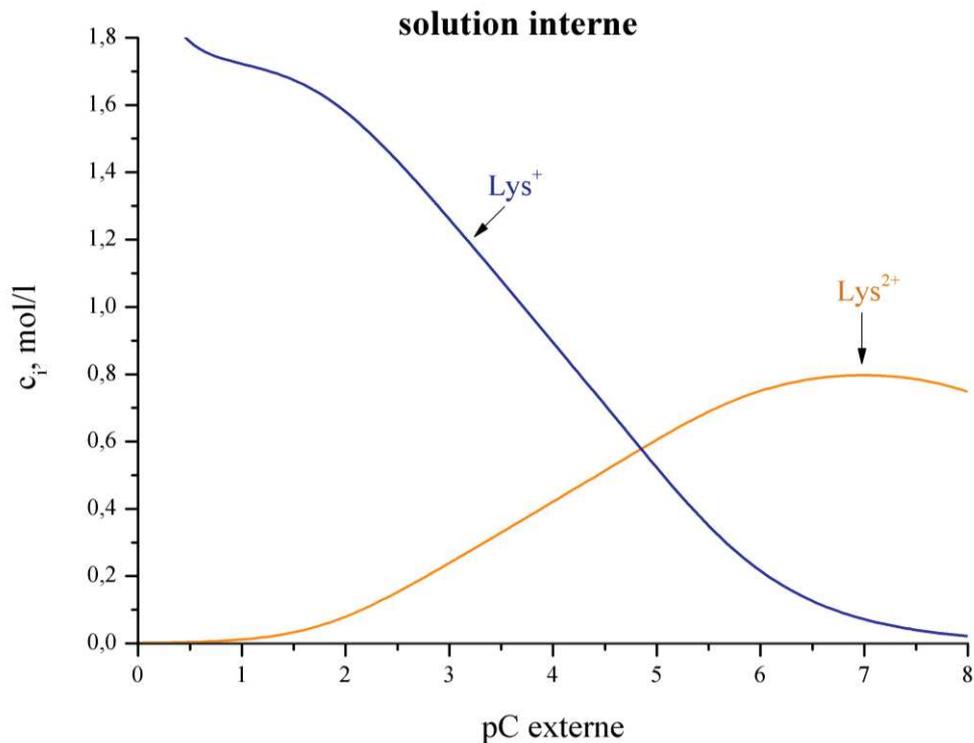


Figure 3.14 – Rapport des concentrations des espèces de lysine dans la membrane en fonction de la concentration externe exprimée sous forme $pC = -\log_{10} C$

3.2.2 Comparaison des résultats estimés par simulation avec ceux obtenus expérimentalement

La Figure 3.15 présente les données expérimentales de la conductivité électrique de la membrane échangeuse de cations *Nafion* dans une solution *LysHCl* à différentes concentrations. Comme dans le cas de la membrane *AMX* dans une solution de dihydrogénophosphate de sodium la conductivité de la membrane augmente pour des solutions diluées.

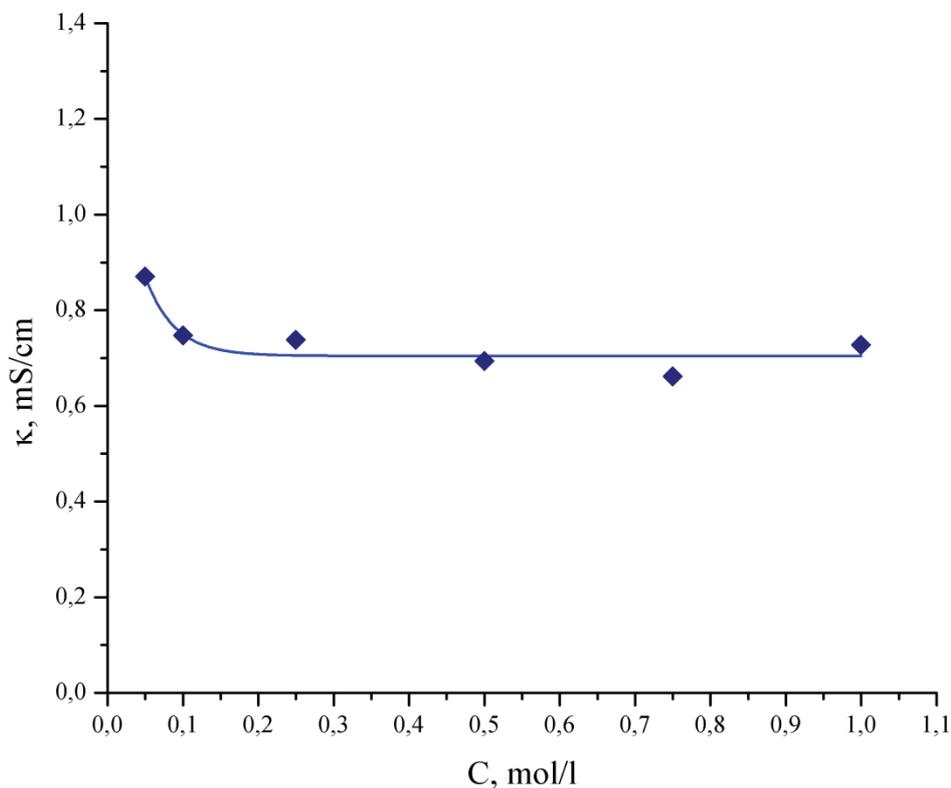


Figure 3.15 – Conductivité électrique de la membrane *Nafion* en fonction de la concentration de la solution *LysHCl* externe

Sur la base des résultats des calculs par le modèle pour la lysine, le comportement du système membranaire peut être expliqué de la manière suivante (Figure 3.16):

1. Une diminution de la concentration de la solution externe qui conduit à l'exclusion des ions d'hydroxyde de la membrane;
2. Une accumulation des protons à l'intérieur de la membrane qui à son tour diminue le *pH* de la solution dans la membrane;

3. Une acidification de la solution qui contribue au décalage de la réaction acide-base, à la suite de laquelle des ions monovalent de lysine sont transformés en forme divalente;
4. Cette modification de la composition ionique de la solution interne peut augmenter la conductivité de la membrane.

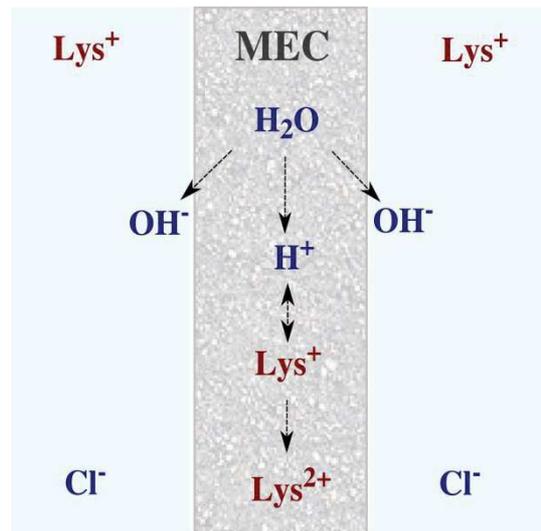


Figure 3.16 – Représentation schématique des processus qui se produisent dans la membrane cationique avec la dilution de la solution externe d'ampholyte

Ce mécanisme est très semblable au mécanisme de transformation de formes phosphate. La seule différence est la charge de la membrane, respectivement, des co- et contre-ions, et, en conséquence, le sens de variation du pH . En comparant les résultats expérimentaux de la conductivité électrique de la membrane dans ces solutions, on peut aussi noter que dans le cas d'une solution NaH_2PO_4 l'augmentation de la conductivité électrique est un peu plus forte que pour une solution $LysHCl$, qui peut également être liée à la valeur des constantes de dissociation.

3.3 Conclusions

Le comportement du système membranaire contenant une solution d'ampholyte présente certaines particularités par rapport à des solutions d'électrolytes forts. La composition de la solution à l'intérieur de la membrane échangeuse d'ions dépend fortement des caractéristiques de la solution d'équilibre dans laquelle la membrane est immergée.

Lors du changement du pH de la solution externe, le pH dans la membrane est modifié dans le même sens. Selon le type de membrane (échangeuse d'anions ou de cations), les valeurs du pH de la solution interne diffèrent quelque peu de la solution externe, par la présence d'ions OH^- ou H^+ comme contre-ions à l'intérieur de la membrane. Les changements de pH conduisent à la transformation de la forme amphotère à l'extérieur et l'intérieur de la membrane. Dans la solution externe pour la transition d'une forme à l'autre, la concentration molaire de l'ampholyte est maintenue constante. Dans la solution interne par la présence d'une quantité constante des groupes fixes, la concentration équivalente de la solution reste inchangée.

La variation de la concentration de la solution externe affecte aussi le pH à l'intérieur de la membrane échangeuse d'ions. Ainsi, pour une dilution de la solution dans laquelle la membrane est immergée, l'exclusion de Donnan des protons ou des ions hydroxyde (en fonction du type de membrane) est amplifiée, ce qui conduit à l'alcalinisation/acidification de la solution à l'intérieur de la membrane. La modification du pH favorise le déplacement des équilibres chimiques et la transformation ultérieure des formes d'ampholyte.

La modification de la composition ionique de solution dans la membrane échangeuse d'ions, à son tour, influence les caractéristiques de la membrane. Ainsi, la transformation d'une forme monovalente à divalente, en réduisant la concentration de la solution externe, peut entraîner une augmentation de la conductivité électrique de la membrane. Cependant, il faut noter que lors de la transition dans une forme ayant une charge plus élevée, la concentration molaire des ions d'ampholyte diminue. Ainsi, l'augmentation de la conductivité de la membrane peut se produire uniquement en raison de la valeur plus élevée du coefficient de diffusion des ions formés. Comme il a été montré, plus les constantes de dissociation sont proches, moins les changements de pH sont nécessaires pour modifier la composition de solution et, par conséquent, de la membrane.

Ces phénomènes expliquent les différences dans le comportement des systèmes membranaires contenant des solutions d'ampholyte de systèmes similaires avec des solutions d'électrolytes forts, pour lesquels il n'y a pas de modification des formes ioniques.

4 Transport des ions d'ampholyte à travers les membranes échangeuses d'ions sous régime d'électrodialyse

Pour comprendre les processus qui se produisent à l'intérieur de la cellule d'électrodialyse, nous avons modélisé le système électro-membranaire afin de calculer les profils de concentration de chaque forme ionique dans les couches de diffusion ainsi qu'à l'intérieur de la membrane. Le modèle stationnaire se base sur l'hypothèse de l'électroneutralité locale ainsi que les équilibres thermodynamique et chimique à la traversée des interfaces, et utilise différentes données d'entrée connues issues de la littérature ou acquises expérimentalement dans ce travail. Par la suite, les résultats de modélisation ont été comparés avec ceux issus du comportement des systèmes membranaire, réels pendant l'électrodialyse.

Les caractéristiques des systèmes ioniques, notamment le pH , ont été choisies de manière à ce que l'espèce majoritaire soit un ion monovalent, ceci afin de comparer avec les systèmes de sels simples comme $NaCl$.

4.1 Etude du système NaH_2PO_4/AMX

Les paramètres connus de ce système sont:

- caractéristiques de la solution initiale : les 3 constantes d'acidité de l'acide phosphorique $K_{a,1} = 10^{-2,12}$, $K_{a,2} = 10^{-7,21}$, $K_{a,3} = 10^{-12,34}$; la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$; les coefficients de diffusion $D(NaH_2PO_4) = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(H_3PO_4) = 0,91 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(H_2PO_4^-) = 0,958 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(PO_4^{3-}) = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(HPO_4^{2-}) = 0,759 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(OH^-) = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(H^+) = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Na^+) = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$; les coefficients de diffusion dans la membrane $D_i = 10^{-10} \text{ m}^2/s$; la concentration de la solution $C = 0,02 \text{ mol/l}$; le pH de la solution $pH = 4,7$;

- caractéristiques de la membrane échangeuse d'ions : la capacité d'échange de la membrane $c_m = 1,17 \text{ mol/l}$, l'épaisseur de la membrane $d = 140 \text{ }\mu\text{m}$;

- caractéristiques du système membranaire : le courant limite théorique $i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,63 \text{ mA/cm}^2$ (calculé par l'équation de Lévêque (2.14) ou $T_i = 1$) et l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta = 224 \text{ }\mu\text{m}$ (calculé par l'équation (2.15)).

4.1.1 Modèle théorique

4.1.1.1 Description du modèle

Le système que nous avons modélisé consiste en une membrane échangeuse d'anions AMX et une solution initiale de NaH_2PO_4 . Sous l'influence du champ électrique, les formes ioniques sont transportées à travers la membrane échangeuse d'ions. Il en résulte une polarisation de concentration qui se développe aux interfaces membrane/solution (Figure 4.1).

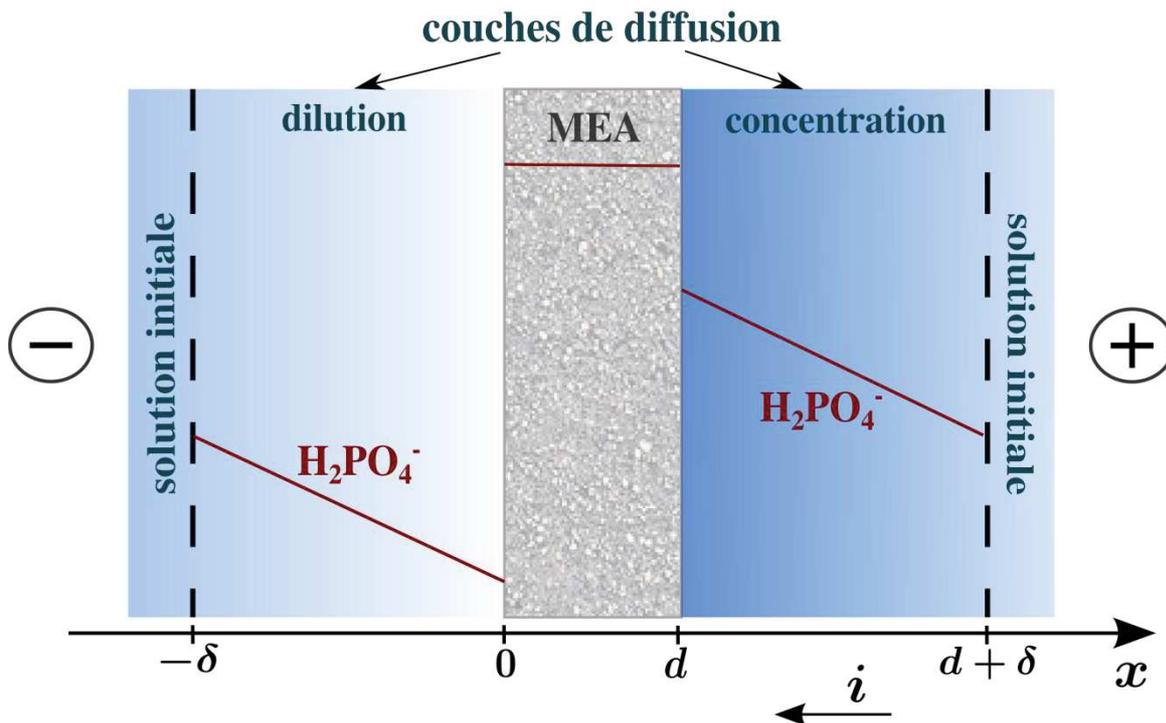


Figure 4.1 – Système $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{AMX}$: Schéma du système trois couches solution/membrane/solution

Nous considérerons que les ions H_2PO_4^- se déplacent dans le sens croissant de l'axe des abscisses x , et donc la densité de courant i dans le sens décroissant. Les changements de concentration (à cause de la différence de nombres de transport dans la solution et dans la membrane) sont supposés avoir lieu à l'intérieur de deux couches de diffusion d'épaisseur δ

constante (solution homogénéisée) jouxtant la membrane. La couche côté droit de la MEA (par rapport à l'axe des x) se concentre en acide $H_2PO_4^-$ et en autres ions ; la couche côté cathode de la MEA s'appauvrit.

La MEA est modélisée comme une phase homogène avec une concentration molaire c_m des groupes ioniques fixes. On considère l'existence éventuelle de sept espèces différentes, résultant des différentes réactions de dissociation mises en jeu : H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , H^+ , Na^+ . Ces sept espèces seront désignées par les indices 0 – 6.

Solution initiale

La composition de la solution initiale est spécifiée par la concentration totale des ions phosphate et celle des ions Na^+ (ainsi cela permet d'imposer facilement la proportion relative des formes ioniques impliquées).

Le calcul de la concentration de chaque forme ionique (c_i^b) dans la solution initiale a été effectué sur la base des équations d'équilibre thermodynamique, de l'électroneutralité et de la conservation de la matière, qui sont présentées en détails dans le Chapitre 3.

Transport dans les couches de diffusion

La couche de diffusion appauvrie ou diluée s'étend de $x = -\delta$ à $x = 0$ et la couche concentrée – de $x = d$ à $x = d + \delta$. La densité de flux des espèces ioniques est donnée par l'équation de Nernst-Planck incorporant la diffusion et la migration dans le champ électrique :

$$j_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (4.1)$$

où le gradient de potentiel électrique $\frac{d\varphi}{dx}$ peut être déterminé à partir de l'hypothèse de l'électroneutralité locale $\sum_i z_i c_i = 0$ selon :

$$\frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} = - \frac{\sum_i z_i j_i / D_i}{\sum_j z_j^2 c_j}. \quad (4.2)$$

Comme les ions Na^+ n'interviennent pas dans une réaction, l'équation de continuité implique que leur densité de flux est constante à travers tout le système. En outre, en estimant que la MEA est fortement chargée, nous pouvons supposer qu'elle montre une permselectivité idéale et, par conséquent, que la densité de flux des ions Na^+ disparaît partout car négligeable ($j_6 \approx 0$).

Les espèces transportées participent à des réactions chimiques de nature acido-basique, cela implique que les densités de flux à l'état stationnaire dépendent de leur position. Il est possible de les calculer à partir des six équations suivantes :

$$i = F \sum_i z_i j_i ; \quad (4.3)$$

i : densité de courant électrique ;

$$j_T = j_0 + j_1 + j_2 + j_3 ; \quad (4.4)$$

j_T : densité totale de flux des ions phosphate ;

$$\frac{j_1}{D_1 c_1} + \frac{j_5}{D_5 c_5} = \frac{j_0}{D_0 c_0} ; \quad (4.5)$$

$$\frac{j_2}{D_2 c_2} + \frac{j_5}{D_5 c_5} = \frac{j_1}{D_1 c_1} ; \quad (4.6)$$

$$\frac{j_3}{D_3 c_3} + \frac{j_5}{D_5 c_5} = \frac{j_2}{D_2 c_2} ; \quad (4.7)$$

$$\frac{j_4}{D_4 c_4} + \frac{j_5}{D_5 c_5} = 0 . \quad (4.8)$$

Le système des quatre dernières équations a été obtenu comme suit.

Nous avons écrit l'équation de Nernst-Planck pour trois espèces

$$\frac{j_1}{D_1 c_1} = -\frac{1}{c_1} \frac{dc_1}{dx} + \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} ; \quad (4.9)$$

$$\frac{j_5}{D_5 c_5} = -\frac{1}{c_5} \frac{dc_5}{dx} - \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} ; \quad (4.10)$$

$$\frac{j_0}{D_0 c_0} = -\frac{1}{c_0} \frac{dc_0}{dx} \quad (4.11)$$

avec $z_0 = 0$, $z_1 = -1$, $z_5 = +1$.

Après addition des deux premières et soustraction de la dernière, nous obtenons

$$\frac{j_1}{D_1 c_1} + \frac{j_5}{D_5 c_5} - \frac{j_0}{D_0 c_0} = -\frac{d \ln c_1}{dx} - \frac{d \ln c_5}{dx} + \frac{d \ln c_0}{dx} .$$

En considérant l'équation d'équilibre $\frac{c_1 c_5}{c_0} = K_{a,1}$, nous obtenons :

$$-\frac{d \ln c_1 c_5 / c_0}{dx} = 0 .$$

De la même manière, il est facile d'obtenir les équations (4.6) – (4.8).

Ainsi, les nombres de transport de chaque espèce peuvent être calculés à partir des valeurs trouvées des densités de flux ioniques :

$$t_i = \frac{j_i z_i F}{i} . \quad (4.12)$$

Finalement, la différence de potentiel à travers les couches de diffusion peut être calculée par l'équation de Nernst-Planck. En considérant la condition $j_6 \approx 0$ l'équation (4.1)

peut être présentée comme $\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{d \ln c_6}{dx}$ et les différences de potentiel sont déduites

comme suit :

$$\Delta\varphi^d = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_6^b}{c_6^d} ; \quad (4.13)$$

$$\Delta\varphi^c = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_6^c}{c_6^b} , \quad (4.14)$$

où c_i^d / c_i^c – sont les concentrations de chaque espèce ionique dans la solution jouxtant la membrane, respectivement sur les côtés appauvri (d – diluat) / enrichi (c – concentrat).

Transport dans la membrane

La concentration en espèces chimiques (ion, molécule neutre) dans la membrane (symbolisée par \bar{c}_i) est conditionnée par la concentration des solutions externes au contact de la surface de la membrane. Les différentes concentrations dans la membrane (\bar{c}_i ; c_m) doivent satisfaire l'hypothèse d'électroneutralité locale, soit :

$$\sum_i z_i \bar{c}_i + c_m = 0. \quad (4.15)$$

La position de l'interface membrane/solution côté solution appauvrie est notée $x = 0$, et celle de l'interface membrane/solution côté concentré $x = d$. La concentration des ions des deux côtés de l'interface peut être calculée par la continuité de leurs potentiels électrochimiques

$$\bar{c}_i^d = c_i^d e^{-z_i F \Delta \phi^{md} / RT} ; \quad (4.16)$$

$$\bar{c}_i^c = c_i^c e^{z_i F \Delta \phi^{mc} / RT} , \quad (4.17)$$

où $\bar{c}_i^d / \bar{c}_i^c$ – sont les concentrations de chaque forme ionique dans une fine couche de membrane immédiatement adjacente à la solution diluée / concentrée ; $\Delta \phi^{md} / \Delta \phi^{mc}$ – sont les potentiels de Donnan respectifs aux interfaces de la membrane.

Les potentiels de Donnan sur les interfaces de la membrane peuvent être déduits des équations (4.16), (4.17) selon :

$$\Delta \phi^{md} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{c}_1^d}{c_1^d} ; \quad (4.18)$$

$$\Delta \phi^{mc} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1^c}{\bar{c}_1^c} . \quad (4.19)$$

Quelles que soient les espèces choisies, le saut de potentiel de Donnan est toujours le même sur la même interface. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\bar{c}_5}{c_5} = \frac{\bar{c}_1}{c_1} ; \quad (4.20)$$

$$\frac{\bar{c}_6}{c_6} = \frac{\bar{c}_4}{c_4} . \quad (4.21)$$

À partir des équations d'équilibre et d'électroneutralité, les concentrations de chaque forme ionique dans une fine couche de membrane peuvent alors être calculées en fonction de la concentration de la solution au contact de la membrane.

La phase membranaire s'étend de $x = 0$ à $x = d$. Les équations décrivant le transport à travers la membrane sont presque identiques à celles employées dans les couches de diffusion :

- pour les densités de flux, – les équations de Nernst-Planck :

$$\bar{j}_i = -\bar{D}_i \left(\frac{d\bar{c}_i}{dx} + z_i \bar{c}_i \frac{F}{RT} \frac{d\bar{\varphi}}{dx} \right) ; \quad (4.22)$$

- pour la densité de courant électrique :

$$i = F \sum_i z_i \bar{j}_i ; \quad (4.23)$$

- pour le flux total des ions phosphate :

$$j_T = \bar{j}_0 + \bar{j}_1 + \bar{j}_2 + \bar{j}_3 ; \quad (4.24)$$

- avec les relations dérivées des équations de Nernst-Planck et d'équilibre :

$$\frac{\bar{j}_1}{D_1 c_1} + \frac{\bar{j}_5}{D_5 c_5} = \frac{\bar{j}_0}{D_0 c_0} ; \quad (4.25)$$

$$\frac{\bar{j}_2}{D_2 c_2} + \frac{\bar{j}_5}{D_5 c_5} = \frac{\bar{j}_1}{D_1 c_1} ; \quad (4.26)$$

$$\frac{\overline{j_3}}{D_3 c_3} + \frac{\overline{j_5}}{D_5 c_5} = \frac{\overline{j_2}}{D_2 c_2} ; \quad (4.27)$$

$$\frac{\overline{j_4}}{D_4 c_4} + \frac{\overline{j_5}}{D_5 c_5} = 0 . \quad (4.28)$$

La différence de potentiel à travers la membrane est calculée de la même manière que les différences de potentiel à travers les couches de diffusion

$$\Delta\varphi^m = \frac{RT}{F} \ln \frac{\overline{c_6^d}}{c_6^c} . \quad (4.29)$$

Résolution du système / procédure de calcul

Pour chaque valeur de la densité de courant électrique i , et à partir de $x = -\delta$ et $x = d + \delta$, les équations de transport sont intégrées numériquement en utilisant une résolution par différences finies, en vue de déterminer j_T . A partir d'une valeur initiale de j_T , la résolution des équations est réalisée indépendamment des deux côtés (Figure 4.2) :

- couche diluée + membrane ($-\delta : d$) ;
- couche concentrée ($d + \delta : d$).

Ensuite, sur l'interface $x = d$, les concentrations molaires dans la phase membrane sont obtenues à partir du transport dans la membrane $\overline{c_i}(x = d)$ et dans la couche concentrée $\overline{c_i^c}$, qui a été déterminée à partir du potentiel de Donnan φ^{mc} . Ces valeurs obtenues sont utilisées pour calculer la valeur réelle de j_T . La procédure est répétée jusqu'à ce que le rapport $\overline{c_i}(x = d) / \overline{c_i^c}$ satisfasse la précision requise (1%).

Ensuite, la différence de potentiel totale à travers le système membranaire est évaluée comme la somme des cinq différences de potentiel (Figure 4.2) :

- à travers les couches de diffusion côté canal de dilution – $\Delta\varphi^d$ (4.13) et concentration – $\Delta\varphi^c$ (4.14) ;
- à travers la membrane – $\Delta\varphi^m$ (4.29) ;

- aux interfaces de la membrane côté canal de dilution – $\Delta\varphi^{md}$ (4.18) et concentration – $\Delta\varphi^{mc}$ (4.19)

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^d + \Delta\varphi^{md} + \Delta\varphi^m + \Delta\varphi^{mc} + \Delta\varphi^c. \quad (4.30)$$

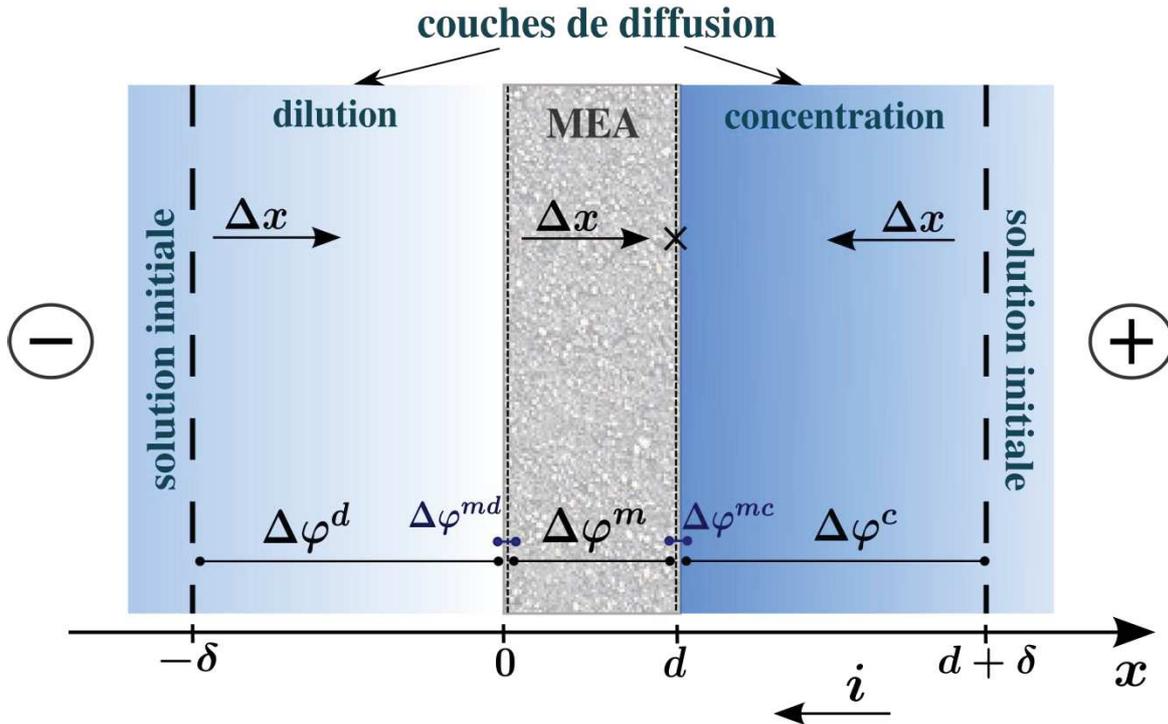


Figure 4.2 – Système NaH_2PO_4/AMX : Représentation schématique du protocole de calcul utilisé

4.1.1.2 Résultat de la modélisation

Mécanisme du transport au-dessous du courant limite

Le mécanisme du transport du phosphate monosodique au-dessous du courant limite ressemble à celui du transfert d'un électrolyte fort. Comme montré sur la Figure 4.3 les ions majoritaires sont $H_2PO_4^-$ et Na^+ , qui ont des profils de concentration linéaires calculés par le modèle. Avec la condition d'électroneutralité, les concentrations de ces espèces sont quasi égales. Avec l'augmentation du courant, les concentrations de ces espèces diminuent dans la couche de dilution (partie gauche) et augmentent dans la couche de concentration (partie droite) à l'approche de la surface de la membrane.

