



Transfert des fluorures à travers les membranes anioniques

Abdoulaye Dieye^a, Christian Larchet^a, Bernard Auclair^{a,*}, Codou Mar^b

^aLaboratoire des Matériaux Echangeurs d'Ions, Université Paris Val de Marne, 94010, Créteil Cedex, France

^bLaboratoire des Procédés de Séparation par Membrane, Ecole Supérieure Polytechnique, BP 5085 UCAD, Dakar, Sénégal

Received 9 January 1998; accepted 6 April 1998

Résumé

L'étude de la possibilité d'utiliser la dialyse ionique croisée pour la défluoruration des eaux de boisson nous a conduit à essayer de modéliser ce procédé. Nous avons appliqué les équations de Nernst–Planck pour évaluer les quantités de matière transférée en fonction de la nature de la membrane et de la concentration. Pour des ions monovalents, la confrontation des équations avec les résultats expérimentaux montre que le transfert ionique est contrôlé soit par les couches de diffusion soit par la membrane en fonction de la concentration des solutions.

Abstract

The possibility of using crossed ionic dialysis to defluorinate drinking water prompted us to model this process. We have applied the Nernst–Planck equations to evaluate the transferred matter quantities as a function of the membrane nature and the concentration. For monovalent ions, the confrontation of the established equations with experimental results proves, that the ionic transfer is controlled either by diffusion layers, or by the membrane, as a function of salts concentration. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Au cours du vingtième siècle, l'utilisation des membranes ioniques s'est progressivement imposée comme procédé de séparation, tant en laboratoire que dans l'industrie. Dans un premier temps les études ont essentiellement porté sur l'amélioration des performances plutôt que sur son mécanisme. L'étude scientifique des phénomènes de transfert dans les membranes n'a réellement débuté qu'au cours de la seconde guerre mondiale même si les efforts faits pour donner une description mathématique des phénomènes de transfert de matière ont été continus depuis plus d'une centaine d'années.

De nombreuses formulations ont été proposées traduisant une large variété d'idées et d'approches. Il n'existe pas en effet de théorie élaborée spécifiquement pour les membranes ioniques. Les équations de transfert ont d'abord été développées dans un cadre général

puis adaptées aux membranes. Ceci amène Larchet [1] à proposer un classement des différentes approches en fonction des grands domaines d'études d'où elles sont issues:

- théorie de la mécanique statistique;
- théorie de la thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I.);
- traitements empiriques (Fick, Nernst–Planck);
- traitements des barrières d'énergie;
- théorie de la percolation.

Il n'a pas toujours été facile de reconnaître les liens existant entre ces approches parfois très éloignées. Toutefois différentes études ont permis de montrer que certaines d'entre elles donnent une formulation pratiquement identique, en particulier celles de la mécanique statistique et de la T.P.I. [2–5]. L'analyse des interactions entre les différentes espèces constitue l'apport essentiel de ces traitements. En contre partie les expressions de flux obtenues sont souvent complexes et difficilement vérifiables expérimentalement. Un intérêt

* Corresponding author.

particulier a été accordé aux traitements empiriques de Fick et Nernst–Planck [6–8] car ils sont souvent exprimés en fonction de paramètres accessibles expérimentalement. Les équations de transfert sont données sous une forme différentielle dont l'intégration est rendue possible par l'introduction d'hypothèses plus ou moins simplificatrices comme l'intervention préférentielle d'une des étapes du transfert, membrane ou films de liquide aux interfaces membrane-solution, l'exclusion totale dans la membrane.

Dans cet article, nous étudierons le transfert des ions fluorures à travers les membranes anioniques à partir des expressions de flux établies par Ktari [9] en appliquant l'équation de Nernst–Planck à la dialyse ionique croisée réalisée sur une membrane cationique.

2. Application de L'équation de Nernst–Planck à la Dialyse Ionique Croisée

La dialyse ionique croisée est un procédé de séparation membranaire dans lequel les ions sont transportés de part et d'autre de la membrane sous la seule action de leur gradient de concentration.

L'équation de Nernst–Planck a été largement utilisée pour décrire les phénomènes de transfert lors d'une dialyse ionique [8–10]. Ktari envisage deux cas limites pour obtenir les équations du flux:

- le transfert est contrôlé par les couches limites de diffusion dans la solution à l'interface avec la membrane.
- le transfert est contrôlé par la membrane.

De plus, il considère qu'il n'y a pas de flux de solvant à travers la membrane et que les coefficients de diffusion sont constants. la membrane est supposée idéalement sélective, c'est à dire qu'il y a exclusion totale du co-ion.

Nous adapterons la même démarche pour établir les équations de transfert dans le cas d'une dialyse ionique croisée réalisée avec une membrane de type anionique.

2.1. Les couches limites contrôlent le transfert

Le système est complexe car les équations de Nernst–Planck doivent être écrites, au niveau de chaque couche, pour les deux contre-ions et éventuellement le co-ion. Les équations sont ensuite intégrées séparément pour chaque couche de diffusion.

Dans le cas simple où nous avons à l'état initial dans un des compartiments (alimentation), une solution de fluorure de sodium et dans l'autre (receveur) du chlorure de sodium, les différentes couches limites sont représentées sur la Fig. 1 où C ($=Na^+$, F^- ou Cl^-) représente la concentration des différentes espèces ioniques. Les indices a et r représentent les compartiments alimentation et receveur, de même les indices ai et ri désignent les interfaces alimentation-membrane et membrane-receveur. Les concentrations à l'intérieur de la membrane sont surmontées d'une barre.

Comme on suppose que la membrane offre une résistance nulle au transfert, cela implique que les concentrations des différentes espèces doivent être identiques en tout point de la membrane et en particulier aux deux interfaces:

$$\bar{F}_{ai} = \bar{F}_{ri} + \bar{Cl}_{ai} = \bar{Cl}_{ri}. \quad (1)$$

La membrane étant supposée idéalement permselective, la concentration et le flux du co-ion sont nuls:

$$\bar{Na} = 0; J_{Na} = 0. \quad (2)$$

Le courant à travers la membrane est nul, donc la somme des flux est nulle:

$$J_F + J_{Cl} + J_{Na} = 0 \quad (3)$$

ou en combinant avec la relation (2):

$$J_F + J_{Cl} = 0. \quad (4)$$

L'électroneutralité en tout point des solutions donne l'équation:

$$F + Cl = Na \text{ d'ou } dF + dCl = dNa. \quad (5)$$

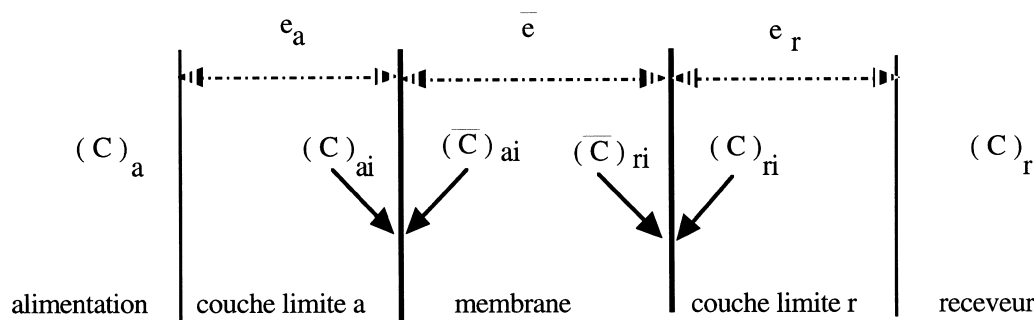


Fig. 1. Notation des concentrations.

