

Références

- [1] Lacoste G., Brevet européen 0 302 891, I.N.P. de Toulouse, **1991**.
- [2] Molina C., Lacoste G., *Informations Chimie*, **1989**, 308, p. 199.
- [3] Pouzet S., Le Bolay N. et Ricard A., *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, p. 217.
- [4] Pouzet S., Le Bolay N. et Ricard A., *Synthetic Metals*, **1993**, 55, p. 1495.
- [5] Le Bolay N., Guillard J.-F. et Ricard A., *Chem. Eng. J.*, **1993**, 53, p. 137.
- [6] Le Bolay N., Guillard J.-F. et Ricard A., *Can. J. Chem. Eng.*, **1994**, 72, p. 137.
- [7] Rascol E., Le Bolay N. et Ricard A., *XI International Conference on Crystal Growth*, The Hague, **1995**, p. 615 (communication).
- [8] Ratel A., Duverneuil P., Lacoste G., *J. Appl. Electrochem.*, **1988**, 18, p. 394.
- [9] Belmant C., Thèse de l'institut National Polytechnique de Toulouse., **1993**.
- [10] Cognet P., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **1994**.
- [11] Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, 26, p. 631.
- [12] Belmant C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28, p. 185.
- [13] Belmant C., Cognet P., Berlan J., Lacoste G., Fabre P.-L., Jud J.-M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1997**, 134, p. 159.
- [14] Roquero P., Ghanem-Lakhal A., Cognet P., Lacoste G., Berlan J., Fabre P.-L., Duverneuil P., *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, p. 1847.
- [15] Roquero P., Cognet P., Duverneuil P., Lacoste G., Fabre P.-L., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, sous presse.

Les membranes échangeuses d'ions. Application aux milieux organiques

Claude Gavach, Christophe Innocent

Introduction

D'une manière très générale, on peut définir un matériau échangeur d'ions comme une phase solide ou liquide contenant un ion mobile et qui, au contact d'une solution aqueuse électrolytique libère cet ion, lequel sera remplacé dans le matériau par un ion de même charge qui se trouvait initialement présent dans l'eau. Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement répandues en techniques séparatives. Elles permettent d'une part, de remplacer un cation ou un anion en solution aqueuse par un autre cation ou un autre anion ; d'autre part elles permettent aussi, par association de résines échangeuses de cations et de résines échangeuses d'anions préalablement équilibrée avec des protons ou des ions OH^- , de déminéraliser une solution c'est-à-dire d'en éliminer totalement les sels minéraux. L'utilisation grand public de l'échange d'ions sur résine est l'adoucissement des eaux qui substitue aux cations bivalents (calcium et magnésium) présents dans les eaux dures, l'ion sodium qui se trouvait initialement fixé dans la résine.

Cette propriété d'échange d'ions découle directement de la composition du matériau. Celui-ci est constitué de chaînes macromoléculaires sur lesquelles sont rigidement fixés des groupes ioniques appelés « sites échangeurs d'ions » qui pour les échangeurs de cations sont des groupes ionisés chargés négativement et qui pour les échangeurs d'anions sont des groupes ionisés chargés positivement. Ces groupements demeurent localisés au sein de la résine. Leur charge est compensée par celle des ions mobiles échangeables appelés contre-ions. L'échange d'ions avec résine est une réaction entre deux phases (système diphasique) : la solution aqueuse et la résine.

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont composées du même matériau que les REI.

Les membranes échangeuses de cations (MEC) sont également appelées membranes perméables aux cations et les membranes échangeuses d'anions (MEA), membranes perméables aux anions. A la différence de l'échange d'ions, le transport ionique à travers les MEI intervient dans un système triphasique composé de deux solutions aqueuses électrolytiques séparées par la membrane.

Pour la plupart des utilisations de ces membranes échangeuses d'ions, la propriété de base est le transport sélectif d'ions. Les MEI présentent une perméabilité sélective et se comportent comme des conducteurs qui ne laissent traverser que les ions d'un certain signe : les contre-ions et sont peu perméables ou totalement imperméables aux co-ions. On parle alors de perméabilité sélective des membranes échangeuses d'ions.

Cette propriété de transport sélectif est directement reliée à l'équilibre de distribution des co-ions et des contre-ions entre la solution aqueuse et le matériau échangeur d'ions, membrane ou résine. Lorsqu'une MEI ou une REI se trouvent au contact d'une solution aqueuse d'électrolyte, les deux phases se trouvent à l'équilibre thermodynamique, les ions de même signe que celui des groupes échangeurs d'ions, les co-ions, sont très minoritaires - voire totalement absents - à l'intérieur du matériau échangeur d'ions. C'est le principe d'exclusion de Donnan [1].

Ce phénomène se trouve illustré dans la figure 1.

Le domaine d'exclusion de Donnan est défini comme la plage des concentrations en électrolyte dans la solution externe pour laquelle la quantité de co-ions à l'intérieur de la membrane est négligeable par rapport à celle des contre-ions. Ce domaine d'exclusion de Donnan peut s'étendre jusqu'à une concentration externe en électrolyte de 0,5 mole/litre.

Au delà de ce domaine, les co-ions se trouvent présents dans l'échangeur d'ions accompagné des contre-ions. Ce