Pour un courant très faible, le pH dans les couches de diffusion et à l'extérieur de la membrane est constant (Figure 4.4). Lorsque le courant augmente, le pH change à proximité de la surface de la membrane. Dans le canal de concentration la solution se basifie, alors que dans le canal de dilution elle s'acidifie. Ce phénomène a deux origines : la première est due au transfert des ions OH^- à travers la membrane (diminution de c_{OH^-} dans le canal de dilution entraînant une diminution du pH , et une augmentation de c_{OH^-} dans le canal de concentration entraînant une augmentation de pH). La seconde est due au phénomène d'exclusion de Donnan : les co-ions H^+ sont exclus de la membrane et par conséquent, ils renforcent l'acidification dans la partie gauche (diluât) et modèrent la basification dans la partie droite (concentrat).

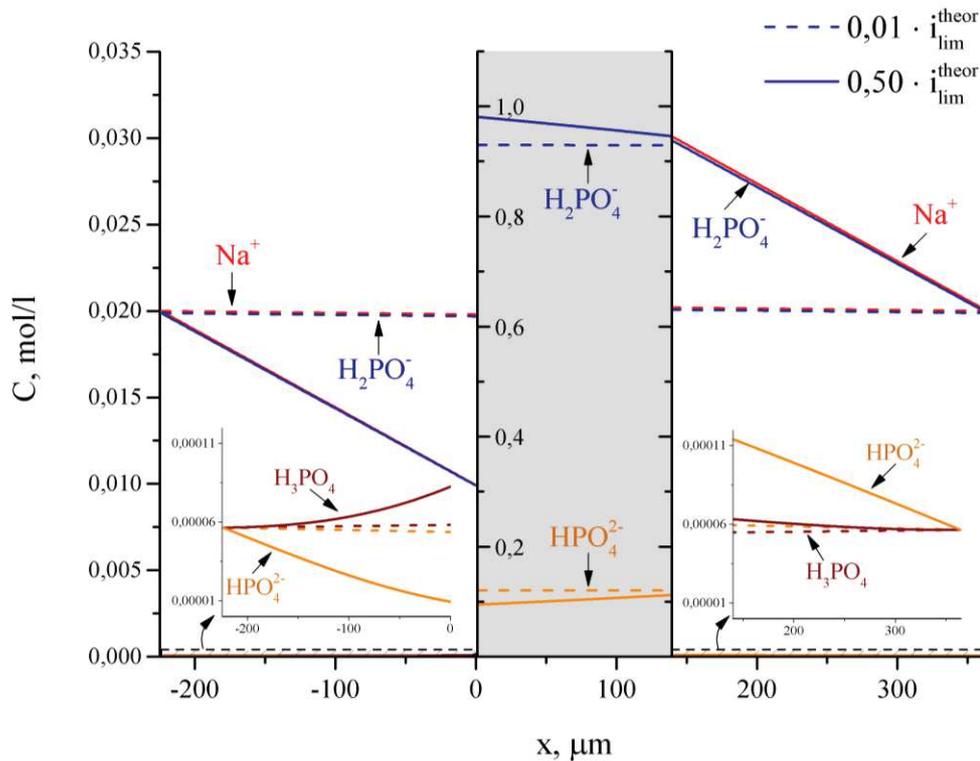


Figure 4.3 – Système $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{AMX}$: Profils de concentration des espèces ioniques sous courants $i = 0,01 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 0,5 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

Le pH à l'intérieur de la membrane (partie centrale) est déterminé par la composition de la solution baignant la surface de la membrane. Les deux facteurs supposés influents sont le pH et la concentration de la solution externe. En effet, lorsque le pH de la solution externe est plus acide, la solution interne tend à s'acidifier et vice versa. Cela signifie que la

solution interne côté canal de dilution est plus acide que celle côté canal de concentration. La concentration des espèces phosphates au voisinage de la surface de la membrane est aussi une caractéristique déterminante. Comme cela a été montré dans le Chapitre 3, la dilution de la solution externe renforce l'effet Donnan. L'exclusion des protons de l'intérieur de la membrane a tendance à augmenter avec la dilution. Par ces effets, les caractéristiques de la solution interne dépendent de ces deux facteurs, et le résultat est déterminé par le facteur le plus influent.

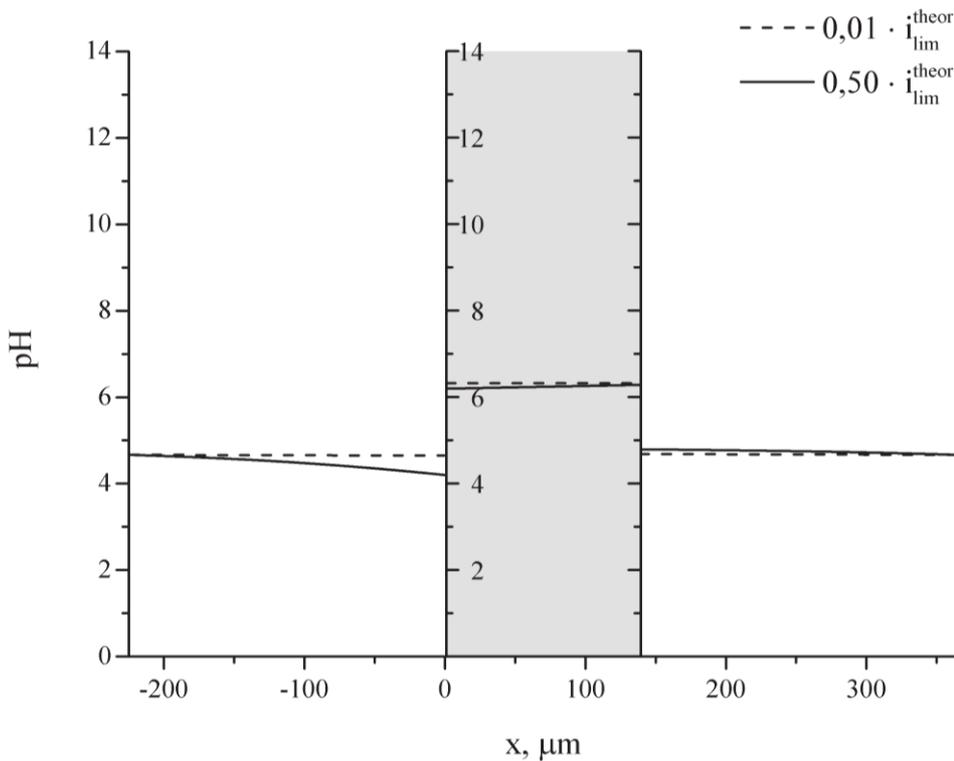


Figure 4.4 – Système NaH_2PO_4/AMX : Evolution du pH de la solution pour des courants $i = 0,01 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$

Les différences de pH mises en jeu à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane conduisent à une transformation de la forme ionique de l'ampholyte. Du fait de l'acidification de la solution dans le canal de dilution, une partie des ions monovalents est convertie sous forme moléculaire H_3PO_4 . Dans le canal de concentration, la basification est responsable de la formation des ions divalents HPO_4^{2-} (il faut ainsi noter l'augmentation de la forme neutre, qui est associée à l'augmentation de la concentration en général à la surface de la membrane côté concentrat : à $x = 140 \mu m$ (Figure 4.3)). A l'intérieur de la membrane, nous avons

uniquement les deux espèces $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} . Les concentrations de ces espèces sont beaucoup plus élevées que celles à l'extérieur de la membrane. Ce fait est lié à la condition l'électroneutralité compte tenu de la valeur de la capacité d'échange de la membrane. La présence de la forme HPO_4^{2-} dans la membrane est due à la valeur plus élevée du pH , pour lequel la solution d'acide phosphorique a ces deux formes ioniques prédominantes (Figure 2.2).

Si l'on s'intéresse aux valeurs de flux calculés, celui des ions Na^+ est bien voisin de zéro, c'est-à-dire que les transporteurs principaux de courant sont les ions $H_2PO_4^-$ (Figure 4.5) avec une densité de flux ionique de l'ordre de $j_1 \approx -i/F$ (valeurs de flux positives dans la direction du courant électrique et négatives à contre-courant).

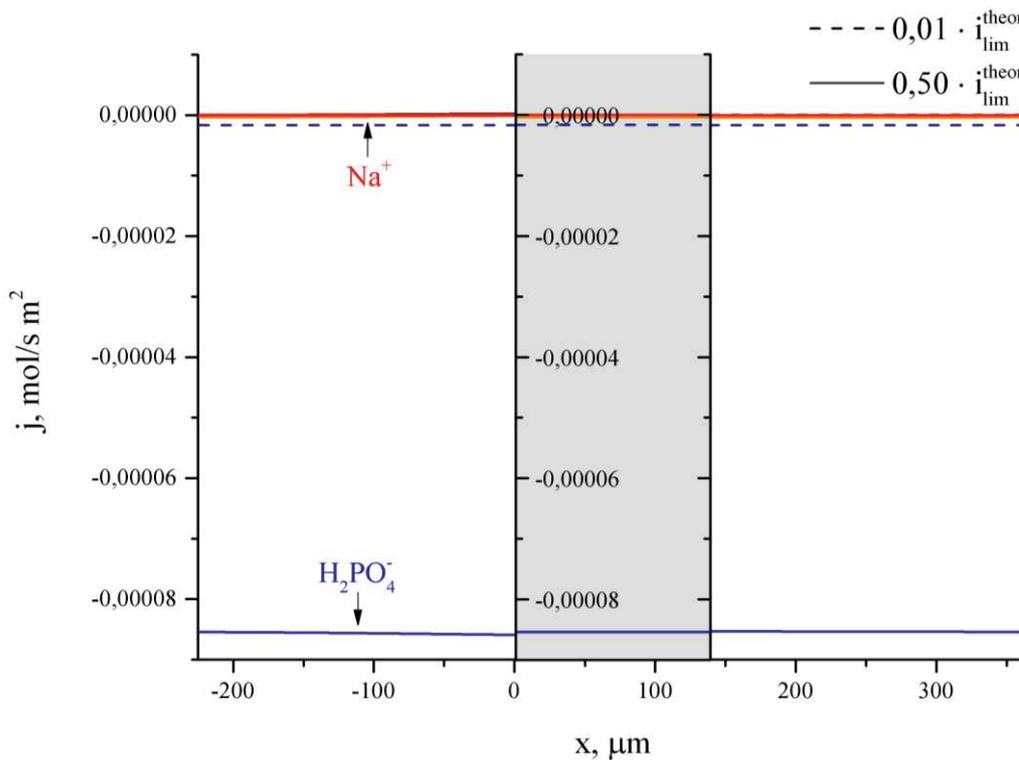


Figure 4.5 – Système NaH_2PO_4/AMX : Flux des espèces ioniques à des courants $i = 0,01 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 0,5 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

Enfin il faut noter que, malgré la présence de la forme HPO_4^{2-} à l'intérieur de la membrane, le flux de ces ions apparaît négligeable. Ceci est dû à la polarisation de concentration dans la membrane où le gradient de la concentration peut accélérer les flux à travers la membrane (comme c'est le cas pour les ions $H_2PO_4^-$) ou l'inhiber (ions HPO_4^{2-}).

Mécanisme du transport : approche théorique du courant limite

Le calcul utilise l'hypothèse de l'électroneutralité locale. Toutefois dans les systèmes réels, l'un des facteurs déterminants du transport d'ions est l'émergence de charges d'espace. Cela signifie que ce modèle ne peut pas totalement prendre en compte les processus qui se produisent dans le système membranaire au-dessus du courant limite. En effet, le calcul devient impossible quand les concentrations de toutes les formes ioniques à proximité de la surface dans le canal de dilution deviennent négligeables, il n'y a plus de porteurs de charge.

Dans cette partie, nous considérons le comportement du système membranaire au voisinage des deux courants limites. Le premier courant limite est calculé par l'équation de Lévêque et décrit la situation lorsque la solution ne contient que des ions monovalents d'ampholyte et aucune transformation des formes ioniques. Le second courant limite caractérise la limite du modèle intégrant toutes les transformations qui se produisent dans la solution d'ampholyte et décrit un courant au-dessus duquel la contribution des ions transporteurs de courant devient insuffisante. Comme montré sur la Figure 4.6, au courant limite théorique ($i = 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$), la concentration des ions monovalents proches de la surface de la membrane tend vers zéro. C'est le courant limite caractéristique des électrolytes forts.

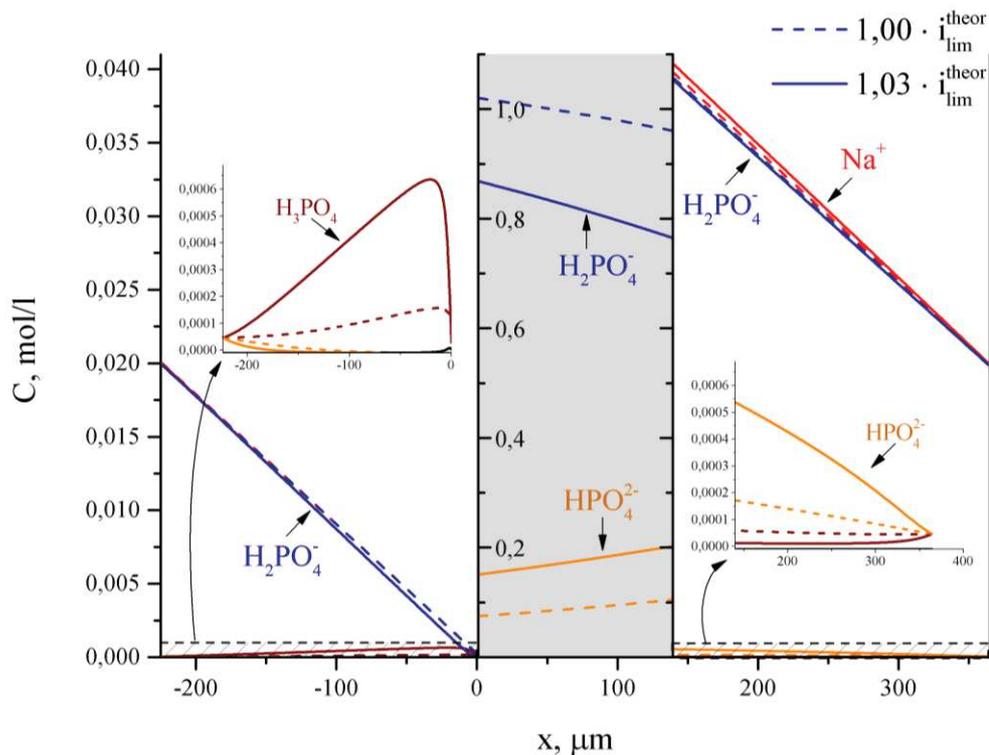


Figure 4.6 – Système NaH_2PO_4/AMX : Profils de concentration des espèces ioniques à des courants $i = 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 1,03 \cdot i_{lim}^{theor}$

Toutefois, dans le cas d'une espèce amphotère, en plus des ions $H_2PO_4^-$ dans le canal de dilution, nous avons une petite quantité de formes moléculaires (H_3PO_4), qui, comme indiqué précédemment, a été formée à la suite de l'acidification de la solution.

Schématiquement, les processus qui se produisent dans le canal de dilution et dans la membrane peuvent être décomposés en plusieurs étapes (Figure 4.7):

- 1) Élimination des co-ions (H^+) à la suite de l'exclusion de Donnan ;
- 2) Acidification de la solution à la frontière membrane/solution ;
- 3) Transformation des ions monovalents en espèces moléculaires en raison du changement du pH de la solution ;
- 4) Dissociation partielle des formes moléculaires.

Ainsi, dans les régimes de courant surlimite, les porteurs de charge près de la surface de la membrane sont des ions monovalents et des protons qui sont formés à la suite de la réaction partielle de la forme moléculaire avec le solvant.

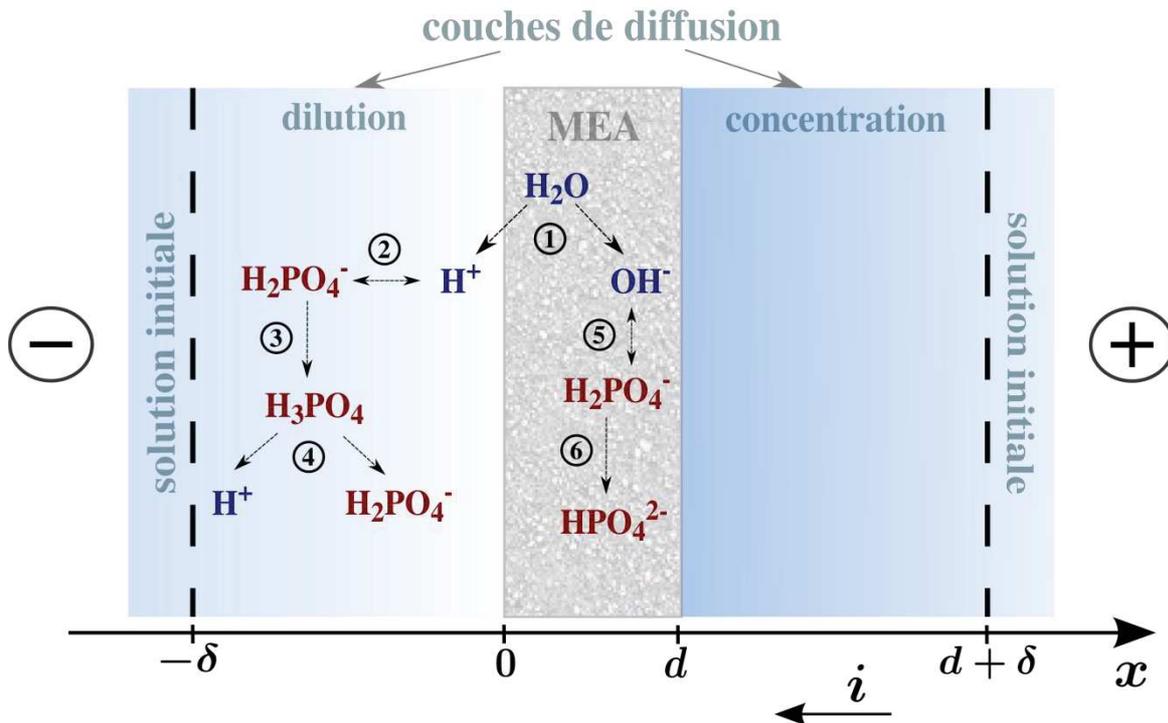


Figure 4.7 – Système NaH_2PO_4/AMX : Représentation schématique des processus qui se produisent dans le canal de dilution et dans la membrane pour des courants surlimites ($i \geq 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$)

Il est également nécessaire de noter que dans le canal de concentration le comportement des formes ioniques est le même que pour des courants sous-limites. Les ions d'ampholyte divalent se forment suite à la basification (Figure 4.8). Par contre, au sein de la membrane, la situation change. Si, en dessous du courant limite la solution s'acidifie dans la membrane avec l'augmentation du courant, au dessus du courant limite la solution dans la membrane devient plus alcaline (Figure 4.4 et Figure 4.8). Cela est dû au fait que le facteur déterminant dans ce cas est la concentration de la solution dans le canal de dilution (et non le pH). Ainsi, avec la diminution de la concentration de la solution externe l'exclusion de Donnan des protons en tant que co-ions s'accroît et le pH de la solution interne augmente, avec, pour conséquence, la transformation partielle des ions monovalents en ions divalents (Figure 4.7 processus 5 et 6).

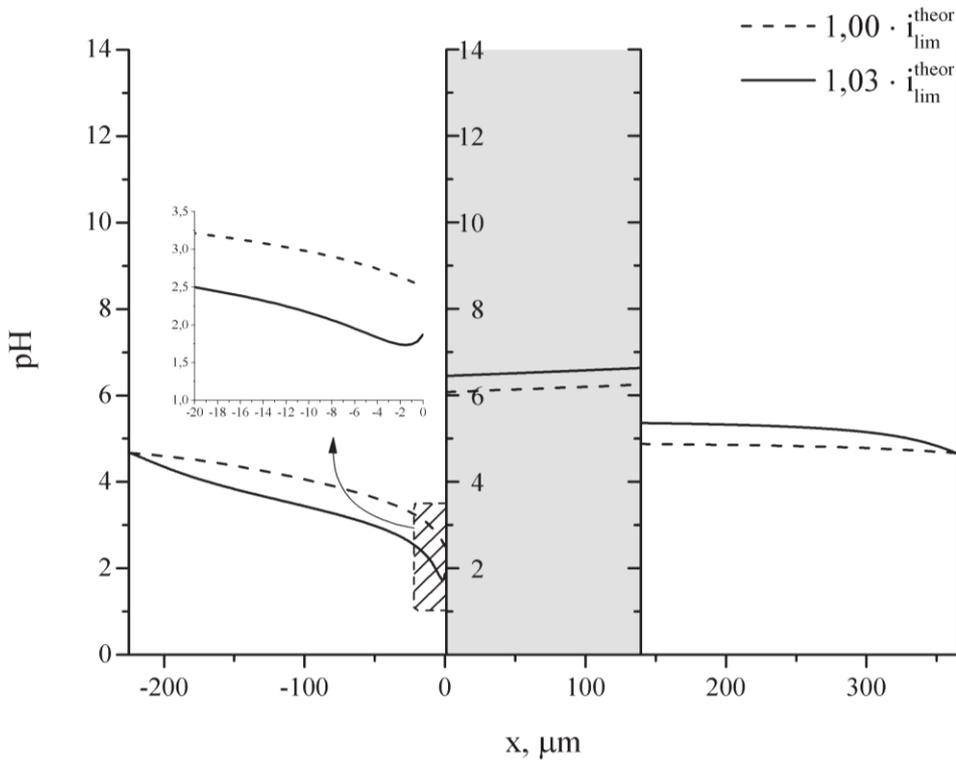


Figure 4.8 – Système NaH_2PO_4/AMX : Evolution du pH de la solution à des courants $i = 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 1,03 \cdot i_{lim}^{theor}$

L'évolution des flux d'ions représentée Figure 4.9 permet de mettre en évidence le déplacement des équilibres acide-base mis en jeu ainsi que l'évolution des porteurs de charge présents dans le système. A l'approche de la membrane, le flux d'ions monovalents diminue, en raison de la baisse de concentration (la valeur de flux est négative à contre-courant).

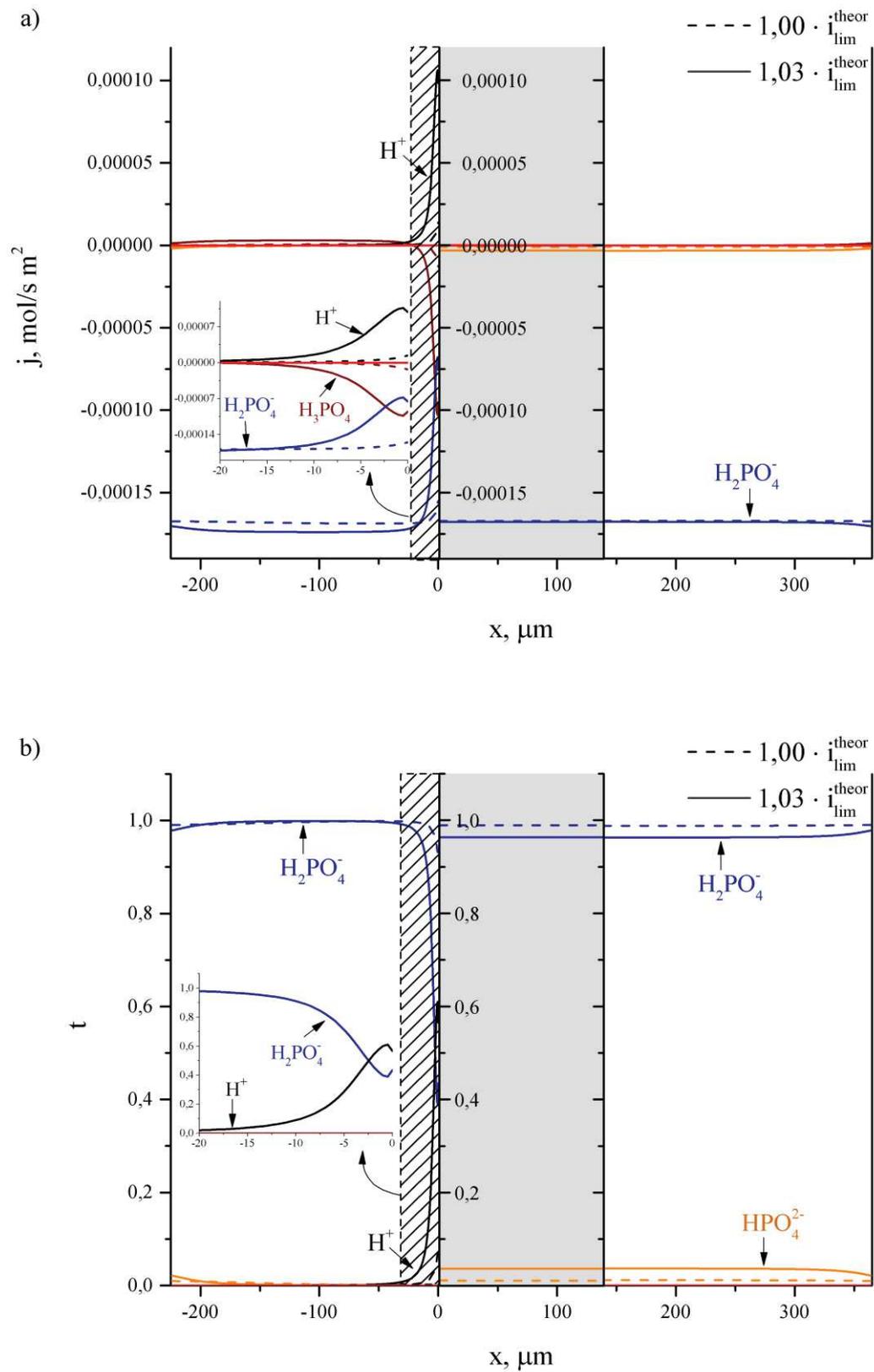


Figure 4.9 –Système $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{AMX}$: a) flux des espèces ioniques et b) nombres de transport (au dessous) à des courants $i = 1,00 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 1,03 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

Au voisinage de la surface de la membrane, on observe une augmentation des flux de la forme moléculaire et des protons. Le flux des protons est de signe opposé, puisque leur direction est opposée à celle des ions $H_2PO_4^-$. Ainsi, dans les modes de courants surlimites, il existe trois flux de matière au voisinage de la surface de la membrane : les ions d'ampholytes monovalents, les protons et l'acide. Puisque l'acide est la forme non chargée, le transfert de charge ne peut être assuré que par les ions $H_2PO_4^-$ et H^+ (Figure 4.9).

Ces porteurs de charges supplémentaires influent à leur tour sur la courbe courant-tension (Figure 4.10). Le courant limite i'_{lim} (qui correspond à la diminution de la concentration des ions $H_2PO_4^-$) survient plus tôt que si nous avions une seule forme chargée (i_{lim}^{theor}), car une partie des ions monovalents est transformée en forme neutre dans le canal de dilution. Cependant, la présence de cette forme moléculaire, à son tour, fournit des porteurs de charge complémentaires qui sont générés au cours de la dissociation. En conséquence, dans le cas de phosphate, on peut observer le transport de courant au dessus de courant limite théorique jusqu'à i_{lim}^{modele} .

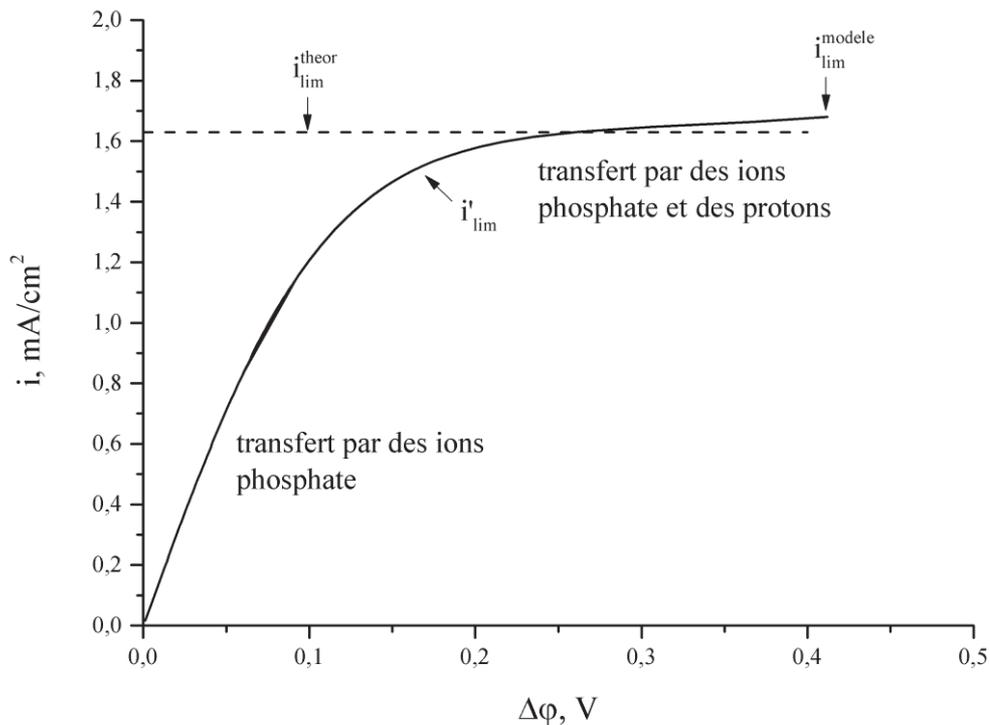


Figure 4.10 – Système NaH_2PO_4/AMX : Courbe courant tension calculée

4.1.2 Analyse expérimentale des résultats du transport

Dans cette section, nous considérons le comportement de phosphate de sodium dans un système d'électrodialyse. Le schéma de la cellule et la procédure expérimentale sont décrits dans le Chapitre 2.2.2. Pour mettre en évidence le comportement particulier d'une solution d'ampholyte, nous avons comparé les résultats de son électrodialyse avec celui d'une solution d'électrolyte fort : le chlorure de sodium.

4.1.2.1 Voltampérométrie

La solution de $NaCl$ avec une membrane échangeuse d'anions AMX illustre le comportement classique d'un électrolyte fort (Figure 4.11). La courbe courant-tension est divisée en trois parties:

- Une région linéaire où le courant augmente proportionnellement à la tension;
- Un plateau, extension de la condition limite sur la surface de la membrane par l'apparition d'une polarisation de la concentration
- Un transfert de masse en régime surlimite en raison de la présence des effets de la polarisation de la concentration.