La constante d'échange permet d'établir une relation entre les concentrations aux interfaces et celles dans la membrane (F_{ai} , F_{ri} , Cl_{ai} et Cl_{ri}):

$$K_{Cl}^F = \frac{(Cl_{ai})(\bar{F}_{ai})}{(Cl_{ai})(F_{ai})} = \frac{(Cl_{ri})(\bar{F}_{ri})}{(Cl_{ri})(F_{ri})}. \quad (6)$$

L'application de la loi de Nernst–Planck pour les différentes espèces présentes dans la couche de diffusion côté alimentation conduit aux expressions suivantes:

- pour les fluorures:

$$-\frac{J_F}{D_F} = \frac{dF_a}{dx} - F_a \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx}; \quad (7)$$

- pour les chlorures:

$$-\frac{J_{Cl}}{D_{Cl}} = \frac{dCl_a}{dx} - Cl_a \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx}; \quad (8)$$

- pour les ions sodium et compte tenu de l'hypothèse de l'exclusion totale:

$$-\frac{J_{Na}}{D_{Na}} = \frac{d(Na)_a}{dx} + (Na)_a \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx} = 0. \quad (9)$$

La somme des équations (7) et (8) combinée avec (9) permet d'écrire:

$$-\frac{J_F}{D_F} - \frac{J_{Cl}}{D_{Cl}} = \frac{dF_a}{dx} + \frac{dCl_a}{dx} + \frac{(F_a + Cl_a) d(Na)_a}{(Na)_a dx} = 2 \frac{d(Na)_a}{dx} \quad (10)$$

soit en utilisant (4) pour éliminer J_{Cl} :

$$J_F = -2 \frac{D_F D_{Cl}}{D_{Cl} - D_F} \frac{d(Na)_a}{dx}. \quad (11)$$

L'intégration aux bornes de la couche limite au niveau de l'alimentation donne:

$$J_F = 2 \frac{D_F D_{Cl}}{D_{Cl} - D_F} \frac{(Na)_a - (Na)_{ai}}{e_a} \quad (12)$$

e_a étant l'épaisseur de la couche de diffusion côté alimentation.

De même l'intégration dans la couche limite au niveau du receveur donne:

$$J_F = 2 \frac{D_F D_{Cl}}{D_{Cl} - D_F} \frac{(Na)_{ri} - (Na)_r}{e_r} \quad (13)$$

avec e_r , épaisseur de la couche de diffusion côté receveur.

L'égalité des flux conduit à l'expression suivante:

$$\frac{(Na)_a - (Na)_{ai}}{e_a} = \frac{(Na)_{ri} - (Na)_r}{e_r} \quad (14)$$

pour des mêmes conditions hydrodynamiques dans les deux compartiments, nous pouvons supposer que $e_a = e_r$; l'équation (14) devient:

$$(Na)_a + (Na)_r = (Na)_{ai} + (Na)_{ri}. \quad (15)$$

Pour obtenir une expression du flux de fluorure qui soit vérifiable expérimentalement, il est nécessaire de trouver une deuxième équation reliant les concentrations en sodium dans les couches limites. A cette fin, écrivons l'égalité des flux des deux contre-ions:

$$D_F \left(\frac{dF_a}{dx} + F_a \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx} \right) = -D_{Cl} \left(\frac{dCl_a}{dx} + Cl_a \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx} \right). \quad (16)$$

On peut exprimer le potentiel électrique en fonction du gradient de concentration du co-ion:

$$D_F \left(\frac{dF_a}{dx} + \frac{F_a}{(Na)_a} \frac{d(Na)_a}{dx} \right) = -D_{Cl} \left(\frac{dCl_a}{dx} + \frac{Cl_a}{(Na)_a} \frac{d(Na)_a}{dx} \right) \quad (17)$$

soit encore:

$$D_F \frac{d(F_a(Na)_a)}{dx} = -D_{Cl} \frac{d(Cl_a(Na)_a)}{dx}. \quad (18)$$

En intégrant aux bornes de la couche de diffusion, il vient:

$$-D_F[(Na)_{ai}F_{ai} - (Na)_aF_a] = D_{Cl}[(Na)_{ai}Cl_{ai} - (Na)_aCl_a] \quad (19)$$

ou en divisant par $(Na)_{ai}^2$:

$$-D_F \left(\frac{F_{ai}}{(Na)_{ai}} - \frac{(Na)_aF_a}{(Na)_{ai}^2} \right) = D_{Cl} \left(\frac{Cl_{ai}}{(Na)_{ai}} - \frac{(Na)_aCl_a}{(Na)_{ai}^2} \right). \quad (20)$$

En introduisant les fractions molaires définies par:

$$(x_F)_{ai} = \frac{F_{ai}}{(Na)_{ai}} \quad \text{et} \quad (x_{Cl})_{ai} = \frac{Cl_{ai}}{(Na)_{ai}} \quad (21)$$

l'équation (20) devient:

$$D_F(x_F)_{ai} + D_{Cl}(x_{Cl})_{ai} = D_F \frac{(Na)_aF_a}{(Na)_{ai}^2} + D_{Cl} \frac{(Na)_aCl_a}{(Na)_{ai}^2}. \quad (22)$$

Le même calcul réalisé pour le compartiment receveur donne:

$$D_F(x_F)_{ri} + D_{Cl}(x_{Cl})_{ri} = D_F \frac{(Na)_rF_r}{(Na)_{ri}^2} + D_{Cl} \frac{(Na)_rCl_r}{(Na)_{ri}^2}. \quad (23)$$

Les couches limites étant supposées contrôler entièrement le transfert de matière, le gradient de concentration dans la membrane est nul. De plus si l'on suppose que les coefficients d'activité dans la solution et la membrane sont identiques, on peut écrire:

$$(x_F)_{ai} = (x_F)_{ri} \quad \text{et} \quad (x_{Cl})_{ai} = (x_{Cl})_{ri}.$$

La combinaison des équations (22) et (23) donne alors:

$$\frac{D_F F_a(\text{Na})_a + D_{Cl} Cl_a(\text{Na})_a}{(\text{Na})_{ai}^2} = \frac{D_F F_r(\text{Na})_r + D_{Cl} Cl_r(\text{Na})_r}{(\text{Na})_{ri}^2} \quad (24)$$

soit:

$$\frac{(\text{Na})_{ri}^2}{(\text{Na})_{ai}^2} = \frac{D_F F_r(\text{Na})_r + D_{Cl} Cl_r(\text{Na})_r}{D_F F_a(\text{Na})_a + D_{Cl} Cl_a(\text{Na})_a}$$

ou encore:

$$\frac{(\text{Na})_{ri}^2}{(\text{Na})_{ai}^2} = \frac{(\text{Na})_r^2}{(\text{Na})_a^2} \frac{D_F(x_F)_r + D_{Cl}(x_{Cl})_r}{D_F(x_F)_a + D_{Cl}(x_{Cl})_a} \quad (25)$$

En combinant avec l'équation (14) on peut évaluer les concentrations:

$$(\text{Na})_{ai} = \frac{(\text{Na})_a + (\text{Na})_r}{1 + \frac{(\text{Na})_r}{(\text{Na})_a} \left[\frac{D_F(x_F)_r + D_{Cl}(x_{Cl})_r}{D_F(x_F)_a + D_{Cl}(x_{Cl})_a} \right]^{1/2}} \quad (26)$$

et

$$(\text{Na})_{ri} = \frac{(\text{Na})_a + (\text{Na})_r \frac{(\text{Na})_r}{(\text{Na})_a} \left[\frac{D_F(x_F)_r + D_{Cl}(x_{Cl})_r}{D_F(x_F)_a + D_{Cl}(x_{Cl})_a} \right]}{1 + \frac{(\text{Na})_r}{(\text{Na})_a} \left[\frac{D_F(x_F)_r + D_{Cl}(x_{Cl})_r}{D_F(x_F)_a + D_{Cl}(x_{Cl})_a} \right]^{1/2}} \quad (27)$$

