Document generated on 10/12/2024 4:16 a.m.

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Élimination des cations métalliques divalents : complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration
Removal of divalent metallic cations: complexation by sodium alginate and ultrafiltration

S. Benbrahim, S. Taha, J. Cabon and G. Dorange

Volume 11, Number 4, 1998

URI: https://id.erudit.org/iderudit/705318ar
DOI: https://doi.org/10.7202/705318ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)
1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Benbrahim, S., Taha, S., Cabon, J. & Dorange, G. (1998). Élimination des cations métalliques divalents : complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *11*(4), 497–516. https://doi.org/10.7202/705318ar

Article abstract

For some years past, pollution by heavy metals has become one of the main problems for environmental protection. A number of methods have been developed to remove toxic metals from water. Among the various processes used, complexation-ultrafiltration is well known and numerous studies on this subject are described in the literature. However, the choice of new water-soluble macroligands remains important for developing this technology.

One aim of the present work was to prove that biopolymers can replace synthetic macroligands in the process. The experiments have been conducted with sodium alginate, a polysaccharide extracted from brown seaweeds and containing carboxylic and hydroxyl groups able to complex heavy cations. Filtration experiments were performed with a frontal system, equipped with a polysulfone membrane with a 20000 Daltons cut-off . The solutions studied were prepared by diluting in demineralized water either sodium alginate or "Titrisol Merck" for cations. Before filtration the two solutions were mixed and stirred for 20 min. The pH of the feed solutions was adjusted with HCl (or HNO3 for Pb) or NaOH and determined accurately using a calibrated probe.

The molecular weight of sodium alginate was determined by liquid chromatography and the viscosity was measured with either a viscosimeter for low values or a capillary method for concentrated solutions. Cation concentrations were measured by atomic absorption spectrophotometryBoth permeate and retentate macroligands concentrations were estimated from measurements of total organic carbon (TOC). Following each experiment, chemical cleaning was performed by filtration of HCl, NaOH and water. This procedure was followed by demineralized water filtration, to ensure that the initial permeability was restored.

In the first part of the work the ultrafiltration of sodium alginate solutions for different concentrations and various pressures was studied. Experimental results for macroligand retention, deduced from the TOC values, show a total rejection. All the curves, permeate flux versus time, present the same profile which indicates a significant concentration polarization. According to the obtained results we chose the value of 5 10^{-2} g L^{-1} for the ligand concentration and one bar for the applied pressure.

In the second part of the study, the retention of cations (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} and Pb^{2+}) was investigated. The observed results show that the removal rates are close to 100%. These values depend both on the total concentration of cation and on the pH value. The retention of cations is shown to depend strongly on pH: a variation of pH between 3 and 5 leads to changes in retention efficiency from 0 to 100%. This can be explained by the dissociation of alginic acid as a function of pH. For lower pH values the macroligand is in a molecular form and the metallic cation remains free; for higher values metal complexation is possible, increasing the rejection. If coordination number, rejection rate and pH are known, the various association constants can be determined using a graphical method. It can be seen from the results that the stability of the complexes formed decreases in the sequence Pb>Cu>Mn>Cd.

In order to investigate the retention of these cations in a fresh water, the influence of calcium hardness was studied. The results indicate that cation removal decreases when the calcium concentration increases. This observation is an important restriction for fresh water treatment but does not affect the elimination of metals from a solution or an industrial waste containing cations.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1998

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

érudit

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 4(1998) 497-516

Élimination des cations métalliques divalents : complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration

Removal of divalent metallic cations: complexation by sodium alginate and ultrafiltration

S. BENBRAHIM, S. TAHA, J. CABON, G. DORANGE*

Reçu le 13 juin 1995, accepté le 11 mai 1998**.

SUMMARY

For some years past, pollution by heavy metals has become one of the main problems for environmental protection. A number of methods have been developed to remove toxic metals from water. Among the various processes used, complexation-ultrafiltration is well known and numerous studies on this subject are described in the literature. However, the choice of new water-soluble macroligands remains important for developing this technology.

One aim of the present work was to prove that biopolymers can replace synthetic macroligands in the process. The experiments have been conducted with sodium alginate, a polysaccharide extracted from brown seaweeds and containing carboxylic and hydroxyl groups able to complex heavy cations. Filtration experiments were performed with a frontal system, equipped with a polysulfone membrane with a 20000 Daltons cut-off. The solutions studied were prepared by diluting in demineralized water either sodium alginate or "Titrisol Merck" for cations. Before filtration the two solutions were mixed and stirred for 20 min. The pH of the feed solutions was adjusted with HCl (or HNO_3 for Pb) or NaOH and determined accurately using a calibrated probe.