La valeur expérimentale du courant limite est voisine du courant limite théorique, calculé par l'équation de Lévêque. Dès l'apparition du courant limite on distingue un palier. Cependant, ce palier n'est pas exprimé de manière explicite. Ceci est dû au fait que le mécanisme principal de transfert de masse pour un courant surlimite dans le cas d'une membrane échangeuse d'anions, est la génération des ions H^+ / OH^- qui se produit presque immédiatement avec le courant limite et se propage lentement à travers la surface de la membrane, ce qui donne une croissance monotone de transfert surlimite.

La caractéristique courant-tension de la solution de phosphate de sodium présente un comportement spécifique (Figure 4.12). La courbe n'a pas de plateau. Immédiatement après la première limite de courant (valeur qui est inférieure à celle calculée par l'équation de Lévêque) nous pouvons observer l'apparition du transfert surlimite, qui a aussi son état limite de courant $i \approx 1,95 \cdot i_{lim}^{theor}$. Ainsi, la courbe de courant-tension a en réalité deux limitations du courant.

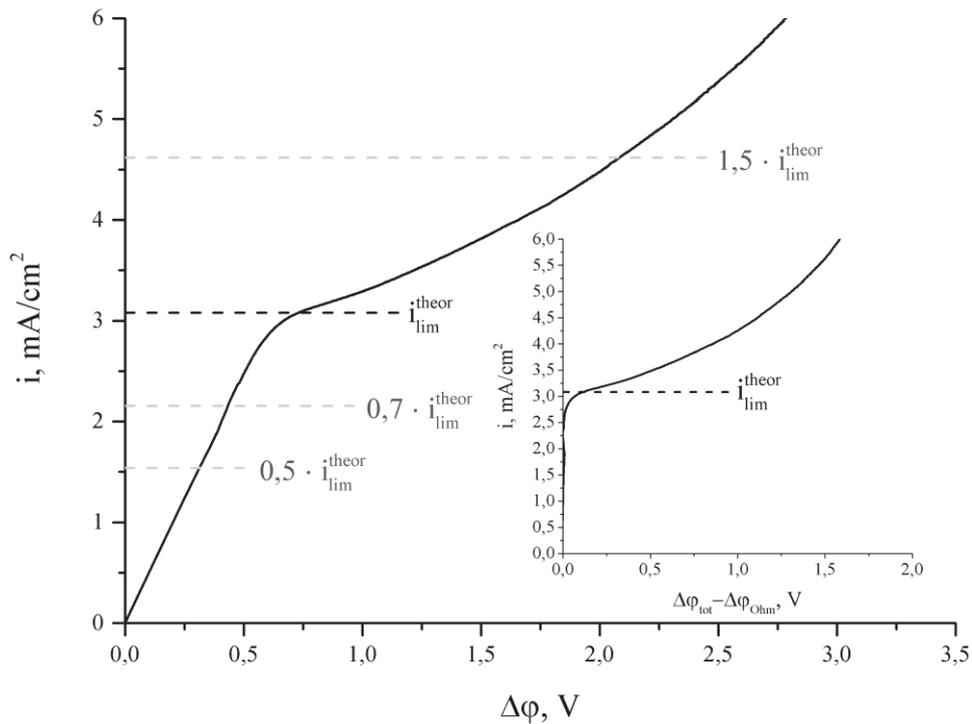


Figure 4.11 – Courbe courant tension du système $NaCl/AMX$ (graphe réduit – courbe courant tension diminuée de la partie ohmique)

Sur la base des résultats obtenus lors de la simulation, ce comportement inhabituel peut s'expliquer comme suit. La première limite du courant i_{lim}^{exper} correspond à la diminution de la concentration des ions monovalents à proximité de la surface de la membrane dans le canal de dilution. Sa valeur est légèrement inférieure à celle obtenue par l'équation de Lévêque i_{lim}^{theor} , en raison de la transformation partielle des ions $H_2PO_4^-$ en forme moléculaire. Ensuite, l'augmentation du courant observée dans le régime surlimite correspond à la dissociation de la forme moléculaire accumulée en ions $H_2PO_4^-$ et H_3O^+ . Puisque la quantité d'acide formé est limitée, nous pouvons voir l'apparition d'un deuxième courant limite i_{lim}^{exper} . Ensuite, lorsque les concentrations de toutes les formes phosphate à la surface de la membrane tendent vers zéro, le transport surlimite est assuré vraisemblablement par les ions issus de la dissociation de l'eau à la surface de la membrane.

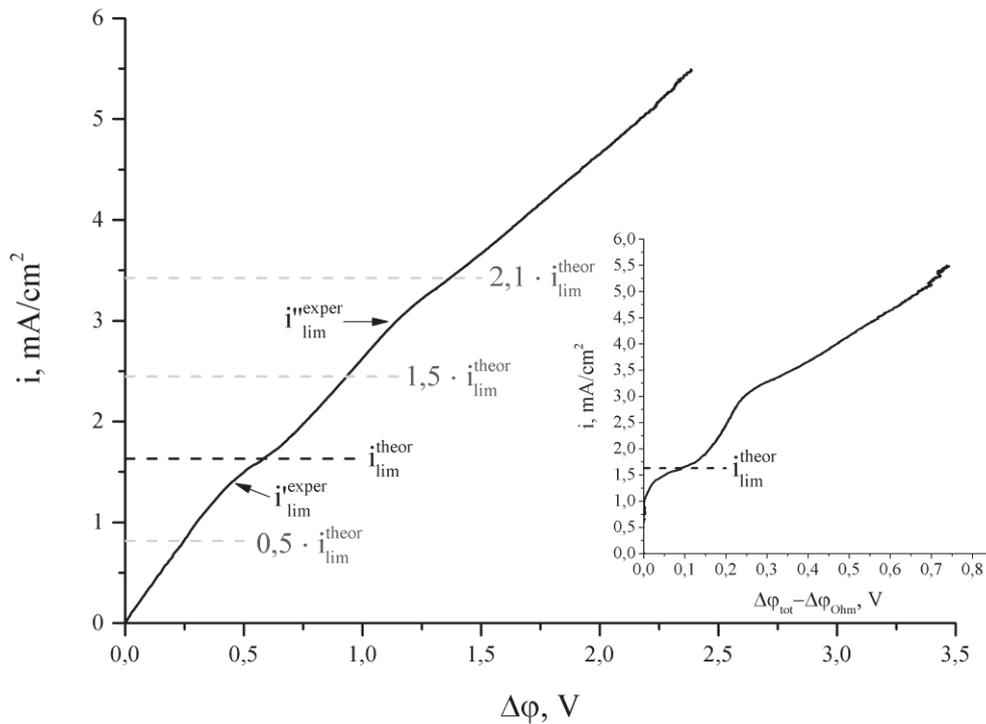


Figure 4.12 – Courbe courant tension du système NaH_2PO_4/AMX (graphe réduit – courbe courant tension diminuée de la partie ohmique)

4.1.2.2 Chronopotentiométrie

Les formes des courbes chronopotentiométriques (ChP), obtenues pour une membrane AMX dans des solutions $NaCl$ et NaH_2PO_4 , ne présentent pas de différence significative au-dessous du courant limite (Figure 4.13 et Figure 4.14).

Cependant, pour $i \geq i_{lim}^{theor}$ la forme de ces courbes commence à diverger à la suite de différences dans les mécanismes de transport surlimite dans les systèmes électromembranaires. Rappelons que dans la partie initiale de ChP on peut trouver un point d'inflexion qui correspond au temps de transition τ . Ce temps de transition est nécessaire pour la diminution de la concentration de l'électrolyte à proximité de l'interface membrane/solution qui atteint des valeurs très faibles pour lesquelles il existe des effets associés de polarisation de concentration. Le résultat de l'impact de ces effets sur la couche de diffusion est la stabilisation du saut de potentiel à proximité d'une certaine valeur finie.

Pour un système $NaCl/AMX$, comme prévu, ce point d'inflexion (p.i.) est clairement visible déjà pour $i = 1,1 \cdot i_{lim}^{theor}$. Avec l'augmentation du courant, cet effet est amplifié. Cela permet d'accéder aisément au temps de transition. Comme on le voit sur la Figure 4.13 (graphe réduit) le temps de transition trouvé à partir des données expérimentales est en bon accord avec celui obtenu à partir de l'équation de Sand (2.18).

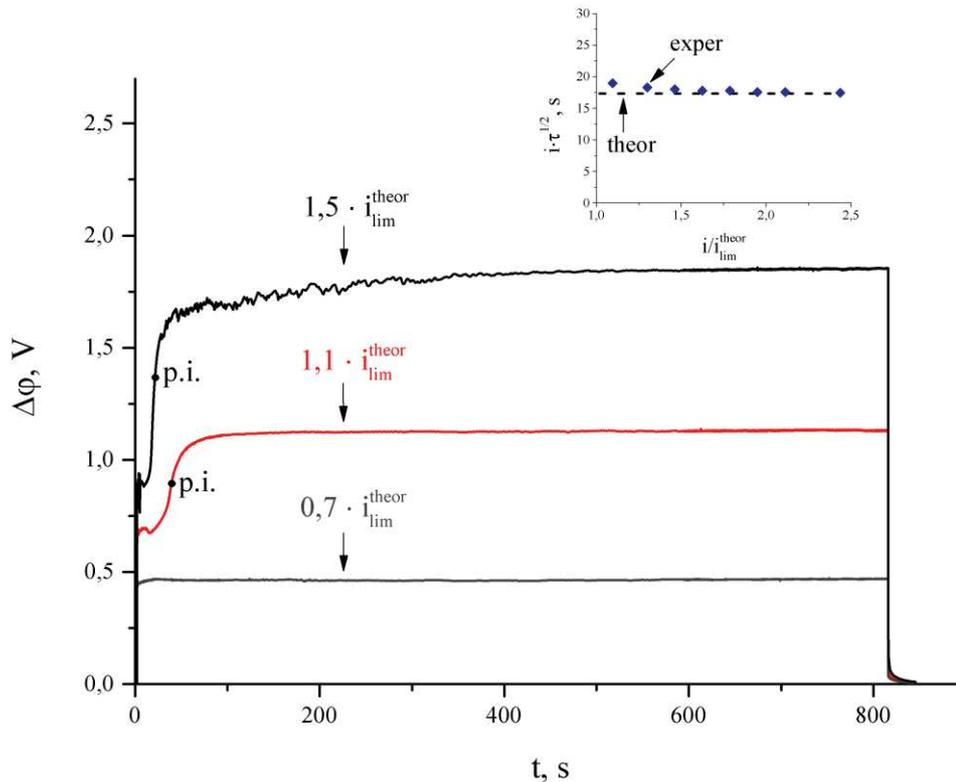


Figure 4.13 – Courbes de chronopotentiométrie du système $NaCl/AMX$ (graphe réduit – $i \cdot \tau^{1/2}$ vs i/i_{lim}^{theor})

Cependant, si on considère le système dans lequel une cellule d'électrodialyse contient une solution de phosphate de sodium, il est possible de noter certaines particularités. L'inflexion décrite précédemment (Figure 4.13) est absente à un courant proche de la limite théorique et elle n'est pas bien visible pour un courant $i = 1,5 \cdot i_{lim}^{theor}$. Le système membranaire se comporte alors comme en mode sous-limite (Figure 4.14). Ceci indique que la concentration de l'électrolyte à la surface de la membrane est suffisamment élevée, et il n'y a pas de condition limite. En mode surlimite dans une solution de chlorure de sodium la tension augmente jusqu'à l'état stationnaire, où les effets conjugués de la polarisation de la concentration tels que l'électroconvection ou la production d'ions H^+ / OH^- entrent dans le

processus. Par contre, en solution d'ampholyte, à des valeurs de courant élevées (au-dessus de deuxième courant limite expérimental i_{lim}^{exper}) l'état stationnaire n'est pas atteint, le saut de potentiel continue à croître en douceur tout au long du chronopotentiogramme. Compte tenu de la transformation possible des formes ioniques le chronopotentiogramme au courant $i = 2,1 \cdot i_{lim}^{theor}$ peut être divisé en plusieurs sections :

- 1) Une chute de potentiel ohmique ;
- 2) Une augmentation de la tension par la réduction de la concentration des ions monovalents à proximité de la surface de la membrane ;
- 3) Une diminution de la pente de la croissance du potentiel à cause de la dissociation de la forme moléculaire.

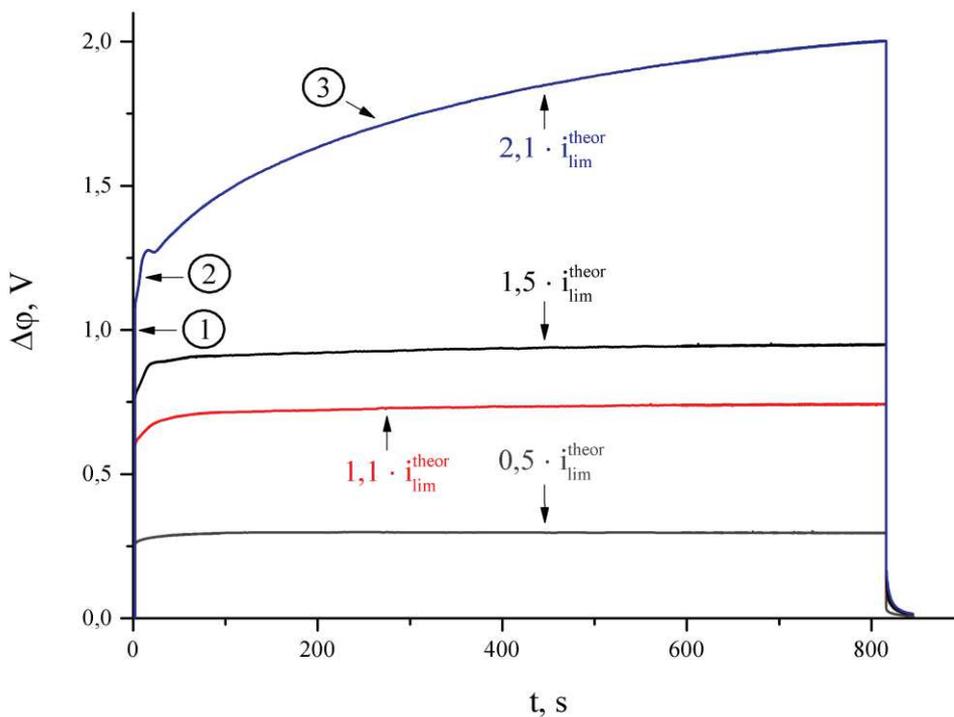


Figure 4.14 – Courbes de chronopotentiométrie du système NaH_2PO_4/AMX

Une autre caractéristique identifiée sur la base de la chronopotentiométrie est la dépendance non conventionnelle de R_δ vs courant (Figure 4.15). Rappelons que cette valeur est calculée à partir de l'équation (2.17) et la principale contribution à cette valeur est la résistance de la couche de diffusion dans le canal de dilution. Dans une solution de chlorure

de sodium, R_δ augmente fortement à proximité du courant limite, ce qui est associé à une diminution de la concentration de l'électrolyte à la proximité de la surface de la membrane et donc à l'augmentation de la résistance de la couche de diffusion.

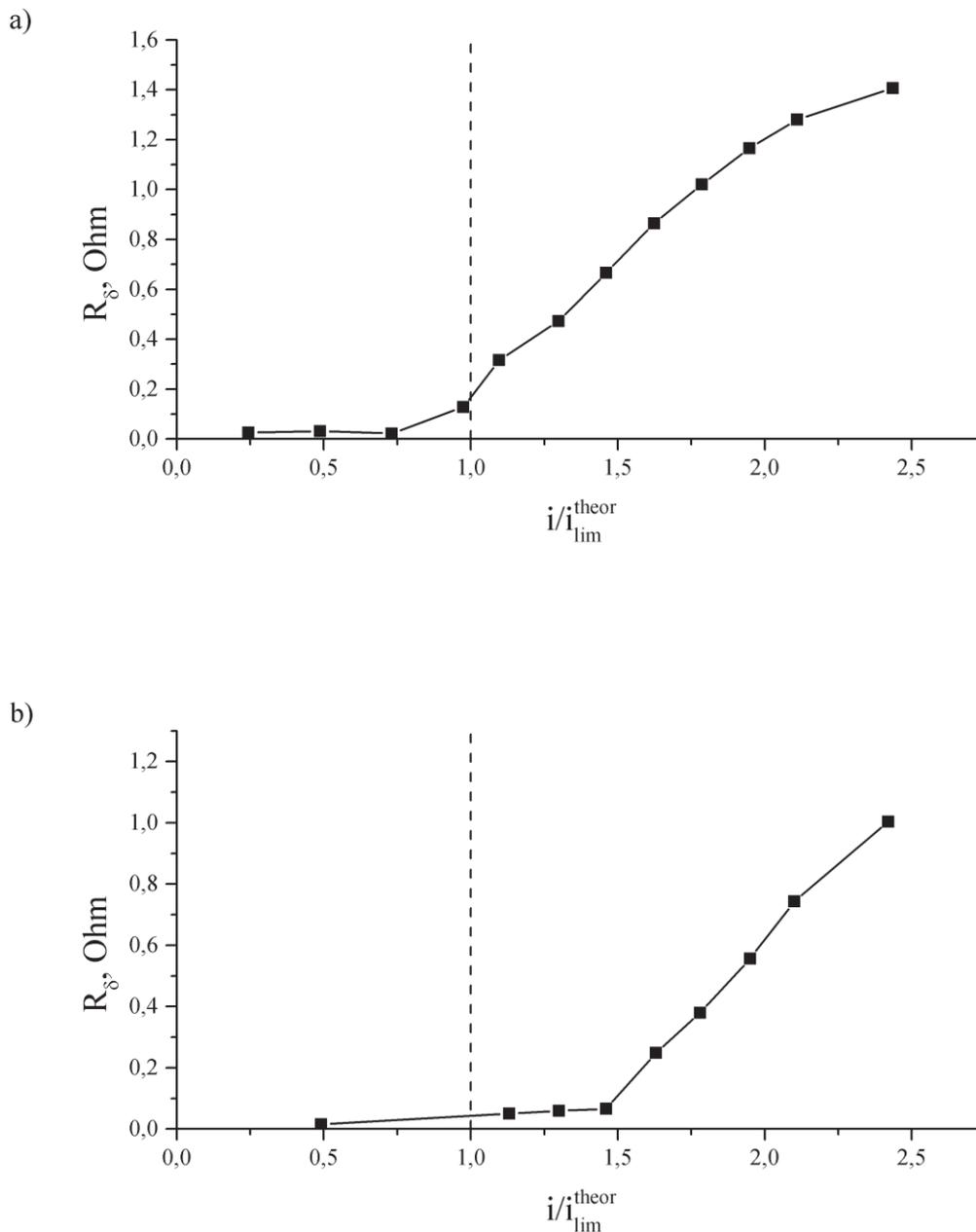


Figure 4.15 – Résistance de la couche de diffusion dans le canal de dilution des systèmes : a) $NaCl/AMX$; b) NaH_2PO_4/AMX

Au-dessus du courant limite la résistance augmente, et en mode surlimite lorsque les mécanismes supplémentaires du transfert apparaissent, elle tend à se stabiliser. Dans une

solution de phosphate de sodium le processus est quelque peu différent. La forte augmentation de la résistance ne se trouve pas près de la limite théorique de courant, mais à une valeur beaucoup plus élevée. Cela prouve que la condition limite à la surface de la membrane se produit beaucoup plus tard que prévu par l'équation de Lévêque. En mode surlimite la résistance continue d'augmenter, ce qui est probablement dû à la diminution de la concentration de la forme moléculaire à la surface de la membrane dans le canal de dilution.

4.1.2.3 Spectroscopie d'impédance

Sur les spectres d'impédance électrochimique du système membranaire dans une solution $NaCl$ (Figure 4.16), on peut voir la tendance générale de leur variation avec l'augmentation de la densité de courant. Celle-ci est typique pour des membranes échangeuses d'anions. En mode sous-limite ($i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$) la résistance du système membranaire a une valeur minimale qui s'explique par la présence d'ions du sel à l'interface membrane/solution à une concentration comparable à celle du sein de la solution. L'impédance à ce régime est constituée des deux parties : le premier demi-cercle – partie ohmique et le second demi-cercle (Figure 4.16, graphe réduit). Le premier demi-cercle présent à hautes fréquences 130 kHz correspond à la résistance ohmique, évoluant peu avec le courant, en parallèle avec une capacité d'origine inconnue.

Le second arc correspond à la présence de la couche de diffusion, en raison de diminution de la concentration à la proximité de la surface de la membrane dans le canal de dilution. Cette partie est caractéristique d'une impédance de diffusion en milieu fini. Dans cette partie du spectre, la partie à plus haute fréquence montre une pente à 45° en représentation « isométrique » – $Z'' = f(Z')$. Ceci est la marque du phénomène de diffusion [139]. A plus basse fréquence l'arc se referme sur l'axe des abscisses. En effet, lorsque $\omega \rightarrow 0$ la valeur limite de l'impédance correspond à l'impédance dynamique globale R_{dc} du système dans l'état stationnaire, c'est-à-dire la valeur de l'inverse de la pente de la courbe intensité/potentiel $I = f(U)$ soit

$$R_{dc} = \left. \frac{\Delta U}{\Delta I} \right|_{\omega \rightarrow 0} . \quad (4.31)$$

Ainsi, les zones de la courbe intensité/potentiel où la pente est plus faible correspondent à la résistance dynamique en mode stationnaire R_{dc} la plus grande.

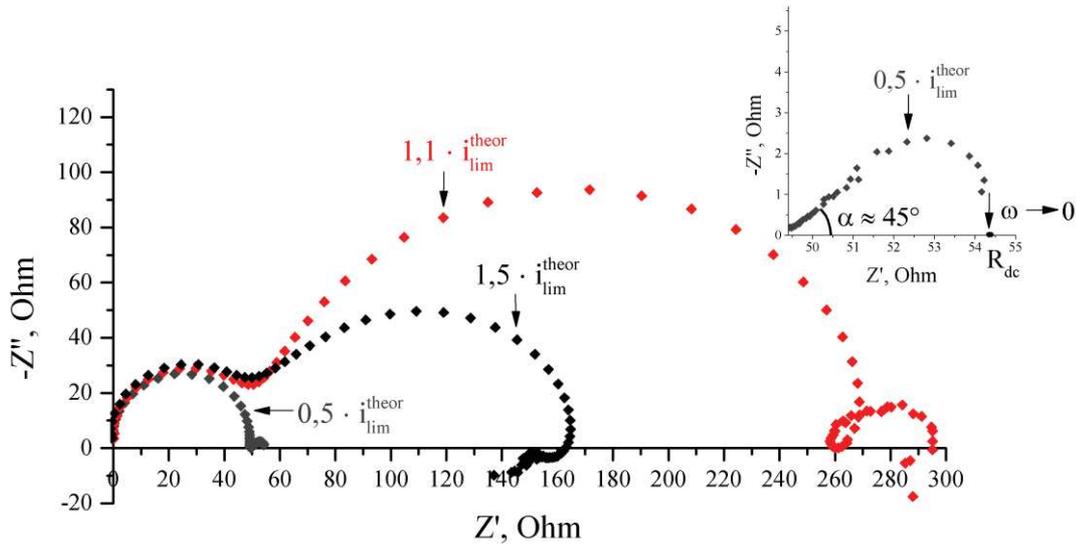


Figure 4.16 – Spectre d'impédance du système $NaCl/AMX$ (graphe réduit – partie de basses fréquences de l'impédance pour $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$)

Avec l'augmentation de la densité du courant (à l'approche du courant limite), le spectre d'impédance de la membrane se dilate, en raison du retrait des ions du sel (déplétion des porteurs de charge) dans le canal de dilution. Avec la nouvelle augmentation de la densité de courant (région surlimite), le spectre se rétrécit progressivement parce que la dissociation de l'eau à la frontière de la membrane/solution conduit à l'émergence de nouveaux porteurs de charge – protons et ions hydroxyles.

Dans une solution de phosphate de sodium, l'allure du spectre d'impédance change très peu avec l'augmentation du courant jusqu'à $i = 1,5 \cdot i_{lim}^{theor}$ (Figure 4.17). Dans une région sous-limite, le spectre a une forme classique: le premier demi-cercle correspond à la résistance ohmique, le second demi-cercle indique la présence de la couche de diffusion. En augmentant le courant $i \geq i_{lim}^{theor}$ la forme du spectre se déforme, le demi-cercle correspondant à la diffusion disparaît, et on n'observe pas d'augmentation de la résistance globale du système membranaire. Cela confirme le fait que sur ces valeurs de courant, la limitation du flux sur la membrane n'est pas atteinte. Cependant, si on augmente drastiquement le courant à une valeur $i \geq i_{lim}^{exp}$ ($i = 2,1 \cdot i_{lim}^{theor}$), on peut voir que la résistance du système membranaire dans ces

conditions est significativement augmentée et le système présente alors un spectre d'impédance caractérisant le régime surlimite.

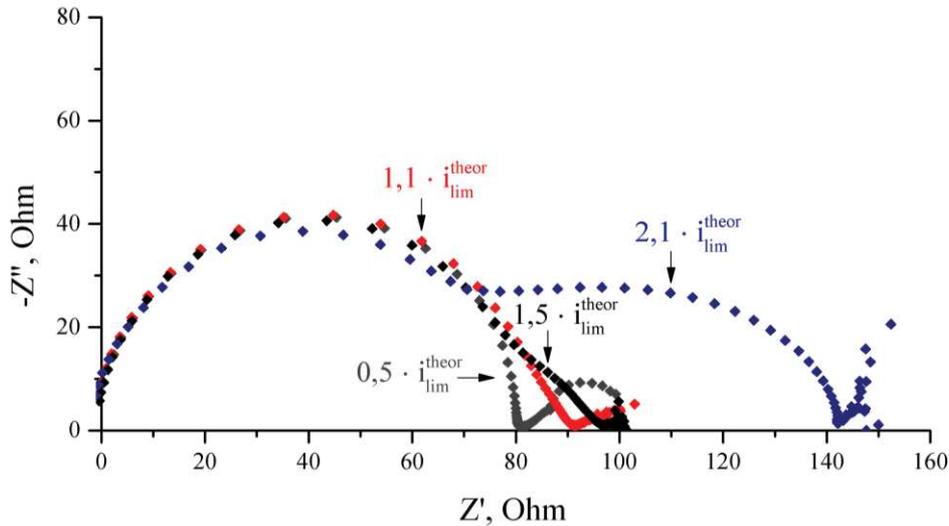


Figure 4.17 – Spectres d'impédance du système NaH_2PO_4/AMX

Les spectres d'impédance apportent un complément d'information sur les mesures électrochimiques réalisées sur le système membranaire, notamment les résistances ohmiques pures de la membrane et des couches de diffusion. Toutefois, l'interprétation complète des diagrammes d'impédance est très difficile au vu de la complexité de l'évolution des spectres. Nous nous limiterons donc à l'analyse des résistances ohmiques et des tendances ou schémas généraux, concernant l'état du système en fonction de l'intensité du courant sous limite, limite ou surlimite, le cas échéant.

4.2 Etude du système LysHCl/Nafion

Les paramètres connus de ce système sont:

- caractéristiques de la solution initiale : les 3 constantes de la Lysine $K_{a,1} = 10^{-2,18}$, $K_{a,2} = 10^{-8,95}$, $K_{a,3} = 10^{-10,53}$; la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$; les coefficients de diffusion $D(LysHCl) = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^{2+}) = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^+) = 0,67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^\pm) = 0,522 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Lys^-) = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(OH^-) = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(H^+) = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(Cl^-) = 2,032 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$; les

coefficients de diffusion dans la membrane $D_i = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; la concentration de la solution $C = 0,02 \text{ mol/l}$; le pH de la solution $pH = 5,5$;

- caractéristiques de la membrane échangeuse d'ions : la capacité d'échange de la membrane $c_m = 1,09 \text{ mol/l}$, l'épaisseur de la membrane $d = 190 \text{ }\mu\text{m}$;

- caractéristiques du système membranaire : le courant limite théorique $i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,2 \text{ mA/cm}^2$ (calculé par l'équation de Lévêque (2.14)) et l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta = 217 \text{ }\mu\text{m}$ (calculé par l'équation (2.15)).

4.2.1 Modèle théorique

4.2.1.1 Description du modèle

Le système que nous avons modélisé consiste en une membrane échangeuse de cations *Nafion* et une solution initiale de chlorhydrate de lysine *LysHCl*. Sous l'influence du champ électrique, les formes ioniques sont transportées à travers la membrane échangeuse d'ions. Par rapport au système décrit précédemment (Chapitre 4.1), les ions transporteurs sont maintenant des cations au lieu d'anions. Ainsi, nous considérerons que les ions Lys^+ se déplacent dans le sens décroissant de l'axe des abscisses x , et dans la même direction que le courant i . Les changements de concentration sont supposés avoir lieu à l'intérieur de deux couches de diffusion d'épaisseur δ . La couche côté gauche (cathode) de la MEC se concentre en ions Lys^+ et d'autres ions ; la couche côté positif (anode) de la MEC s'appauvrit (Figure 4.18).

La MEC est modélisée comme une phase homogène avec une concentration molaire c_m des groupes ioniques fixes. On considère l'existence éventuelle de sept espèces différentes, résultant des réactions acide-base et d'autoprotolyse du solvant impliquées : Lys^{2+} , Lys^+ , Lys^\pm , Lys^- , OH^- , H^+ , Cl^- .

Dans le calcul du modèle, nous avons utilisé les équations similaires à celles du système décrit précédemment (Chapitre 4.1). Pour chaque valeur de la densité de courant électrique i , et à partir de $x = -\delta - d$ et $x = \delta$, les équations de transport sont intégrées numériquement en utilisant une résolution par différences finies. L'intégration est réalisée indépendamment des deux côtés (Figure 4.19) :

- couche concentrée ($-\delta - d : -d$).
- couche diluée + membrane ($\delta : -d$).