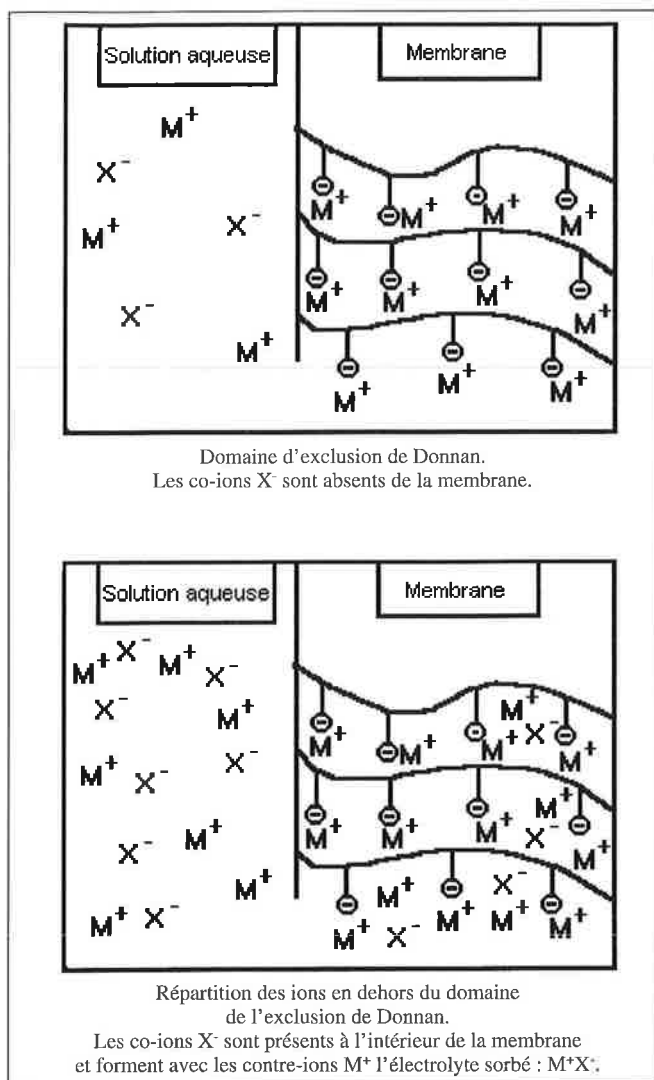


Figure 1 - Représentation schématique du phénomène d'exclusion de Donnan dans le cas d'une membrane échangeuse de cations.

couple d'ions constitue l'électrolyte sorbé présent dans la solution interstitielle, c'est-à-dire dans les zones du matériau où ne sont pas localisés les sites échangeurs d'ions.

Les échangeurs d'ions - résines ou membranes - contiennent de l'eau de gonflement à des teneurs variant entre 10 et 50 %. En dehors du domaine d'exclusion de Donnan, la quantité d'électrolyte sorbé qui, dans le cas des électrolytes de stœchiométrie 1-1 est égale à la quantité de co-ions, augmente de manière sensiblement linéaire avec la concentration en électrolyte de la solution externe.

Cette propriété de transport sélectif des membranes se rencontre avec les membranes monofonctionnelles ou homopolaires, c'est-à-dire des membranes dont le matériau échangeur d'ions ne contient qu'un seul type de site échangeur d'ion.

On trouve également des membranes bifonctionnelles dans lesquelles coexistent des sites échangeurs d'ions de natures différentes et répartis de manière bien particulière suivant la classe de la membrane :

a) les membranes bicouches qui sont constituées de deux membranes homopolaires accolées et dont les groupes fonctionnels sont de même polarité mais de nature chimique différente.

b) des membranes bipolaires qui sont composées d'une couche échangeuse de cations accolée à une couche échangeuse d'anions [2] (figure 2).

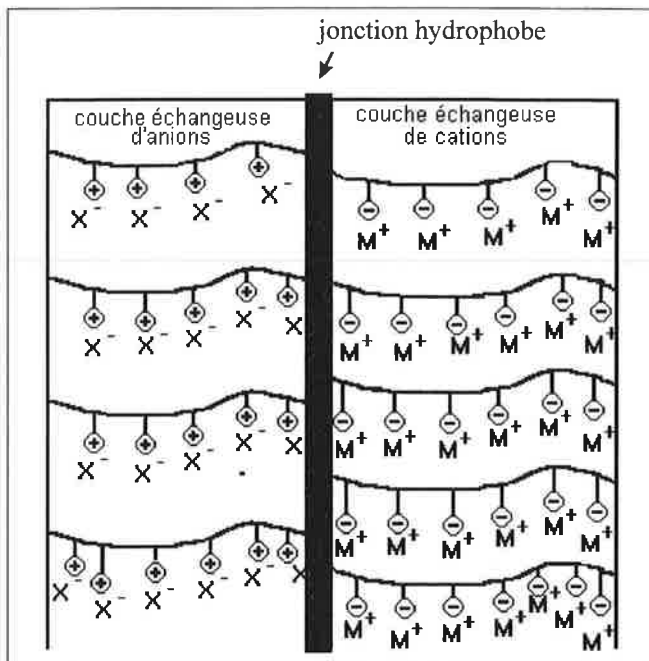


Figure 2 - Représentation schématique d'une membrane bipolaire.

c) Les membranes mosaïques dont les sites échangeurs d'ions de même nature se trouvent rassemblés en zones juxtaposées.

d) les membranes amphotères dont les chaînes macromoléculaires portent à la fois des sites échangeurs de cations et des sites échangeurs d'anions.

Parmi les membranes bifonctionnelles, seules sont retenues pour les utilisations à grande échelle, les membranes bicouches et les membranes bipolaires alors que les membranes mosaïques et les membranes amphotères n'ont qu'un intérêt de laboratoire.

Cahier des charges

Les membranes échangeuses d'ions de grande diffusion sont fabriquées en vue d'une utilisation bien particulière. La membrane doit donc répondre à un cahier des charges précis et la composition du matériau membranaire sera donc optimisée pour satisfaire d'abord les quatre exigences fondamentales suivantes :

- **une permselectivité élevée** : la membrane doit être perméable aux seuls contre-ions dans le domaine le plus large des concentrations en électrolyte de la solution externe ;

- **une résistance électrique faible** : dans les cellules où les membranes sont mises en fonctionnement la résistance électrique totale est presque essentiellement due aux membranes ; Pour diminuer au minimum la dépense énergétique, la résistance électrique des membranes doit donc être la plus faible possible ;

- **des bonnes stabilités mécanique et dimensionnelle** : l'introduction des membranes dans les modules de géométrie filtre-pressé nécessite une bonne tenue mécanique, afin de pouvoir résister aux différences de pression ; d'autre part,

une bonne stabilité dimensionnelle est requise lorsque les solutions externes passent du domaine dilué au domaine concentré ;

- **une haute stabilité chimique** : suivant les applications, la membrane devra présenter une très bonne tenue aux acides, aux bases et aux milieux oxydants.

Les paramètres de composition des matériaux membranaires ont des effets antagonistes sur les propriétés requises. Par exemple, un taux de réticulation élevé accroît la stabilité mécanique mais d'un autre côté il augmentera la résistance électrique. Par ailleurs, une densité élevée de sites échangeurs d'ions diminue la résistance électrique mais abaisse la perméabilité et réduit la stabilité dimensionnelle.

Composition chimique

La matrice du polymère de base détermine, pour une plus grande part, les propriétés mécaniques de la membrane, ainsi que son taux de gonflement et sa stabilité chimique.