En remplaçant ces termes dans les équations (12) et (13) on obtient finalement l'expression du flux de fluorure:

$$J_F = 2 \frac{D_F D_{Cl}}{D_{Cl} - D_F} \frac{(\text{Na})_r}{e} \frac{\left[\frac{(x_F)_r + R(x_{Cl})_r}{(x_F)_a + R(x_{Cl})_a} \right]^{1/2} - 1}{1 + \frac{(\text{Na})_r}{(\text{Na})_a} \left[\frac{(x_F)_r + R(x_{Cl})_r}{(x_F)_a + R(x_{Cl})_a} \right]^{1/2}} \quad (28)$$

avec:

$$R = \frac{D_{Cl}}{D_F}.$$

En supposant que ce rapport est sensiblement égal à celui des conductivités équivalentes limites des chlorures et fluorures en solution, il vient:

$$R = 1,37.$$

Pour les calculs posons:

$$G(x_F, x_{Cl}) = (\text{Na})_r \frac{\left[\frac{(x_F)_r + R(x_{Cl})_r}{(x_F)_a + R(x_{Cl})_a} \right]^{1/2} - 1}{1 + \frac{(\text{Na})_r}{(\text{Na})_a} \left[\frac{(x_F)_r + R(x_{Cl})_r}{(x_F)_a + R(x_{Cl})_a} \right]^{1/2}} \quad (29)$$

et

$$Q_F = S J_F. \quad (30)$$

S étant la surface de la membrane soumise au transfert, Q_F et J_F respectivement le débit et le flux transmembranaire.

L'équation (24) peut alors s'écrire:

$$Q_F = 2 \frac{S}{e} \frac{D_F D_{Cl}}{D_{Cl} - D_F} G(x_F, x_{Cl}). \quad (31)$$

Si cette équation est vérifiée, c'est à dire si les couches de diffusion contrôlent le transfert, le tracé du débit transmembranaire en fonction de $G(x_F, x_{Cl})$ doit conduire à une droite passant par l'origine. Pour chaque couple de contre-ions, sa pente ne dépend que de la surface soumise au transfert et de l'épaisseur des couches de diffusion.

2.2. La membrane contrôle le transfert

Dans le cas où la membrane contrôle le transfert, les flux des contre-ions sont donnés par les équations suivantes:

$$J_F = \bar{D}_F \left(\frac{dF}{dx} - \bar{F} \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx} \right) \quad (32)$$

$$J_{Cl} = -\bar{D}_{Cl} \left(\frac{dCl}{dx} - \bar{Cl} \frac{F}{RT} \frac{dE}{dx} \right) \quad (33)$$

En supposant l'exclusion totale, l'électroneutralité impose que la somme des concentrations des contre-ions est égale à la capacité d'échange C_e :

$$\bar{F} + \bar{Cl} = C_e \quad (34)$$

en l'absence de courant électrique:

$$J_F + J_{Cl} = 0. \quad (35)$$

Les équations (34) et (35) permettent d'écrire:

$$d\bar{F} = -d\bar{Cl} \quad (36)$$

et

$$J_F = -J_{Cl} \quad (37)$$

En combinant avec les équations (32) et (33) on obtient le système:

$$J_F + \bar{D}_F \frac{d\bar{F}}{dx} = \bar{F} \bar{D}_F \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{dE}{dx} \quad (38)$$

et

$$-J_F - \bar{D}_{Cl} \frac{d\bar{F}}{dx} = \bar{Cl} \bar{D}_{Cl} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{dE}{dx}. \quad (39)$$

Puis en éliminant le champ électrique entre ces deux équations, nous aboutissons à l'expression:

$$J_F = \frac{-\bar{D}_F \bar{D}_{Cl} (\bar{F} + \bar{Cl}) d\bar{F}}{Cl D_{Cl} + \bar{F} \bar{D}_F} \frac{d\bar{F}}{dx}. \quad (40)$$

En combinant les équations (34) et (40), l'expression du flux J_F devient:

$$J_F = \frac{-\bar{D}_{Cl}\bar{D}_F C_e}{(C_e - F)\bar{D}_{Cl} + \bar{F}\bar{D}_F} \frac{dF}{dx} = \frac{-\bar{D}_{Cl}\bar{D}_F C_e}{C_e\bar{D}_{Cl} + \bar{F}(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})} \frac{d\bar{F}}{dx}. \quad (41)$$

L'intégration de cette équation de part et d'autre de la membrane donne:

$$-\int_0^e J_F dx = \int_{\bar{F}_a}^{\bar{F}_r} \frac{\bar{D}_{Cl}\bar{D}_F C_e}{\bar{D}_{Cl}C_e + F(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})} dF \quad (42)$$

soit:

$$J_F = \frac{\bar{D}_{Cl}\bar{D}_F C_e}{(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})e} \text{Ln} \left[\frac{C_e\bar{D}_{Cl} + \bar{F}_a(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})}{C_e\bar{D}_{Cl} + \bar{F}_r(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})} \right] \quad (43)$$

e représentant l'épaisseur de la membrane.

Posons:

$$\begin{aligned} H(\bar{F}, \bar{Cl}) &= \text{Ln} \left[\frac{C_e\bar{D}_{Cl} + \bar{F}_a(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})}{C_e\bar{D}_{Cl} + \bar{F}_r(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})} \right] \\ &= \text{Ln} \left[\frac{C_e + \bar{F}_a \left(\frac{1}{R} - 1 \right)}{C_e + \bar{F}_r \left(\frac{1}{R} - 1 \right)} \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

En supposant que le rapport des coefficients de diffusion R dans la membrane est sensiblement le même que celui obtenu pour les solutions R , c'est à dire 1,37:

$$\bar{R} = \frac{\bar{D}_{Cl}}{\bar{D}_F} \approx R. \quad (45)$$

La constante d'échange permet de relier les concentrations en fluorure dans la membrane aux valeurs mesurées dans les deux compartiments par les relations:

$$\bar{F}_a = \frac{K_{Cl}^F F_a C_e}{Cl_a + K_{Cl}^F F_a} \quad \text{et} \quad \bar{F}_r = \frac{K_{Cl}^F F_r C_e}{Cl_r + K_{Cl}^F F_r}. \quad (46)$$

L'introduction du débit transmembranaire dans l'équation (43) permet d'aboutir à l'expression:

$$Q_F = \frac{\bar{D}_{Cl}\bar{D}_F C_e S}{(\bar{D}_F - \bar{D}_{Cl})e} H(\bar{F}, \bar{Cl}). \quad (47)$$

Si cette équation est vérifiée, c'est à dire si la membrane contrôle le transfert, le tracé du flux transmembranaire en fonction de H donne une droite passant par l'origine.

