



CARACTERISATION ELECTROLYTIQUE DE L'EAU DE MER

ELECTROLYTIC CHARACTERIZATION OF SEA WATER

| Marie Hélène Danielle Vavy ^{1,2*} | Mamiharijaona Ramaroson ¹ | and | LehimenaClement ² |

¹. Université d'Antsiranana | Ecole Supérieure Polytechnique | Laboratoire de chimie des matériaux | BP : O, 201, Antsiranana | Madagascar |

². Université d'Antsiranana | Faculté des Sciences | Laboratoire de chimie | BP : O, 201, Antsiranana | Madagascar |

| Received 17 April 2019 |

| Accepted 22 May 2019 |

| Published 01 June 2019 |

| ID Article | Marie-ManuscriptRef.1-ajira140519 |

RESUME

Contexte : La nature est entourée de matières inépuisables, exploitables et écologiques pour créer de l'énergie. L'eau de mer fait partie de ces ressources naturelles. Il s'avère intéressant de caractériser l'eau de mer dans la baie de Diégo Suarez située au nord de Madagascar pour développer de l'énergie électrochimique. **Objectifs :** Obtention de l'énergie renouvelable à partir de l'eau de mer électrolyte. **Méthodes :** Analyse de la concentration en sel de l'eau de mer par la méthode de Mohr. Mesure du pH, de tension et de la densité du courant au cours de l'expérience. Amélioration de la tenue en corrosion par la feuille de musacée. **Résultats :** L'analyse par la méthode de Mohr a montré que la salinité de la mer qui nous entoure est de 36,8g/L. Le pH de la solution varie peu mais la tension reste stable à 850mV, l'incorporation de la feuille de musacée corrige le pH et rend l'eau de mer moins agressive vis-à-vis du métal. **Conclusions :** Cette étude prouve la possibilité d'obtenir de nouvel stockage d'énergie à partir de l'eau de mer qui peut mener à un développement de l'énergie renouvelable.

Mots-clés : électrolyte, eau de mer, énergie renouvelable, feuille de musacée, corrosion électrochimique

ABSTRACT

Background: Nature is surrounded by inexhaustible, exploitable and ecological materials to create energy. Seawater is one of those natural resources. It is interesting to characterize the seawater in the Bay of Suarez Diégo located north of Madagascar to develop electrochemical energy. **Objective:** Obtaining renewable energy from seawater electrolyte. **Method:** Analysis of salt concentration of seawater by the method of Mohr. Measurement of pH, voltage and current density during the experiment. Improved resistance to corrosion by the mushroom leaf. **Results:** Analysis by Mohr's method showed that the salinity of the sea around us is 36.8. The pH of the solution varies little but the tension remains stable at 850mV, the incorporation of the mushroom sheet corrects the pH and makes the seawater less aggressive towards the metal. **Conclusion:** This study proves the possibility of obtaining new energy storage from seawater that can lead to the development of renewable energy.

Keywords: electrolyte, seawater, renewable energy, mushroom leaf, electrochemical corrosion

1. INTRODUCTION

La conduction ionique pour le transport d'électricité dans les matériaux est généralement assurée par des électrolytes sous formes liquides ou solides. Ces électrolytes sont au cœur de tout système électrochimique, ils sont un élément essentiel des générateurs électrochimiques ou des cellules de procédés industriels, ou encore un élément clé de la corrosion de nombreux métaux.

Comme les océans et mers occupent la plus grande partie de la surface de la Terre, pourquoi ne pas mettre en profit cette ressource naturelle qui est encore en cours de développement. Pour valoriser cette ressource, nous proposons une étude de nouvel stockage d'énergie plus simple et facile à exploiter à partir de l'eau de mer utiliser comme électrolyte. Le chimiste William Dittmar a établi que la plus grande particularité des océans et mer est que les proportions relatives de leurs constituants sont sensiblement constantes [1]. En effet, l'eau de mer est un multi-électrolytique complexe par ces nombreux constituants [2,3] et possède une forte conductivité très variés suivant la pression, la température et la salinité [4]. Cette propriété indique que l'eau de mer assure un bon transport ionique, c'est l'une des propriétés que doit avoir un électrolyte. Notre pays est riche en matières de ressources minérales comme le carbone graphite et le zinc [5], le zinc possède un faible potentiel d'oxydoréduction cela prouve son utilité dans la protection galvanique cathodique des aciers comme anode sacrificielle [6], est la raison pour lesquelles ce sont fixés notre choix des matériaux aux électrodes. Puisque l'eau de mer est un milieu agressif vis-à-vis aux matériaux en son contact [7], nous proposons à utiliser des feuilles de musacée (bananier) en l'imprégnant tout

simplement dans la solution électrolytique. Ces feuilles de musacée (bananier) sont riches en acide organique qui joue un rôle d'inhibiteur pour ralentir la corrosion des matériaux [8,9].