The molecular weight of sodium alginate was determined by liquid chromatography and the viscosity was measured with either a viscosimeter for low values or a capillary method for concentrated solutions. Cation concentrations were measured by atomic absorption spectrophotometry. Both permeate and retentate macroligands concentrations were estimated from measurements of total organic carbon (TOC). Following each experiment, chemical cleaning was performed by filtration of HCl, NaOH and water. This procedure was followed by demineralized water filtration, to ensure that the initial permeability was restored.

Laboratoire de Chimie des Eaux et de l'Environnement, ENSCR, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes, France.

* Correspondance.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 juillet 1999.

In the first part of the work the ultrafiltration of sodium alginate solutions for different concentrations and various pressures was studied. Experimental results for macroligand retention, deduced from the TOC values, show a total rejection. All the curves, permeate flux versus time, present the same profile which indicates a significant concentration polarization. According to the obtained results we chose the value of 5 10^{-2} g·L^{-1} for the ligand concentration and one bar for the applied pressure.

In the second part of the study, the retention of cations (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} and Pb^{2+}) was investigated. The observed results show that the removal rates are close to 100%. These values depend both on the total concentration of cation and on the pH value. The retention of cations is shown to depend strongly on pH: a variation of pH between 3 and 5 leads to changes in retention efficiency from 0 to 100%. This can be explained by the dissociation of alginic acid as a function of pH. For lower pH values the macroligand is in a molecular form and the metallic cation remains free; for higher values metal complexation is possible, increasing the rejection. If coordination number, rejection rate and pH are known, the various association constants can be determined using a graphical method. It can be seen from the results that the stability of the complexes formed decreases in the sequence Pb>Cu>Mn>Cd.

In order to investigate the retention of these cations in a fresh water, the influence of calcium hardness was studied. The results indicate that cation removal decreases when the calcium concentration increases. This observation is an important restriction for fresh water treatment but does not affect the elimination of metals from a solution or an industrial waste containing cations.

Key-words: *ultrafiltration, complexation, sodium alginate, metallic cations.*

RÉSUMÉ

Depuis quelques années la pollution par les métaux lourds est devenue un problème important pour la protection de l'environnement et de nombreuses méthodes ont été développées pour éliminer les métaux toxiques présents dans l'eau.

Parmi les différents procédés utilisés, la complexation-ultrafiltration est bien connue et de nombreuses études sur ce sujet sont décrites dans la littérature. Cependant, le choix de nouveaux macroligands hydrosolubles demeure important pour développer cette technologie.

L'un des objectifs de ce travail était de montrer que dans ce procédé un biopolymère peut remplacer un macroligand de synthèse. Les expériences ont été menées avec de l'alginate de sodium, polysaccharide extrait des algues brunes, et porteur de groupements carboxyliques et hydroxydes capables de complexer les cations.

Notre étude se divise en trois parties. Après avoir décrit, dans la première, le matériau et les méthodes utilisées, nous étudions dans la seconde les conditions de l'ultrafiltration (seuil de coupure, pression appliquée, pH, concentration), avant de discuter dans la troisième les résultats obtenus dans le traitement de solutions contenant Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} et Pb^{2+}.

Mots clés : *ultrafiltration, complexation, alginate de sodium, cations métalliques.*

1 – INTRODUCTION

La prise de conscience des problèmes d'environnement a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus contraignantes vis-à-vis des rejets industriels. De manière générale, l'abaissement des seuils de détection a entraîné la mise en œuvre de nouveaux traitements plus sophistiqués ou l'adjonction de procédés d'affinage aux installations existantes.

Parmi les méthodes développées au cours de ces dernières années, les procédés à membranes ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel. Ainsi, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. Bien que l'ultrafiltration soit, par définition, réservée au traitement de solutions contenant des espèces de masse moléculaire élevée, cette méthode a été proposée pour la première fois par MICHAELS (1968) pour éliminer des cations métalliques dissous. Dans ce cas, l'étape de séparation doit être précédée de la complexation du cation par un polymère hydrosoluble. Ce procédé, maintenant connu sous le nom d'ultrafiltration assistée, a fait l'objet de nombreuses recherches qui, pour la plupart, ont été réalisées en utilisant des polymères de synthèse *(tableau 1)*.