La plupart des membranes échangeuses d'ions sont constituées de chaînes macromoléculaires hydrophobes telles que le polytétrafluoro-éthylène, le poly-éthylène-tétrafluoro-éthylène, le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle (PVC), le copolymère polystyrène divinyl-benzène. Non fonctionnalisés, ces polymères de base sont insolubles dans l'eau et montrent un très faible degré de gonflement. Après fixation de groupements ioniques, ils peuvent devenir solubles dans l'eau. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de créer des pontages entre les chaînes. Le réticulant le plus communément utilisé est le divinyl-benzène.

Pour les membranes échangeuses de cations, les groupes échangeurs d'ions les plus usuels sont les groupes sulfonique (-SO₃⁻) et carboxylique (-COO⁻). Dans ce dernier cas, l'ionisation du groupe fonctionnel dépendra du pH de la solution externe. On rencontre aussi des membranes échangeuses de cations pour lesquelles les groupes fonctionnels sont les groupes phosphite et arsénite (-PO₃²⁻, AsO₃²⁻).

Pour les membranes échangeuses d'anions, les sites fonctionnels les plus courants sont de type ammonium quaternaire (triméthyl-ammonium) ou des sites amine.

La nature des groupes fonctionnels a un rôle très important sur les propriétés de la membrane. Le groupe sulfonique est complètement dissocié dans tout domaine de pH, alors que le groupe carboxylique n'est entièrement dissocié que lorsque le pH de la solution externe est supérieur à 7. De même, pour les membranes échangeuses d'anions les groupes ammonium quaternaires sont complètement dissociés dans tout le domaine de pH alors que les groupes amine, secondaire ou primaire, ne sont entièrement dissociés qu'aux pH acides. C'est la raison pour laquelle les sites fonctionnels sont souvent appelés acides ou basiques, faibles ou forts.

Le matériau des membranes échangeuses d'ions contient aussi des éléments inertes qui sont :

- le liant des membranes hétérogènes, qui est un polymère tel que le chlorure de polyvinyle, le polyéthylène ou le polystyrène ;

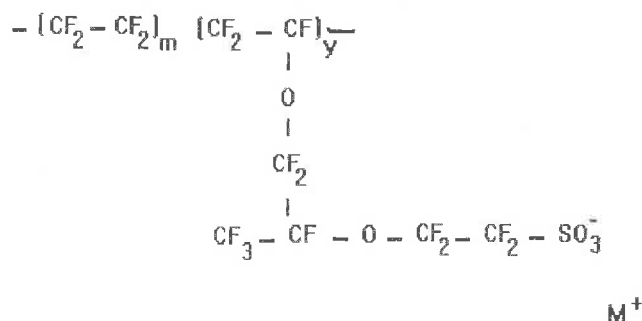
- la trame qui renforce ses propriétés mécaniques ; celle-ci est un tissu soit de polyester, soit de polyacétonitrile, soit

en PVC. Pour des raisons de compatibilité entre la trame et le matériau actif échangeur d'ions, de très fines particules de polymère inerte sont parfois introduites.

Les membranes ionomères perfluorées

Le terme « ionomère » a été introduit par la compagnie Du Pont de Nemours pour différencier son nouveau poly-électrolyte des polyélectrolytes qui portent plusieurs groupes ionisés par chaîne. Les membranes ionomères perfluorées comportent un seul groupe échangeur d'ions (sulfonique ou carboxylique) par monomère. C'est pourquoi, avec ce matériau échangeur d'ions, on parle de masse moléculaire équivalente qui n'est pas autre chose que la masse moléculaire du monomère fonctionnalisé.

Les membranes Nafion produites par Du Pont de Nemours ont pour formule générale (formule 1) :

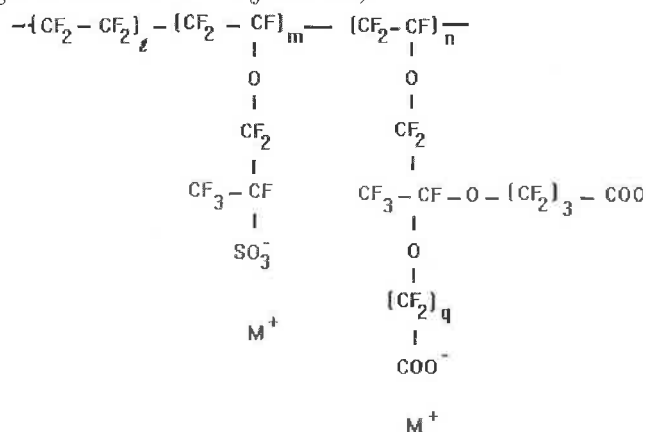


Formule 1 - Membrane NAFION.

Les masses moléculaires équivalentes sont comprises entre 1 000 et 1 600 g de polymère sous forme H⁺ ce qui correspond à des capacités d'échange de 1 à 0,6 meq/g.

Ces membranes possèdent un ensemble de propriétés remarquables qui les rendent aptes à remplir le rôle de séparateur de l'électrolyse chlore-soude : supersélectivité en présence de soude concentrée, tenue à des températures supérieures à 80 °C, excellente stabilité chimique au contact de la soude concentrée et du chlore. Ces membranes jouent aussi un rôle capital dans la constitution de piles à combustible.

Des membranes perfluorées dotées de propriétés comparables, mais réduisant le transport d'eau, par introduction de groupements carboxyliques, ont été mises au point par les deux compagnies japonaises Asahi Glass (membrane Flémion) et Tokuyama Soda (Neosepta F) dont la formule générale est la suivante (formule 2) :



Formule 2 - Membrane NEOSEPTA.

Structure

Les membranes échangeuses d'ions doivent répondre à un cahier des charges très précis. C'est pourquoi les proportions entre les trois composants essentiels du matériau actif (matrice macromoléculaire, eau, couple site échangeur d'ions - contre-ion) se situent dans des plages assez restreintes.