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels : Les matériels utilisés sont énumérés dans le tableau ci-après :

Tableau 1 : Le tableau présente les matériels utilisés.

Réactifs et Matériels	Matérielset Appareillages	Solution électrolytique
Chlorure de sodium	Fiole jaugé	Eau de mer
Chromate de potassium	Bécher	Chlorure de sodium
Nitrate d'argent	Electrode (zinc et graphite)	
Eau distillée	Cellule électrochimique	
	pH-mètre	
	Multimètre	
	Balance de précision	

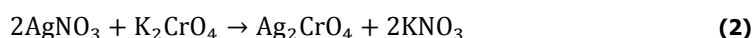
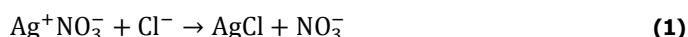
2.2 Méthodes :

2.2.1 Prélèvement et analyse de l'eau de mer : L'échantillon d'eau analysé a été prélevé sur les côtes de Diégo Suarez dite Piscine anglaise. L'eau de mer contient en abondance du Chlorure de sodium dissous et ce dernier n'est que un des très nombreux composés ioniques (ou sels) présents dans l'eau de mer. Les proportions des différents sels dissous sont sensiblement constantes selon William Dittmar, il suffit de déterminer la concentration d'un seul de ces sels dissous pour connaître la salinité totale d'un échantillon d'eau de mer. Cette analyse a été faite dans le but de prouver la quantité en sel de l'eau de mer de la baie de Diégo Suarez. Elle a été déterminée par la méthode de Mohr. Le pH de la solution a été déterminé par un pH-mètre de type PH-009(III), type : High Accuracy Pen (WithTemperature Display).

La méthode de Mohr consiste au titrage des ions chlorure par précipitation avec les ions argent en présence d'ions chromates. En présence de nitrate d'argent, les ions Chlorures sont mobilisés pour former du chlorure d'argent. L'utilisation de chromate de potassium K_2CrO_4 à titre d'indicateur est basée sur la propriété de l'ion chromate CrO_4^{2-} de donner avec ion argent Ag^+ un précipité rouge brique de chromate d'argent Ag_2CrO_4 qui ne commence toutes fois à se déposer qu'après que les ions chlorure Cl^- à doser ont été pratiquement tous précipités sous forme de chlorure d'argent $AgCl$.

Un dosage par titrage direct est une technique de dosage mettant en œuvre une réaction chimique. La réaction de titrage doit être quantitative, c'est-à-dire totale, rapide et unique.

Les réactions mises en jeu dans ce dosage :



Tous les ions halogénures présents dans l'eau de mer réagissent de la même façon. On mesure bien par cette méthode la chlorinité. L'étude sera faite en ne considérant que l'ion chlorure. Le résumé de la quantité des réactifs et de l'échantillon de l'eau de mer est représenté dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Le tableau montre la quantité volumique, la concentration massique et molaire des réactifs utilisés et de l'échantillon de l'eau de mer

Quantité volumique, molaire et massique	
Solution de chlorure de sodium	30 g.L ⁻¹
Eau de mer	100 mL
Nitrate d'argent	0,025 mol.L ⁻¹
Chromate de potassium	Quelques gouttes

2.2.3 Réalisation d'un banc d'essai : Dans ce banc d'essai, la réalisation se fait en deux temps, une cellule électrochimique avec l'eau de mer électrolyte et l'autre avec de l'eau salée de chlorure de sodium à une concentration de 30 g.L⁻¹ dont elles sont composées essentiellement par les mêmes électrodes (cathode et anode). Dans cette expérience, nous avons le but de trouver la variation de la densité de courant et la tension au borne de la cellule ainsi que l'influence de l'eau de mer en tant que électrolyte.