Tableau 1 Exemples de polymères utilisés pour la rétention de cations métalliques par ultrafiltration.

Table 1 *Some polymers used for retention of metallic cations by ultrafiltration.*

Macrocomplexants	Cations étudiés	Auteurs
– acide α-hydroxyacrylique – acrylamide greffé par des fonctions iminodiacétiques	Cu^{2+}, Fe^{3+} Ni^{2+}	NGUYEN (1980)
– polyéthylènimine – acide polyiminoacétique	Fe^{2+}, Zn^{2+} Ni^{2+}, Cu^{2+}	STRATHMANN (1980)
– copolymère d'acrylamide à fonction imine greffée	CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$	RENAULT et AULAS (1982)
– polyacrylamide à fonctions carboxylate, amine, carboxylate et amine combinés, imine ou ammonium quaternaire greffés	Cu^{2+}, Hg^{2+} CrO_4^{2-}, UO_2^{2+} SO_4^{2-}	BIMAGHRA (1983)
– polycondensat thiourée acroléine (PTA) – acide polyacrylique (PAA)	Hg^{2+} Cu^{2+}, Ni^{2+}	CHOE (1984)
– amidon greffé par des fonctions diéthanolamine, éthylène diamine, tétraéthylènepentamine	Cu^{2+}	OUIMINGA *et coll.* (1987)
– oligomères d'acide polyacrylique PAA et DG	Cu^{2+}, Ag^{+}	ENNASSEF *et coll.* (1989)
– polystyrènesulfonate de sodium	Cu^{2+}	SAZAKI *et coll.* (1989)
– polyacrylate à fonctions carboxyliques et sulfonées	Cu^{2+}, Ni^{2+}	NIESSEN *et coll.* (1992)

Dans le cadre d'études menées au laboratoire dans le but d'utiliser en traitement d'eau des molécules d'origine naturelle, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la faisabilité de l'ultrafiltration assistée en présence d'alginate de sodium. Ce polysaccharide, extrait industriellement des algues brunes pour un coût comparable à celui des molécules de synthèse, présente le gros avantage d'être non toxique et biodégradable.

Après avoir rappelé dans une première partie les principales techniques et méthodes utilisées, nous avons dans la seconde optimisé les conditions d'ultrafiltration de l'alginate, puis abordé dans la troisième l'étude de la rétention de quelques cations divalents.

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Chromatographie liquide à perméation de gel

La masse moléculaire moyenne de l'alginate variant dans un large intervalle et dépendant de nombreux facteurs extérieurs, il était nécessaire de connaître cette grandeur qui intervient directement dans le choix de la membrane d'ultrafiltration. Les mesures ont été réalisées par chromatographie liquide à perméation de gel sur le produit commercialisé par PROLABO. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique Waters comprenant une pompe haute pression Waters 501 dont le débit est réglé à 0,8 $mL \cdot min^{-1}$, un détecteur réfractométrique différentiel Waters 410, une colonne de type ultrahydrogel « linear column » dont la réponse est linéaire jusqu'à 10^6 daltons, une vanne d'injection couplée à une boucle de 20 µL. L'ensemble est piloté par un microordinateur utilisant le logiciel Maxima 820 qui permet l'acquisition et l'exploitation des résultats.

La phase mobile est une solution de nitrate de sodium à 0,08 %. L'étalonnage de la colonne a été réalisé à l'aide de solutions contenant des dextrans de poids moléculaires différents.

2.2 Viscosimétrie

Les mesures réalisées à la température de 20 °C, à l'aide d'un viscosimètre Rhéomat 115 sur l'eau et la solution la plus diluée (50 $mg \cdot L^{-1}$), ont conduit à des rhéogrammes donnant les variations du taux de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement D dans l'intervalle 50 – 1 000 s^{-1}. La viscosité des solutions plus concentrées a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire Cannon-Fenske à tube ascendant permettant de déduire la viscosité cinématique (V). Connaissant ρ, masse volumique de la solution, la viscosité dynamique μ peut être calculée.