La question examinée ici est de savoir comment s'organisent, les uns par rapport aux autres, les composants des membranes échangeuses d'ions. Il est évident que le couple site échangeur d'ions - contre-ions étant composé d'espèces hydrophiles, ces deux composants se trouveront au contact de molécules d'eau et formeront avec l'eau une phase ou un ensemble de microphases aqueuses qui peuvent être assimilées à une solution de polyélectrolyte. Ces phases aqueuses (continues ou dispersées) sont distribuées dans un milieu hautement hydrophobe constitué de chaînes macromoléculaires (hydrocarbonées aliphatiques ou aromatiques, fluorocarbonées). En l'absence d'électrolyte sorbé, la molalité des contre-ions peut atteindre 10 équivalent-grammes par kilo d'eau de gonflement. La matrice polymère est composée de chaînes de longueurs différentes et de répartitions aléatoires et qui peuvent même être de natures chimiques différentes. Des méthodes physiques sont appliquées aux membranes échangeuses d'ions dans le but d'obtenir quelques informations sur leurs microstructures. Des résultats réellement exploitables ont pu être obtenus avec certaines membranes. Par contre, pour les autres types de membranes, peu de données directes ont pu être établies car ce sont des matériaux inorganisés qui révèlent même des inhomogénéités au niveau macroscopique.

Méthodes d'étude de la structure

Les méthodes physiques classiques qui permettent d'accéder à une image de la structure des matériaux solides sont essentiellement basées sur des phénomènes de diffraction des rayons X ou des neutrons. Ces méthodes sont susceptibles de mettre en évidence des structures possédant une certaine périodicité. Or, une grande majorité des membranes échangeuses d'ions sont constituées de matériaux à structure aléatoire et ne répondent donc pas à cette condition.

L'utilisation des techniques de diffraction aux petits angles, qui permettent de mettre en évidence des structures de périodicité plus grossière et bien plus large que les périodicités atomiques, a toutefois permis d'obtenir des signaux exploitables avec les membranes perfluorosulfoniques.

En principe, il existe un contraste suffisant entre la matrice et les zones riches en ions pour donner une image observable en microscopie électronique par transmission. Dans la pratique, l'image reste peu visible et on préfère traiter la membrane pour mieux révéler les zones hydrophiles. La technique la plus courante consiste à équilibrer, comme pour la détermination de la densité des sites, la membrane avec des ions métalliques tels que, l'argent, le fer, le plomb ou le ruthénium, qui sont précipités. La membrane est ensuite découpée en tranches ultra-fines au microtome et chaque échantillon observé. Cette approche n'apporte pas de données plus informatives que les techniques de diffraction.

Modèles structuraux

D'après la composition des membranes échangeuses d'ions, et compte tenu des interactions fortes entre les sites échangeurs d'ions et les molécules d'eau, il convient de s'interroger sur la manière dont sont réparties les unes par rapport aux autres, la ou les phases aqueuses et les chaînes macromoléculaires hydrophobes. Le premier modèle proposé est celui du modèle gel qui assimile la membrane à une phase homogène, tandis que les autres modèles sont basés sur une séparation de phase, où la matrice polymère inerte se trouve isolée de la ou des phases aqueuses incluant les sites échangeurs d'ions et les ions mobiles.

Modèles à phase unique

Ce sont les modèles les plus simples et les plus répandus car les plus couramment exploités dans l'analyse physico-chimique du transport de matière au sein de ces membranes. Le modèle gel assimile la membrane à une solution aqueuse de polyélectrolyte où les chaînes demeureraient immobilisées et reliées entre elles. Sur le plan physico-chimique, la membrane-gel est traitée comme une solution d'électrolyte dont une partie des charges ioniques, les sites échangeurs d'ions, demeurent fixée sur les chaînes matrice qui constituent une matrice hautement poreuse de la membrane.

Modèles à deux phases

Dans ce modèle, le matériau membranaire, équilibré avec une solution aqueuse d'électrolyte, n'est plus assimilable à une phase unique mais à deux phases très intimement imbriquées, l'ensemble évoquant une éponge imbibée d'eau. Dans cette séparation de phases, une partie importante des chaînes macromoléculaires hydrophobes constitue la phase solide poreuse, matrice inerte de la membrane. L'autre partie des chaînes entre dans la composition d'une phase gel qui réunit les autres composants (sites échangeurs d'ions, eau, contre-ions et co-ions). Une représentation très schématique de ce modèle est donnée par la *figure 3*.

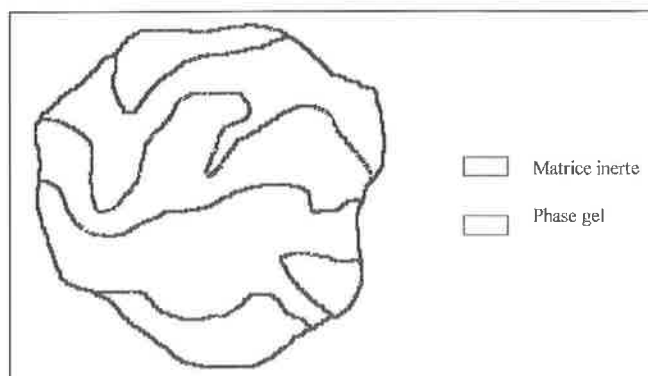


Figure 3 - Représentation schématique du modèle à deux phases.

Modèles à trois phases

Dans ce modèle, le matériau membranaire est constitué de trois phases intimement imbriquées les unes dans les autres [3, 4]. Une représentation très schématique et très générale de ce modèle est donnée sur la *figure 4*.

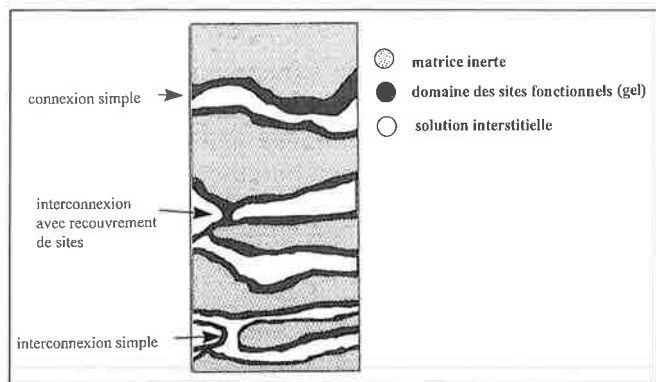


Figure 4 - Illustration schématique du modèle à trois phases.

La phase matrice inerte qui réunit une grande partie des chaînes hydrocarbonées ou hydrofluorées ne contient ni eau ni site échangeur d'ions. Elle peut être assimilée à une phase constituée par le polymère de départ.