3. Matériels et Methodes

Pour étudier les performances de la dialyse ionique croisée en défluoruration nous avons utilisé une cellule de dialyse de type filtre-presse. Celle-ci est usinée à partir d'un barreau de polyméthacrylate, ce qui permet d'avoir une inertie chimique et électrique. La cellule comprend deux compartiments assemblés entre eux par l'intermédiaire de tiges filetées. Les deux blocs se rac-

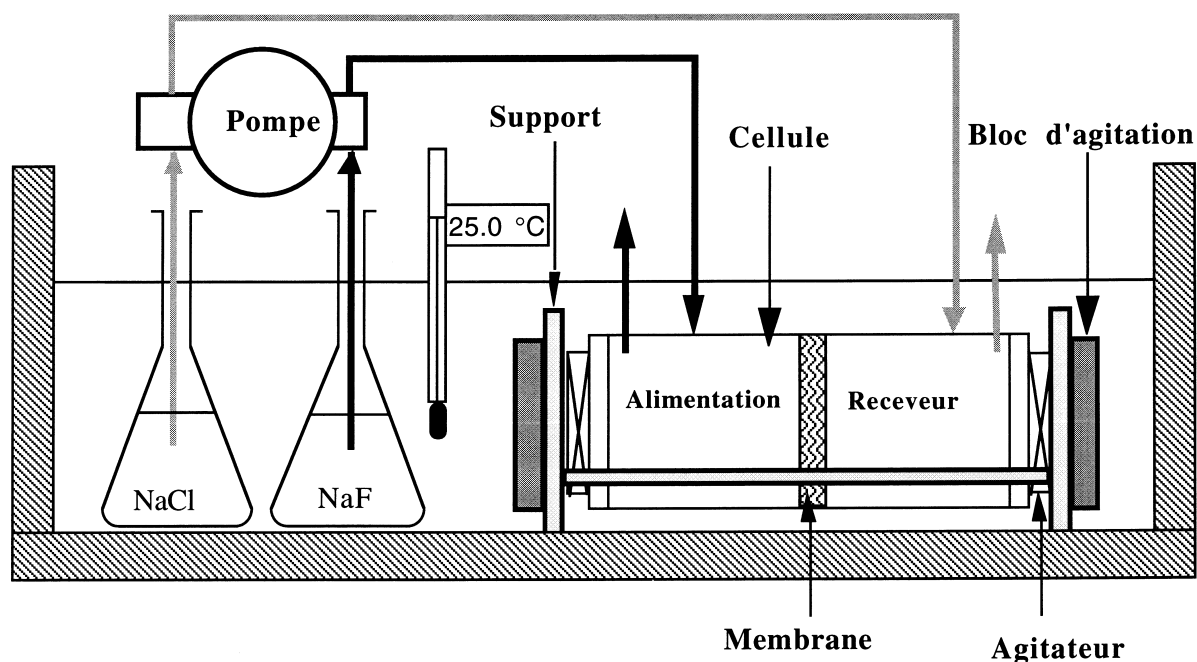


Fig. 2. Montage expérimental.

Tableau 1. Caractéristiques des membranes

Membrane	Capacité d'échange	Taux de gonflement	Epaisseur	K_{Cl}^F
	(meg/g)	(%)	(mm)	
A.D.P.	1.33	17	0.142	0.15
A.F.N.	2.79	52	0.136	0.12
A.F.X.	1.75	32	0.132	0.15

cordent par l'ajustement d'une partie mâle dans une autre femelle. La membrane anionique insérée au milieu assure l'étanchéité entre les deux compartiments. des chapeaux situés aux extrémités comportent un alésage dans lequel vient se loger un agitateur magnétique de forme étoilée, celui-ci est entraîné par un champ magnétique tournant généré à l'extérieur par des blocs d'agitation. Une pompe péristaltique munie de deux têtes assure la circulation des fluides dans les deux compartiments centraux. Un variateur de vitesse électronique agissant sur le moteur de la pompe permet de faire varier le débit. La cellule et les fioles de solution sont immergées dans un bac thermostaté à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (Fig. 2).

Afin de voir l'influence de leurs caractéristiques, trois membranes de nature très différentes ont été utilisées. Elles nous ont été fournies gracieusement par les sociétés Morgane et Tokuyama Soda:

1. une membrane ADP fabriquée par la société Morgane. C'est une membrane perméable aux anions à fonction forte, constituée par un support en polyéthylène-tétrafluoréthylène sur lequel sont greffés des groupes ammonium quaternaire aromatique.
2. deux membranes AFX et AFN fabriquées par la société Tokuyama Soda. Ce sont aussi des membranes perméables aux anions ayant deux supports différents mais toutes les deux à base de vinyl pyridine dont les sites fonctionnels sont fortement dissociés.

Certaines caractéristiques des membranes comme la nature des chaînes macromoléculaires, des sites fonctionnels et le taux de pontage ne peuvent être connus qu'à partir des renseignements fournis par le fabricant. Par contre la capacité d'échange, le taux de gonfle-

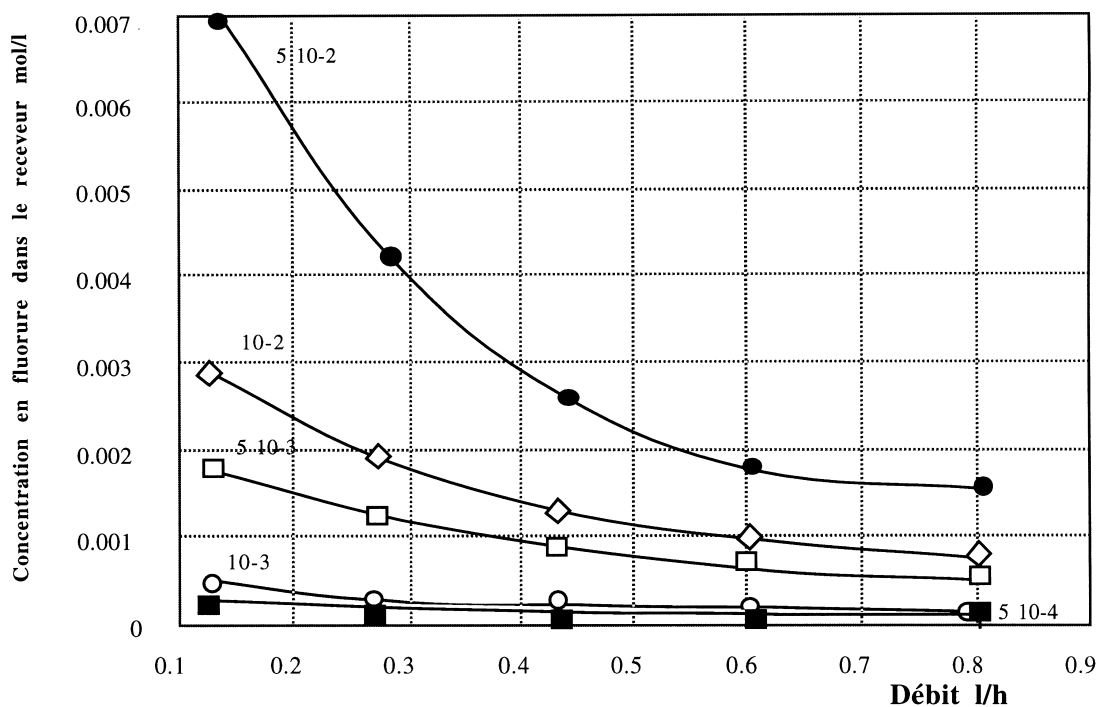


Fig. 3. Variation de la concentration en fluorure dans le receveur en fonction du débit.