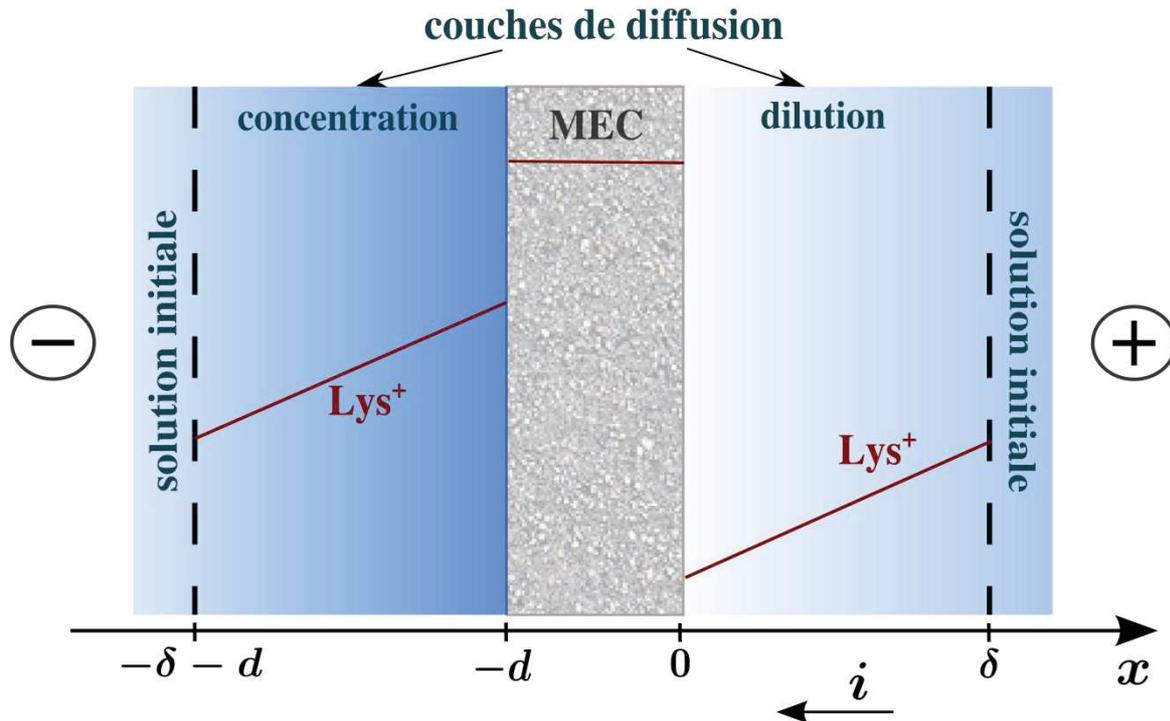


Figure 4.18 – Système *LysHCl/Nafion* : Schéma du système trois couches solution/membrane/solution

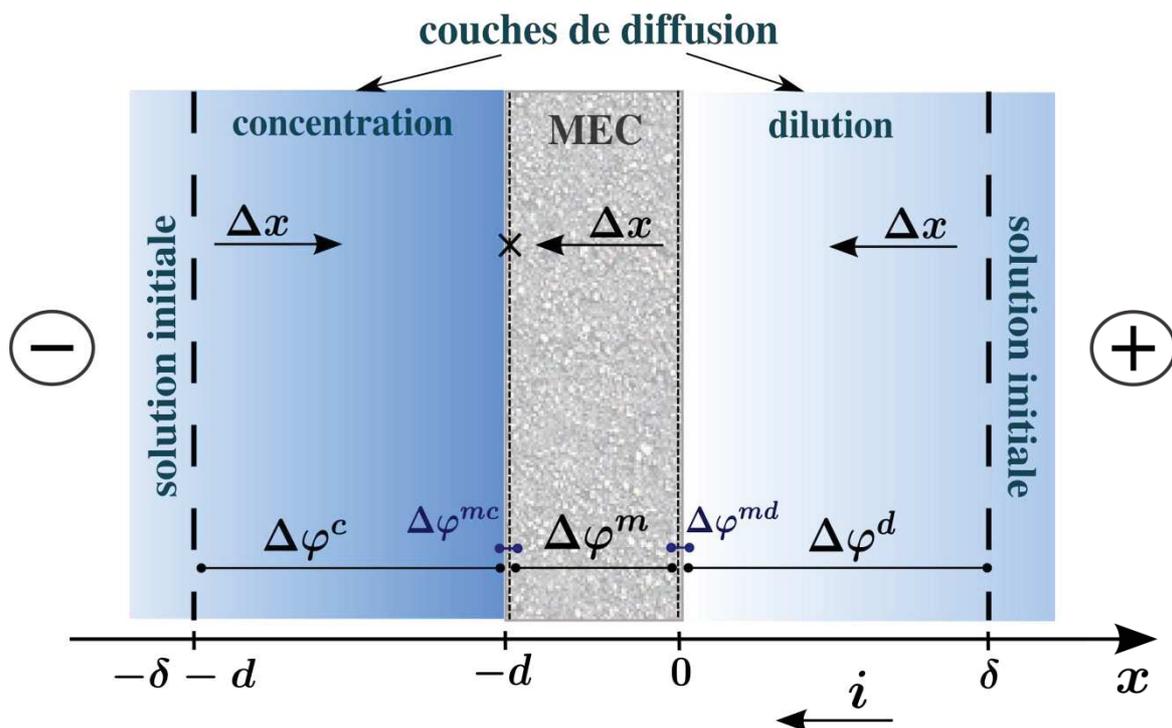


Figure 4.19 – Système *LysHCl/Nafton* : Représentation schématique du principe de calcul

Ensuite, sur l'interface à $x = -d$, les concentrations molaires sont obtenues à partir des équations de transport dans la membrane $\bar{c}_i(x = -d)$ et dans la couche concentrée \bar{c}_i^c . Ces valeurs obtenues sont utilisées pour trouver la valeur réelle de j_T , densité totale de flux des ions de la lysine.

4.2.1.2 Résultat de la modélisation

Mécanisme du transport au-dessous du courant limite

Les profils de concentration et l'évolution du *pH* calculés sont présentés sur les Figures 4.20 et 4.21 respectivement. Au dessous du courant limite, les espèces qui portent le courant sont les ions Lys^+ et Cl^- dont les concentrations sont égales.

Comme dans le cas de la solution NaH_2PO_4 , avec l'augmentation du courant, la concentration des ions monovalents de lysine diminue dans le canal de dilution et augmente dans le canal de concentration.

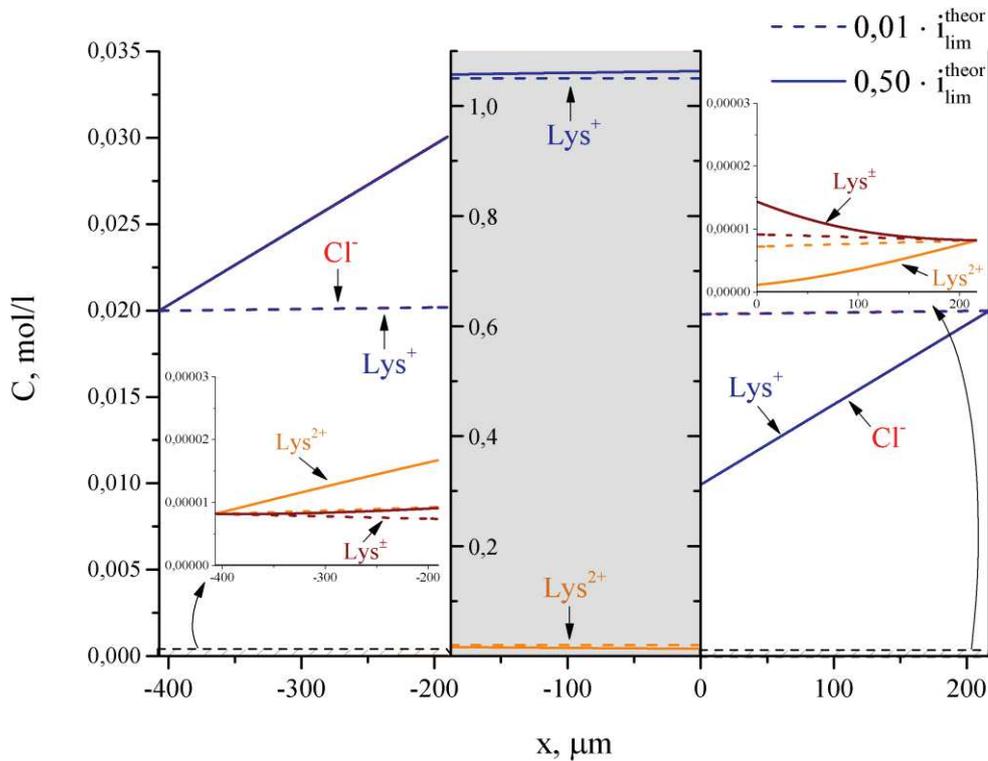


Figure 4.20 – Système $LysHCl/Nafton$: Profils de concentration des espèces ioniques à des courants $i = 0,01 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$

Parce que le pH change (Figure 4.21) la distribution des formes évolue aux différents courants mis en jeu. Lorsque le courant augmente, la solution s'acidifie légèrement dans le canal de concentration et se basifie dans le canal de dilution. Comme décrit précédemment, ce phénomène est lié à deux facteurs: le transport des protons (dans le cas présent, nous avons une membrane échangeuse de cations) et l'effet Donnan. Le transfert des ions H^+ à travers la membrane entraîne une augmentation du pH dans le canal de dilution alors que le pH dans le canal de concentration diminue. En même temps, et par effet Donnan, l'exclusion des ions OH^- provoque une basification de la solution des deux côtés de la membrane.

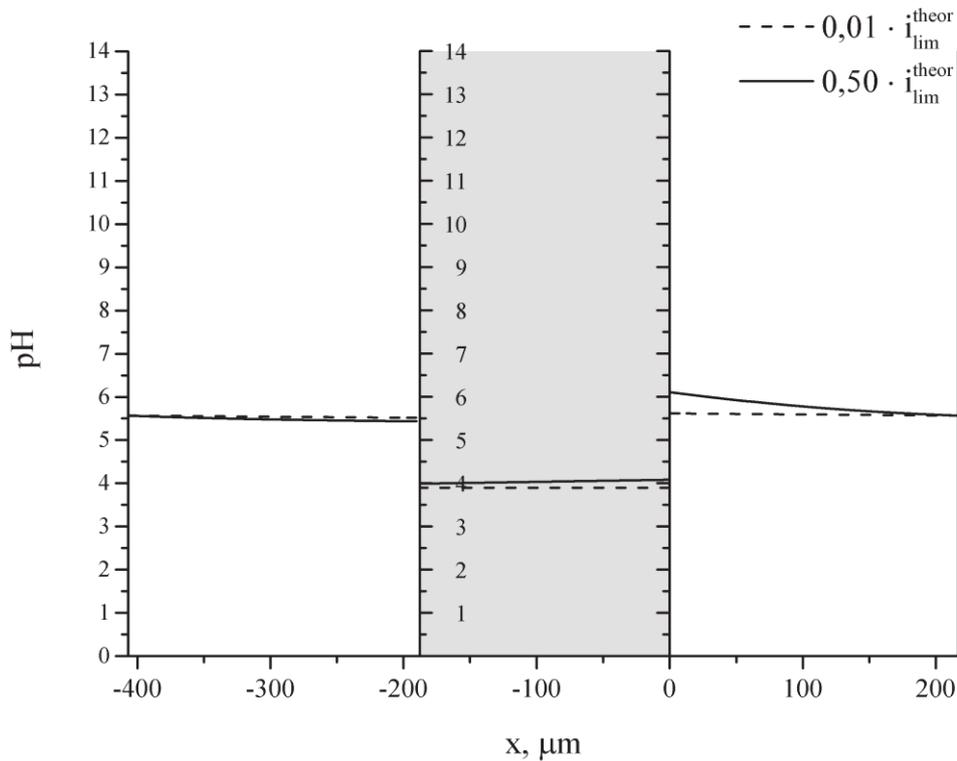


Figure 4.21 – Système *LysHCl/Nafion* : *pH* de la solution pour des courants $i = 0,01 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 0,5 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

Le changement du *pH* entraîne à son tour une redistribution des formes d'ampholyte. Dans le canal de concentration, l'acidification de la solution favorise la formation des ions divalents. Dans le canal de dilution, en raison de l'augmentation du *pH*, une partie des ions monovalents se transforme en zwitterions Lys^{\pm} .

A l'intérieur de la membrane, la solution est plus acide qu'à l'extérieur. Lorsque le courant augmente, le changement du *pH* au voisinage de la surface de la membrane affecte les caractéristiques de la solution interne. Comme montré sur la Figure 4.21, la solution interne côté canal de dilution se basifie alors que celle côté canal de concentration s'acidifie.

Cependant, les changements de *pH* que nous observons ne sont pas suffisants pour une redistribution significative des formes d'ampholyte dans la membrane et dans les couches de diffusion (Figure 2.4). Ainsi, le transporteur principal de courant dans ces trois couches reste la forme monovalente de la lysine Lys^+ (Figure 4.22).

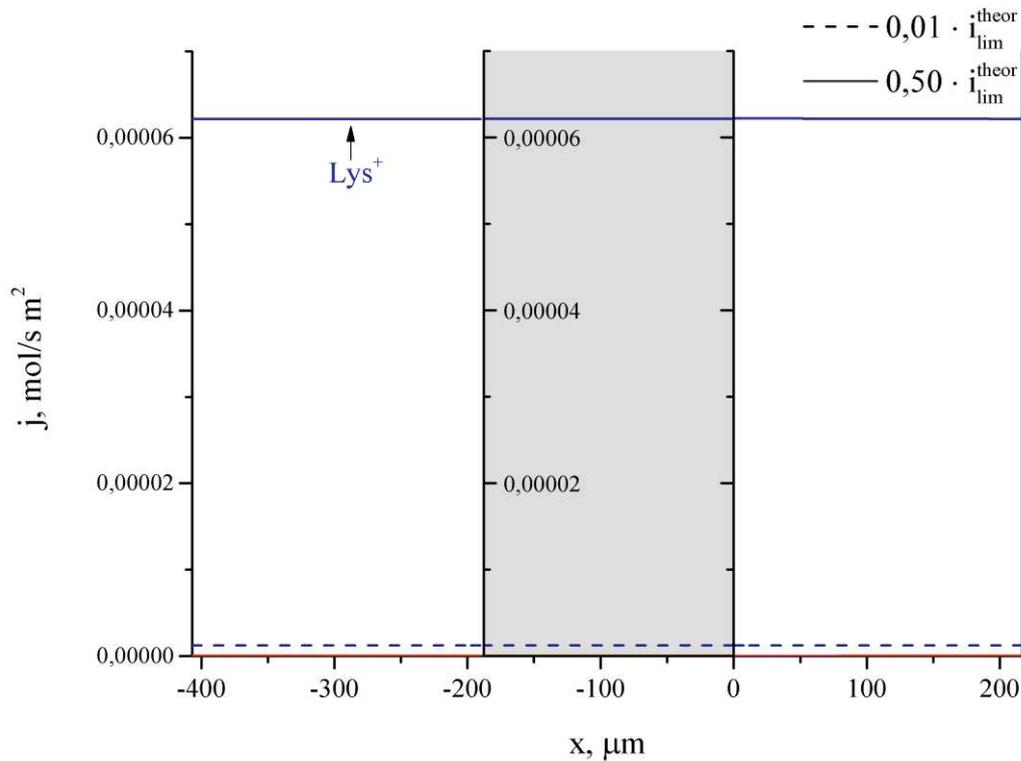


Figure 4.22 – Système *LysHCl/Nafion* : Flux des espèces ioniques à des courants $i = 0,01 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 0,5 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

Mécanisme du transport : approche théorique du courant limite

Pour le système *NaH₂PO₄/AMX* nous avons considéré deux conditions limites: (i) : le courant limite calculé par l'équation de Lévêque en présence uniquement des ions monovalents et (ii) : le courant au-dessus duquel le calcul devient impossible car il n'y a plus assez de transporteurs du courant (courant limite du modèle). Toutefois, pour le système *LysHCl/Nafion* le courant limite de Lévêque est égal au courant limite du modèle. Par conséquent, nous allons considérer le système à un courant $i = 1,00 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$.

A l'approche du courant limite, le système *LysHCl/Nafion* se comporte de la même manière que le système *NaH₂PO₄/AMX* : en raison de la variation de *pH* (Figure 4.23), nous pouvons observer l'accumulation des formes divalentes de la lysine dans le canal de concentration et à l'intérieur de la membrane, ainsi que l'accumulation des formes neutres

dans le canal de dilution (Figure 4.24). Cependant, les concentrations de ces formes sont beaucoup plus faibles que dans le cas de la solution NaH_2PO_4 .

Ceci est dû à deux facteurs : (i) : les constantes de dissociation de la lysine sont éloignées, et le changement du pH dans le canal de dilution n'est pas suffisant pour provoquer une conversion importante des ions monovalents en forme neutre ; (ii) : contrairement à l'acide phosphorique, la forme neutre de la lysine est amphotère.

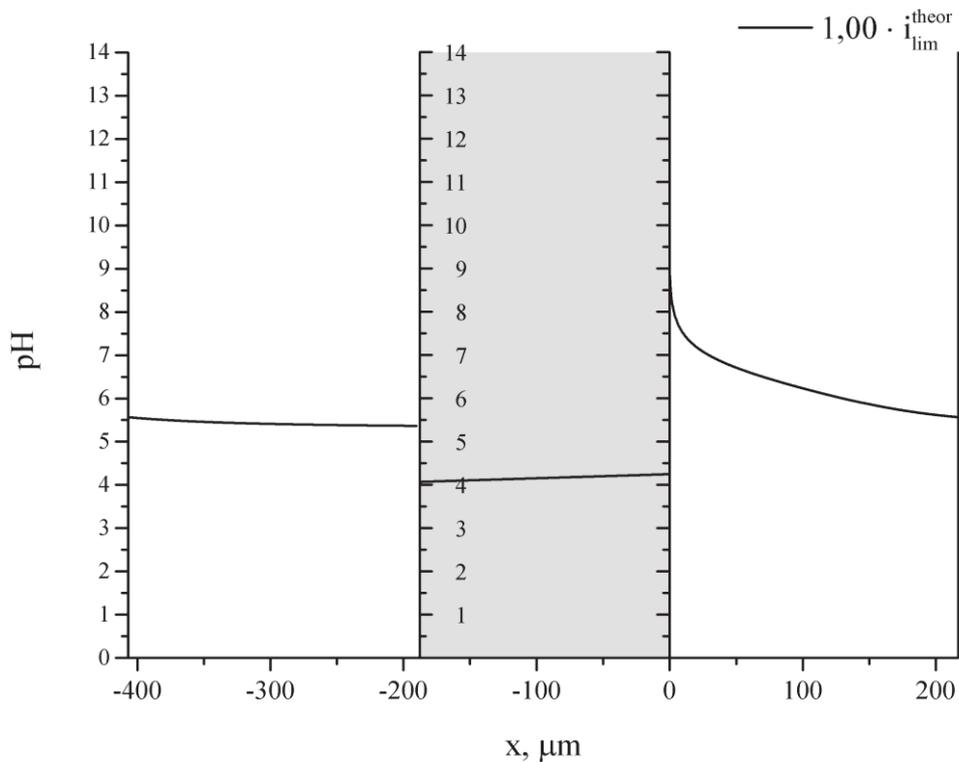


Figure 4.23 – Système $LysHCl/Nafion$: évolution du pH de la solution pour un courant $i = 1,00 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

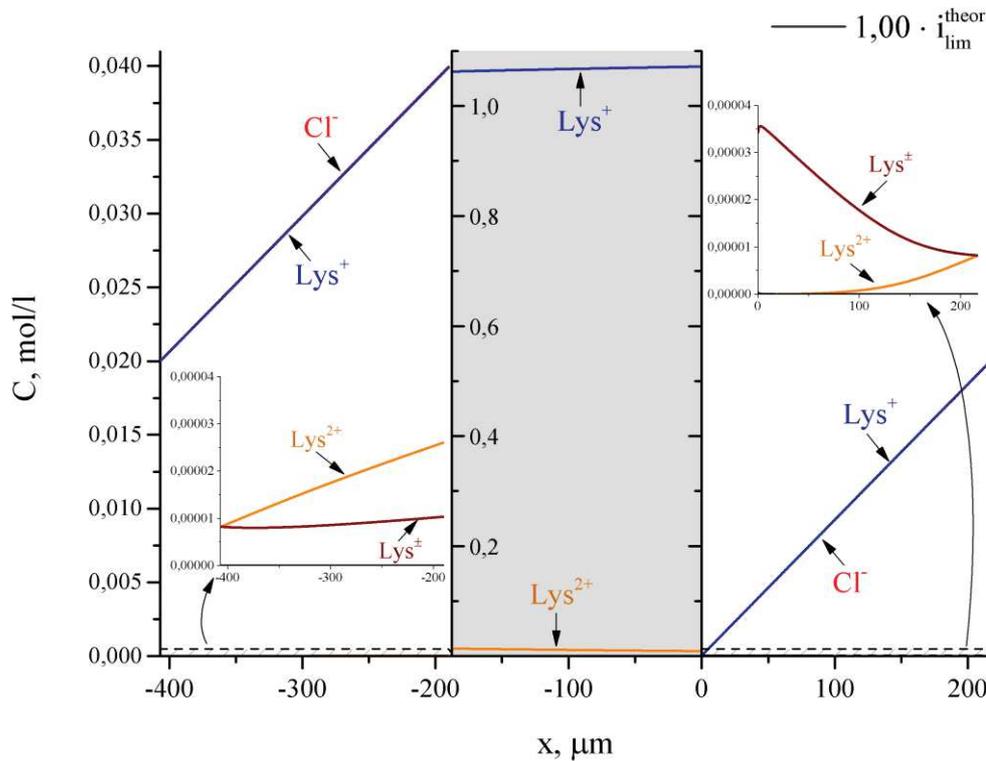


Figure 4.24 – Système *LysHCl/Nafion* : Profils de concentration des espèces ioniques sous courant $i = 1,00 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

Ainsi, les transformations de la lysine dans le canal de dilution et dans la membrane peuvent être décomposées en plusieurs étapes (Figure 4.25) :

- 1) Élimination des co-ions (OH^-) à la suite de l'exclusion de Donnan ;
- 2) Basification de la solution à la frontière membrane/solution ;
- 3) Transformation des cations monovalents en espèces neutres en raison du changement du pH de la solution ;
- 4) Transformation de la forme neutre en anions monovalents.

A l'intérieur de la membrane, les changements de la composition de la solution observés sont faibles. Comme au-dessous du courant limite, le pH de la solution interne est légèrement inférieur à celui de la solution externe. Cela contribue à la transformation des ions monovalents en ions divalents (Figure 4.25 processus 5 et 6). Cependant, l'équilibre de la réaction est peu déplacé et les concentrations des ions produits restent très faibles (Figure 4.26).

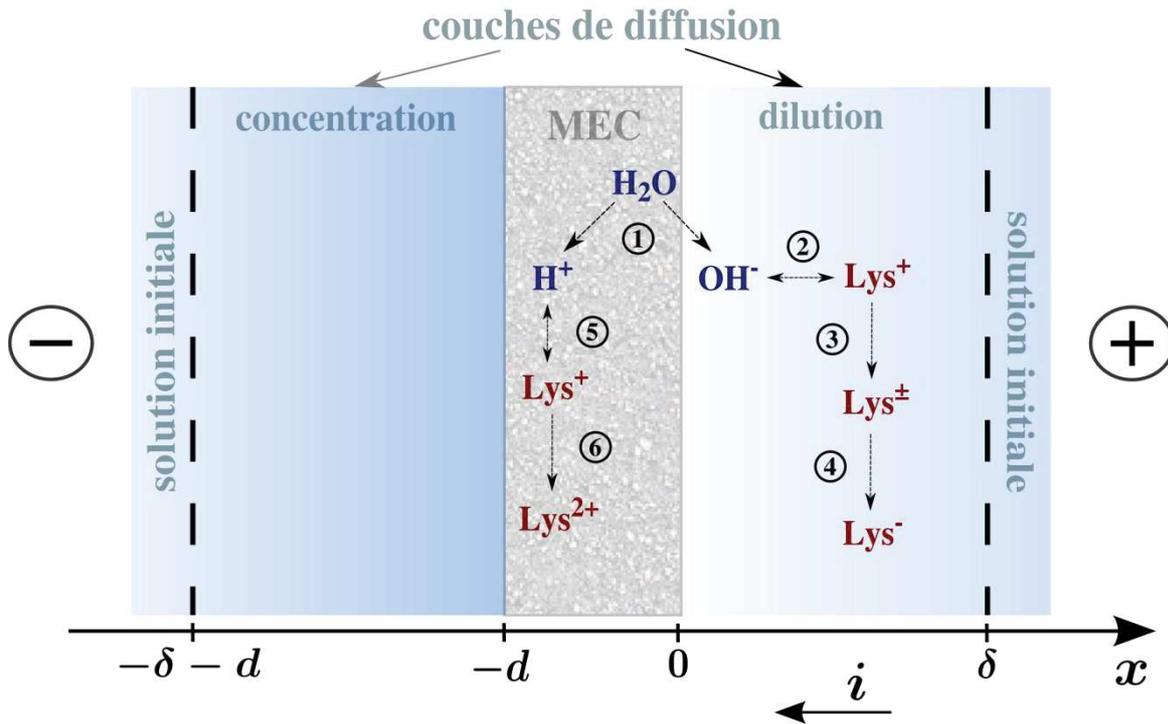


Figure 4.25 – Système *LysHCl/Nafion* : Représentation schématique des processus qui se produisent dans le canal de dilution et dans la membrane pour des courants surlimites

Dans le cas de la lysine, la diminution de la concentration des ions Lys^+ entraîne une réduction de leurs flux (Figure 4.26). Ainsi, dans la couche côté membrane du canal de dilution, le courant est transporté non seulement par des ions Lys^+ , mais aussi par des ions Lys^- , qui sont formés au cours de la transformation de la forme neutre Lys^\pm de la lysine.

La condition limite i'_{lim} calculée par le modèle du système membranaire avec une solution de lysine apparaît plus tôt que celle prédite par l'équation de Lévêque en raison de la transformation des formes ioniques (Figure 4.27). Ceci est dû au fait qu'une petite partie des ions monovalents disparaît au profit des formes neutres.

La présence de porteurs supplémentaires de courant comme dans le cas de la solution NaH_2PO_4 facilite le transport au-delà du courant limite i'_{lim} qui dans ce cas est assuré par les ions chargés négativement de la lysine. Cependant, la concentration de ces ions est très faible, de sorte que l'augmentation du courant au-dessus de la valeur limite i'_{lim} n'est pas aussi élevée que dans le cas des phosphates (Figure 4.27).

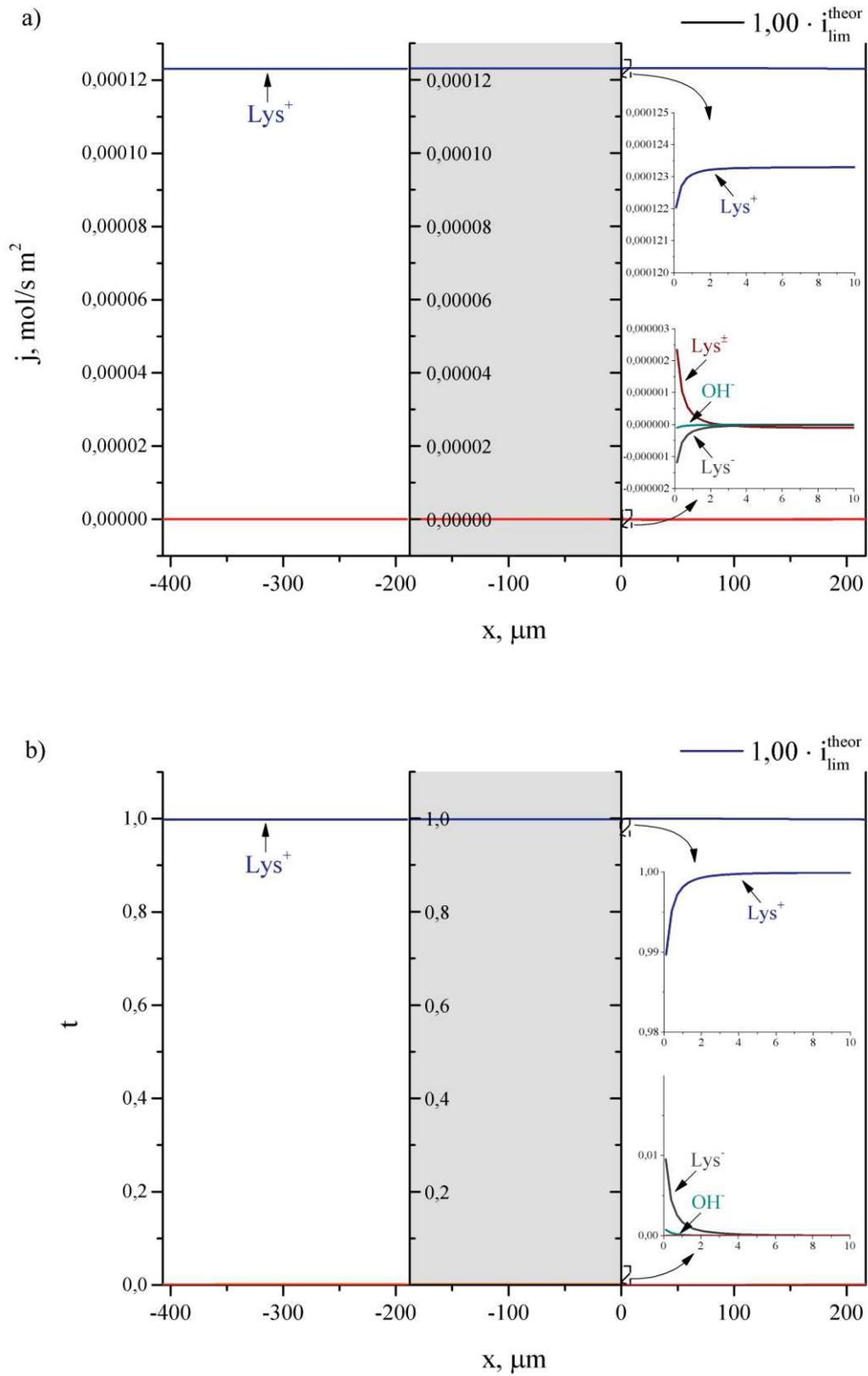


Figure 4.26 – Système *LysHCl/Nafion* : a) flux des espèces ioniques ; b) nombres de transport à des courants $i = 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$

Finalement le courant limite du modèle est voisin de celui de Lévêque, ce qui voudrait dire que malgré la transformation des formes d'ampholyte, la quantité des anions de la lysine n'est pas suffisante pour transférer significativement plus de courant.