2.3 Système d'ultrafiltration

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un module de laboratoire à alimentation frontale AMICON 8400, de volume 350 cm^3 *(figure 1)*. La membrane utilisée est une membrane TECH-SEP 3028 en polysulfone, de seuil

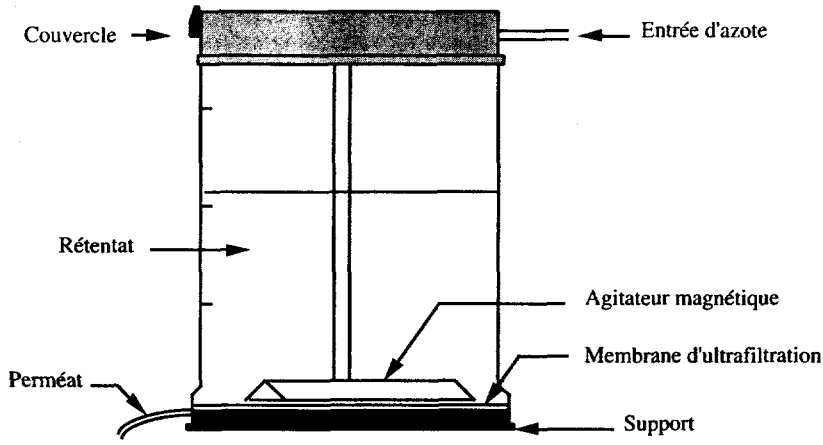


Figure 1 Cellule d'ultrafiltration type AMICON 8400.
Ultrafiltration cell type AMICON 8400.

de coupure 20 000 daltons. La surface de filtration correspondant au module considéré est de 41,85 cm^2. Au cours des mesures, l'agitation est maintenue à 300 $tr \cdot min^{-1}$ à l'aide d'un agitateur magnétique. Chaque solution a été filtrée sous une pression appliquée d'azote comprimé de 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 bars. En désignant par C_0 la concentration initiale du soluté et par C_p la concentration dans le perméat, le taux de rejet R de la membrane pour le soluté est donné par la relation :

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \qquad (1)$$

Le flux J est déterminé à partir du volume de perméat mesuré au cours du temps, en appliquant l'équation :

$$J = \frac{V_f}{S \cdot \Delta t} \qquad (2)$$

V_f : volume filtré pour l'intervalle Δt,
S : surface membranaire,
Δt : temps de la mesure.

Après chaque expérience la membrane est lavée alternativement à la soude (0,5 M) puis à l'acide chlorhydrique (0,5 M), avant d'être rincée à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. L'efficacité du nettoyage est contrôlée en effectuant une mesure de débit à l'eau déminéralisée de qualité ultrapure.

2.4 Préparation des solutions

Les essais d'ultrafiltration du polymère ont été effectués sur des solutions d'alginate de sodium de concentration 0,05 ; 0,25 ; 0,5 et 1 $g \cdot L^{-1}$. Les solutions des cations étudiés (cuivre, cadmium, manganèse, plomb) sont préparées par dilution appropriée d'étalons « Titrisol Merck » à 1 $g \cdot L^{-1}$ dans de l'eau déminéralisée de qualité ultrapure (1 $\mu S \cdot cm^{-1}$). Après mélange des

deux espèces aux concentrations et aux pH choisis, la solution est maintenue pendant 20 minutes sous agitation jusqu'à stabilisation du pH. Ce dernier est ajusté soit par addition d'acide chlorhydrique 0,5 M, soit par addition de soude de même concentration. Dans le cas du plomb, nous avons utilisé de l'acide nitrique pour éviter d'éventuelles précipitations de $PbCl_2$.

2.5 Mesure du pH

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre ORION 901 équipé d'une électrode ROSS. Avant chaque utilisation l'appareillage est calibré à l'aide de deux tampons Beckman encadrant la valeur à mesurer.

2.6 Dosage des cations métalliques

Les concentrations en cations métalliques dans les perméats ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique (précision ± 2 %) à l'aide d'un appareil Varian 1275 utilisé en flamme air-acétylène. Pour chaque cation, la solution à analyser est diluée de manière à ce que la mesure soit réalisée dans la partie linéaire de la réponse de l'appareil. Avant l'étude, nous avons vérifié que la présence d'alginate ne perturbait pas la mesure en comparant les résultats obtenus par la méthode des ajouts dosés et par étalonnage direct. Aucune différence significative n'ayant pu être mise en évidence, nous avons choisi la seconde méthode pour la suite du travail.