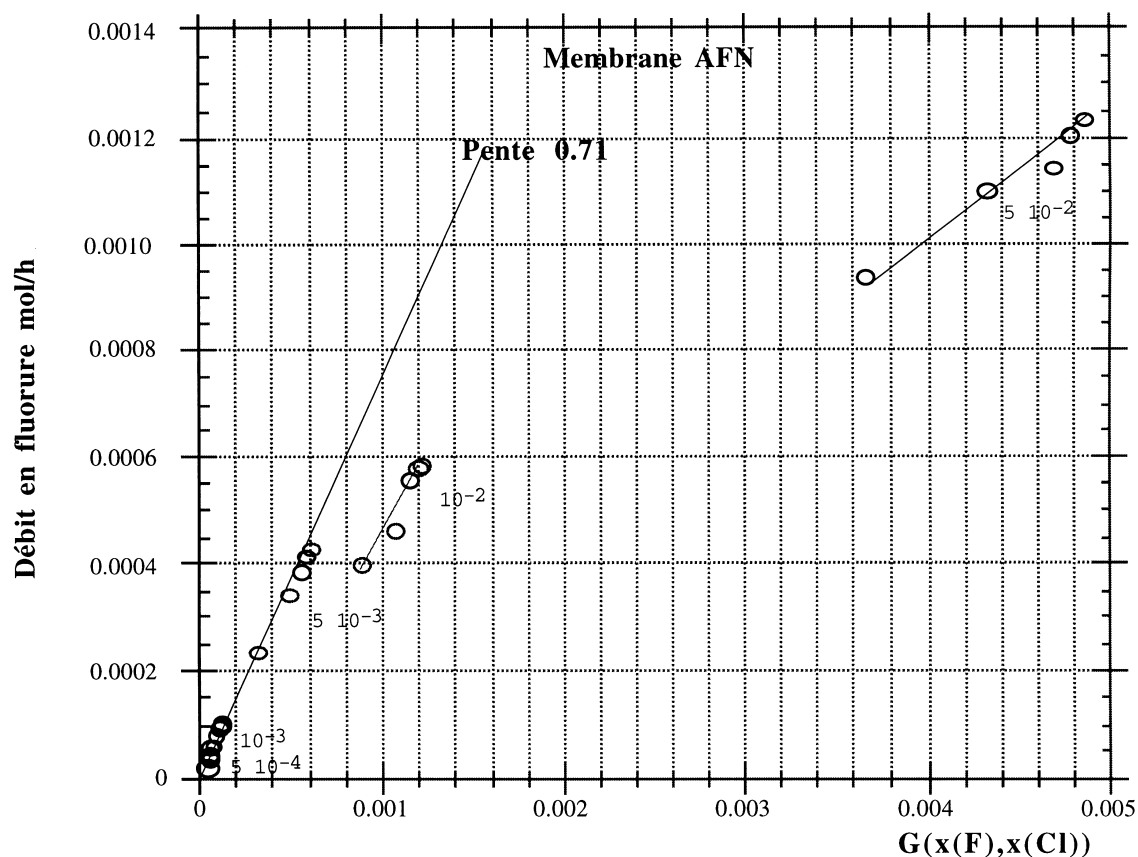


Fig. 4. Vérification de l'équation de Nernst-Planck quand les couches limites contrôlent le transfert (membrane AFN).

ment, la constante d'échange et l'épaisseur, disponibles aussi chez le fournisseur, peuvent être déterminées expérimentalement.

Avant d'effectuer toute mesure, il est nécessaire de faire subir un conditionnement aux différents échantillons, d'une part pour stabiliser leurs propriétés physico-chimiques et d'autre part pour éliminer les impuretés pouvant provenir de la fabrication. L'expérience montre que les membranes anioniques se détériorent en milieu basique fort, nous retiendrons donc le protocole suivant proposé par la norme AFNOR [11]:

- équilibrage dans de l'acide nitrique 0,1 N pendant une heure à raison de 200 ml par gramme de membrane.
- lavage à l'eau pour éliminer l'excès d'acide contenu dans l'échangeur.
- équilibrage dans de l'acide chlorhydrique 0,1 N pendant une heure à raison de 200 ml par gramme de membrane.
- lavage à l'eau à raison d'un litre par gramme de membrane et essuyage au papier filtre.

Sur les échantillons ainsi stabilisés, les grandeurs caractéristiques sont déterminées conformément au protocole normalisé [11]. Ces valeurs, regroupées dans le Tableau 1, montrent que les taux de gonflement des trois membranes sont très différents, de même que les capacités d'échange. Par contre, les valeurs des épaisseurs et des constantes d'échange sont voisines.

La concentration en fluorure dans les eaux naturelles du Sénégal est le plus souvent comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} M; cependant il est possible de trouver des eaux particulièrement chargées avec une concentration qui peut être supérieure à 10^{-2} M. Ceci nous a amené à étudier un domaine de concentrations compris entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-1} M. Dans un premier temps la concentration dans le receveur est fixée à 10^{-1} M, ensuite pour voir l'influence du receveur, deux concentrations en NaCl ont aussi été étudiées: $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} M.

Pour chaque membrane et pour chaque couple de concentration nous avons déterminé la quantité de fluorure transférée en fonction du débit de circulation des solutions.

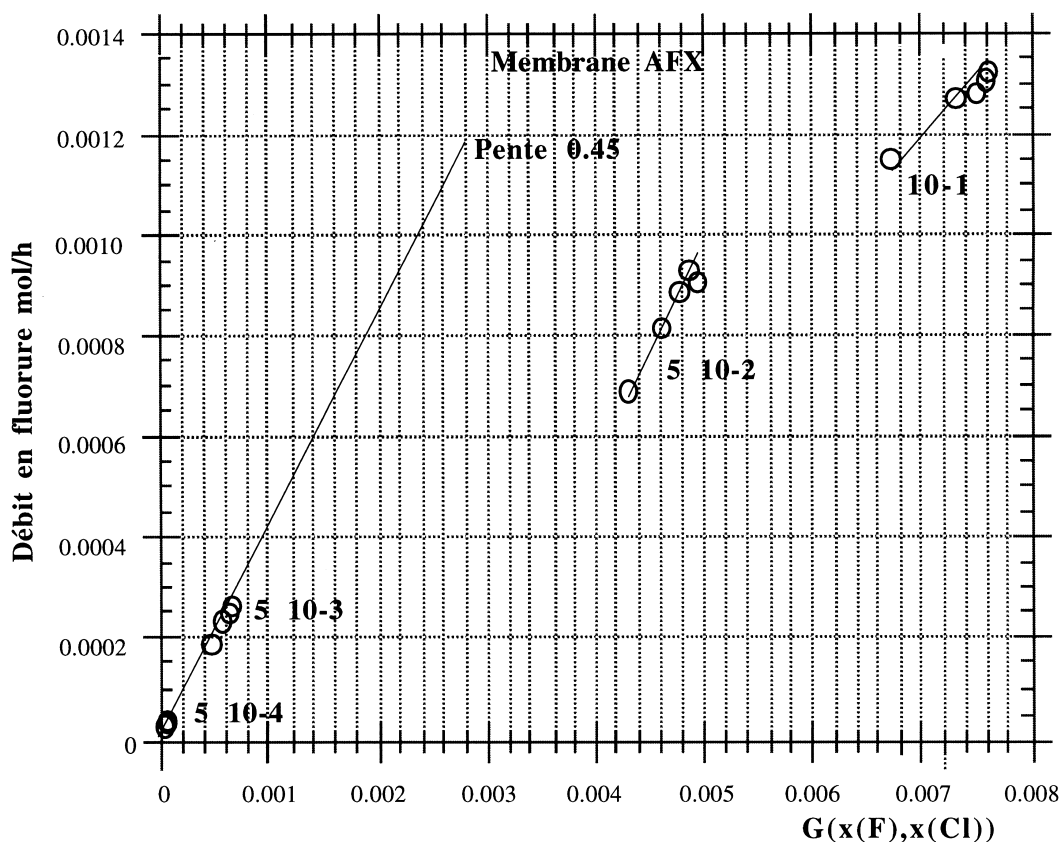


Fig. 5. Vérification de l'équation de Nernst-Planck quand les couches limites contrôlent le transfert (membrane AFX).