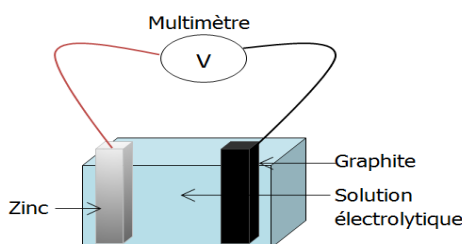


Figure 1 : La figure présente le schéma du montage de la cellule électrochimique

La plaque de zinc et de graphite ont été conçue au sein de notre laboratoire pour avoir l'épaisseur voulu. Le zinc constitue l'anode (pôle négatif) et le siège de réaction d'oxydation. Le graphite est le siège de la réaction cathodique de réduction des espèces dissoutes dans l'électrolyte. La dimension des électrodes utilisées est présentée dans le tableau ci-après :

Tableau 3 : Le tableau montre la dimension des électrodes de zinc et de graphite utilisé.

	Masse (g)	Aire (cm ²)
Graphite	8,98	52,8
Plaque de Zinc	245,34	92,16

La solution électrolyte est en général une solution de l'eau de mer naturelle et une solution de chlorure de sodium NaCl a une concentration de 0,57 mol.L⁻¹, qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer. Le volume de chacun est de 300 mL.

Cette concentration en ions chlorures est utilisée pour faire la comparaison concernant l'influence des multicompositions de l'eau de mer mise en jeu dans la cellule.

Les valeurs de différence de potentiel, de l'intensité de courant et de la variation de pH ont été prélevées, pendant six semaines.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Détermination de la salinité et de la chlorinité de l'eau de mer de la baie de Diégo Suarez par la méthode de Mohr :

Au cours de titrage, on a procédé 4 tests et chaque test a été comparé par la solution étalon dont les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Tableau montrant les résultats obtenus lors des dosages.

Eau testé	Solution étalon	Solution de l'eau de mer			
		1	2	3	4
Volume équivalent V_{eq} (mL)	10,50	6,10	5,77	5,79	5,85
Teneur NaCl (g.L ⁻¹)	30,00	34,85	33,00	33,08	33,42
Chlorinité (g.L ⁻¹)	18,21	21,15	20,03	20,08	20,29
Salinité S	32,90	38,21	36,17	36,26	36,64

En combinant les résultats des quatre tests, on obtient la valeur moyenne en salinité, chlorinité et en teneur de chlorure de sodium (Tableau).

Tableau 5 : Tableau montrant les valeurs moyennes de la Salinité, de chlorinité et de la teneur en NaCl de l'eau de mer de la baie de la piscine anglaise de Diégo Suarez.

Solution de l'eau de mer	
Teneur NaCl (g.L ⁻¹)	33,58
Chlorinité (g.L ⁻¹)	20,38
Salinité S	36,82

Compte tenu des résultats de l'analyse de l'eau de mer obtenue par la Société Salinière de Madagascar et de l'analyse que nous avons effectuées, la salinité de l'eau de mer de la baie de Diégo Suarez reste quasiment constante avec une valeur moyenne de salinité de 36,82 et de chlorinité de 20,38 g.L⁻¹ d'eau de mer.

3.2. Influence de pH :

Puisque dans une cellule électrochimique il y a toujours des échanges ioniques impliquant dans la solution électrolytique, cela se traduit par une variation de pH selon la courbe suivante.

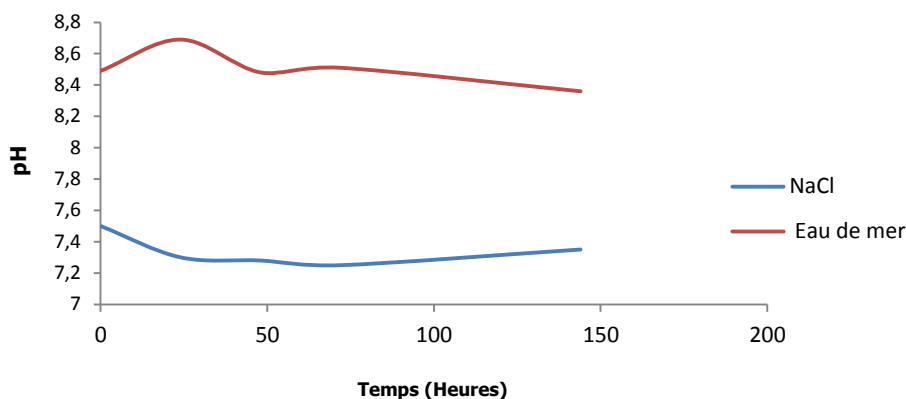
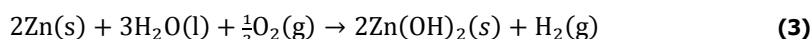


Figure 2 : La figure montre la variation du pH en fonction du temps de la solution électrolytique de l'eau de mer et l'eau salée (NaCl : 0,57 mol.L⁻¹)

Compartiment de l'eau de mer

Au cours de l'essai, le pH de la solution varie peu et le niveau de la solution a été réduit à la moitié de son volume initiale. D'après le diagramme de Pourbaix à 25°C dans une série de pH entre $8 \leq \text{pH} \leq 11$, le zinc réagit rapidement avec l'oxygène pour donner une couche non protectrice de produit d'oxydation à la surface du métal.