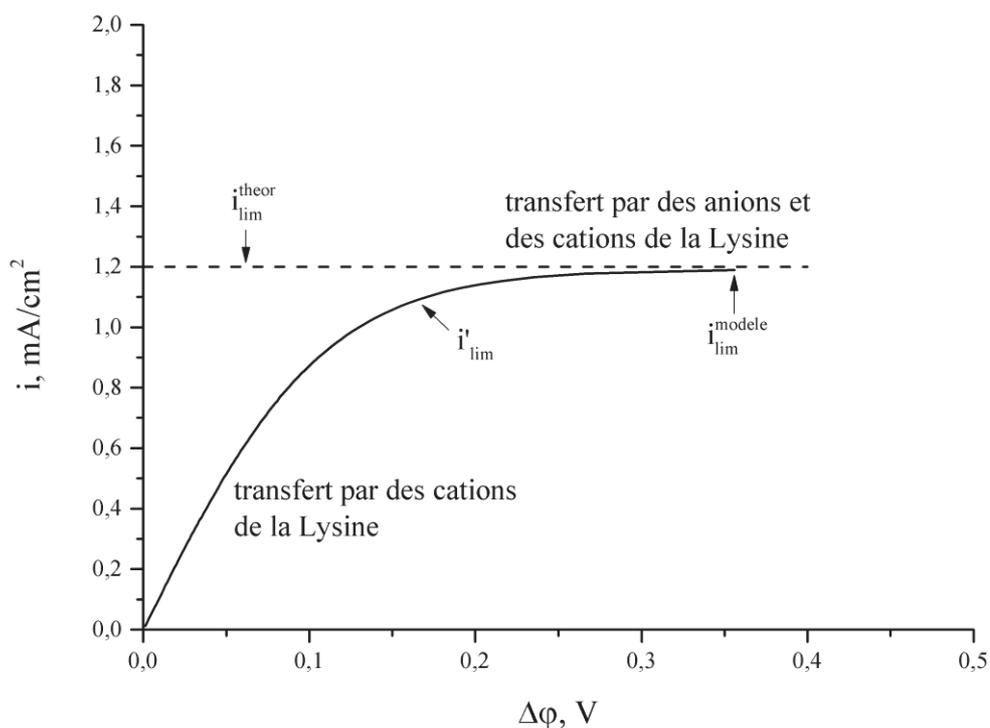


Figure 4.27 – Système $\text{LysHCl}/\text{Nafton}$: Courbe courant tension calculée

4.2.2 Analyse expérimentale des résultats du transport

Dans cette partie, nous considérons le comportement d'une solution aqueuse de chlorhydrate de lysine dans un système d'électrodialyse. Par rapport au système décrit précédemment (Chapitre 4.1) nous avons comparé les résultats d'électrodialyse de la lysine à ceux d'une solution d'électrolyte fort : le chlorure de sodium.

Dans la partie précédente (Chapitre 4.1.2), nous avons étudié le transport à travers la membrane échangeuse d'anions, dans cette partie on considère les caractéristiques électrochimiques d'une membrane échangeuse de cations dans deux solutions : chlorure de sodium et chlorhydrate de lysine.

4.2.2.1 Voltampérométrie

La Figure 4.28 montre la caractéristique courant-tension de la membrane *Nafion* dans une solution de chlorure de sodium. Cette courbe a une allure classique, qui est typique pour une membrane échangeuse de cations et une solution d'un électrolyte fort. Elle comprend trois parties: une partie linéaire (correspondant à une résistance ohmique du système), un plateau (correspondant à une condition limite sur la surface de la membrane dans le canal de dilution) et une partie surlimite (où le transport est assuré grâce aux effets associés à la polarisation de concentration).

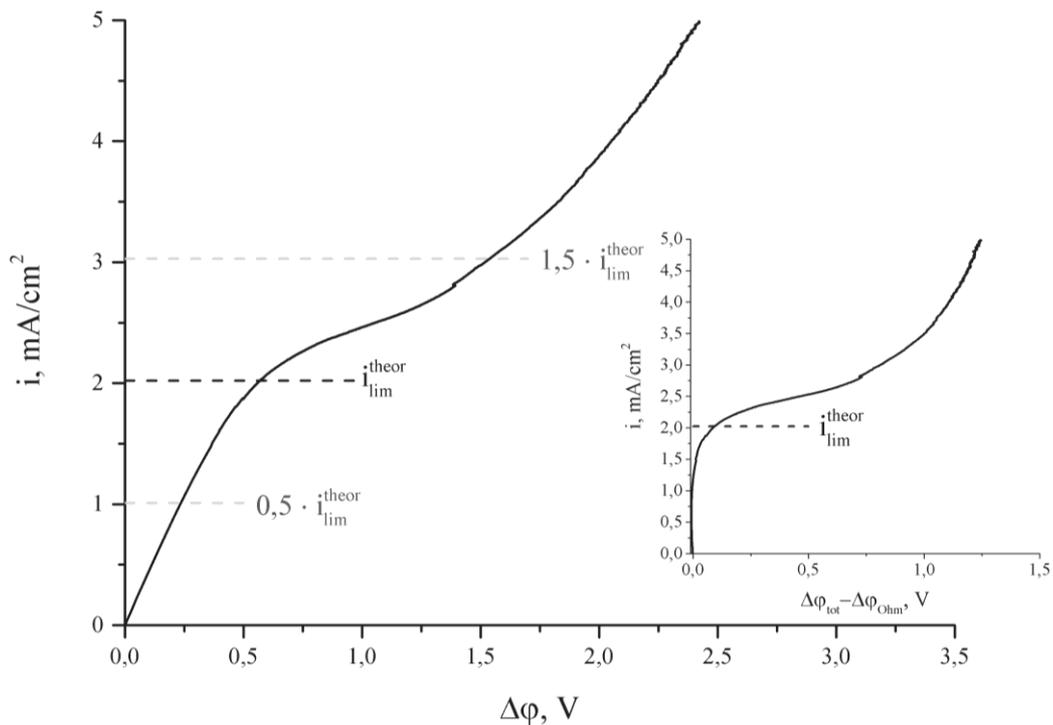


Figure 4.28 – Courbe courant tension du système *NaCl/Nafion* (graphe réduit – courbe courant tension diminuée de la partie ohmique)

Selon [161] et [11], contrairement à une membrane échangeuse d'anions, le transfert de masse à travers la membrane échangeuse de cations en régime surlimite est réalisé principalement par le développement de l'électroconvection à la surface de la membrane dans le canal de dilution. Par conséquent, sur la courbe courant-tension, on peut observer une transition plus nette du plateau au régime surlimite que dans le cas d'une membrane échangeuse d'anions, parce que l'établissement de vortex d'électroconvection n'est pas immédiate.

La caractéristique courant-tension de la membrane dans une solution de chlorhydrate de lysine est présentée dans la Figure 4.29. La forme de la courbe n'est pas sensiblement différente de la forme classique. Toutefois, nous notons quelques particularités. La valeur du courant limite expérimental i_{lim}^{exper} , que l'on observe au cours de la transition de la partie linéaire au plateau, est un peu en dessous du courant limite théorique i_{lim}^{theor} calculé par l'équation de Lévêque. Ceci indique que la concentration des ions de la lysine dans le canal de dilution au voisinage de la surface de la membrane devient proche de zéro (plus tôt que celui prédit théoriquement par l'équation de Lévêque). Compte tenu de la transformation possible des formes, nous pouvons l'associer à une transformation partielle des ions monovalents de la lysine dans une forme neutre (Figure 4.25).

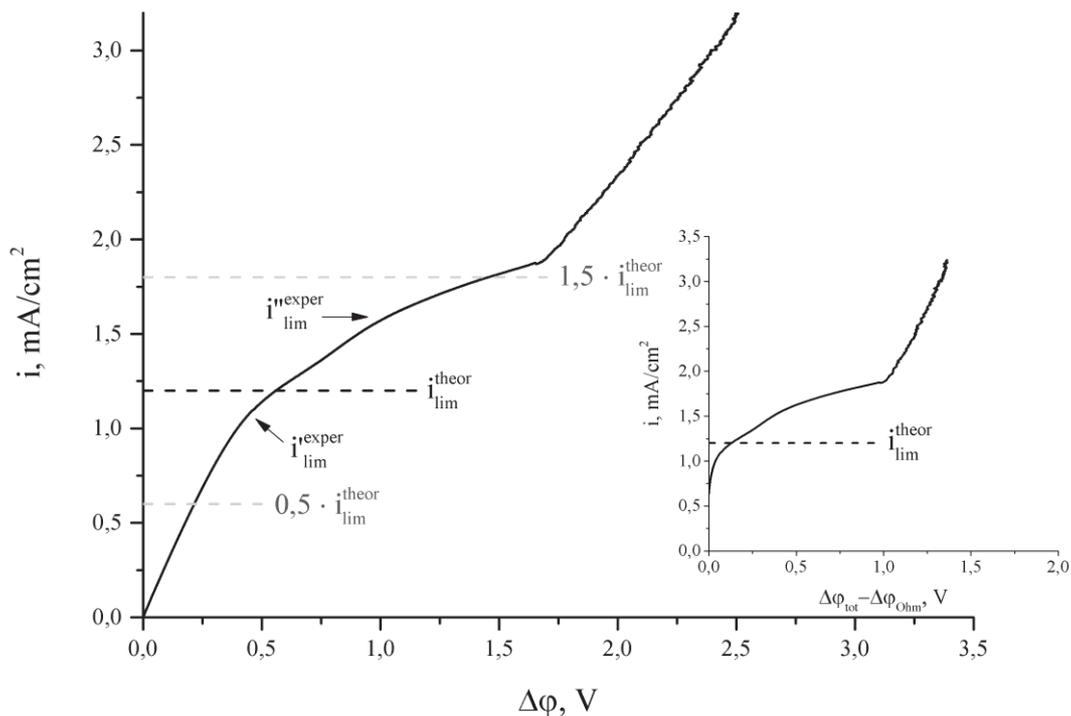


Figure 4.29 – Courbe courant tension du système *LysHCl/Nafion* (graphe réduit – courbe courant tension diminuée de la partie ohmique)

Une autre caractéristique distinctive de la courbe courant-tension d'une membrane échangeuse de cations dans une solution de chlorhydrate de lysine est l'apparition d'une "bosse" sur le plateau. Comme dans le cas du phosphate de sodium, cette "bosse" peut

correspondre à la deuxième condition limite i_{lim}^{exper} qui se produit en raison de l'épuisement des formes ioniques additionnelles formées par la dissociation de la forme neutre d'ampholyte. Cependant, contrairement au système NaH_2PO_4/AMX , l'augmentation du courant est moins nette que dans le cas de $LysHCl$. Selon le modèle, le quantité de la forme moléculaire de la lysine est très faible (Figure 4.24), et sa dissociation ne génère pas une quantité significative de transporteurs de courant.

4.2.2.2 Chronopotentiométrie

L'analyse comparative des chronopotentiogrammes des deux systèmes $NaCl/Nafion$ et $LysHCl/Nafion$ n'a montré aucune différence significative dans le comportement d'une solution d'électrolyte fort et d'une solution d'ampholyte de chlorhydrate de lysine (Figure 4.30 et Figure 4.31). Comme prévu, les ChP du chlorure de sodium ont une forme classique. Dans le mode sous-limite la courbe de ChP est assimilable à une droite.

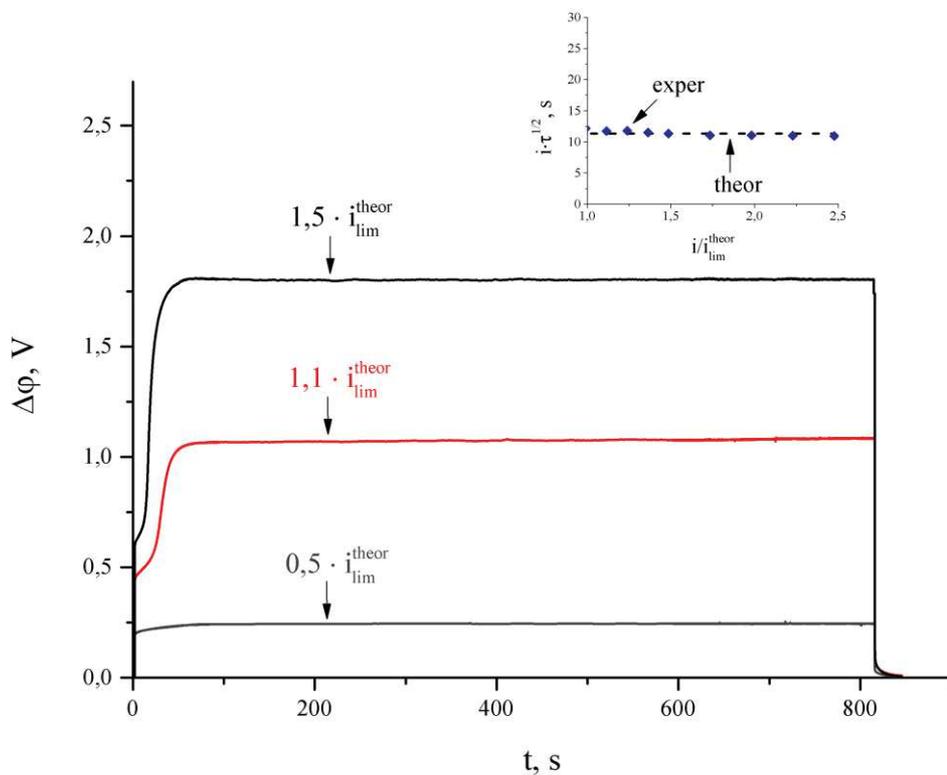


Figure 4.30 – Courbes de chronopotentiométrie du système $NaCl/Nafion$ (graphe réduit – $i \cdot \tau^{1/2}$ vs i/i_{lim}^{theor})

Au-dessus du courant limite, on peut observer la formation d'une condition limite sur la surface de la membrane : après le saut vertical de potentiel (qui correspond à la résistance ohmique du système membranaire), le potentiel continue d'augmenter presque verticalement. Cela indique que la concentration des porteurs de charge au voisinage de la surface de la membrane tend vers zéro. Ensuite, la croissance s'arrête et la courbe ChP passe à l'état stationnaire. Cela est dû à l'apparition d'effets supplémentaires de la polarisation de concentration, qui visent à répondre à la condition limite. Dans le cas de la membrane échangeuse de cations l'effet le plus probable est l'apparition d'électroconvection à la surface de la membrane.

L'allure des chronopotentiogrammes dans la solution de chlorhydrate de lysine est pratiquement identique à celui de la solution de chlorure de sodium. La seule différence significative est une transition plus lisse de la courbe à l'état d'équilibre proche du courant limite. Contrairement au *NaCl*, le saut vertical de potentiel est pratiquement absent, le potentiel s'établit plus lentement. Ceci suggère que la condition limite à la surface de la membrane ne se produit pas aussi rapidement que dans le cas d'une solution d'un électrolyte fort, ce qui peut également être dû à la génération partielle des formes d'ampholyte .

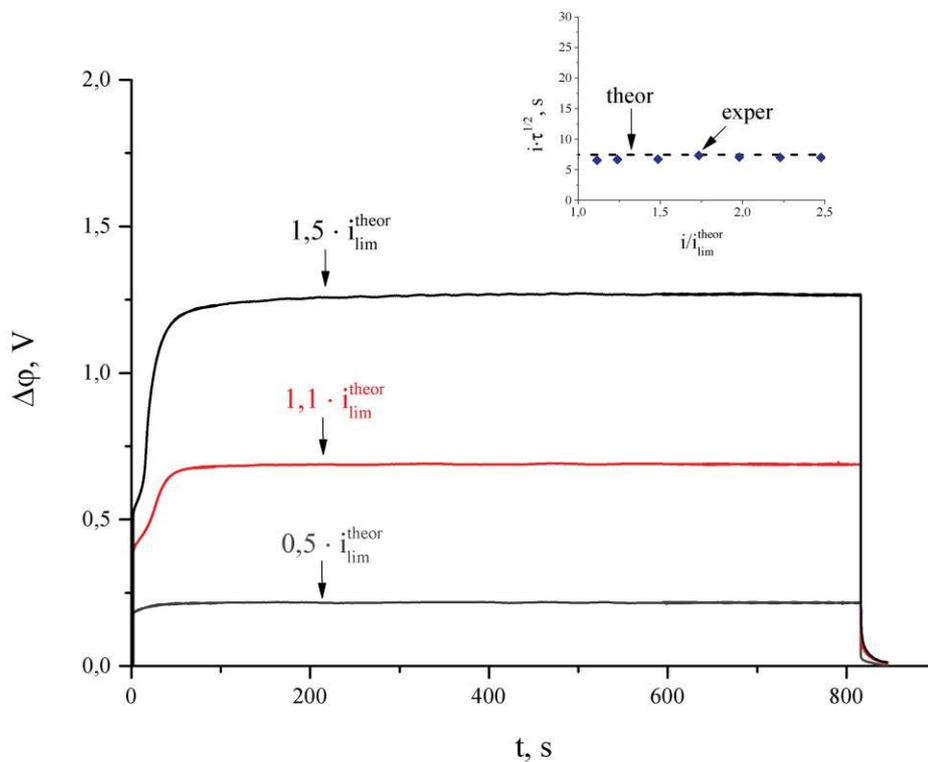


Figure 4.31 – Courbes de chronopotentiométrie du système *LysHCl/Nafion* (graphe réduit – $i \cdot \tau^{1/2}$ vs i/i_{lim}^{theor})

Il faut également noter que le temps de transition déduit des données expérimentales est en bon accord avec la valeur théorique obtenue à partir de l'équation de Sand pour les deux solutions (Figure 4.30 et Figure 4.31 graphes réduits).

On n'observe pas également de particularités importantes dans l'analyse des caractéristiques R_s vs courant (Figure 4.32). Comme pour le chlorure de sodium et le chlorhydrate de lysine, l'augmentation de la résistance de la couche de diffusion correspond approximativement au courant limite théorique.

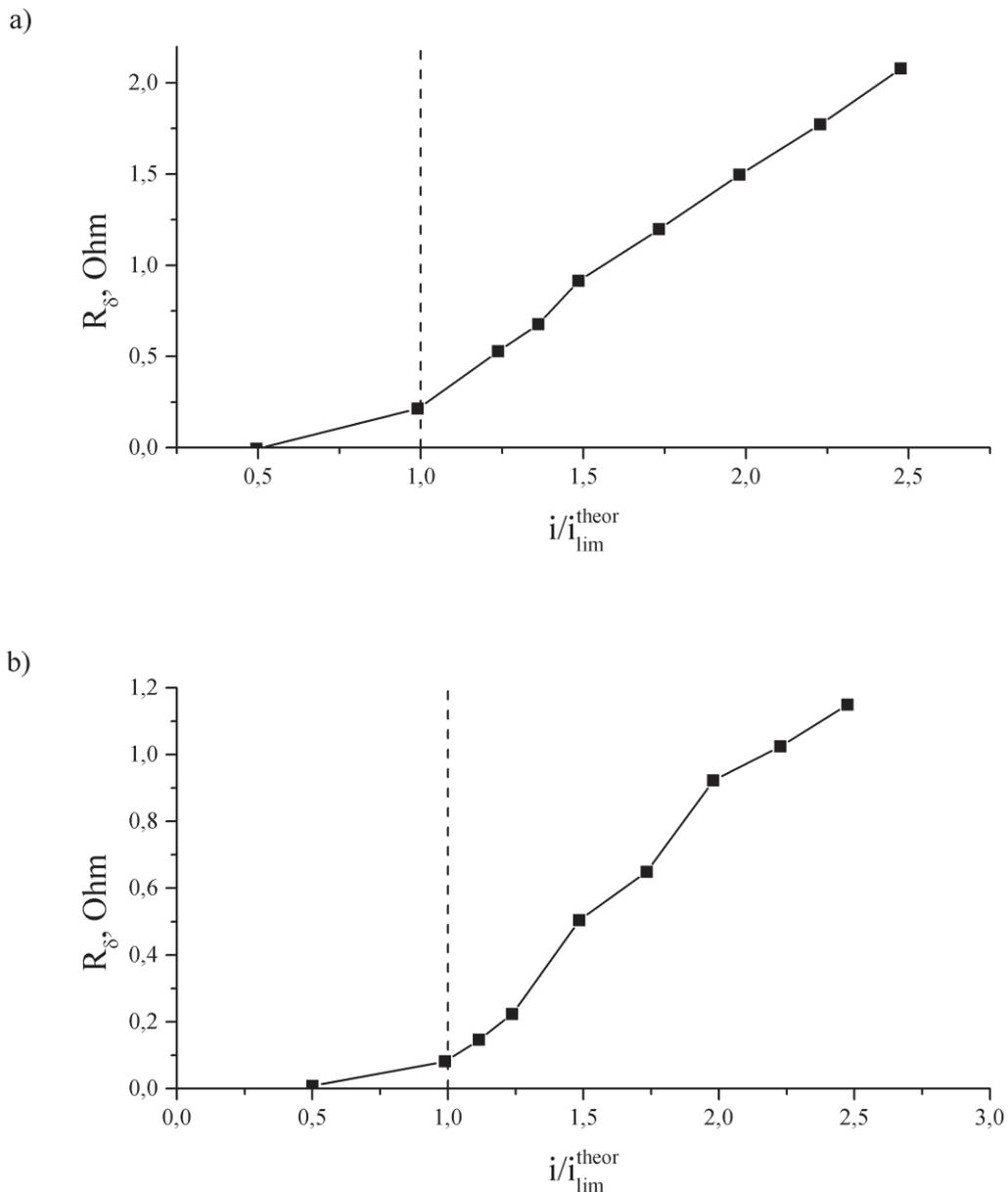


Figure 4.32 – Résistance de la couche de diffusion dans le canal de dilution des systèmes : a) $NaCl/Nafion$; b) $LysHCl/Nafion$

4.2.2.3 Spectroscopie d'impédance

La comparaison des spectres d'impédance électrochimique de la membrane *Nafion* dans une solution de chlorure de sodium et de chlorhydrate de lysine (Figure 4.33 et Figure 4.34) a montré la présence de petites différences de comportement entre ces deux systèmes, tout en présentant les mêmes caractéristiques globales de changement. Ainsi, comme prévu, la résistance ohmique de la membrane dans une solution de chlorhydrate de lysine est presque 50 % plus élevée que dans le chlorure de sodium, ce qui est facilement visible par le premier demi-cercle du spectre en régime souslimite. En outre, pour le courant $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$, le premier et le second système membranaire ont un deuxième arc, qui correspond à la formation de la couche de diffusion. Si on attribue le premier cercle à la membrane elle-même et à une zone de solution non compensée, on constate une évolution de cet arc avec le courant. Pour la seconde partie du spectre vers les basses fréquences, on constate une partie originellement diffusivo qui va évoluer vers un arc très aplati au niveau du plateau de courant limite puis va reprendre un aspect plus classique aux forts courants ($i = 1,5 \cdot i_{lim}^{theor}$)

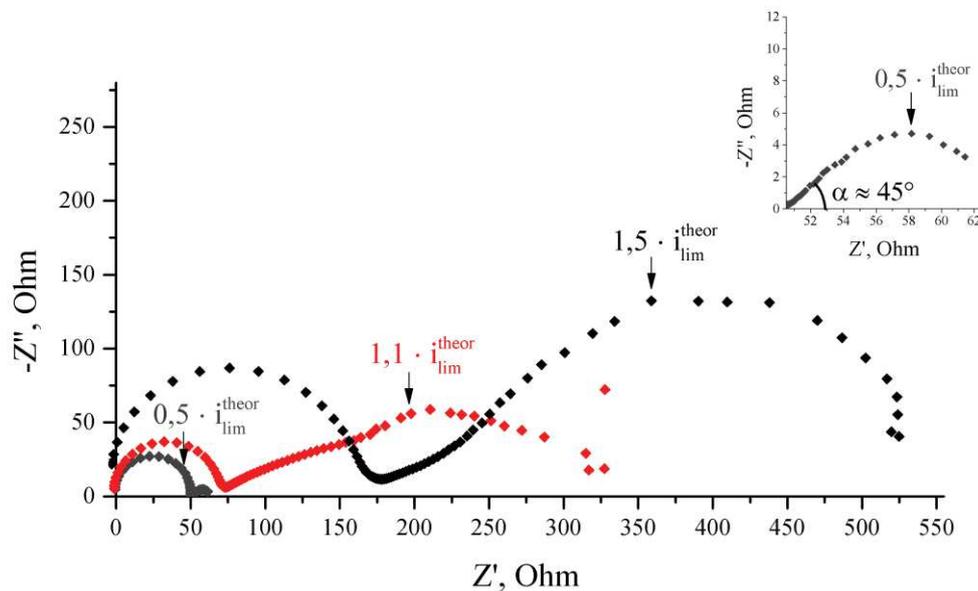


Figure 4.33 – Spectre d'impédance du système *NaCl/Nafion* (graphe réduit – partie de basses fréquences de l'impédance pour $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$)

Dans le mode surlimite, les deux systèmes membranaires ont un comportement sensiblement identique du point de vue des spectres d'impédance. Cependant, les spectres diffèrent dans le domaine des courants limites. L'impédance de la membrane dans la solution

$NaCl$ pour le courant $i = 1,1 \cdot i_{lim}^{theor}$ augmente considérablement à cause d'une partie qui est responsable de la résistance de la couche de diffusion. Dans le cas de la solution de $LysHCl$ ce demi-cercle est nettement réduit. Ceci suggère que dans la solution de chlorure de sodium, il n'y a pas suffisamment de porteurs de charge dans la couche de diffusion, ce qui conduit à une forte augmentation de la résistance du système membranaire. Dans le cas de la solution de chlorhydrate de lysine, comme on le voit à partir du spectre, à l'approche du courant limite dans la couche de diffusion, il y a apparition de la polarisation de concentration. Cependant, en comparaison avec la solution $NaCl$, cela ne conduit pas à une telle augmentation de la résistance. L'accumulation de la forme moléculaire dans le canal de dilution permet par sa dissociation de fournir des porteurs de charge supplémentaires.

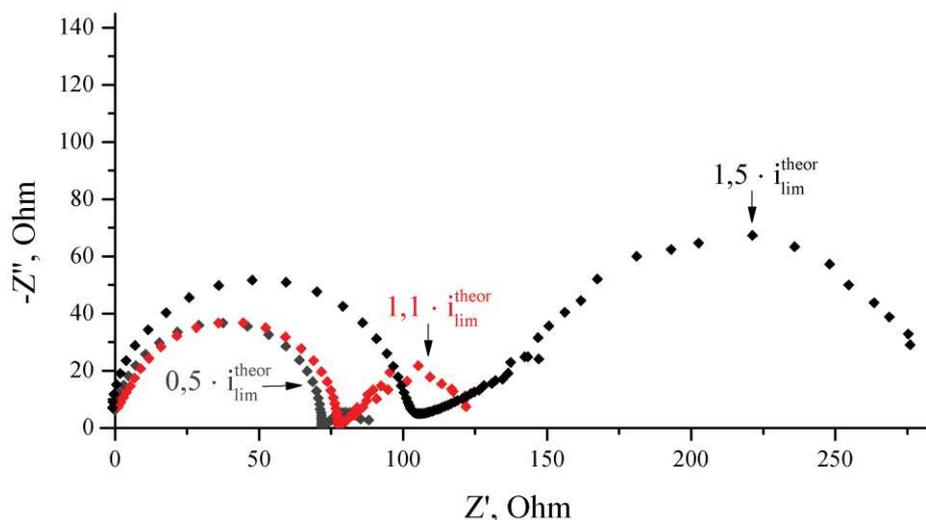


Figure 4.34 – Spectres d'impédance du système $LysHCl/Nafion$

4.3 Etude du système KHT/AMX

Les paramètres connus de ce système sont:

- caractéristiques de la solution initiale : les 2 constantes d'acidité de l'acide tartrique $K_{a,1} = 10^{-2,98}$, $K_{a,2} = 10^{-4,34}$; la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$; les coefficients de diffusion $D(KHT) = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D(H_2T) = 1,171 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,

$D(HT^-) = 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(T^{2-}) = 0,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(OH^-) = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$,
 $D(H^+) = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$, $D(K^+) = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/s$; les coefficients de diffusion dans la
membrane $D_i = 10^{-10} \text{ m}^2/s$; la concentration de la solution $C = 0,02 \text{ mol/l}$; le pH de la
solution $pH = 3,6$;

- caractéristiques de la membrane échangeuse d'ions : la capacité d'échange de la
membrane $c_m = 1,17 \text{ mol/l}$, l'épaisseur de la membrane $d = 140 \text{ }\mu\text{m}$;

- caractéristiques du système membranaire : le courant limite théorique
 $i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,54 \text{ mA/cm}^2$ (calculé par l'équation de Lévêque (2.14)) et l'épaisseur de la couche de
diffusion $\delta = 239 \text{ }\mu\text{m}$ (calculé par l'équation (2.15)).

4.3.1 Modèle théorique

4.3.1.1 Description du modèle

Nous avons vu précédemment que les valeurs des constantes de dissociation des espèces
en présence affectent les processus qui se produisent dans le système membranaire pendant la
déméralisation. Si ces constantes sont très voisines, la moindre variation de pH devrait
conduire à une transformation majeure des formes ioniques de l'ampholyte. Pour illustrer ces
phénomènes, c'est une solution de tartrate de potassium, pour laquelle les constantes d'acidité
successives de l'ampholyte hydrogéntartrate sont très proches, qui a été choisie.

Le système étudié consiste donc en une membrane échangeuse d'anions AMX et une
solution initiale d'hydrogéntartrate de potassium KHT . Nous considérerons que les ions
hydrogéntartrate HT^- se déplacent dans le sens croissant de l'axe des abscisses x , et donc la
densité de courant i dans le sens décroissant. La couche côté droit (anode) de la MEA (par
rapport à l'axe x) se concentre en ions hydrogéntartrate HT^- et en autres ions alors que la
couche côté gauche (cathode) de la MEA s'appauvrit en ces ions (Figure 4.35).