4. Resultats

4.1. Les couches limites contrôlent le transfert

Pour chaque membrane et pour chaque couple de concentrations nous avons fait varier le débit de circulation des solutions alimentation et receveur. Une fois l'équilibre dynamique atteint la concentration en fluorure dans le receveur et celle en chlorure dans l'alimentation sont déterminées.

La Fig. 3 montre, pour la membrane A.F.N., que la concentration en fluorure à la sortie du receveur diminue avec le débit. Ces concentrations déterminées expérimentalement sont ensuite utilisées pour calculer la fonction $G[X(F), X(Cl)]$.

Le tracé du flux transmembranaire en fonction de $G[X(F), X(Cl)]$ est représenté sur les Figs. 4–6, respectivement pour la membrane AFN, ADP et AFX. On constate que pour chacune des membranes les faibles concentrations (5×10^{-4} , 10^{-3} , 5×10^{-3} M) conduisent à des droites qui passent par l'origine et présentent une même pente. Par contre, pour les concentrations plus élevées, les droites obtenues ne

passent pas par l'origine et présentent des pentes différentes.

On peut donc dire que pour les faibles concentrations le transfert de matière semble être contrôlé par les films de diffusion présents aux interfaces mais au-dessus d'une concentration de 10^{-2} M les couches limites ne semblent plus être les seules à intervenir dans le transfert de matière.

On remarque d'autre part que les pentes obtenues dans le cas des faibles concentrations (quand les couches limites contrôlent le transfert) diffèrent suivant la membrane utilisée. Le Tableau 2 donne la pente obtenue pour chacune des membranes.

Pour la membrane AFN si la concentration dans l'alimentation est fixée à 5×10^{-3} M et que l'on fait varier le débit de circulation des fluides pour trois concentrations dans le receveur (10^{-1} , 5×10^{-2} et 10^{-2} M), on obtient une droite unique passant par l'origine et de pente identique à celle obtenue quand la concentration dans l'alimentation est variable (Fig. 7). Ce résultat confirme que si l'un des compartiments a une concentration inférieure à 5×10^{-3} M, le transfert est contrôlé par les couches de diffusion.

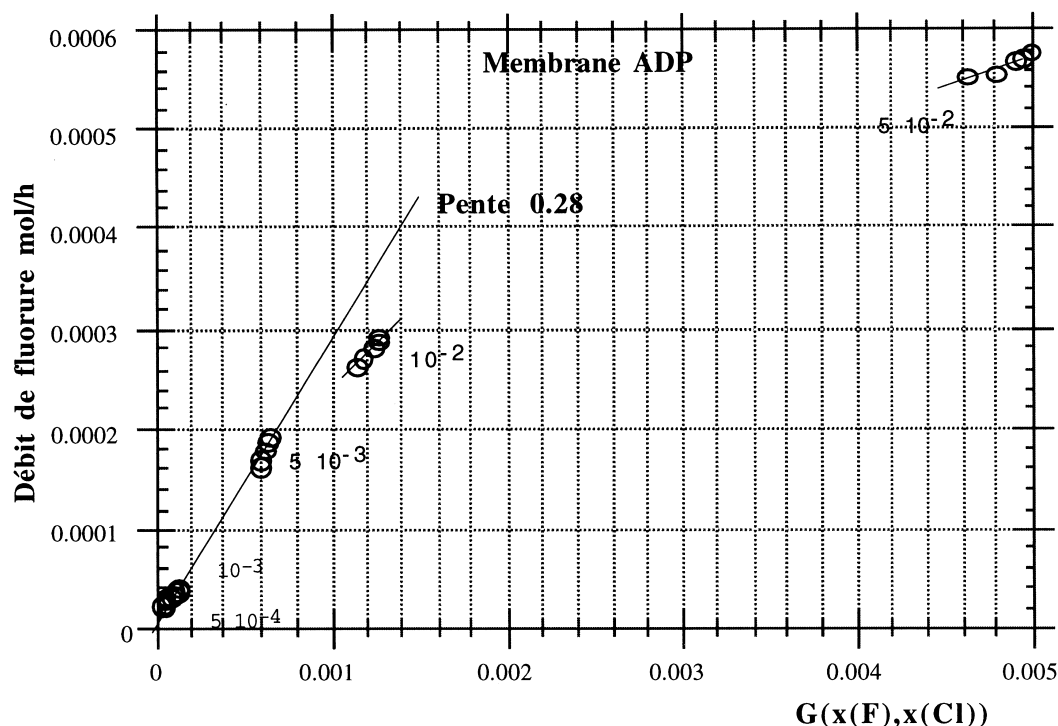


Fig. 6. Vérification de l'équation de Nernst-Planck quand les couches limites contrôlent le transfert (membrane ADP).

4.2. La membrane contrôle le transfert

Les couples utilisés précédemment sont repris pour calculer la fonction $H(F,Cl)$. Le tracé du débit transmembranaire en fonction de celle-ci (Fig. 8) donne des droites qui ne passent pas par l'origine, sauf pour une concentration dans l'alimentation de 10^{-1} M (membrane AFN).

Ce résultat indique que la membrane contrôle le transfert seulement pour les concentrations supérieures ou égales à 10^{-1} M dans les deux compartiments. Il faudrait cependant faire beaucoup plus d'expériences dans la gamme des fortes concentrations pour pouvoir donner une conclusion définitive. Nous ne l'avons pas fait parce qu'il est exceptionnel d'avoir des concentrations supérieures à 10^{-1} M en fluorure dans les eaux alimentaires.

Tableau 2. Pentas des différentes membranes quand les couches limites contrôlent le transfert

Membrane	Pente
A.F.N.	0.71
A.F.X.	0.45
A.D.P.	0.28

5. Interprétation des résultats

Dans le cas où le transfert de matière est contrôlé par les couches de diffusion, les pentes des droites calculées pour les trois membranes présentent des valeurs très différentes. Ce résultat peut être difficilement interprété par des variations d'épaisseur des couches de diffusion puisque les membranes utilisées présentent sensiblement le même état de surface et que les conditions d'agitation ont été identiques pour toutes les expériences. Il apparaît donc que la membrane exerce toujours une contribution à la limitation du transfert. Cette contribution peut être quantifiée en prenant en compte le deuxième facteur figurant dans l'expression de la pente des courbes de transfert, à savoir la surface S à travers laquelle s'exerce le transfert de matière. Les calculs précédents ont été effectués en considérant que cette section était égale à celle de la membrane en contact avec les solutions. Or une membrane est un milieu hétérogène dans lequel le polymère occupe un volume important qui constitue un volume mort pour le transfert de matière, dans la mesure où les contre-ions et le solvant qui traversent la membrane ne peuvent être contenus dans le volume occupé par les chaînes macromoléculaires. Il est donc plus logique de prendre seulement en compte la surface utile de la membrane qui