Cela prouve la présence de fine couche de dépôt sur la surface du zinc et entraîne la modification de celle-ci.

Compartiment de l'eau salée (NaCl : 0,57 mol.L⁻¹)

Dans l'intervalle de pH où se trouve cette solution, en plus en milieu aéré, le zinc s'oxyde et l'eau se réduit rapidement.

Cela explique la forte précipitation de couche de sel qui se forme rapidement à la surface du métal et réduit brusquement le pH de la solution.

3.3. Mesure de tension et de l'intensité du courant :

- Tension mesurée dans chaque cellule

Le résultat de l'évolution de tension du courant mesuré au cours de quinze jours est présenté dans la figure suivante :

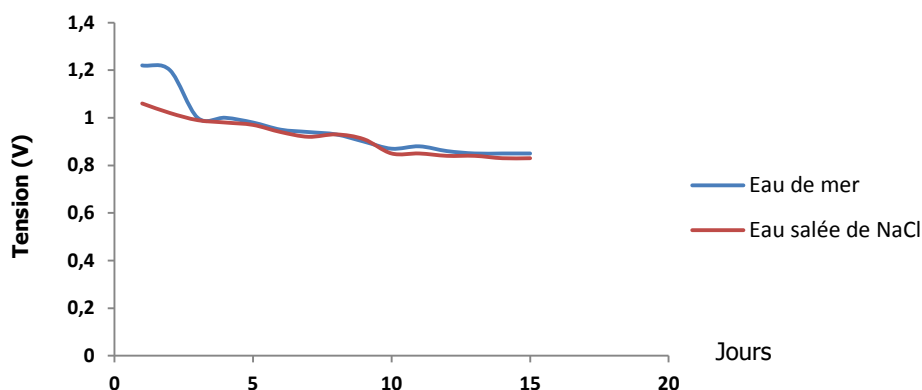


Figure 3 : La figure montre l'évolution de la tension mesurée pendant quinze jours des deux cellules à électrolytes eau de mer et eau salée (0,57 mol.L⁻¹).

Dans le compartiment de l'eau de mer, la tension se stabilise à 1,22V et se réduit continuellement et reste plus ou moins constante à une valeur de 0,85V. Pour le compartiment de l'eau salée (0,57 mol.L⁻¹), elle se stabilise à 1,06V et se réduit jusqu'à atteindre 0,83V à la fin de l'expérience.

- Intensité du courant

Le résultat de l'évolution de l'intensité du courant mesuré est représenté dans la figure ci-après :

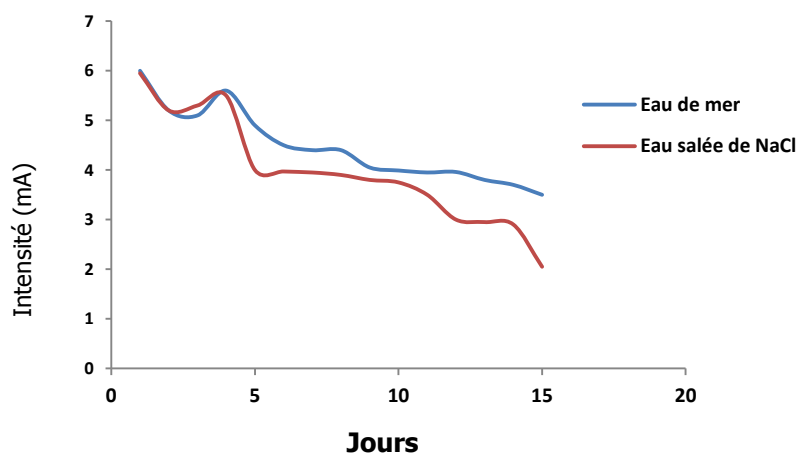


Figure 4 : La figure montre l'évolution de l'intensité du courant pendant quinze jours des deux cellules à électrolyte eau de mer et eau salée ($0,57 \text{ mol.L}^{-1}$)

Dans le compartiment de l'eau de mer, l'intensité se stabilise à 6mA et se réduit jusqu'à 3,5mA à la fin de l'expérience. Dans le compartiment de l'eau salée ($0,57 \text{ mol.L}^{-1}$), elle se stabilise à 5,95mA et se décroît progressivement à une valeur de 2,05mA au bout de 15 jours.