Le modèle décrivant ce système est tout à fait similaire au système NaH_2PO_4/AMX
précédemment décrit. La seule différence est le nombre réduit d'espèces ioniques mises en jeu
pour le système tartrate. On considère donc l'existence éventuelle de six espèces différentes,
résultant de la dissociation : H_2T , HT^- , T^{2-} , OH^- , H^+ , K^+ .

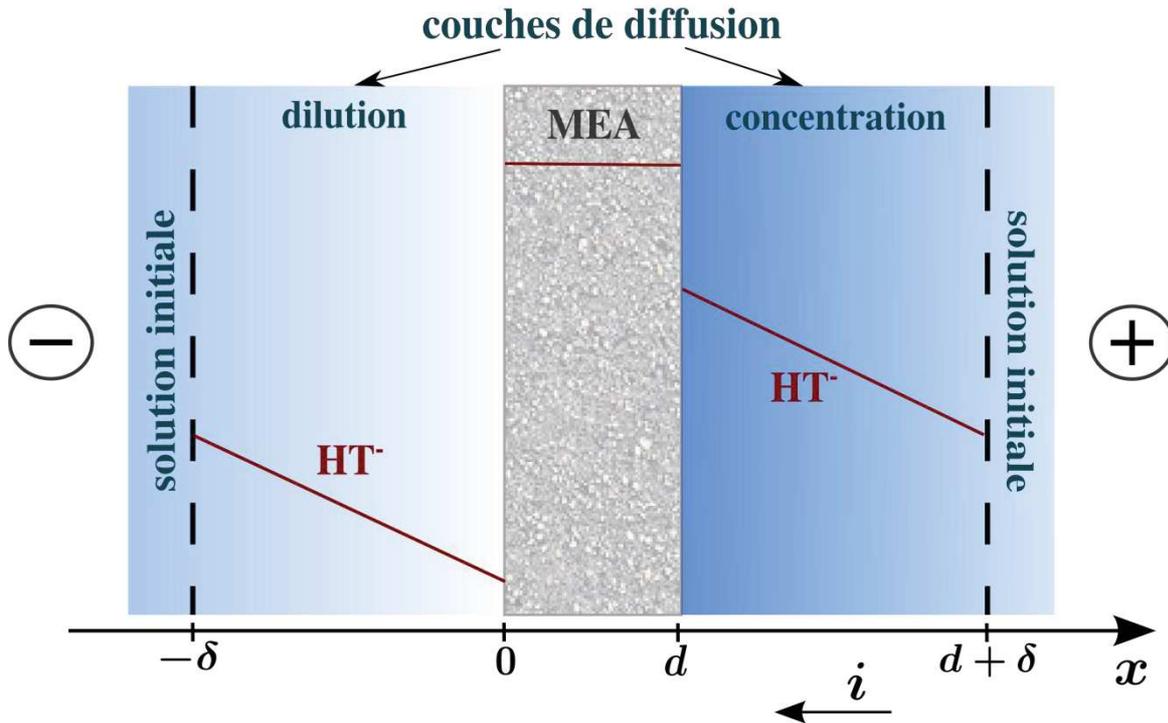


Figure 4.35 – Système *KHT/AMX* : Schéma du système trois couches solution/membrane/solution

4.3.1.2 Résultat de la modélisation

Mécanisme du transport au-dessous du courant limite

En raison de la proximité des constantes d'acidité, la solution de tartrate présente un comportement spécifique, même au-dessous du courant limite (Figure 4.36).

D'après le diagramme de distribution des formes ioniques du tartrate (Figure 2.6), la forme monovalente HT^- ne peut pas exister seule dans la solution initiale, mais co-existe avec les espèces divalentes T^{2-} et moléculaires H_2T . Les concentrations de ces deux espèces sont quasi-égales. Ces réactions de protonation et de dissociation par l'intermédiaire du solvant affectent la concentration en solution des ions monovalents, à l'équilibre. Contrairement aux solutions de phosphate ou de lysine, les concentrations d'ions HT^- et K^+ ne sont alors pas identiques dans la solution initiale.

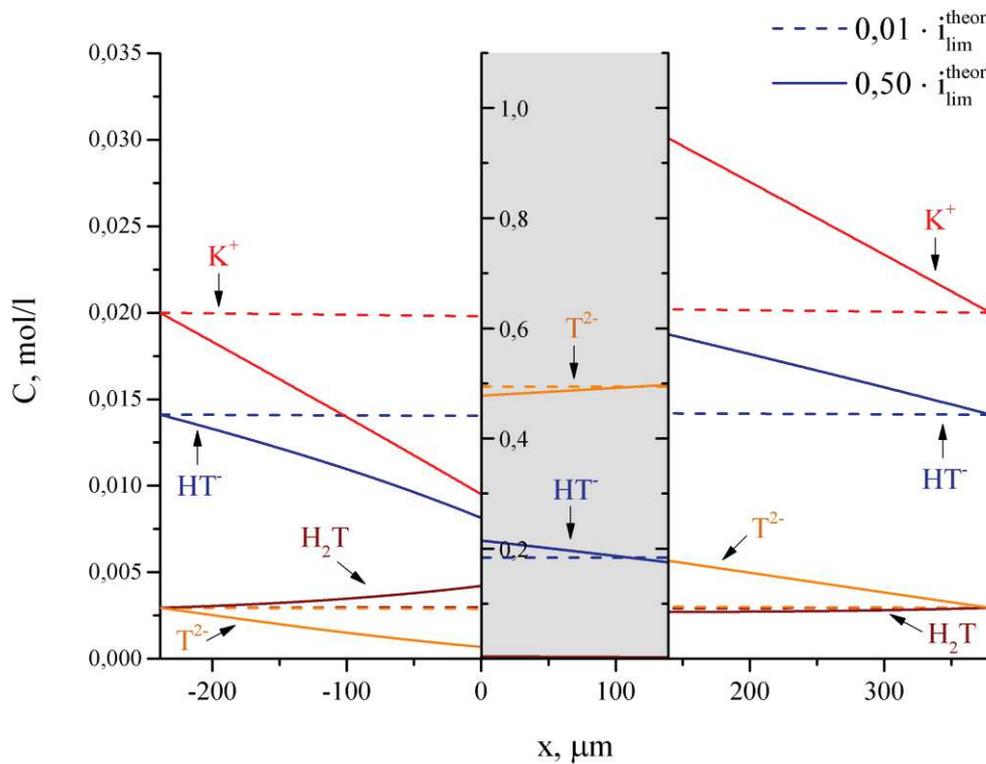


Figure 4.36 – Système KHT/AMX : Profils de concentration des espèces ioniques sous des courants $i = 0,01 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$

A l'intérieur de la membrane le pH est un peu plus élevé qu'à l'extérieur (Figure 4.37). Pour cette valeur de pH , la solution de tartrate est composée principalement d'ions divalents. Par conséquent, malgré le fait que la membrane se trouve baignée par la solution où les ions principaux sont des ions HT^- , à l'intérieur de la membrane la forme dominante est T^{2-} .

Avec l'augmentation du courant, les processus qui se produisent dans le système membranaire sont semblables à ceux du système NaH_2PO_4/AMX . Dans le canal de dilution la solution s'acidifie, alors que dans le canal de concentration elle se basifie. Le changement de pH , à son tour, contribue à modifier la composition ionique de la solution membranaire à l'interface membrane/solution. La solution baignant la membrane s'enrichit en formes moléculaires, dans le canal de dilution, et en formes divalentes dans le canal de concentration.

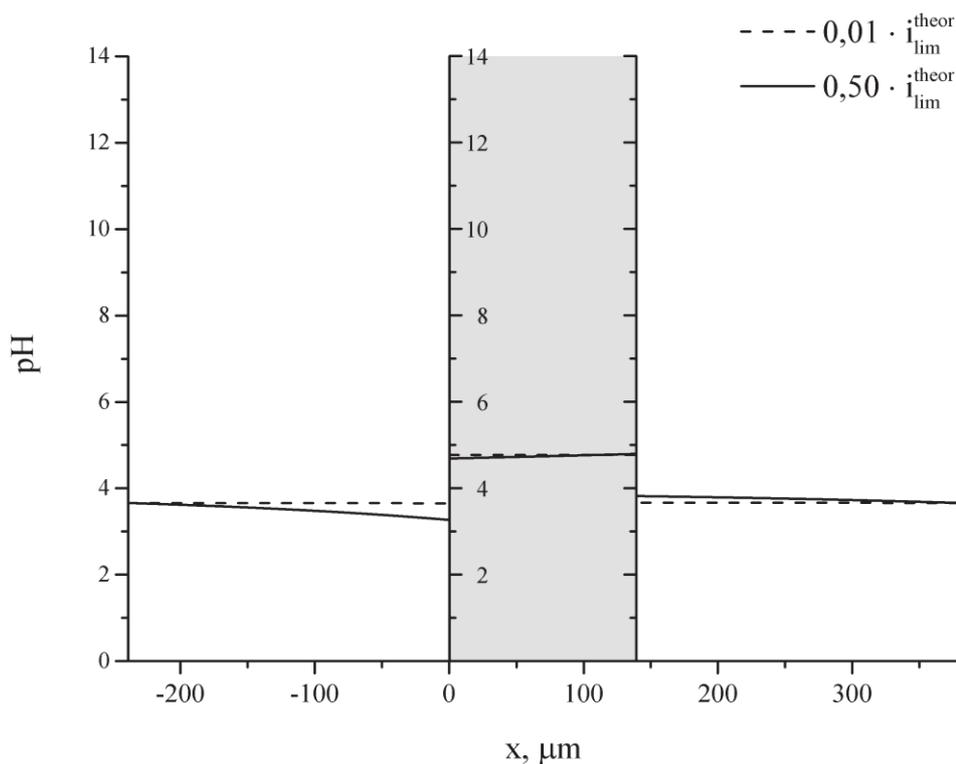


Figure 4.37 – Système *KHT/AMX* : *pH* de la solution pour des courants $i = 0,01 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 0,5 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

À l'intérieur de la membrane le *pH* change peu avec la valeur du courant appliqué. L'acidification de la solution à proximité de la surface de la membrane contribue à l'acidification de la solution interne côté canal de dilution et vice versa. Ainsi, nous pouvons observer le changement des profils de concentration dans la membrane. Lors du passage du canal de dilution au canal de concentration, la concentration de la forme divalente augmente, alors que celle de la forme monovalente diminue, et ce de façon un peu plus marquée à plus fort courant.

La présence simultanée de toutes les espèces ioniques du tartrate change le profil des flux (Figure 4.38), à la différence des systèmes *NaH₂PO₄/AMX* et *LysHCl/Nafion* pour lesquels le flux principal était un flux d'ions monovalents, au-dessous du courant limite. Pour le système *KHT/AMX*, le courant est transporté par les deux types d'ions tartrate: monovalent et divalent.

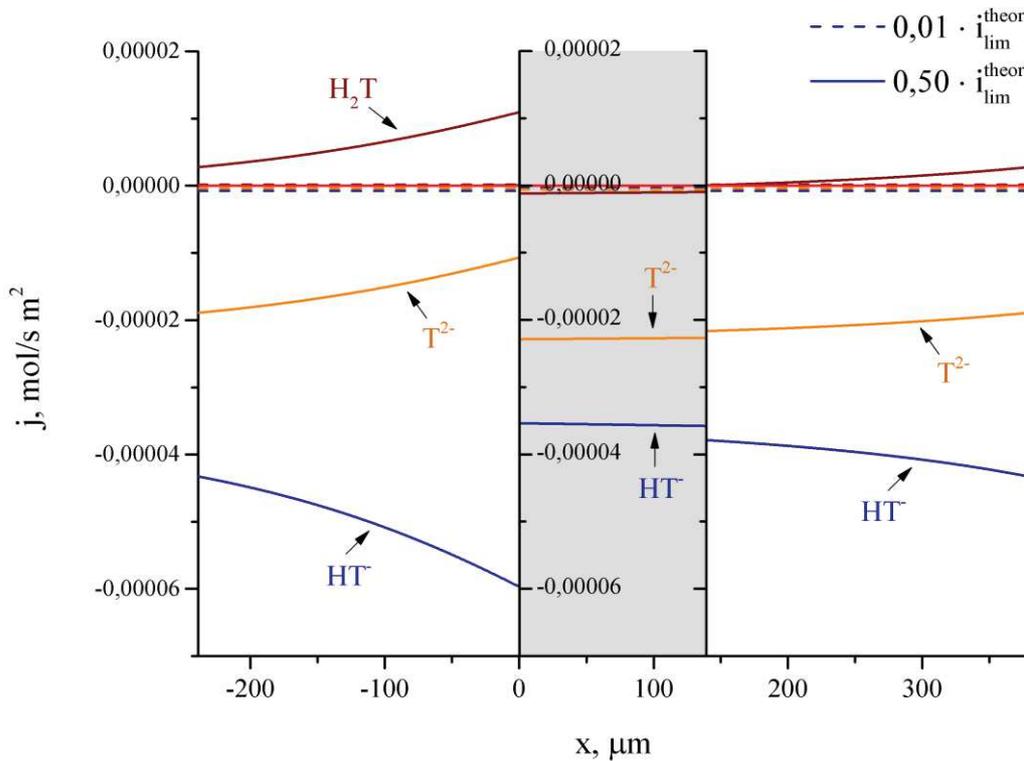


Figure 4.38 – Système KHT/AMX : Flux des espèces ioniques à des courants $i = 0,01 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 0,5 \cdot i_{lim}^{theor}$

Mécanisme du transport : approche théorique du courant limite

Dans cette partie, nous allons donc considérer le système proche des deux courants limites :

- le courant limite théorique, calculé par l'équation de Lévêque en présence uniquement des ions d'ampholyte monovalents;
- le courant limite du modèle, courant au-dessus duquel le calcul devient impossible.

Il faut noter que la diminution de la concentration des ions HT^- à zéro à proximité de la surface de la membrane apparaît plus tôt (c'est-à-dire à $x < 0$) que celle prédite par l'équation de Lévêque (Figure 4.39). Cela est dû au fait que le modèle de Lévêque prend en compte des profils de concentration linéaires des contre-ions.

Dans le cas des ampholytes, le changement de la concentration de forme monovalente se produit de façon non linéaire. D'une part, la chute de concentration à l'approche de la

membrane dans le canal de dilution se produit à cause de la différence des nombres de transport des ions en solution et dans la membrane. D'autre part, une partie des ions monovalents se transforme en une autre forme d'ampholyte. Par conséquent, à l'approche de la membrane, la linéarité du profil de concentration des ions HT^- n'est plus respectée. Une tendance similaire est observée dans le cas de solutions NaH_2PO_4 et $LysHCl$. Cependant, pour la solution de tartrate, ce comportement se manifeste plus nettement à cause de plus grandes variations de la composition de la solution.

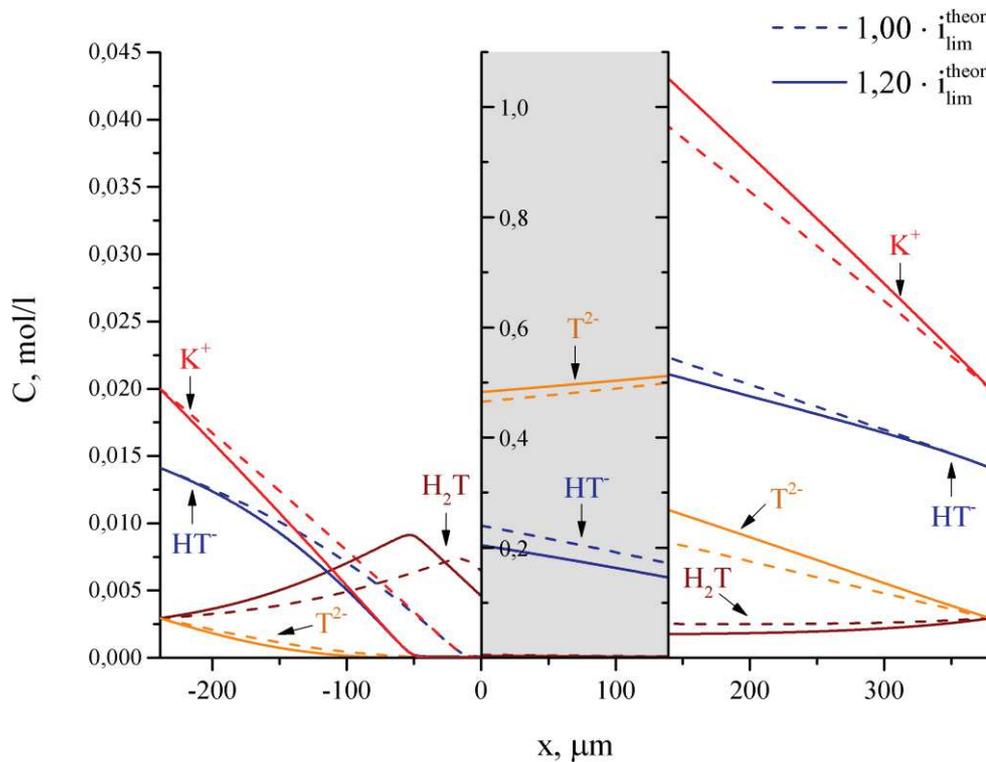


Figure 4.39 – Système KHT/AMX : Profils de concentration des espèces ioniques à des courants $i = 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 1,20 \cdot i_{lim}^{theor}$

En effet, le processus de transformation des ions tartrate en solution est beaucoup plus important. Près de la surface de la membrane dans le canal de dilution, nous pouvons observer une formation d'un assez grand nombre de formes moléculaires de tartrate en raison de l'acidification de la solution (Figure 4.40). Dans le canal de concentration une partie des ions monovalents se transforme en forme divalente à cause de l'augmentation du pH . Ces processus sont analogues à ceux que nous avons observés pour la solution NaH_2PO_4 , mais

dans le cas de phosphate, la contribution des autres formes d'ampholyte était plus faible en raison de l'écart plus important des valeurs des constantes d'acidité .

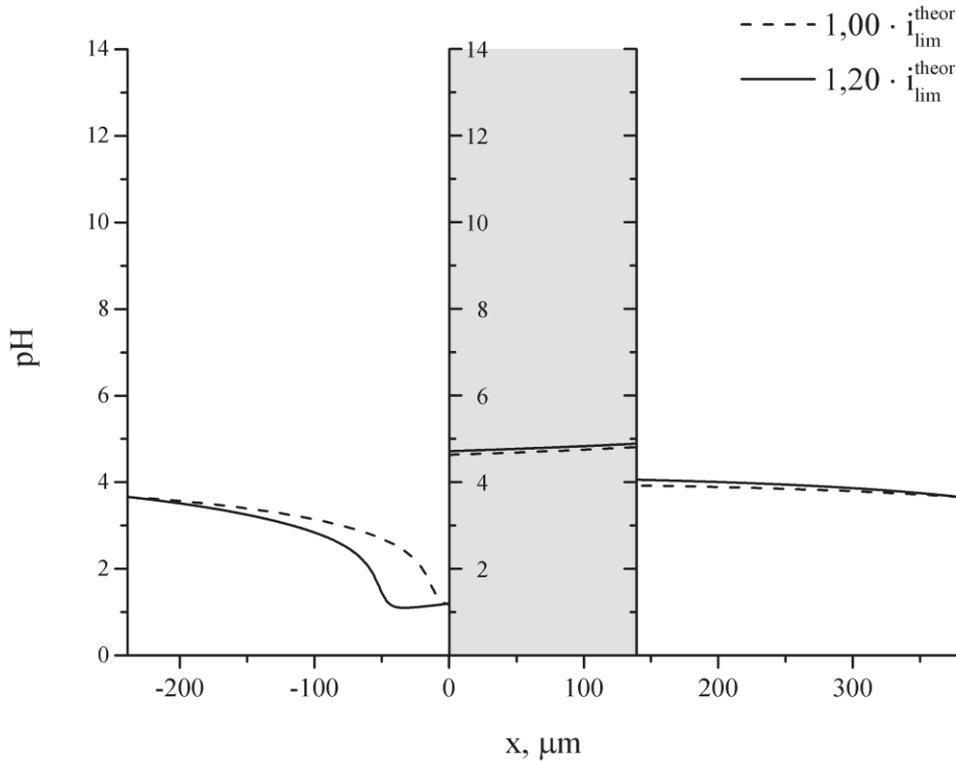


Figure 4.40 – Système *KHT/AMX* : *pH* de la solution à des courants $i = 1,00 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ et $i = 1,20 \cdot i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$

A l'intérieur de la membrane, la forme divalente est prédominante comme pour le cas des courants sous-limites. Mais avec l'augmentation du courant, la proportion de ces ions augmente. Ceci est dû à une amplification de l'exclusion des protons par effet Donnan et, en conséquence, à une alcalinisation de la solution interne.

Au-dessus du courant limite de Lévêque, nous pouvons voir la formation d'une fine couche côté membrane dans le canal de dilution, dans laquelle la concentration des ions monovalents de tartrate devient proche de zéro. A l'intérieur de cette couche, il doit donc y avoir d'autres porteurs de courant. Ils apparaissent à la suite de la dissociation de la forme moléculaire en ions HT^- et en protons. Dans cette couche, la concentration de H_2T diminue fortement. Schématiquement, les processus de transformation des formes tartrate dans le canal de dilution et à l'intérieur de la membrane peuvent se diviser en plusieurs étapes (Figure 4.41):

- 1) Élimination des co-ions (H^+) de la membrane à la suite de l'exclusion de Donnan ;
- 2) Acidification de la solution à la frontière membrane/solution ;
- 3) Transformation des ions monovalents en espèces moléculaires en raison du changement du pH de la solution ;
- 4) Dissociation des formes moléculaires ;
- 5) Alcalinisation de la solution dans la membrane ;
- 6) Transformation des ions monovalents en ions divalents.

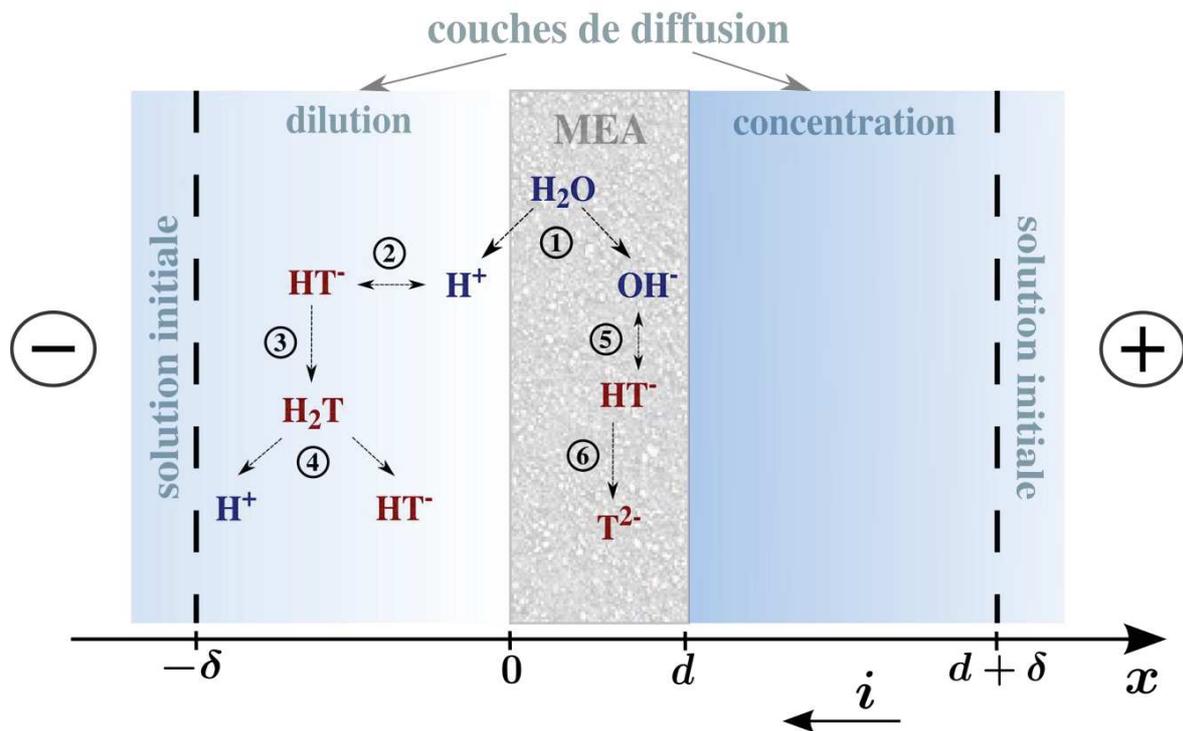


Figure 4.41 – Système *KHT/AMX* : Représentation schématique des processus qui se produisent dans le canal de dilution et dans la membrane pour des courants surlimités

Le résultat de la transformation et de la redistribution des formes tartrate se traduit par la modification du comportement des flux et des nombres de transport (Figure 4.42). Le flux d'ions divalents dans le canal de dilution à l'approche de membrane diminue et celui de la forme moléculaire augmente, en raison de changement du pH et de la redistribution des espèces. Cela affecte le flux d'ions monovalents qui augmente alors. Cependant, à proximité de la membrane, le flux d'ions HT^- rediminue fortement parce que la concentration de ces ions tend vers zéro. Le flux de la forme moléculaire chute aussi brusquement et change de direction. On observe en parallèle l'apparition d'un flux des protons dans une fine couche de la membrane.

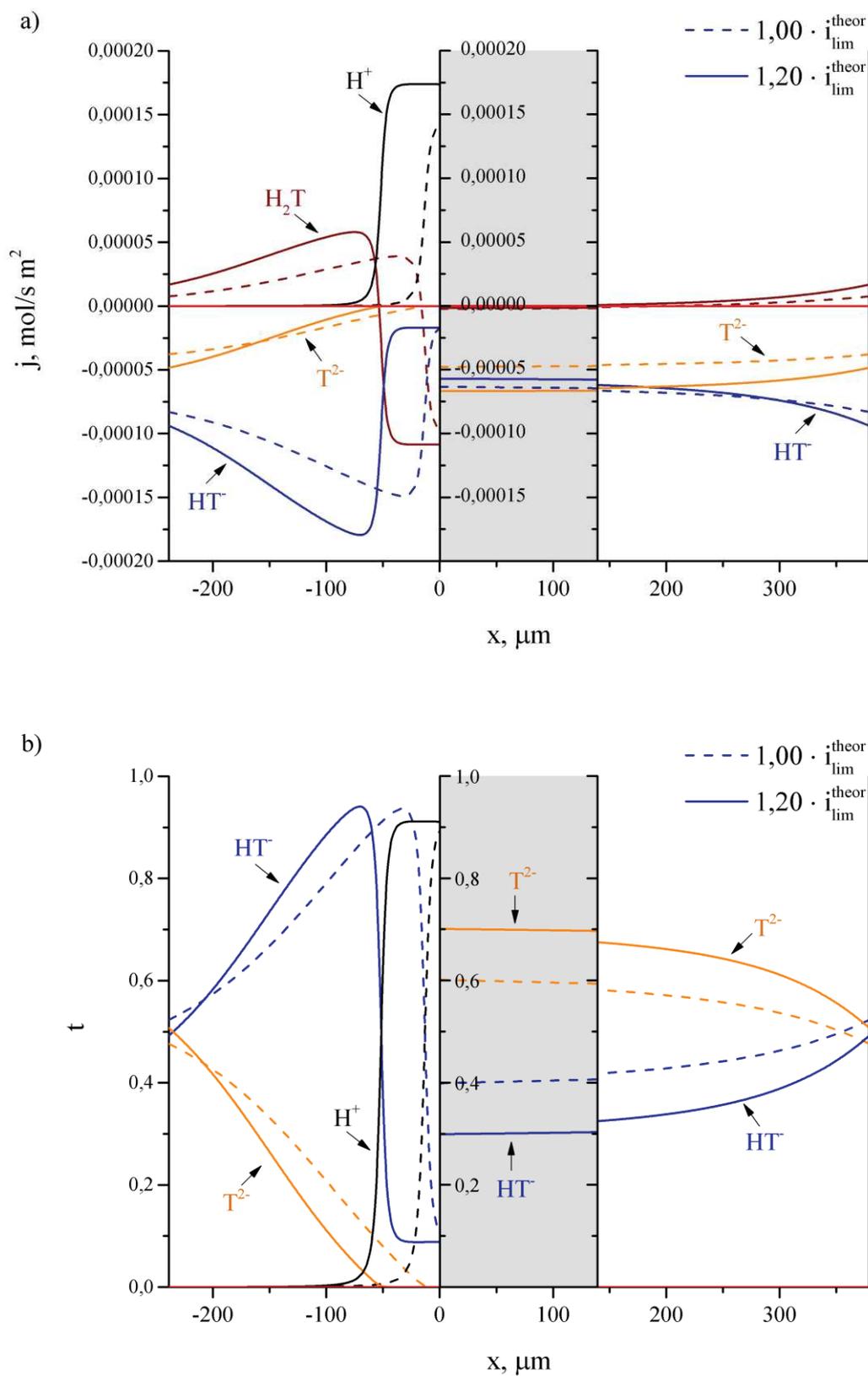


Figure 4.42 – Système KHT/AMX : a) flux des espèces ioniques et b) nombres de transport à des courants $i = 1,00 \cdot i_{lim}^{theor}$ et $i = 1,20 \cdot i_{lim}^{theor}$

L'analyse des nombres de transport montre que, dans le canal de concentration et dans la membrane, le courant est transporté par les ions tartrate monovalents et divalents. De plus, dans le canal de concentration au voisinage de la membrane, le nombre de transport des ions T^{2-} s'accroît suite à l'augmentation de leur concentration. Dans le canal de dilution au voisinage de la membrane, le nombre de transport de la forme divalente diminue et celui de la forme monovalente augmente. Il en résulte qu'à proximité de la surface de la membrane, les principaux transporteurs de courant sont les protons.

Ainsi, la formation et la dégradation des formes tartrate contribuent à la génération de porteurs supplémentaires de courant à l'approche du courant limite. La courbe courant/tension calculée (Figure 4.43) peut être divisée en deux parties:

- 1) au-dessous du courant limite, où le transport du courant est effectué par les ions tartrate (monovalents ou divalents);
- 2) à l'approche du courant limite, où le transport du courant est effectué principalement par des protons, qui se sont formés à la suite de la dissociation de la forme moléculaire de tartrate.