La zone active de la phase interstitielle que l'on peut continuer à considérer comme un gel, réunit un reliquat de chaînes hydrocarbonées ou hydrofluorées, les sites échangeurs d'ions et les motifs qui les portent, ainsi que les contre-ions équilibrant la charge électrique de ces sites, et enfin une partie de l'eau de gonflement.

La troisième phase est composée de l'électrolyte sorbé en solution dans la seconde fraction de l'eau de gonflement. La phase gel constitue donc une interphase placée entre la matrice macromoléculaire et la solution aqueuse interne qui ne contient que l'électrolyte sorbé.

Microstructure de membranes particulières

La microstructure des MEI n'a pu être décrite de manière précise que pour les membranes ionomères perfluorées [5].

À l'exception des membranes ionomères perfluorées, les autres membranes font apparaître une image hétérogène de la structure. Il n'y a pas d'organisation détectable par les techniques physiques. Le modèle gel, fondé sur l'hypothèse d'une membrane assimilable à une seule phase, paraît tout à fait irréaliste bien qu'il permette l'application des équations de transfert valables dans les milieux continus.

Pour ces matériaux membranaires, il convient d'isoler la matrice du polymère dont le rôle n'est pas négligeable puisqu'elle conditionne les propriétés élastiques de l'ensemble de la structure. Il est admis que les membranes contiennent une phase interstitielle que l'on peut diviser en, au moins, deux parties bien distinctes. La première est caractérisée par la présence prépondérante d'eau et d'électrolyte. Elle est parfois considérée comme ayant une composition identique à celle de la solution d'équilibre. La seconde englobe des zones riches en sites échangeurs d'ions et assure l'essentiel des propriétés de sélectivité. Pour les membranes ionomères perfluorées, une structure plus organisée a pu être mise en évidence (figure 5). C'est pourquoi, avec ces dernières membranes, les études sur les relations entre les propriétés de transport de la membrane et les données structurales pourront être poussées.

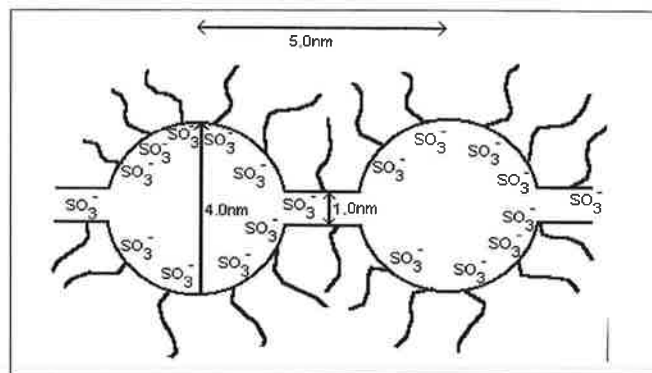


Figure 5 - Le modèle à réseau de microdomaine aqueux (cluster-network model) proposé par Gierke [11] pour la structure des membranes ionomères perfluorosulfoniques.

Caractérisation

Les premières études physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions étaient fondées sur une approche phénoménologique. Dans celle-ci la membrane est considérée comme une boîte noire dans laquelle composition chimique et structure sont totalement ignorées. Des relations mathématiques sont établies entre d'un côté les flux de matières et d'électricité traversant la membrane et de l'autre côté les forces de transfert, essentiellement la différence de potentiel chimique des ions et la différence de potentiel électrique des deux solutions électrolytiques de part et d'autre de la membrane.

Or les membranes échangeuses d'ions remplissent des fonctions différentes et bien définies : conduction ionique, barrière de diffusion, transport sélectif. Pour comprendre les bases physico-chimiques des mécanismes qui déterminent ces fonctions il est impératif de dépasser le stade de l'analyse phénoménologique.

Les études physico-chimiques actuelles visent à établir des relations de cause à effet entre d'un côté la composition et la structure du matériau membranaire et de l'autre côté les phénomènes mis en jeu. Ce type d'investigation a été largement développé pour les membranes biologiques et leurs modèles dont les structures sont paradoxalement mieux connues que celles des MEI. Néanmoins, cette forme d'analyse permet de mieux comprendre, dans une même approche, les mécanismes physico-chimiques à la base des phénomènes propres aux membranes.

Les connaissances sur ces membranes ne peuvent pas demeurer au stade qualitatif. Elles exigent que soit déterminées les valeurs des paramètres qui caractérisent la membrane, sa composition, sa structure et ses multiples propriétés.

Une première série de méthodes et techniques de caractérisation a pour objet d'obtenir des informations sur le matériau membranaire et permet d'accéder à des paramètres qui ne dépendent ni de la composition des solutions avec lesquelles la membrane se trouve en contact ni des forces de transfert qui lui sont appliquées.

Une seconde série de méthodes et de techniques de caractérisation permet d'accéder à des informations concernant la membrane immergée dans une solution aqueuse de composition donnée. L'ensemble membrane-solution se trouvant à l'équilibre thermodynamique. Les paramètres obtenus sont,

bien sûr, fonction de la nature et de la composition de la solution.

Une troisième série de paramètres concerne la membrane à l'état de fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'elle se trouve être le siège de phénomène de transport. La composition du matériau n'est plus la même en tous points. De plus les flux étant fonction de la force de transfert appliquée, on s'attache à déterminer des paramètres qui caractérisent les propriétés de transport de la membrane dans des conditions bien définies.

L'intérêt des études de caractérisation est multiple. Elles permettent d'accéder à la connaissance des mécanismes de fonctionnement de la membrane en définissant des méthodes issues d'études fiables et normalisées. Les relevés des paramètres permettant de confirmer ou d'infirmer la validité des modèles. Ces techniques permettent également d'assurer un contrôle de la fabrication et de situer les performances des membranes nouvellement élaborées par rapport à celles des membranes existantes.

La caractérisation des membranes permet aussi d'enregistrer l'évolution d'une membrane particulière au cours du fonctionnement, afin de déterminer si les propriétés de base sont altérées. Par exemple lorsqu'on procède à des essais de longue durée, on peut suivre ainsi le vieillissement des membranes par des tests normalisés qui permettront de prévoir leur fréquence de renouvellement et d'obtenir des indications quantitatives d'intérêt économique.