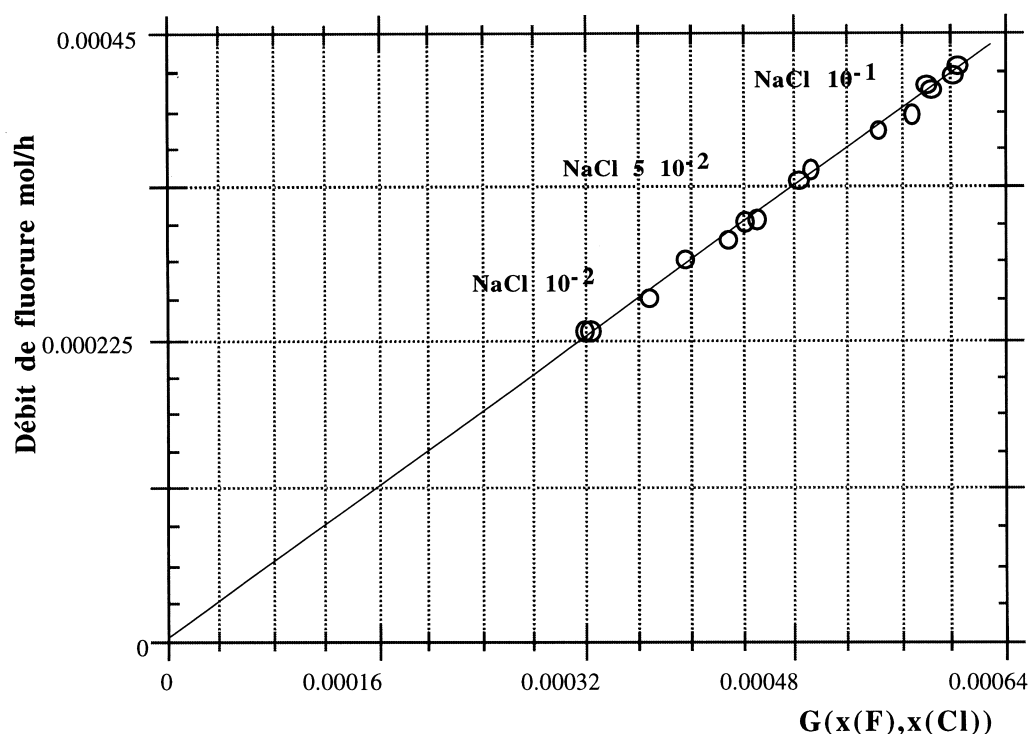


Fig. 7. Vérification de l'équation de nernst-Planck quand les couches limites contrôlent le transfert (receveur variable; membrane AFN).

correspond à la section moyenne des interstices dans le matériau membranaire.

Pour estimer cette surface utile, nous pouvons en première approximation utiliser le taux de gonflement. En effet le solvant qui pénètre dans la membrane sert essentiellement à remplir les canaux délimités par les chaînes macromoléculaires.

Soit m_s la masse de solvant considérée. Compte tenu de la compacité des matériaux échangeurs d'ions, les interstices possèdent une section très petite devant leur longueur, la masse de solvant peut donc s'écrire:

$$m_s = S_{ut} \bar{e} \rho_{sol} \quad (48)$$

avec S_{ut} la surface utile, e l'épaisseur de la membrane et ρ_{sol} la masse volumique du solvant.

Le taux de gonflement est défini par:

$$t_g = \frac{m_s}{m_H} = \frac{S_{ut} \bar{e} \rho_{sol}}{S_{tot} \bar{e} \rho_{mem}} \quad (49)$$

m_H étant la masse totale de la membrane, S_{tot} la surface totale de celle-ci, et ρ_{mem} la masse volumique de la membrane. Ainsi:

$$\frac{S_{ut}}{S_{tot}} = t_g \frac{\rho_{mem}}{\rho_{sol}} \quad (50)$$

Cette relation montre que pour une section totale

fixée, la section utile varie en fonction du taux de gonflement et de la masse volumique de la membrane. De manière plus générale, elle varie avec les caractéristiques de celle-ci et avec son mode de fabrication. En effet un taux de pontage faible favorise le gonflement. De même la nature des groupements fonctionnels et la capacité d'échange influent sur la quantité de solvant qui pénètre dans la membrane, des groupements hydrophiles favorisant cette pénétration. La nature des contre-ions et leur concentration agissent aussi sur le taux de gonflement. Cet effet est d'autant plus important que la concentration d'électrolyte dans la solution est faible.

Nous avons déterminé expérimentalement la masse volumique de chaque membrane imprégnée de solution. Nous avons ensuite calculé pour chaque membrane le rapport S_{ut}/S_{tot} en utilisant la relation précédente qui est fonction du taux de gonflement et des masses volumiques. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.

Pour mettre en évidence la relation entre le débit et la structure de la membrane, nous avons tracé, pour chaque membrane étudiée, la pente de l'équation de transfert en fonction du rapport de la section utile sur la section totale (Fig. 9).

Nous observons que les points obtenus pour chacune des membranes sont relativement bien alignés sur

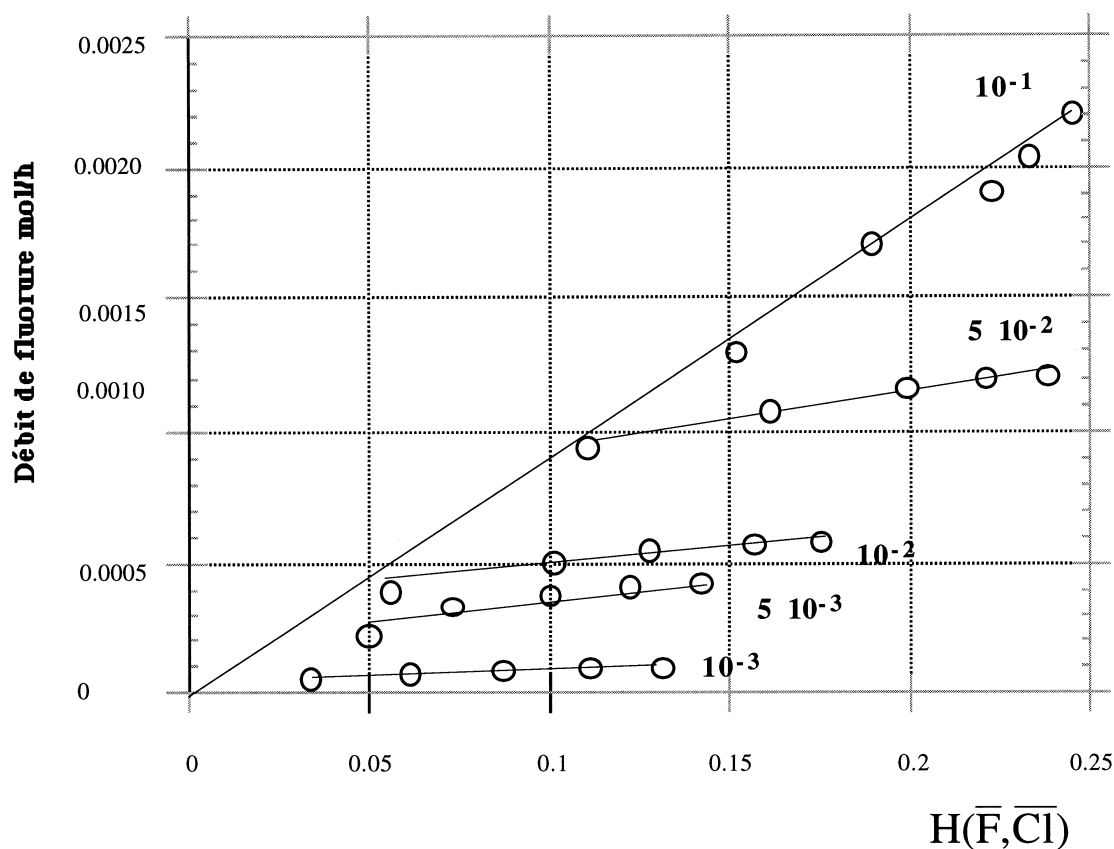


Fig. 8. Vérification de l'équation de Nernst–Planck quand la membrane contrôle le transfert (membrane AFN).

une droite passant par l'origine. Ce résultat conforte notre hypothèse qui consiste à dire qu'il faut aussi tenir compte des sections de passage réelles délimitant ainsi une surface utile inférieure à la surface totale de la membrane et dépendant de ses caractéristiques structurales.