2.7 Dosage du carbone organique total (COT)

L'évolution de la concentration en alginate dans le perméat et dans le rétentat est suivie par le dosage du carbone organique total (COT). Cette mesure est un moyen commode pour suivre l'évolution d'une solution contenant une seule espèce organique. Pour vérifier les possibilités d'application de cette méthode d'analyse, nous avons mesuré le carbone organique total de solutions d'alginate de sodium de concentrations connues, puis calculé à partir de la valeur du COT la concentration massique totale en polymère $[A_T]$. Un rapide calcul montre que la concentration $[A_T]$ peut être obtenue par la relation :

$$[A_T] = \frac{[COT]}{M_{C_{monomère}}} M_{C_6H_7O_6Na} \qquad (3)$$

où $M_{C_{monomère}}$, désigne la masse de carbone contenue dans un monomère et $M_{C_6H_7O_6Na}$ la masse du monomère. Les résultats obtenus, répertoriés dans le tableau 2, montrent que les valeurs calculées sont relativement proches des concentrations préparées.

Tableau 2 Concentrations expérimentales et calculées des alginates, estimation basée sur les mesures de COT.

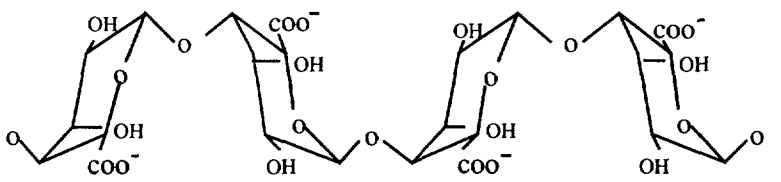
Table 2 *Experimental and estimated concentrations of alginates, estimates based on TOC measurements.*

$[A_T]$ préparé ($mg \cdot L^{-1}$)	COT mesuré ($mg \cdot L^{-1}$)	$[A_T]$ calculé ($mg \cdot L^{-1}$)
25	8,3	22,7
50	18,1	49,7
100	35,4	97,8
200	72,1	195,6

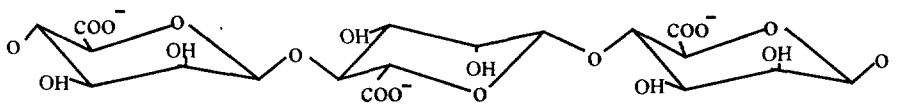
3 – RÉSULTATS-DISCUSSION

3.1 Ultrafiltration du macroligand

Les alginates de sodium sont, comme nous l'avons signalé en introduction, extraits des algues brunes *(Laminaria Hyperborea)*. Leur structure *(figure 2)* est bien connue et il a été montré qu'ils sont constitués d'enchaînements d'acide D-mannuronique (M) et d'acide L-guluronique (G). L'ensemble constitue une chaîne monofilaire dans laquelle les monomères M et G se répartissent soit en blocs homogènes, soit en blocs mixtes. Dans la pratique cette répartition est relativement aléatoire et les pourcentages de M et G varient suivant l'espèce, l'âge de l'algue, la région où elle est récoltée. Ces mêmes paramètres influencent aussi la masse moléculaire moyenne observée qui peut varier selon la littérature entre $2 \cdot 10^4$ et $8 \cdot 10^5$ daltons (DE LESTANG-BREMOND et QUILLET, 1980).



BLOC GULURONIQUE



BLOC MANNURONIQUE

Figure 2 Blocs guluroniques et mannuroniques formant la structure des alginates.
Guluronic and mannuronic compounds of alginate.

Il est donc nécessaire de déterminer ce paramètre qui influence directement le choix de la membrane d'ultrafiltration. Le chromatogramme du produit utilisé pour l'ensemble des expériences fait apparaître un pic large avec une répartition des masses moléculaires comprises entre $1{,}70 \cdot 10^4$ et $4{,}94 \cdot 10^5$ daltons, avec un maximum correspondant au poids moléculaire moyen situé à $2{,}94 \cdot 10^5$ daltons. Ces résultats nous ont conduit à choisir, pour la suite des essais, une membrane de seuil de coupure de $2 \cdot 10^4$ daltons susceptible de retenir la majorité du polymère.

Il est connu que l'ultrafiltration d'une solution contenant une macromolécule entraîne une accumulation au voisinage de la membrane, se traduisant par un gradient de concentration dans la couche limite. Ce phénomène, appelé polarisation de concentration, conduit à une diminution du flux au cours de la séparation *(tableau 3)*. Ce dernier s'écarte alors de la relation de DARCY :

$$J_v = L_p \, \Delta P = \frac{1}{R_m} \Delta P \qquad (4)$$

dans laquelle L_p, R_m et ΔP désignent respectivement la perméabilité hydraulique, la résistance hydraulique et la pression appliquée.