Les tests de caractérisation doivent être normalisés car, en général, les fabricants de membrane ne donnent que quelques grandeurs caractéristiques et omettent de préciser par quelles méthodes elles ont été obtenues. De plus, les états de référence et les milieux de mesure sont souvent différents, ce qui rend les comparaisons difficiles. Il existe des normes dont certaines sont proches de celles des résines échangeuses d'ions qui permettent d'harmoniser les études de caractérisation.

Le matériau sec est caractérisé par la nature chimique de ses composants (matrice polymère ou échangeur d'ions, trame, réticulant). La spectroscopie vibrationnelle (IR ou Raman) permet d'affiner la connaissance et de quantifier les compositions respectives de ces éléments. Le paramètre de composition le plus important est la capacité d'échange. Il représente le nombre de sites fonctionnels échangeables par unité de masse à sec du matériau membranaire. Cette détermination est normalisée en suivant une procédure faisant appel à une réaction d'échange d'ions. Le nombre de sites échangeables dépend de l'accessibilité des contre-ions donc de la nature de ces contre-ions.

Propriété des membranes à l'équilibre avec une solution

Lorsqu'une MEI se trouve au contact d'une solution électrolytique - aqueuse ou non aqueuse -, le nouvel état d'équilibre est caractérisé par trois paramètres :

- la quantité d'électrolyte sorbé,
- le taux de gonflement,
- la différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution.

L'état d'équilibre est défini par l'égalité des potentiels électrochimiques de chacun des ions présents dans la membrane et dans la solution et d'autre part par l'égalité du potentiel chimique du solvant dans la solution et dans la membrane.

Examinons le cas d'une membrane échangeuse de cation à l'équilibre avec une solution aqueuse. Il faut savoir que la majorité des solutions au contact des membranes échangeuses d'ions, dans les conditions de travail, sont des solutions aqueuses. Le partage de l'électrolyte 1.1, $A \cdot M^+$, obéit à l'égalité des potentiels électrochimiques. Cette loi, dans le cas où la MEI est assimilable à un gel donne les équations suivantes :

$$\mu_{oM^+}^e + RT \ln a_{M^+}^e + F \Phi^e = \mu_{oM^+}^m + RT \ln a_{M^+}^m + F \Phi^m$$

$$\mu_{oA^-}^m + RT \ln a_{A^-}^e - F \Phi^e = \mu_{oA^-}^m - RT \ln a_{A^-}^m - F \Phi^m$$

ou μ_0 est le potentiel chimique standard, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, a sont les activités, Φ le faraday, désigne les potentiels électriques.

D'autre part, l'électroneutralité dans la phase membrane permet d'écrire l'équation suivante :

$$c_{M^+}^m = c_{A^-}^m + X$$

ou c représente la concentration dans la membrane et X la capacité d'échange.

En admettant que les coefficients d'activité des ions dans la membrane sont égaux à l'unité ; des trois équations ci-dessus, on déduit :

$$c_{A^-}^m = -X + \frac{\sqrt{X^2 + 4c^2 f^2}}{2}$$

La charge des co-ions présents dans la phase membrane est équilibrée par une charge égale portée par les contre-ions. Ces deux ions constituent l'électrolyte sorbé présent dans la solution interstitielle de la membrane. Lorsque la membrane est idéalement permselective, c'est-à-dire lorsque les concentrations en électrolyte dans la solution sont faibles, la quantité d'électrolyte sorbé sera négligeable.

Dans une première approche, la teneur en électrolyte sorbé permet de quantifier, la perméabilité sélective d'une MEI. Dans le domaine des faibles concentrations en électrolyte dans la solution, la quantité d'électrolyte sorbé est très faible, la membrane peut être considérée dans ce domaine comme idéalement permselective, c'est le domaine d'exclusion de Donnan.

Aux fortes concentration en électrolyte, la membrane contient des quantités non négligeables de co-ions : elle n'est plus idéalement permselective.

Gonflement - Tenue aux solvants

La présence d'espèces ionisées au cœur du matériau membranaire (sites échangeurs d'ions, contre-ions et co-ions) entraîne la pénétration d'une certaine quantité d'eau (eau de gonflement) au sein du matériau membranaire. A l'équilibre de gonflement, l'énergie liée aux forces élastiques qui s'exercent sur la matrice des chaînes polymères est contrebalancée par l'énergie d'hydratation des espèces ionisées. L'équilibre de gonflement sera quantifié par la

teneur en eau de la membrane. Ce paramètre représente la fraction d'eau en volume ou en masse par rapport aux matériaux membranaires complètement déshydratés.

La teneur en eau dépend de paramètres propres au matériau (nature des groupes échangeurs d'ions, nature des chaînes polymères et degré de réticulation). Elle dépend aussi des paramètres de composition de la solution externe (nature des contre-ions et des co-ions ainsi que de la concentration de l'électrolyte). Pour les fortes concentrations en électrolyte externe, la teneur en eau diminue car le potentiel chimique de l'eau est abaissé dans la solution.

L'équilibre thermodynamique imposera un abaissement du potentiel chimique de l'eau au cœur de la membrane. D'une manière générale, une forte polarité du contre-ion ainsi qu'une forte densité de sites échangeurs d'ions accroissent la teneur en eau alors qu'un fort degré de réticulation l'abaisse. La teneur en eau dépend aussi de l'histoire de la membrane. Si les contraintes mécaniques ou thermiques ont rompu certaines liaisons entre les chaînes macromoléculaires, la teneur en eau augmentera car l'énergie liée aux forces élastiques de la matrice a été abaissée.

Pour certaines utilisations telle que l'électrosynthèse organique, la membrane se trouve équilibrée avec des solutions non aqueuses. Le gonflement par le solvant de la solution intervient. C'est un paramètre dont il faut tenir compte lorsqu'on étudie les membranes échangeuses d'ions en milieu organique. D'une manière générale, la pénétration de solvants, c'est-à-dire le gonflement, est d'autant plus important que le solvant est polaire et que sa molécule est petite. Le gonflement sera plus important par exemple pour l'alcool méthylique que pour les alcools à plus longue chaîne. Il faut néanmoins tenir compte du pouvoir dissolvant du solvant organique qui peut affecter la tenue des membranes. Pour

toute utilisation de membrane échangeuse d'ion en milieu organique, il faut au préalable s'assurer que le gonflement ne va pas provoquer une altération de la membrane.

Dans le cas d'un contact avec un mélange hydro-organique, la membrane se gonflera préférentiellement avec de l'eau.