Pendant ces quinze jours, on constate que la tension des deux compartiments varie peu tandis que l'intensité du courant est pratiquement différent cela du être aux différentes caractéristiques de ces deux électrolytes eau de mer et l'eau salée ($0,57 \text{ mol.L}^{-1}$). Le niveau de l'eau de mer réduit peu et celui de l'eau salée ($0,57 \text{ mol.L}^{-1}$) réduit brusquement et ce dernier se traduit par une moindre surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, donc cela engendre l'abaissement brusque de l'intensité du courant. D'autre part, des dépôts blanchâtres sont observés sur la surface des électrodes, surtout au niveau de compartiment de l'eau salée et ce de l'eau de mer n'atteint que quelque micron. Ce dépôt blanchâtre nuit aux échanges ioniques c'est-à-dire perturbe le contact électrode/électrolyte et modifie la surface de l'électrode.

3.4. Amélioration de la tenue en corrosion des matériaux aux électrodes

3.4.1 Influence de la feuille de musacée : Le résultat de l'évolution de pH après l'incorporation de la feuille de musacée est présenté dans la figure ci-après.

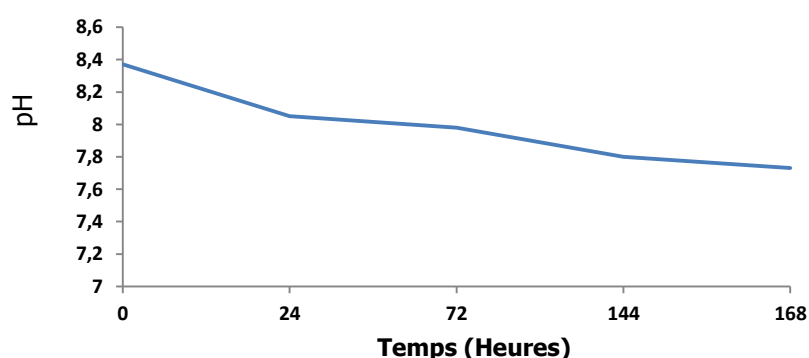


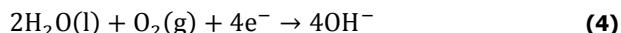
Figure 5 : La figure montre la variation du pH en fonction du temps de la solution électrolytique de l'eau de mer en présence de la feuille de musacée

Après l'incorporation de la feuille de musacée, le pH décroît et il n'y a plus de dépôt de couche blanchâtre sur le métal. Ce phénomène découle des inhibiteurs constituants organiques de la feuille qui ont pour rôle de corriger le pH en éliminant le dépôt sur la surface du métal ainsi entraînant le ralentissement de la corrosion de zinc. Par conséquent, les transferts ioniques entre électrode/électrolyte se fait librement.

3.4.2. Réaction aux niveaux de la cellule :

- Le carbone graphite

Ce carbone graphite est le siège de réactions cathodiques de réduction des espèces dissoutes dans l'électrolyte, à savoir le dioxygène et l'eau, selon la réaction :



- Le zinc

Le zinc s'oxyde. Il est le siège de la réaction d'oxydation, selon la réaction :



Le suivi de la branche anodique du zinc rend compte de son oxydation dans un électrolyte (eau de mer). Et compte tenu de la variation du pH, on constate un libre échange ionique dans la solution qui est dû au dégagement des sous-produits à la surface de l'électrode à cause des acides organiques de la feuille de musacée.

5. CONCLUSION

L'eau de mer située dans la baie de Diégo Suarez au nord de Madagascar présente les caractéristiques nécessaires pour l'utilisation en tant qu'électrolyte dans le but de produire de l'énergie électrochimique. Elle présente une salinité quasiment constante avec une valeur moyenne de 36,8 g/L et de Chlorinité égale à 20,38 g/L. La teneur moyenne en NaCl est de 33,58 g/L.

Au cours des essais nous avons remarqué que le pH de la solution d'eau de mer varie peu après 150h de fonctionnement et sa valeur moyenne est de 8,5 tandis que son volume est réduit de moitié.