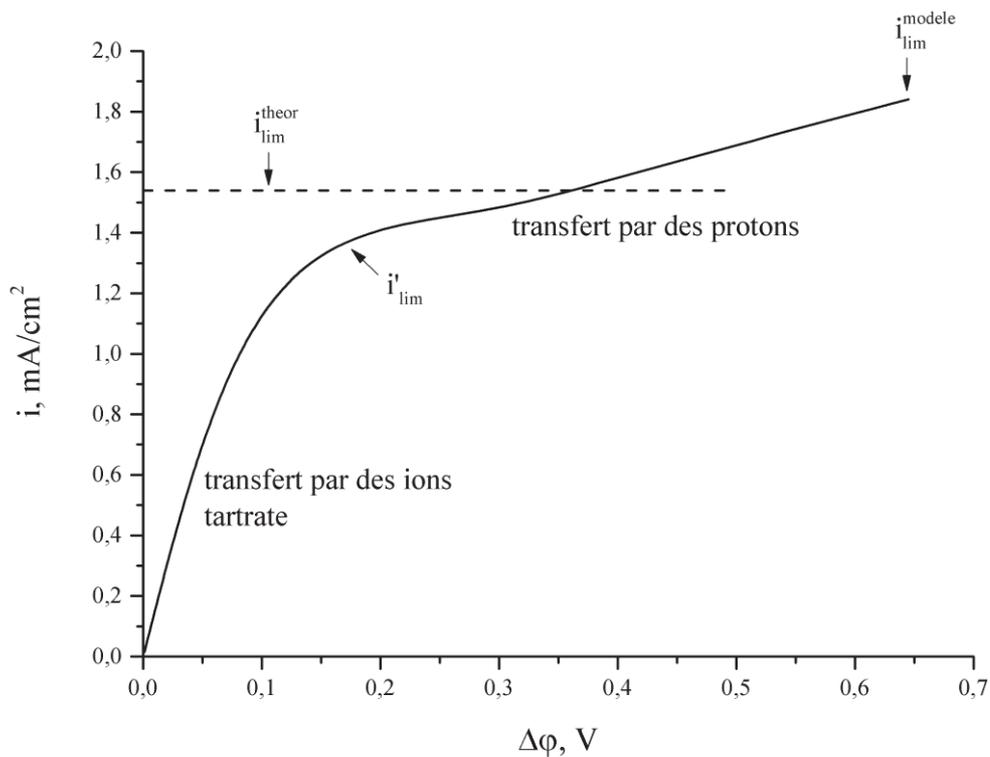


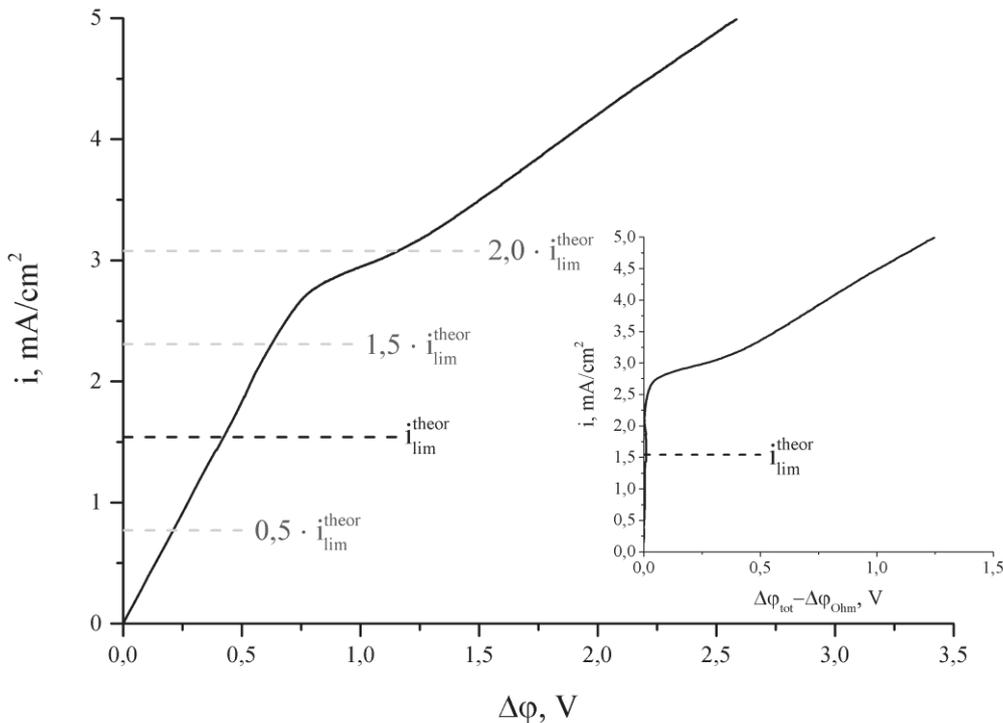
Figure 4.43 – Système KHT/AMX : Courbe courant tension calculée

4.3.2 Analyse expérimentale des résultats du transport

Dans cette section, nous considérons le transport des ions tartrate à travers la MEA dans un système d'électrodialyse. Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus pour un système similaire contenant du chlorure de sodium comme décrit dans le Chapitre 4.1.2 .

4.3.2.1 Voltampérométrie

Contrairement aux solutions amphotères décrites précédemment, qui présentaient deux états de courant limite, la caractéristique courant-tension de transfert d'ions tartrate à travers la membrane échangeuse d'anions a seulement une limitation de courant (Figure 4.44). La forme de la courbe est très similaire à celle obtenue pour la solution d'un électrolyte fort (Figure 4.11). Cependant, cette valeur de courant limite est presque deux fois plus élevée que la valeur théorique calculée par l'équation de Lévêque (2.14).



Sur la base des données obtenues théoriquement, ce comportement peut être expliqué comme suit. Qualitativement le comportement du système membranaire contenant une solution d'hydrogénotartrate de potassium est très similaire celui d'un système avec du phosphate de sodium (Chapitre 4.1). Cependant, dans le cas de tartrate, les variations dans la composition de la solution sont plus prononcées. Cela est dû aux constantes de dissociation, qui sont très proches les une des autres. Ainsi, de faibles changements du pH de la solution conduisent à la transformation significative des formes de tartrate. Ceci à son tour affecte la forme de la courbe courant tension. La caractéristique de voltampérométrie de transfert d'ions phosphate à travers la membrane échangeuse d'anions montre un petit plateau lors du passage de la première à la seconde limitation de courant (Figure 4.12). Par contre, dans le cas de transfert d'ions tartrate la première limite de courant n'est pratiquement pas visible. C'est parce que la quantité de la forme moléculaire accumulée (acide tartrique) dans le canal de dilution est beaucoup plus élevée que dans le cas d'une solution de phosphate monosodique (acide phosphorique). En conséquence, le transfert surlimite effectué par les produits de dissociation de cette forme, dans le cas de hydro tartrate de potassium, est beaucoup plus fort. Pour cette raison, sur la courbe courant /tension on peut clairement observer que la deuxième limite de courant, correspond à l'épuisement d'acide tartrique accumulé et à la réduction de la quantité des porteurs de courant à travers la membrane échangeuse d'anions.

4.3.2.2 Chronopotentiométrie

Les résultats de chronopotentiométrie montrent également l'apparition d'une condition limite sur la membrane échangeuse d'anions beaucoup plus élevée en courant que celle prédite par le modèle convection-diffusion (Figure 4.45). La partie de transition, qui correspond à la formation de la polarisation de concentration à la surface de la membrane, se forme à des niveaux de courants beaucoup plus élevés que le courant limite théorique. Comme dans le cas d'une solution de phosphate monosodique (Figure 4.14) la courbe de chronopotentiométrie peut être divisée en trois régions sur la base de la transformation des formes de tartrate:

- 1) Une chute de potentiel ohmique ;
- 2) Une augmentation de la tension par la réduction de la concentration des ions monovalents à proximité de la surface de la membrane ;
- 3) Une diminution de la pente de la croissance du potentiel à cause de la dissociation de la forme moléculaire.

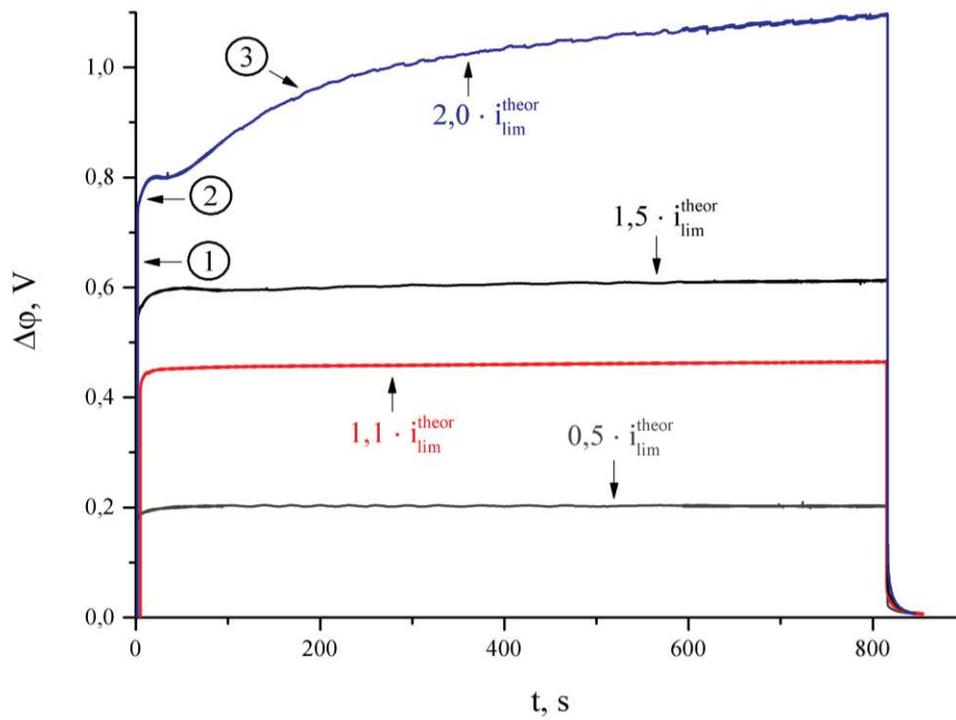


Figure 4.45 – Courbes de chronopotentiométrie du système *KHT/AMX*

Comme on le voit sur la Figure 4.46 la résistance de la couche de diffusion, calculée par l'équation (2.17), augmente à des courants beaucoup plus élevés que le courant limite théorique, ce qui est également compatible avec les données de voltampérométrie.

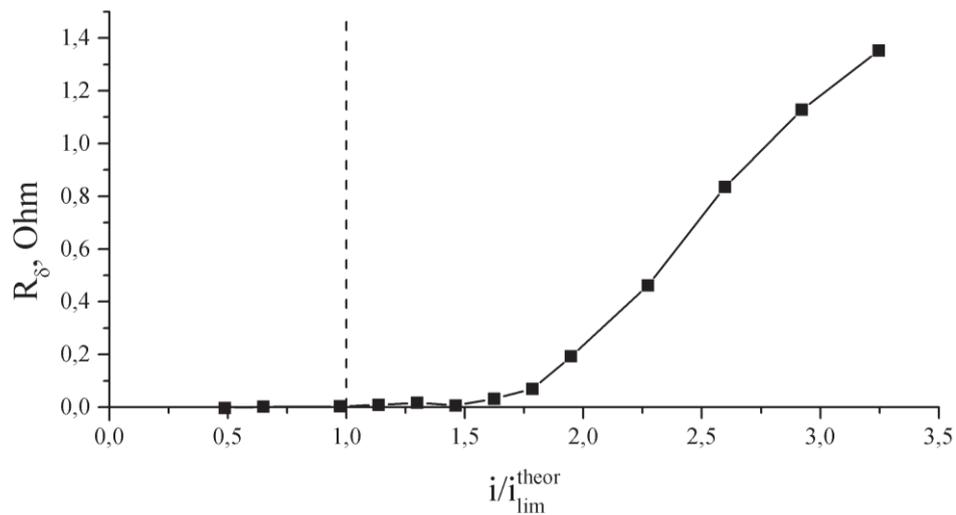


Figure 4.46 – Résistance de la couche de diffusion dans le canal de dilution du système *KHT/AMX*

4.3.2.3 Spectroscopie d'impédance

Les spectres d'impédance électrochimique (Figure 4.47) indiquent que la résistance du système membranaire ne change pas avec une augmentation de la densité de courant à la valeur de la limite théorique $i = 1,1 \cdot i_{lim}^{theor}$. Par contre, dans ce cas, on a observé une forte augmentation de la résistance dans la solution de chlorure de sodium (Figure 4.16). Ceci suggère que la polarisation de concentration à la surface de la membrane dans une solution de hydrogénotartrate de potassium à ces densités de courant n'est pas encore établie.

Avec l'augmentation du courant, en plus de premier demi-cercle (correspondant à la résistance ohmique du système membranaire), un deuxième secteur apparaît. Il a une forme incurvée car à ces courants des processus assez complexes de transformation des formes ioniques se produisent près de la surface des membranes.

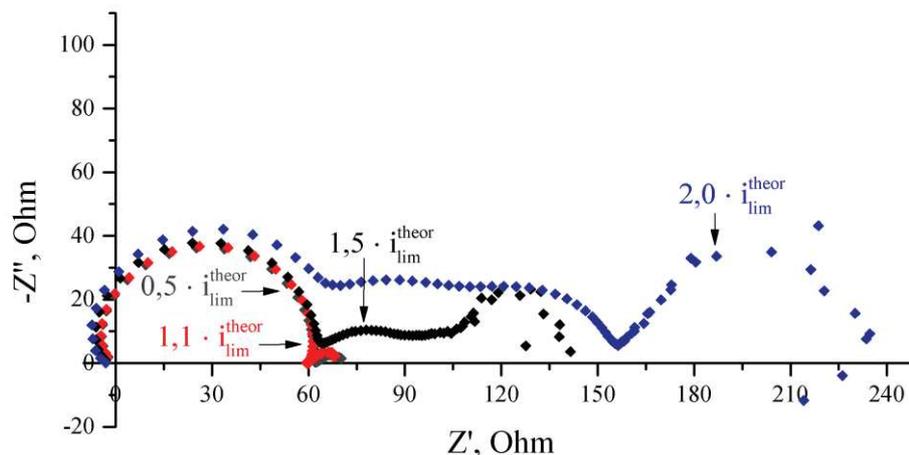


Figure 4.47 – Spectres d'impédance du système *KHT/AMX*

4.4 Conclusions

Le transfert des ions d'ampholyte présente des spécificités associées à des changements du *pH* de la solution au cours de l'électrodialyse et en conséquence à des modifications des formes d'ampholyte. Les données expérimentales et les résultats de simulation de trois

systèmes membranaires, contenant des solutions des ampholytes (NaH_2PO_4/AMX , $LysHCl/Nafion$ et KHT/AMX) montrent que dans tous les cas, la courbe courant tension caractéristique montre l'apparition de deux états limites. La première limitation correspond à la diminution de la concentration des ions monovalents d'ampholyte initialement présents dans la solution ($H_2PO_4^-$, Lys^+ et HT^- respectivement). Rappelons que le pH des solutions initialement choisi est celui pour lequel la quantité d'ions monovalents est maximale. Dans tous les cas, le premier courant limite se produit à une valeur inférieure à celle prédite par le modèle de convection-diffusion, qui décrit bien le transfert des ions d'électrolytes forts. Cela est dû à une transformation partielle des ions monovalents dans une forme neutre à cause du changement du pH dans la couche de dilution et, en conséquence, à une diminution de la concentration réelle des porteurs de charges. Comme on le voit sur la Figure 4.48 la valeur du premier courant limite expérimental est très proche de celle calculée théoriquement. Dans le cas d'une solution d'hydro tartrate de potassium, on peut voir le premier courant limite sur la courbe expérimentale en agrandissant la figure pour $\Delta\phi$ très faible (Figure 4.48 c) graphe réduit). La seconde limitation de courant se produit à la suite de l'épuisement de la forme neutre accumulée dans la couche de diffusion en raison d'un défaut de transporteurs de charges.

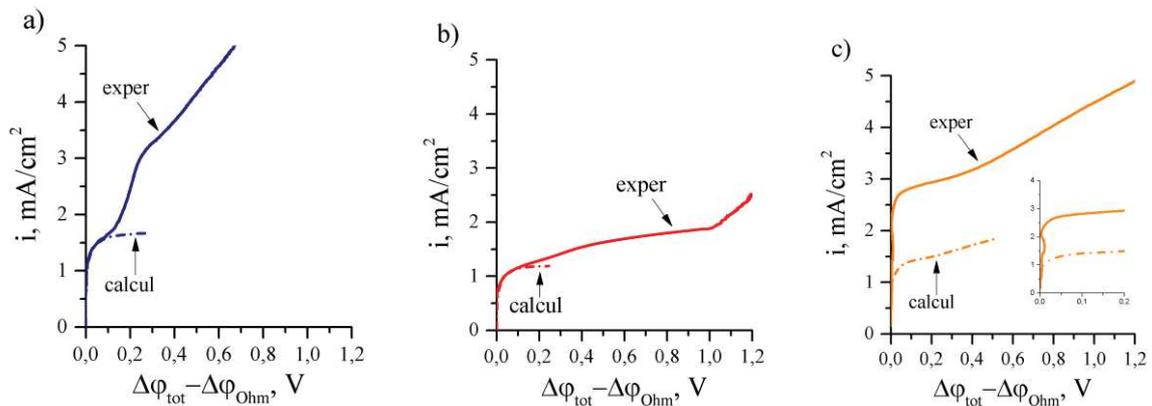


Figure 4.48 – Courbes courant tension expérimentales et calculées des systèmes a) NaH_2PO_4/AMX ; b) $LysHCl/Nafion$; c) KHT/AMX

Après le premier courant limite un transfert de masse en régime surlimite est réalisé par les produits de dissociation de la forme neutre d'ampholyte (H_3PO_4 , Lys^\pm ou H_2T), résultant de modifications du pH dans la couche de diffusion dans le canal de dilution. Plus

les constantes de dissociation sont proches les unes des autres, plus forte est l'amplitude de transformation des formes d'ampholytes. Dans le cas du chlorhydrate de lysine, les constantes de dissociation pour la première et la seconde étape sont assez éloignées ; la concentration de forme neutre accumulée est faible (Figure 4.24) et par conséquent le transfert de masse surlimite est insignifiant. Dans le cas d'une solution d'hydrogénotartrate de potassium, la situation est inversée: les constantes de dissociation sont très proches. Une assez grande quantité d'acide tartrique s'accumule dans la couche de diffusion (Figure 4.39); les produits de dissociation augmentent considérablement le transfert de masse surlimite. Une solution de phosphate monosodique a un comportement intermédiaire.

Le transfert de masse surlimite théorique et expérimental est différent pour les trois systèmes membranaires. Cela est dû au fait que dans le modèle, nous avons étudié les processus stationnaires, basés sur l'exclusion de Donnan des co-ions de la membrane. Cependant, les systèmes réels d'électrodialyse peuvent aussi avoir des effets supplémentaires à de polarisation de concentration (par exemple, la génération des ions H^+ / OH^- à la surface de membrane, l'electroconvection ou la convection gravitationnelle), ce qui peut également contribuer au transfert de masse surlimite.

Ainsi, au cours de l'électrodialyse la transformation de la forme d'ampholyte affecte le comportement électrochimique du système membranaire à l'approche du courant limite. La diminution de la concentration de la solution dans le canal de dilution à proximité de la surface de la membrane conduit à un changement du pH à l'intérieur de la membrane et dans les deux couches de diffusion à cause de l'exclusion de Donnan. En conséquence, à l'intérieur de la membrane et dans le canal de concentration, les ions monovalents d'ampholyte se transforment dans une forme divalente ; dans le canal de dilution – dans une forme neutre. La formation et la dissociation de la forme neutre, à son tour, affecte la quantité de porteurs de charges et par la suite les caractéristiques électrochimiques du système membranaire entier. Plus proches sont les constantes de dissociation, plus accentuée est la différence de comportement des systèmes similaires qui ne contiennent que des solutions d'électrolytes forts.

Conclusions générales

La demande mondiale de production et de séparation des acides organiques en utilisant des procédés électromembranaires a considérablement augmenté en raison de leur fort potentiel dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire. Cependant, de nombreux phénomènes qui se produisent à l'intérieur de la cellule lors de l'électrodialyse de solutions complexes sont encore mal compris. La complexité du comportement de ces solutions est expliquée par des propriétés amphotères, qui entraînent une modification la composition de la solution en fonction du pH .

Dans ce travail nous avons étudié les phénomènes de transport et réactions aux interfaces membrane/solution contenant des solutions amphotères. Le comportement des systèmes membranaires contenant des solutions d'ampholyte et des solutions d'électrolytes forts (qui a été utilisée comme base de comparaison) a été étudié dans deux états : à l'équilibre (hors champ électrique appliqué) (i) ; et sous régime d'électrodialyse (ii). L'analyse conjointe des données expérimentales et théoriques, obtenues grâce aux modèles développés, permet de mieux comprendre les mécanismes qui affectent les propriétés du système membranaire.

(i) *Hors champ électrique appliqué*, les particularités du système membranaire à l'équilibre dans des solutions d'ampholyte (en particulier l'augmentation de la conductivité de la membrane avec la dilution de la solution) sont déjà connues. Dans ce travail nous avons montré de façon numérique comment les caractéristiques de la solution d'équilibre (concentration et pH) dans laquelle la membrane est immergée, peuvent influencer le comportement du système membranaire global.

Lors du changement du pH de la solution externe, le pH dans la membrane est modifié dans le même sens. La variation de la concentration de la solution externe affecte aussi le pH à l'intérieur de la membrane à la suite de l'exclusion de Donnan des protons ou des ions hydroxyde (en fonction du type de membrane). Cette exclusion est amplifiée lors de la dilution de la solution dans laquelle la membrane est immergée.

La modification du pH à l'intérieur de la membrane favorise le déplacement des équilibres chimiques et la transformation ultérieure des formes amphotères. Nous avons mis en évidence que la transformation des formes ioniques s'accompagne d'un changement de concentration des ions d'ampholyte dans la membrane. Cependant, lors de la transition dans

une autre forme, la mobilité ou la vitesse de diffusion des ions formés peut être différente de celle des ions initiaux. Ainsi, il y a deux facteurs qui influencent les caractéristiques du système membranaire (en particulier la conductivité électrique de la membrane). Ce sont la concentration et le coefficient de diffusion des ions d'ampholyte. Les facteurs déterminants de l'intensité de ces processus sont la faculté d'un ampholyte de modifier sa charge électrique et la position relative de ses différentes constantes de dissociation. Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure 5.1.

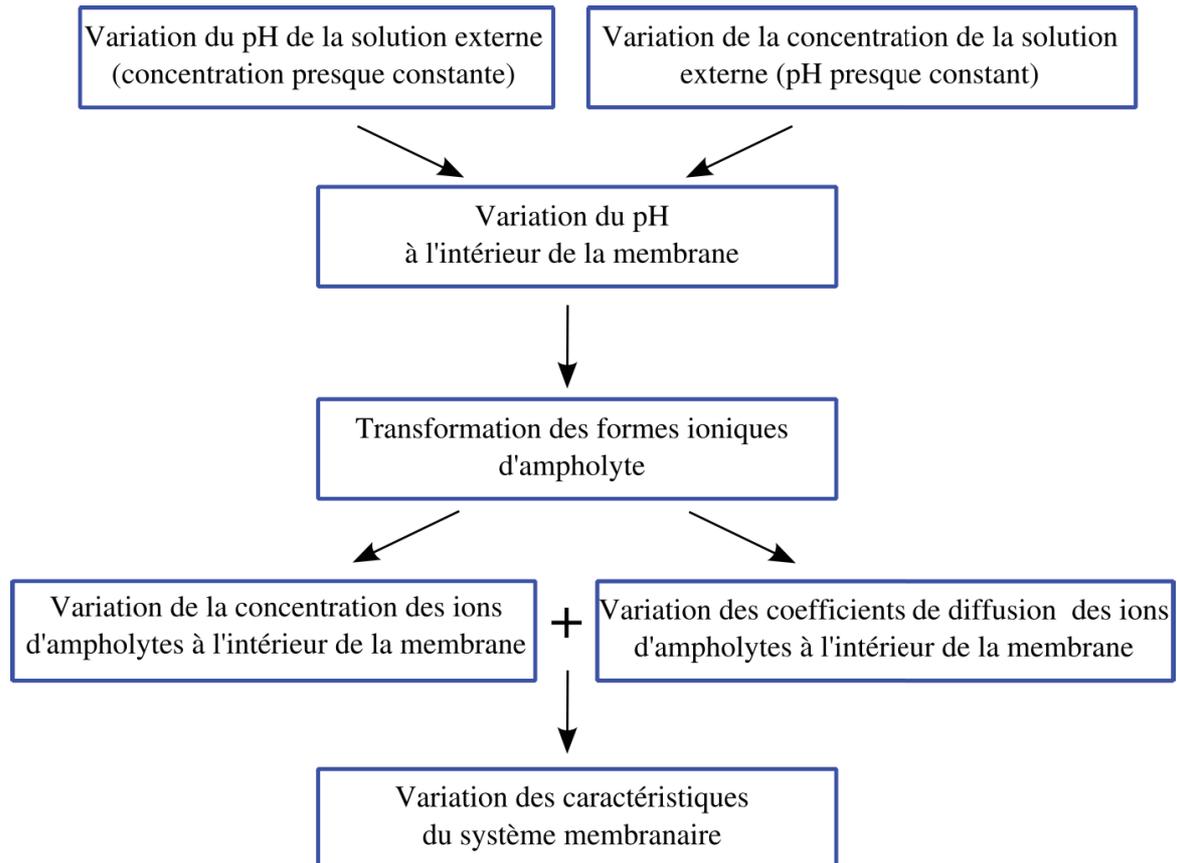


Figure 5.1 – Représentation schématique des mécanismes des variations des caractéristiques du système membranaire contenant une solution d'ampholyte à la suite du changement des caractéristiques de la solution d'équilibre

(ii) *Sous régime d'électrodialyse*, les caractéristiques de la solution à la surface de la membrane peuvent également varier. Toutefois, si à l'équilibre nous nous sommes principalement intéressés à la composition d'une solution à l'intérieur de la membrane, hors d'équilibre les facteurs déterminants sont les caractéristiques de la solution dans la couche de dilution. La concentration et la composition de la solution dans cette couche peuvent limiter le processus de séparation.

Nous avons montré que les systèmes membranaires contenant des ions amphotères ont certaines particularités dans le comportement électrochimique. Par exemple, on peut observer l'apparition d'un deuxième état de courant limite. Grâce au modèle développé, nous avons mis en évidence les mécanismes de transport et de réaction aux interfaces membrane/solution qui influencent le comportement du système électromembranaire.

Dans le cas général, le processus de séparation par électrodialyse est accompagné d'une apparition de la polarisation de concentration. La diminution de la concentration conduit à l'amplification de l'exclusion de Donnan des co-ions de la membrane. Comme il a été montré pour un système dans un état d'équilibre (i), l'exclusion des co-ions entraîne une variation du pH et, en conséquence la transformation des formes d'ampholyte à l'intérieur de la membrane. Cependant, les ions (H^+ ou OH^-) exclus de la membrane favorisent également le déplacement des équilibres chimiques dans les couches de diffusion. Dans notre cas ceci conduit à l'accumulation de la forme neutre d'ampholyte, qui est exprimée par l'apparition d'un deuxième état limite. Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure 5.2.

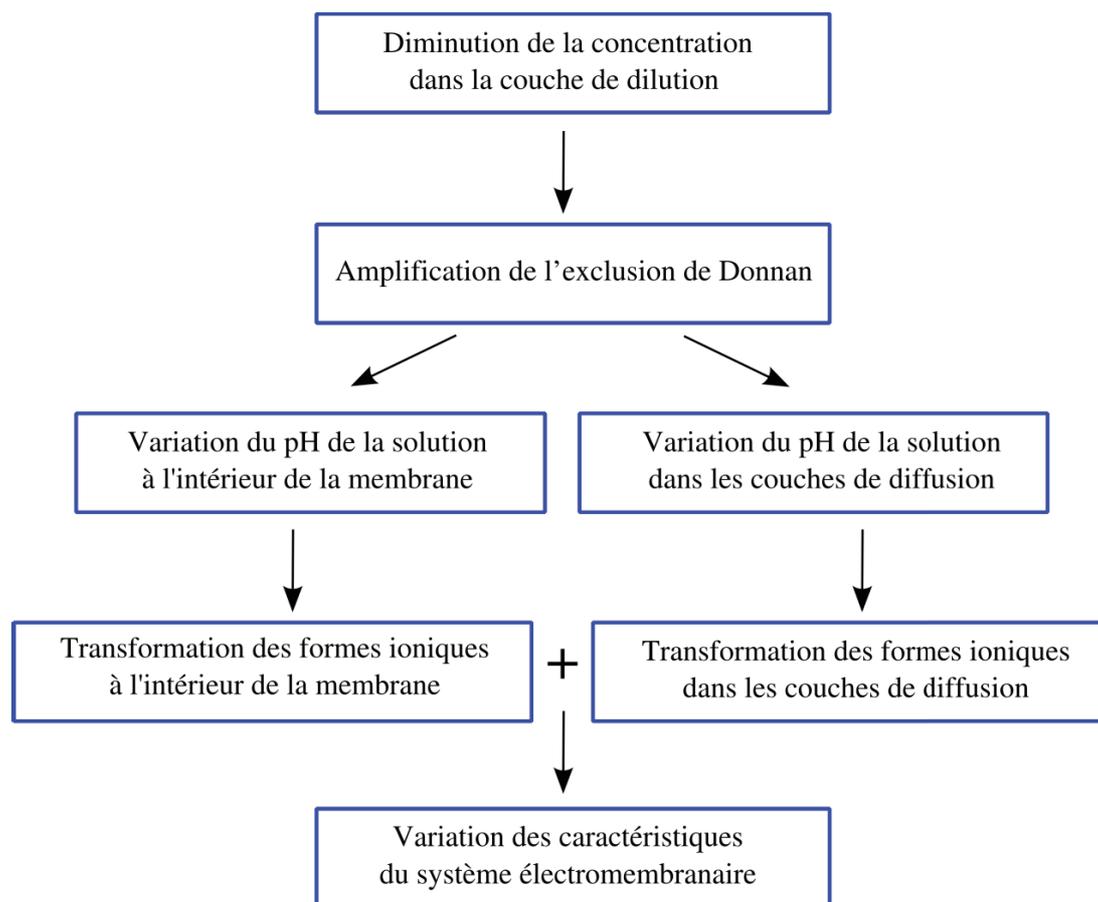


Figure 5.2 – Représentation schématique des mécanismes des variations des caractéristiques du système électromembranaire contenant un ampholyte sous régime d'électrodialyse

L'amplitude de ces réactions et, par conséquent, les particularités dans le comportement électrochimique sont déterminées (également comme dans le cas d'un système dans un état d'équilibre) par la possibilité de l'ampholyte de modifier la charge électrique et par la position relative de ses constantes de dissociation. Plus les constantes de dissociation sont rapprochées, plus la différence de comportement par rapport à des systèmes similaires ne contenant que des solutions d'électrolytes forts est accentuée.