Membranes échangeuses d'ions en milieu organique

Conçu initialement pour une utilisation en milieu aqueux les MEI ont été appliquées depuis quelques années au milieu organiques en particulier pour la synthèse organique ou l'électrosynthèse. En effet, de nombreux procédés de synthèse électrochimique s'effectuent en solvant non aqueux et font appel à des réactions de substitutions « moléculaire ».

C'est pourquoi des études de ces MEI en milieu organique ont été envisagées afin d'intégrer ces membranes aux procédés d'électrosynthèse [6].

Il est possible de classer les utilisations de ces MEI en milieu organique en deux catégories suivant leur mode d'utilisation.

1) les MEI sont intégrées dans un procédé d'électrolyse ; il s'agit alors d'électrolyse à membranes associées aux procédés d'électrosynthèse.

2) les MEI sont utilisées pour séparer les produits de synthèse généralement par électrodialyse directement dans le milieu de synthèse.

L'objectif commun de l'utilisation des MEI est la séparation ionique de matière en évitant la formation de sous produits indésirables.

Tableau I - Résistance chimique de MEI dans quelques milieux hydro-organiques.

FABRICANT	ASAHI GLASS				TOKUYAMA.SODA			
MEMBRANE	SELEMION				NEOSEPTA			
CODE	CMV	AMV	ASV	DMV	CMX	CM1	AMX	AM1
Milieu Etylène glycol 30 %	O	O	O	O	O	O	O	O
Phénol 6 %	X	O	O	∇	X	X	O	O
Ethanol 50 %	O	O	O	O	O	O	O	O
Acétone 15 %	∇	∇	∇	∇	∇	O	O	O
Acide acétique 50 %	O	O	O	O	O	O	O	O
Dioxane 30 %					∇	∇	∇	∇
Acétaldéhyde 30 %	∇	O	O	O				
Triéthylamine 50 %	∇	O	O	∇				
Pyridine 50 %	∇	O	O	O				
Méthyl Cellosolve 50 %	∇	O	O	O				
Méthyl-éthyl cétone 15 %	O	∇	∇	∇				
Crésol 2,6 %	∇	O	O	∇				

O Bonne

∇ Moyenne

X Mauvaise

Séparation par procédés électromembranaires

L'intégration des MEI dans les synthèses chimiques permet d'éviter la formation de co-produits ou sous-produits. Ces membranes permettent de n'introduire dans le milieu réactionnel que les composés qui formeront le produit final.

Le schéma de la figure 6 montre l'apport de la technique électromembranaire. Dans un réacteur classique les différents réactifs sont introduits et le résultat est, en sortie de réacteur, un mélange de composés qu'il faut séparer et purifier. L'électrodialyse permet d'introduire sélectivement les réactifs en évitant ainsi les étapes de séparation et purification. Ce système est bien entendu essentiellement adapté aux réactions de substitution, réactions extrêmement classiques en chimie organique.

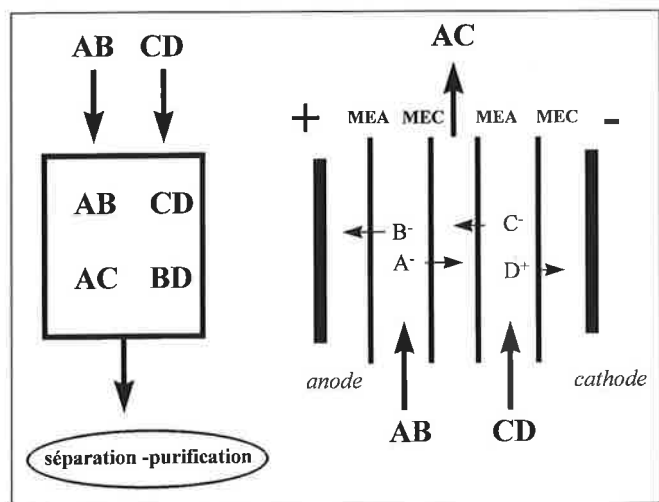


Figure 6 - Schéma d'un réacteur classique et d'un réacteur électromembranaire pour la synthèse d'un produit AC à partir des réactifs AB et CD.

Par exemple, l'époxydation d'halogéno-alcools est possible et très grandement facilitée par l'utilisation de MEI [7]. En effet, ce procédé évite la formation d'un sel due à l'introduction d'hydroxyde alcalin. Dans ce cas, grâce aux MEI les ions OH⁻ sont introduits via une membrane échangeuse d'anions soumise à un champ électrique (figure 7).

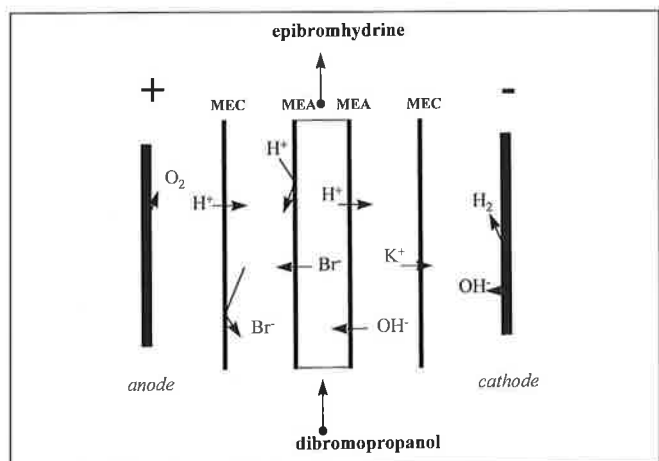
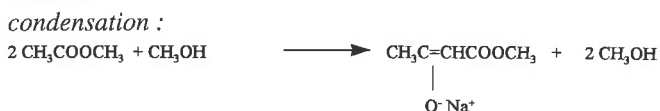


Figure 7 - Principe du procédé électromembranaire d'époxydation d'un di-halogéno-alcool.

Autre exemple significatif, la production d'esters acétoacétique par procédés électromembranaire. C'est l'utilisation d'une membrane bipolaire et de membranes échangeuses de cations qui permet d'éviter l'introduction d'acide et donc la formation de sels [8]. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le compartiment d'électrodialyse est séparé par une membrane bipolaire et une membrane échangeuse de cations. La membrane bipolaire permet l'apport de H⁺ pour acidifier l'énoate tandis que la membrane échangeuse de cations permet le départ du sodium du compartiment. L'ensemble fonctionne dans un milieu méthanolique.