Par contre le pH de la solution de NaCl à 0,57 mol/L présente une diminution allant de 7,5 à 7,2 après seulement 50h de fonctionnement. Ce phénomène est provoqué par la formation d'hydroxyde de Zinc à l'anode.

Après 15 jours de fonctionnement avec une cathode en graphite de surface égale à 52,8cm² et d'anode en Zinc de surface égale à 92,16cm², la tension entre les bornes de la cellule à eau de mer se stabilise à 0,85V et le courant de court-circuit passe de 6mA à 3,5mA. Par contre dans la cellule constituée de solution de NaCl à 0,57mol/L ce même courant varie de 5,95mA à 2,05mA. Cette diminution est due au phénomène de polarisation par la formation de couche mince de ZnOH aux électrodes.

L'incorporation de feuille de musacée dans la cellule en tant que membrane séparateur améliore le comportement de la cellule. Nous avons toujours une diminution du pH mais il n'y a pas la formation d'hydroxyde de zinc. Ce phénomène découle des inhibiteurs constituants organiques de la feuille qui corrigent le pH et élimine l'hydroxyde.

L'analyse de contact des matériaux par l'eau de mer qui est la base des phénomènes électrochimiques qui se produisent dans l'interface des métaux nous a permis de valoriser la tenue en corrosion du métal zinc en milieu salin en utilisant de la feuille de musacée. Pour une meilleure performance en courant et en tension, il faut multiplier les matériaux en vue d'avoir une surface de contact plus large entre l'électrode et l'électrolyte. L'évaluation de l'aspect électrolytique de l'eau de mer nous démontre une nouvelle technique de production de l'énergie renouvelable qui a un accès avantageux aux environnements et économiques.

6. REFERENCES

1. Eau de mer. Disponible : https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_de_mer
2. M. Pilson, Principaux constituants de l'eau de mer. Dans *Eau introduction à la chimie de la mer*, p. 66-73. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. Disponible : <https://doi.org/10.1017/CBO9781139047203.005>
3. UNESCO, *Tables océanographiques internationales*, Andrew W. Dickson, Catherine Goyet (éds.), *Handbooks of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*, US Department of Energy, version 2, septembre 1994, ORNL/CDIAC-74, chap. 5, partie 6.1 « The major ion composition of seawater », p. V-10. Disponible : <http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/cdiac74/chapter5.pdf>
4. Gérard Copin-Montegut, Propriétés physiques de l'eau de mer, 2003, Page 7,13. Disponible : http://space-nation.org/images/3/38/Propriétés_physiques_de_l'eau_de_mer.pdf
5. Y Brière, Les ressources minérales de Madagascar, Minéralogiste du Service des Mines de Madagascar. La terre et la vie. 1931 – p.270, 283. Disponible : http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/.../LATERREETLAVIE_1931_5_269.pdf
6. Aungkan Sen, Md. Sarower Hossain Tareq, "Effect of Zinc Coating Thickness on the Corrosion Behavior of Galvanized Corrugated Iron Sheets in Fresh Water, Brine (3.5%NaCl) and Sea Water Environments", Department of Materials & Metallurgical Engineering, Bangladesh University of Engineering & Technology. *International Journal of Science and Engineering Investigations*. July 2016; 5(54): 134-137. Disponible : <http://www.ijsei.com/papers/ijsei-55416-20.pdf>
7. Pierre-Jean CUNAT, Acier inoxydable, Propriété - Résistance à la corrosion, Technique EURO-INOX, 2000 ; p. 16. Disponible : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base.../archives.../aciers-inoxydables-m4541/>

8. Palmer, Wyman, Travaux TRAMIL, Pharmacopée caribéenne, Musa paradisiaca, 1965 ; p. 306, 308. Disponible : http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers17-06/010019762.pdf
9. « La Directive 95/2/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants », dans *Journal officiel de l'Union européenne*, no L 61, 20/02/1995, p. 1-56. disponible : https://fr.wikipedia.org/wiki/Additif_alimentaire



Citer cet article : Vavy Marie Hélène Danielle, Ramaroson Mamiharijaona, et Lehimena Clement. CARACTERISATION ELECTROLYTIQUE DE L'EAU DE MER. *Am. J. innov. res. appl. sci.* 2019; 8(6):231-237.

This is an Open Access article distributed in accordance with the Creative Commons Attribution Non Commercial (CC BY-NC 4.0) license, which permits others to distribute, remix, adapt, build upon this work non-commercially, and license their derivative works on different terms, provided the original work is properly cited and the use is non-commercial. See: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>