Ainsi, dans le cadre de la thèse nous avons :

- ✓ montré certaines particularités dans le comportement des systèmes membranaires contenant des solutions amphotères à l'état d'équilibre ;
- ✓ développé un modèle théorique de la distribution des formes ioniques en fonction de la concentration et du pH de la solution externe ;
- ✓ étudié les phénomènes de transport dans le système électromembranaire contenant des solutions d'ampholyte ;
- ✓ développé un modèle théorique de transport des ions de solution d'amphotère à travers les membranes échangeuses d'ions en régime d'électrodialyse.

Perspectives. Nous avons étudié le comportement des trois solutions d'ampholyte, dont les ions étaient principalement sous forme monovalente. Ces ions peuvent se transformer dans des formes neutre et divalente. Pour compléter ce travail, il serait intéressant (i) : d'étudier de la même manière des solutions d'autres ampholytes initialement sous la forme saline monovalente et de les comparer à nos résultats et (ii) : de partir de solutions salines divalentes d'amphotères afin d'en tirer des tendances pour constituer une base de données utiles à l'intensification de l'électrodialyse dans ces milieux.

En utilisant le modèle développé, il serait aussi intéressant de calculer la distribution des espèces des autres solutions d'ampholyte ou leurs mélanges et la comparer avec les résultats expérimentaux.

Le modèle que nous avons développé prend en compte la variation du pH à la suite uniquement de l'exclusion de Donnan. Enfin d'amener des résultats théoriques au plus près des processus réels, il faut ajouter la modélisation des effets supplémentaires de la polarisation de concentration (génération des ions H^+ / OH^- à la surface de membrane, électroconvection et convection gravitationnelle). On pourrait également améliorer le modèle en rejetant l'hypothèse de l'électroneutralité locale et tenant compte de la variation des processus en fonction du temps.

L'étape suivante d'utilisation de ce modèle pourrait être le calcul des autres réponses électrochimiques du système électromembranaire tels que la chronopotentiométrie ou les spectres d'impédance électrochimique.

Bibliographie

- [1] S. Kimura. New trends in membrane separation technologies, Future opportunities in catalytic and separation processes. *Elsevier*, 72, 1990.
- [2] T. Xu, C. Huang. Electrodialysis – Based Separation Technologies: A critical Review. *AIChE Journal*, 54 : 3147, 2008.
- [3] L.J. Banasiak, T.W. Kruttschnitt, A.I. Schaefer. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination* 205 : 38, 2007.
- [4] V. Cauwenberg, J. Peels, S. Resbeut, G. Pourcelly. Application of electrodialysis within fine chemistry. *Separation and Purification Technology* 22-23 : 115, 2001.
- [5] J.P.M. Sanders, J.H. Clark, G.J. Harmsen, H.J. Heeres, J.J. Heijnen, S.R.A. Kersten, W.P.M. van Swaaij, J.A. Moulijn. Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* 51 : 117, 2012.
- [6] H. Strathmann. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264 : 268, 2010.
- [7] G. Pourcelly, C.Gavach. Electrodialysis Water Splitting – Application of electrodialysis with bipolar membranes. *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, A.J.B Kemperman Ed. Twente Univ Press, 17, 2000.
- [8] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem*, 68(7) : 1479, 1996.
- [9] H. Strathmann. Ion-exchange membrane separation processes. Membrane Science and Technology Ser. 9. *Elsevier*, 360, 2004.
- [10] I. Rubinstein, B. Zaltzman. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E.*, 62(2) : 2238, 2000.
- [11] V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, Ph. Sistat., P. Huguet, G. Pourcelly, Ch. Larchet. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis. *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 160 : 101, 2010.

-
- [12] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, M.Kh. Urtenov, E.V. Laktionov, H. Strathmann, M. Wessling, G.H. Koops. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis. *Sep. Pur. Tech.*, 14 : 255, 1998.
- [13] J. Balster, M.H. Yildirim, D.F. Stamatialis, R. Ibanez, G.H. Lammertink, V. Jordan, M. Wessling. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current. *J. Phys. Chem. B.*, 111 : 2152, 2007.
- [14] B. Zaltzman. I. Rubinstein, Electroosmotic slip and electroconvective instability. *J. Fluid Mech.*, 579 : 173, 2007
- [15] E.I. Belova, G.Yu. Lopatkova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *J. Phys. Chem. B.*, 110(27) : 13458, 2006.
- [16] V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk. The interferometric investigations of electromembrane processes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 139 : 74, 2008.
- [17] C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz, J. Sinkovic, K.S. Spiegler. Polarization at Ion-Exchange Membranes in Electrodialysis. *Desalination*, 10 : 181, 1972.
- [18] T. Xu. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J. Membr. Sci.*, 263 : 1, 2005.
- [19] C.O. Danielsson, A. Dahlkild, A. Velin, M. Behm. A model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes. *Electrochimica Acta*, 54 : 2983, 2009.
- [20] R. Simons. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta*, 29 : 151, 1984.
- [21] H.D. Hurwitz, R. Dibiani. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes. *J. Membr. Sci.*, 228 : 17, 2004.
- [22] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich. *Electrochemistry. Weinheim: Wiley/VCH*, 1998.
- [23] S.S. Dukhin, N.A. Mishchuk. Intensification of electrodialysis based on electroosmosis of the second kind. *J. Membr. Sci.*, 79 : 199, 1993.
- [24] A.V. Pismenskiy, V.V. Nikonenko, M. A.-K. Urtenov, G. Pourcelly. Mathematical modelling of gravitational convection in electrodialysis processes. *Desalination*, 192 : 374, 2006.
-

-
- [25] H. Takahashi, K. Ohba, K.I. Kikuchi. Sorption of di- and tricarboxylic acids by an anion-exchange membrane. *J. Membr. Sci.*, 222 : 103, 2003.
- [26] C. Huang, T. Xu, Y. Zhang, Y. Xue, G. Chen. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *J. Membr. Sci.*, 288 : 1, 2007
- [27] H. Takahashi, K. Ohba, K.I. Kikuchi. Sorption of mono-carboxylic acids by an anion-exchange membrane. *Biochem. Eng. J.*, 16 : 311, 2003.
- [28] J.A. Dean. Lange's Handbook of Chemistry. *McGraw-Hill Book Co.*, New York, 1985.
- [29] S. Novalic, T. Kongbangkerd, K.D. Kulbe. Separation of gluconate with conventional and bipolar electrodialysis. *Desalination*, 114 : 45, 1997.
- [30] J.S.J. Ferrer, S. Laborie, G. Durand, M. Rakib. Formic acid regeneration by electromembrane process. *J. Membr. Sci.*, 280 : 509, 2006.
- [31] Y.J. Wee, J.S. Yun, Y.Y. Lee, A.P. Zeng, H.W. Ryu. Recovery of lactic acid by repeated batch electrodialysis and lactic acid production using electrodialysis wastewater. *J. Biosci. Bioeng.*, 99 : 104, 2005.
- [32] K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, L. Gubicza. A study on applications of membrane techniques in bioconversion of fumaric acid to l-malic acid. *Desalination*, 162 : 301, 2004.
- [33] M. Kameche, F. Xu, C. Innocent, G. Pourcelly. Electrodialysis in water-ethanol solutions: application to the acidification of organic salts. *Desalination*, 154 : 9, 2003.
- [34] I.N. Widiassa, P.D. Sutrisna, I.G. Wenten. Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery. *Sep. Purif. Technol.*, 39 : 89, 2004.
- [35] L.X. Yu, A.G. Lin, L.P. Zhang, C.X. Chen, W.J. Jiang. Application of electrodialysis to the production of Vitamin C. *Chem. Eng. J.*, 78 : 153, 2000.
- [36] J.Y. Shen, J.R. Duan, L.X. Yu, X.H. Xing, P. Xu. Desalination of glutamine fermentation broth by electrodialysis. *Process Biochem.*, 41 : 720, 2006.
- [37] G. Bang, S.W. Kim. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 : 1063, 2012.
- [38] A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci. Technol.*, 18 : 84, 2007.
-

-
- [39] N. Lilichenko, R.D. Marksimov, J. Zicans, R.M. Meri, E. Plume. A Biodegradable Polymer Nanocomposite: Mechanical and Barrier Properties. *Mech. Compos. Mater.*, 44 : 45, 2008.
- [40] Y.H. Kim, S.H. Moon. Lactic acid recovery from fermentation broth using one-stage electrodialysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76 : 169, 2001.
- [41] P.T. Anastas, J.J. Breen. Design for the environment and green chemistry: the heart and soul of industrial ecology. *J. Cleaner Prod.*, 5 : 97, 1997.
- [42] Q.H. Wang, G.S. Cheng, X.H. Sun, B. Jin. Recovery of lactic acid from kitchen garbage fermentation broth by four-compartment configuration electrodialyzer. *Process Biochem.*, 41 : 152, 2006.
- [43] C. Akerberg, G. Zacchi. An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour. *Bioresour. Technol.*, 75 : 119, 2000.
- [44] C.H. Huang, T.W. Xu. Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development. *Environ. Sci. Technol.*, 40 : 5233, 2006.
- [45] V.H. Thang, W. Koschuh, K.D. Kulbe, S. Novalin. Detailed investigation of an electrodialytic process during the separation of lactic acid from a complex mixture. *J. Membr. Sci.*, 249 : 173, 2005.
- [46] J.Y. Shen, J.R. Duan, Y.S. Liu, L.X. Yu, X.H. Xing. Demineralization of glutamine fermentation broth by electrodialysis. *Desalination*, 172 : 129, 2005.
- [47] T.V. Elisseeva, V.A. Shaposhnik, I.G. Luschik. Demineralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes. *Desalination*, 149 : 405, 2002.
- [48] N. Boniardi, R. Rota, G. Nano, B. Mazza. Analysis of the sodium lactate concentration process by electrodialysis. *Sep. Technol.*, 6 : 43, 1996.
- [49] V. Habova, K. Melzoch, M. Rychtera, B. Sekavova. Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth. *Desalination*, 163 : 361, 2004.
- [50] H. Danner, L. Madzingaidzo, M. Holzer, L. Mayrhuber, R. Braun. Extraction and purification of lactic acid from silages. *Bioresour. Technol.*, 75 : 181, 2000.
- [51] E.G. Lee, S.H. Moon, Y.K. Chang, I.K. Yoo, H.N. Chang. Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modeling. *J. Membr. Sci.*, 145 : 53, 1998.
-

-
- [52] L. Madzingaidzo, H. Danner, R. Braun. Process development and optimization of lactic acid purification using electro dialysis. *J. Biotechnol.*, 96 : 223, 2002.
- [53] M. Bailly, H. Roux-de Balman, P. Aimar, F. Lutin, M. Cheryan. Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: design of the concentration step by conventional electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, 191 : 129, 2001.
- [54] M.S. Kang, S.H. Cho, S.H. Kim, Y.J. Choi, S.H. Moon. Electro dialytic separation characteristics of large molecular organic acid in highly waterswollen cation-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 222 : 149, 2003.
- [55] S. Novalic, T. Kongbangkerd, K.D. Kulbe. Separation of gluconate with conventional and bipolar electro dialysis. *Desalination*, 114 : 45, 1997.
- [56] M. Fidaleo, M. Moresi. Assessment of the main engineering parameters controlling the electro dialytic recovery of sodium propionate from aqueous solutions. *J. Food Eng.*, 76 : 218, 2006.
- [57] B. Zelic, D. Vasic-Rajcki. Process development and modeling of pyruvate recovery from a model solution and fermentation broth. *Desalination*, 174 : 267, 2005.
- [58] G.S. Luo, S. Pan, J.G. Liu. Use of the electro dialysis process to concentrate a formic acid solution. *Desalination*, 150 : 227, 2002.
- [59] P.J. Moon, S.J. Parulekar, S.P. Tsai. Competitive anion transport in desalting of mixtures of organic acids by batch electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, 141 : 75, 1998.
- [60] M. Moresi, F. Sappino. Economic feasibility study of citrate recovery by electro dialysis. *J. Food Eng.*, 35 : 75, 1998.
- [61] N. Boniardi, R. Tota, G. Nano, B. Mazza. Lactic acid production by electro dialysis. Part I. Experimental tests. *J. Appl. Electrochem.*, 27 : 125, 1997.
- [62] Z.X. Wang, Y.B. Luo, P. Yu. Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, 280 : 134, 2006.
- [63] J.H. Choi, S.H. Kim, S.H. Moon. Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membrane. *Sep. Purif. Technol.*, 28 : 69, 2002.
- [64] G.S. Trivedi, B.G. Shah, S.K. Adhikary, V.K. Indusekhar, R. Rangarajan. Studies on bipolar membranes. Part II. Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide. *React. Funct. Polym.*, 32 : 209, 1997.
-

-
- [65] S. Koter, A. Warszawski. Electromembrane processes in environment protection. *Pol. J. Environ. Stud.*, 9 : 45, 2000.
- [66] H. Li, R. Mustacchi, C.J. Knowles, W. Skibar, G. Sunderland, I. Dalrymple, S.A. Jackman. An electrokinetic bioreactor: using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery. *Tetrahedron*, 60 : 655, 2004.
- [67] S. Novalic, T. Kongbangkerd, K.D. Kulbe. Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electro-dialytic process. *J. Membr. Sci.*, 166 : 99, 2000.
- [68] T.W. Xu, W.H. Yang. Citric acid production by electro-dialysis with bipolar membranes. *Chem. Eng. Process*, 41 : 519, 2002.
- [69] T.W. Xu, W.H. Yang. Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electro-dialysis. *J. Membr. Sci.*, 203 : 145, 2002.
- [70] S. Novalic, K.D. Kulbe. Separation and concentration of citric acid by means of electro-dialytic bipolar membrane technology. *Food Technol. Biotechnol.*, 36 : 193, 1998.
- [71] P. Pinacci, M. Radaelli. Recovery of citric acid from fermentation broths by electro-dialysis with bipolar membranes. *Desalination*, 148 : 177, 2002.
- [72] S. Novalic, J. Okwor, K.D. Kulbe. The characteristics of citric acid separation using electro-dialysis with bipolar membranes. *Desalination*, 105 : 277, 1996.
- [73] L.X. Yu, J. Su, J. Wang. Bipolar membrane-based process for the recycle of p-toluenesulfonic acid in d(-)-p-hydroxyphenylglycine production. *Desalination*, 177 : 209, 2005.
- [74] F. Alvarez, R. Alvarez, J. Coca, J. Sandeaux, R. Sandeaux, C. Gavach. Salicylic acid production by electro-dialysis with bipolar membranes. *J. Membr. Sci.*, 123 : 61, 1997.
- [75] F.N. Xu, C. Innocent, G. Pourcelly. Electro-dialysis with ion-exchange membranes in organic media. *Sep. Purif. Technol.*, 43 : 17, 2005.
- [76] S.S. Yi, Y.C. Lu, G.S. Luo. An in situ coupling separation process of electro-dialysis with back-extraction. *J. Membr. Sci.*, 255 : 57, 2005.
- [77] L. Franck-Lacaze, Ph. Sizat, P. Huguet. Determination of the pKa of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage. *J. Membrane Sci.*, 326 : 650, 2009.
-

-
- [78] N. Pismenskaya, E. Laktionov, V. Nikonenko, A. El Attar, B. Auclair, G. Pourcelly. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids. *J. Membr. Sci.*, 181 : 185, 2001.
- [79] N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, V.V. Nikonenko, C. Larchet. Electrical Conductivity of Cation- and Anion-Exchange Membranes in Ampholyte Solutions. *Russ. J. Electrochemistry*, 44 : 1285, 2008.
- [80] V.V. Kotov, D.E. Emel'yanov. Electrical conductivity of phosphate forms of MA-41 ion-exchange membrane. *J. Appl. Chem. USSR*, 58 : 833, 1985.
- [81] O. Bobreshova, L. Novikova, P. Kulintsov, E. Balavadze. Amino acids and water electrotransport through cation-exchange membranes. *Desalination*, 149 : 363, 2002.
- [82] N. Pismenskaya, V. Nikonenko, E. Volodina, G. Pourcelly. Electrotransport of weak-acid anions through anion-exchange membranes. *Desalination*, 147 : 345, 2002.
- [83] N. Pismenskaya, K. Igritskaya, E. Belova, V. Nikonenko, G. Pourcelly. Transport properties of ion-exchange membrane systems in LysHCl solutions. *Desalination*, 200 : 149, 2006.
- [84] S. Mafe, P. Ramirez, J. Pellicer. Activity coefficients and Donnan coion exclusion in charged membranes with weak-acid fixed charge groups. *J. Membr. Sci.*, 138 : 269, 1998.
- [85] S. Koter, M. Kultys. Modeling the electric transport of sulfuric and phosphoric acids through anion-exchange membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 73 : 219, 2010.
- [86] Y. Zhang, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Bruggen. Separation of Small Organic Ions from Salts by Ion-Exchange Membrane in Electrodialysis. *AIChE Journal*, 57(8) : 2070, 2011.
- [87] V.A. Shaposhnik, T.V. Eliseeva. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes. *J. Membr. Sci.*, 161 : 223, 1999.
- [88] M. Métayer, M. Legras, O. Grigorchouk, V. Nikonenko, D. Langevin, M. Labbé, L. Lebrun, V. Shaposhnik. Facilitated transport of α -alanine and phenylalanine through sulfonic cation-exchange membranes. *Desalination*, 147 : 375, 2002.
-

-
- [89] O.M. Kattan Readi, H.J. Mengers, W. Wiratha, M. Wessling, K. Nijmeijer. On the isolation of single acidic amino acids for biorefinery applications using electrodialysis. *J. Membr. Sci.*, 384 : 166, 2011.
- [90] A.E. Bukhovets, A.M. Savel'eva, T.V. Eliseeva. Separation of amino acids mixtures containing tyrosine in electromembrane system. *Desalination*, 241 : 68, 2009.
- [91] V. Nikonenko, K. Lebedev, J.A. Manzanares, G. Pourcelly. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes. *Electrochimica Acta*, 48 : 3639, 2003.
- [92] A.I. Volkov, I.M. Zharskii. Comprehensive chemical handbook. *Modern school*, Moscow, 2005.
- [93] R.A. Robinson, R.H. Stokes. Electrolyte solutions. *Butterworths*, London, 1959.
- [94] D.R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics. *CRC Press*, New York, 1997.
- [95] M. Bester-Rogac, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat. Conductivity studies on aqueous solutions of stereoisomers of tartaric acids and tartrates. Part I. Alkali Metal and Ammonium Tartrates. *J. Solution. Chem.*, 26(2) : 127, 1997.
- [96] M. Bester-Rogac, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat. Conductivity studies on aqueous solutions of stereoisomers of tartaric acids and tartrates. Part III. Acidic tartrates. *J. Solution Chem.*, 27(4) : 299, 1998.
- [97] H. Roques. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Theoretical Fundamentals of the Chemical Treatment of Waters. *Technique et Documentation—Lavoisier*, 2, Paris, 1990.
- [98] Y. Koga. Ultrasonic velocity and absorption studies in aqueous electrolytes; in *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*. Elsevier, 5, Amsterdam, 2007.
- [99] E. Tang, D.D. Tommaso, N.H. Leeuw. Hydrogen transfer and hydration properties of HnPO_4^{3-n} ($n = 0-3$) in water studied by first principles molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 130 : 234502, 2009.
- [100] J. McMurry. Fundamentals of Organic Chemistry. Brooks/Cole, *Cengage Learning*, L. Lockwood Ed., Belmont, 2010.
- [101] R.B. Boulton, V.L. Singleton, L.F. Bisson. Principles and practices of winemaking. *Chapman & Hall*, New York, 1996.
-

-
- [102] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motura. Studies of ion exchange membranes. XVI. The preparation of ion exchange membranes by the paste method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36 : 361, 1963.
- [103] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Motomura. Studies of ion exchange membranes. XXII. Semicontinuous preparation of ion exchange membranes by the paste method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38 : 689, 1965.
- [104] Y. Mizutani. Studies of ion exchange membranes. XXX. The tetrahydrofuran extraction of the ion-exchange membrane and its base membrane prepared by the paste method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 : 2459, 1969.
- [105] R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S.V. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation. *J. Membr. Sci.*, 436 : 68, 2013.
- [106] R. Simons. Strong electric fields effects on proton transfer between membrane-bound amines and water. *Nature*, 280 : 824, 1979.
- [107] J.-H. Choi, S.-H. Moon. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties. *J. Coll. Interf. Sci.*, 265 : 93, 2003.
- [108] J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. *J. Membr. Sci.*, 162 : 145, 1999.
- [109] M. Fidaleo, M. Moresi, A. Cammaroto, N. Ladrangé, R. Nardi. Soy sauce desalting by electrodialysis. *J. Food Eng.*, 110 : 175, 2012.
- [110] L. Bazinet, S. Brianceau, P. Dubé, Y. Desjardins. Evolution of cranberry juice physico-chemical parameters during phenolic antioxidant enrichment by electrodialysis with filtration membrane. *Sep. Purif. Technol.*, 87 : 31, 2012.
- [111] S. Tan, D. Belanger. Characterization and transport properties of Nafion/Polyaniline composite membranes. *J. Phys. Chem.*, 109 : 23480, 2005.
- [112] K.A. Mauritz, R.B. Moore. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 104 : 4535, 2004.

-
- [113] H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller. Nano structure of NAFION: a SAXS study. *Electrochimica Acta*, 46 : 1559, 2001.
- [114] W.Y. Hsu, T.D. Gierke. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.*, 13 : 307, 1983.
- [115] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 19 : 1687, 1981.
- [116] N.N. Belaid, L. Dammak, B. Ngom, C. Larchet, B. Auclair. Conductivité Électrique membranaire. Partie I: mise au point d'une cellule de mesure en courant alternative. *Eur. Polym. J.*, 564, 1998.
- [117] L. Karpenko, O. Demina, G. Dvorkina, S. Parshikov, C. Larcher, N. Berezina. Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes. *Elektrokhimiya*, 37 : 328, 2001.
- [118] I. Rubinstein, R. Staude, O. Kedem. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membranes. *Desalination*, 69 : 101, 1988.
- [119] K. Kontturi, S. Mafe, H. Manzanares, L. Murtoimaki, P. Vinikka. Limiting current and sodium transport numbers in nafion membranes. *Electrochimica Acta*, 39(7) : 883, 1994.
- [120] Ph. Sibat, G. Pourcelly. Chronopotentiometric response of an ion exchanges membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers. *J. Membr. Sci.*, 123 : 121, 1997.
- [121] J.-H. Choi, J.-S. Park, S.-H. Moon. Direct measurements of concentration distribution within the boundary layer of an ion-exchange membrane. *J. Coll. Interf. Sci.*, 251 : 311, 2002.
- [122] V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, D.B. Praslov. Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 101 : 23, 1995.
- [123] J.-H. Choi, H.J. Lee, S.H. Moon. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cationexchange membrane. *J. Coll. Interf. Sci.*, 238 : 188, 2001.
- [124] A. Ellatar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 143 : 249, 1998.
-

-
- [125] M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon, C. Gavach. Polarisation phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane. Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane. *J. Electroanal. Chem.*, 336 : 171, 1992.
- [126] V.I. Zabolotskii, N.V. Shel'deshov, I.V. Orel, K.A. Lebedev. Determining the ion transference numbers through a membrane by its hydrodynamic isolation. *Russ. J. Electrochem.*, 33(10) : 1066, 1997.
- [127] J.-L. Afonso, M.J. Clifton. Coupling between transfer phenomena in continuous-flow electrophoresis: effect on the steadiness of carrier flow. *Chem. Eng. Sci.*, 56 : 3056, 2001.
- [128] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko. Ion transport in membranes. *Nauka*, Moscow, 1996.
- [129] J.S. Newman. Electrochemical systems. Prentice Hall, *Englewood Cliffs*, N.J., 309, 1973.
- [130] A.M. Peers. Membrane phenomena. *Disk. Faraday Soc.*, 21 : 124, 1956.
- [131] J.-H. Choi, S.H. Moon. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions. *J. Membr. Sci.*, 191 : 225, 2001.
- [132] J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 162 : 55, 1999.
- [133] R. Audinos, G. Pichelin. Characterization of electro dialysis membranes by chronopotentiometry. *Desalination*, 68 : 251, 1988.
- [134] H.W. Roesler, F. Maletzki, E. Staude. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current-range. Chronopotentiometric studies. *J. Membr. Sci.*, 72 : 171, 1992.
- [135] T. Sata, R. Yamane, Y. Mizutani. Concentration polarization phenomena in ion exchange membrane electro dialysis. Studies of the diffusion boundary layer by means of six different measurements. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42(2) : 279, 1969.
- [136] P. Ray, V.K. Shahi, T.V. Pathak, G. Ramachundraiah. Transport phenomenon of counter and co-ions in solutions chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions. *J. Membr. Sci.*, 160 : 243, 1999.
- [137] Ph. Sistat. Apports des techniques électriques de relaxation à la compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique-solution : thèse de Doctorat. *Université Montpellier II*, France, 1997.
-

-
- [138] N. Pismenskaya, Ph. Sstat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 228(1) : 65, 2004.
- [139] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. *John Wiley & Sons*, New York, 595, 2005.
- [140] E.B. Easton, P.G. Pickup. An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 50 : 2469, 2005.
- [141] S.M. Park, J.S. Yoo. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. *Anal. Chem.*, 75 : 455, 2003.
- [142] J.R. Macdonald. Analysis of dispersed, conducting-system frequency-response data. *J. Non-Cryst. Solids.*, 197 : 83, 1996.
- [143] D.D. Macdonald, M.C.H. McKubre. Impedance measurements in electrochemical systems. *Modern aspects of electrochemistry*, 14 : 61, 1982.
- [144] R.P. Buck. Impedances of membrane systems with metal and / or ionic contacts. *Electrochimica Acta*, 35 : 1609, 1990.
- [145] M.P. Dare-Edwards, A. Hamnett, P.R. Trevellick. Alternating-current techniques in semiconductor electrochemistry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 79 : 2111, 1983.
- [146] H.G.L. Coster, T.C. Chilcott, A.C.F. Coster. Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 40 : 79, 1996.
- [147] P. Sstat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system. *Electrochimica Acta*, 53 : 6380, 2008.
- [148] G. Pourcelly, Ph. Sstat, A. Chapotot, C. Gavach, V. Nikonenko. Self diffusion and conductivity in Nafion membranes in contact with NaCl+CaCl₂ solutions. *J. Membr. Sci.*, 110 : 69, 1996.
- [149] R.F. Silva, M.De Francesco, A. Pozio. Tangential and normal conductivities of Nafion membranes used in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources.*, 134 : 18, 2004.
- [150] N.V. Shel'deshov, O.N. Krupenko, M.V. Shadrina, V.I. Zabolotskii. Electrochemical parameters of heterogeneous bipolar membranes: dependence on the structure and nature of monopolar layers. *Russ. J. Electrochem.*, 38(8) : 884, 2002.
-

-
- [151] A. Alcaraz, P. Ramirez, J.A. Manzanares, S. Mafe. Conductive and capacitive properties of the bipolar membrane junction studied by ac impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 105 : 11669, 2001.
- [152] J.R. Smith, R. Simons, J. Weidenhaun. The low frequency conductance of bipolar membranes indicates the presence of a depletion layer. *J. Membr. Sci.*, 140(2) : 155, 1998.
- [153] T. Osaki, A. Tanioka. Dielectric relaxation on the intermediate layer in a bipolar membrane under the water splitting phenomenon: II. Double dielectric relaxation and identification of phase parameters. *J. Coll. Interf. Sci.*, 253 : 94, 2002.
- [154] H.D. Hurwitz, R. Dibiani. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes. *J. Membr. Sci.*, 228 : 17, 2004.
- [155] A. Alcaraz, P. Ramirez, S. Mafe, H. Holdik. A simple model for ac impedance spectra in bipolar membranes. *J. Phys. Chem.*, 100 : 15555, 1996.
- [156] H. Holdik, A. Alcaraz, P. Ramirez, S. Mafe. Electric field enhanced water dissociation at the bipolar membrane junction from ac impedance spectra measurements. *J. Electroanal. Chem.*, 442 : 13, 1998.
- [157] V.I. Zabolotskii, N.V. Shel'deshov, N.P. Gnusin. Impedance of MB-1 bipolar membranes. *Sov. Electrochem.*, 15 : 1282, 1979.
- [158] O.V. Bobreshova, P.I. Kulintsov, E.M. Balavadze. Electromembrane systems in conditions of concentration polarization: new developments in the rotating membrane disk method. *J. Membr. Sci.*, 101 : 1, 1995.
- [159] J.-H. Park, K.-H. Choi, S.-H. Yeon, S.-H. Moon. An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane using current-voltage relation and electrical impedance spectroscopy. *J. Coll. Interf. Sci.*, 294 : 129, 2006.
- [160] J.-S. Park, J.-H. Choi, J.-J. Woo, S.-H. Moon. An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems. *J. Coll. Interf. Sci.*, 300 : 655, 2006.
- [161] Y. Tanaka. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane. *J. Membr. Sci.*, 350 : 347, 2010.
-