Ce résultat confirme également que l'épaisseur des couches de diffusion que l'on peut en déduire est sensiblement identique pour les trois membranes et de valeur voisine de $15 \mu\text{m}$. Les valeurs publiées dans la littérature oscillent entre quelques dizaines et quelques centaines de micromètres [11–13] en fonction des conditions hydrodynamiques existant dans les cellules, mais celles-ci ne sont pas toujours bien définies ou bien con-

nues. Le fait qu'on se situe dans la limite inférieure semble montrer que la géométrie de la cellule utilisée et que les systèmes d'agitation et d'alimentation sont particulièrement efficaces pour minimiser la contribution des couches de diffusion, ce que nous avons d'ailleurs montré à plusieurs reprises [14, 15].

6. Conclusion

Nous avons pu, à partir des équations de Nernst–Planck, donner les expressions du flux transmembranaire en dialyse ionique croisée à partir de paramètres mesurable expérimentalement et pour deux cas limite: les couches de diffusion ou la membrane contrôlent le transfert. L'analyse des résultats expérimentaux montre que dans la gamme de concentrations en fluorure généralement rencontrée dans les eaux de boisson (concentrations inférieures à 10^{-2} M), ce sont les couches limites présentes aux interfaces qui contrôlent le transfert.

Cependant la structure de la membrane conserve un rôle important dans la mesure où le débit dépend de la

Tableau 3. Masse volumique et rapport des surfaces (surface utile/surface totale) des membranes

Membrane	Masse volumique	t_g	S_{ut}/S_{tot}
	(kg/l)	(%)	
A.F.N.	1.2	52	0.62
A.F.X.	1.10	32	0.35
A.D.P.	1.3	17	0.22

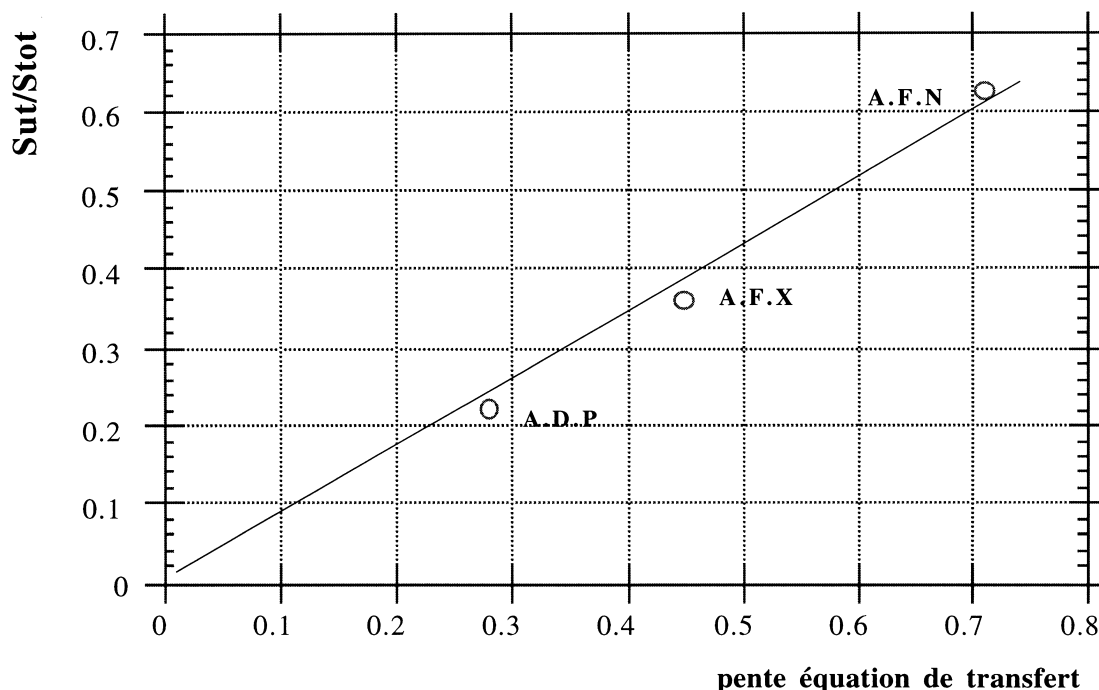


Fig. 9. Variation du rapport des surfaces en fonction de la pente de l'équation de transfert.

section de passage que l'on peut relier au taux de gonflement du matériau.

L'équation établie quand la membrane contrôle le transfert n'est validée que pour une concentration supérieure ou égale à 10^{-1} M. Entre ces deux domaines de concentration, il existe une zone transitoire où les deux processus participent au transfert de matière.

References

- [1] Larchet C. Caractérisation et modélisation des membranes échangeuses d'ions. D.H.D.R. Université Paris XII, Val de Marne, 1994.
- [2] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible process part I. *Phys Rev* 1931;37:405.
- [3] Prigogine I. Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Paris: Dunod, 1968.
- [4] Hirschfelder JO, Curtis CF, Bird RB. Molecular theory of gases and liquids. New York: Wiley, 1954.
- [5] Lightfoot EN, Scattergood EM. Stability of the Nernst-Planck equations for describing electrokinetic phenomena. *Am Inst Chem Engng J* 1965;11:175.
- [6] Blaedel WJ, Hauptert TJ, Evenson MA. Mechanism of trace counterion transport through ion exchange membrane. *Anal Chem* 1969;41:583–89.
- [7] Ktari T, Auclair B. Simplified flux equation in Donnan dialysis. *J Membrane Sci* 1987;32:251.
- [8] Helfferich F. Ion exchange. New York: McGraw-Hill, 1962.
- [9] Ktari T, Larchet C, Auclair B. Mass transfer characterization in Donnan dialysis. *J Membrane Sci* 1993;84:53–60.
- [10] Chien-Cheng H, Dong Syau J, Fuan-Nau T. Membrane diffusion controlled kinetics of ionic transport. *J Membrane Sci* 1993;81:287–94.
- [11] Mackay D, Meares P. On the correction for unstirred solution films in ion-exchange membrane cells. *Kolloid Z* 1959;167:31.
- [12] Stewart RJ, Graydon WF. Ion exchange membranes part III. Water transfer. *J Phys Chem* 1957;61:750.
- [13] Pourcelly G, Tugan I, Gavach C. Electrotransport of HCl in anion exchange membranes for the recovery of acids. II: Kinetics of ion transfer at the membrane-solution interface. *J Membrane Sci* 1993;85:195–204.
- [14] Dieye A. Défluoruration des eaux par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII, Val de Marne, 1995.
- [15] Dammak L. Le potentiel bi-ionique: étude théorique et expérimentale. Application à la caractérisation des membranes échangeuses d'ions et du processus d'interdiffusion. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, France, 1996.