Electrolyse à membrane

L'utilisation des MEI dans les processus d'électrolyse a été largement étudiée en milieu aqueux. L'exemple le plus connu est sans conteste le procédé chlore-soude. Dans toute électrolyse il est nécessaire d'éviter le mélange des produits issus de la réaction anodique et ceux issus de la réaction cathodique. Cette séparation doit se faire tout en assurant la conductivité électrique de la solution. Les séparateurs poreux classiques peuvent avantageusement être remplacés par des membranes échangeuses d'ions afin de contrôler sélectivement le passage des cations ou des anions.

L'application des MEI en milieu organique, dans le cas de l'électrosynthèse, conduit à l'élimination spécifique des ions formés aux électrodes. La figure 8 présente le principe de fonctionnement d'électrodes associées aux MEI pour l'oxydation ou la réduction de composés organiques [9, 10].

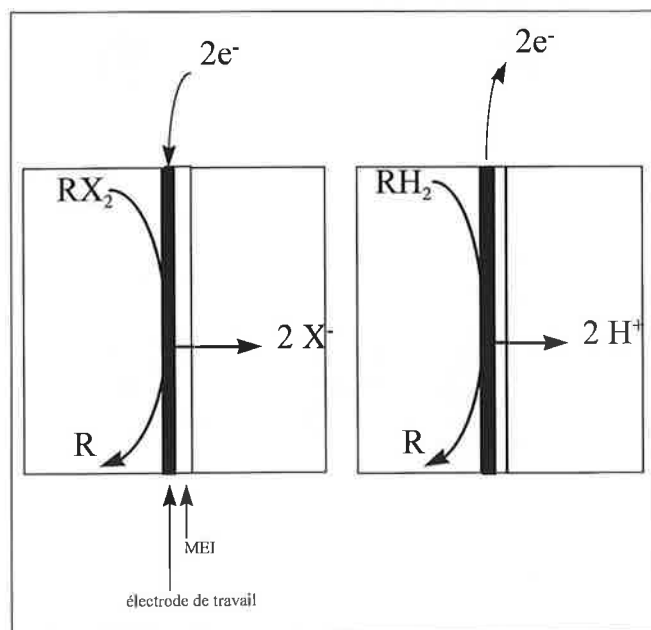


Figure 8 - Principe de l'électrolyse associant les MEI.

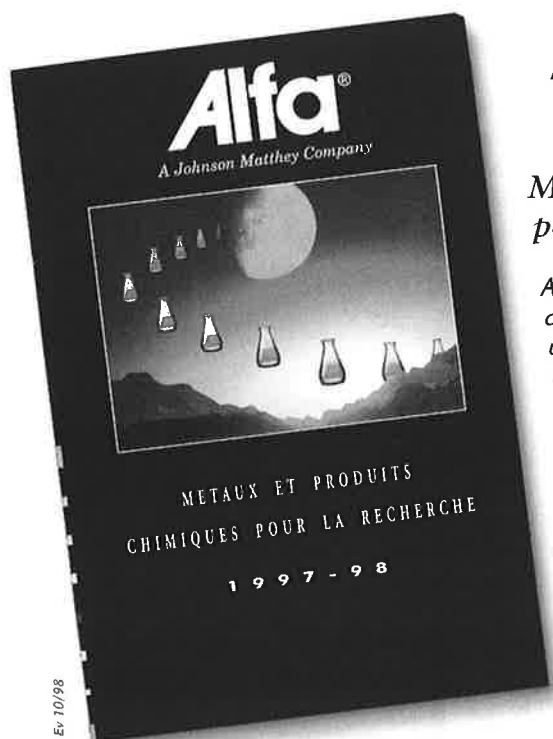
Conclusion

L'utilisation des MEI en électrosynthèse ou en synthèse organique permet de simplifier notablement certains procédés. Toutefois, la stabilité de ces membranes en milieu non aqueux et surtout leur mode de fonctionnement demeurent mal connus. Même si quelques exemples montrent les avantages notables des MEI, leur utilisation systématique en milieu organique n'est pas encore à l'ordre du jour. Le problème de la stabilité à long terme de ces matériaux se pose pour un fonctionnement permanent en milieu non aqueux.

Références

[1] Hellferich F., *Ion Exchange*, Mac Graw-Hill, Book Company Inc, New York, 1962

- [2] Frilette V., *J. Phys. Chem.*, **1956**, 60, p. 435.
 [3] Hervaud Y., Boutevin B., Gavach C., « *Ion Exchange membranes* » in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Solamone Editor, Vol. 5, H-I, CRC, Press 1996.
 [4] Tugan I., Pourcelly G., Gavach C., *J. Membrane Sci.*, **1993**, 85, p. 183.
 [5] Eisenberg A., Yeager H.L., *Perfluorinated Ionomer Membranes ASC. Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, 1982.
 [6] J. Sarrazin *Electrochim. Acta* **1987**, 32, p. 525.
 [7] A. Manaf, R. Audinos *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, p. 1009.
 [8] S. Sridhar, C. Feldmann, *J. Membr. Sci.*, **1997**, 124, p. 175.
 [9] J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 137, p. 183.
 [10] E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 6, p. 1200.
 [11] Gierke T.D., Hsu W.Y., The cluster - Network model of ion clustering in perfluorosulfonated Ionomer Membranes, Eisenberg A., Yeager H.L. Editor ACS, Symposium series 180, American Chemical Society, Washington D.C., 1982, pp. 283-307.



ALFA - Un nouveau partenaire Merck

Métaux & Produits Chimiques pour la Recherche

Avec les 10 000 produits que contient le catalogue ALFA, nous vous proposons une source d'approvisionnement unique en produits chimiques, métaux et matériaux pour la recherche.

En complément, ALFA fournit également des produits en quantités Bulk à des prix très compétitifs.

Si vous recherchez des quantités plus importantes, des produits non référencés dans ce catalogue, des spécifications plus précises, différents types d'emballages, n'hésitez pas à nous contacter.

Il regroupe :

- ✓ des éléments inorganiques, organiques ou organométalliques
- ✓ des éléments purs
- ✓ des composés à base de métaux précieux
- ✓ des catalyseurs
- ✓ des terres rares etc.

Merck S.A. France
Division Réactifs

5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Marne Cedex
Téléphone : 01 43 94 54 00 Télécopie : 01 48 76 58 15