Tableau 3 Viscosité dynamique en fonction de la concentration du polymère.

Table 3 *Dynamic viscosity as a function of polymer concentration.*

[polymère] ($g \cdot L^{-1}$)	0 (eau)	0,05	0,25	0,5	1	2
μ (mPa.s)	1,01	1,17	2,89	4,47	6,77	11,76

Les écarts observés nécessitent non seulement la prise en compte de la pression osmotique $\Delta\Pi$, mais de résistances supplémentaires Ra (liée à l'adsorption), Rg (liée à la formation d'un gel)... conduisant à une modification de la relation (4) :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{R_m + R_a + R_g} \qquad (5)$$

En régime permanent, la polarisation de concentration peut se représenter simplement par le modèle du film qui s'écrit sous sa forme intégrée :

$$J_v = \frac{D}{\delta} \, \mathrm{Ln} \, \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \qquad (6)$$

Dans cette relation le rapport $\frac{D}{\delta}$ (diffusivité sur épaisseur de la couche limite) correspond au coefficient de transfert de matière et C_m, C_p et C_0 aux concentrations à la surface de la membrane, dans le perméat et au sein de la solution.

Ces modèles sont simplifiés, ils considèrent notamment que le fluide demeure newtonien et que coefficients de diffusion et viscosité sont des paramètres invariants avec la concentration du soluté. Or, comme l'indiquent les résultats du tableau 4, cette dernière grandeur varie de manière significative lorsque la concentration croît.

Tableau 4 Variation du taux de rejet en fonction de la concentration initiale en cation métallique (pH initial = 5).

Table 4 *Variation of retention efficiency as a function of initial metallic cation concentration (initial pH = 5).*

$[Pb^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	0,010	0,019	0,048	0,096
R	1	1	1	0,96
$[Cd^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	0,018	0,036	0,071	0,089
R	1	1	0,88	0,85
$[Cu^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	0,031	0,063	0,126	0,157
R	1	0,98	0,77	0,64
$[Mn^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	0,036	0,073	0,145	0,182
R	0,98	0,90	0,50	0,45

Pour la suite de l'étude nous avons donc choisi de travailler avec des solutions de faibles concentrations.

Les essais d'ultrafiltration du polymère ont été conduits dans deux directions, la première en vérifiant les taux de rejet observés à partir des mesures de COT effectuées sur le rétentat et le perméat, la seconde en mesurant les flux de perméats pour différentes concentrations et à différentes pressions.

Quelles que soient les conditions opératoires étudiées (pression et concentration), les analyses du COT n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de carbone organique dans le perméat, ce qui permet de considérer une rétention totale du biopolymère conduisant à un taux de rejet égal à l'unité.

Les courbes représentant les flux de perméats pour différentes concentrations ($5 \cdot 10^{-2}$; 0,25 ; 0,5 et 1 g·L^{-1}) et pour différentes pressions (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 bars) sont représentées sur les figures 3, 4, 5 et 6.

Elles montrent que l'évolution du flux en fonction du temps présente la même allure générale et qu'à un instant donné et pour une même pression la valeur mesurée est d'autant plus faible que la concentration en alginate est plus élevée. On remarque cependant que dans le cas de la solution la plus diluée, le débit diminue régulièrement au cours du temps, tandis que pour les concentrations plus fortes la décroissance est rapide au cours des premières minutes, puis tend à se stabiliser vers une valeur limite. Cette observation est caractéristique d'une polarisation de concentration et traduit l'accumulation du polymère au voisinage de la membrane. Sur la figure 7 sont représentées les variations des flux limites en fonction de la pression appliquée et pour différentes concentrations. La suite du travail a été réalisée en fixant la pression appliquée à un bar.

3.2 Rétention de Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} et Pb^{2+}

Pour mettre en évidence la faisabilité de la rétention des cations bivalents par complexation à l'alginate de sodium et ultrafiltration, nous nous sommes intéressés à l'évolution du taux de rejet R, d'abord en faisant varier le rapport concentration en métal $[M^{2+}]_0$ sur concentration en ligand $[A_T]$, ensuite en étudiant l'influence du pH.

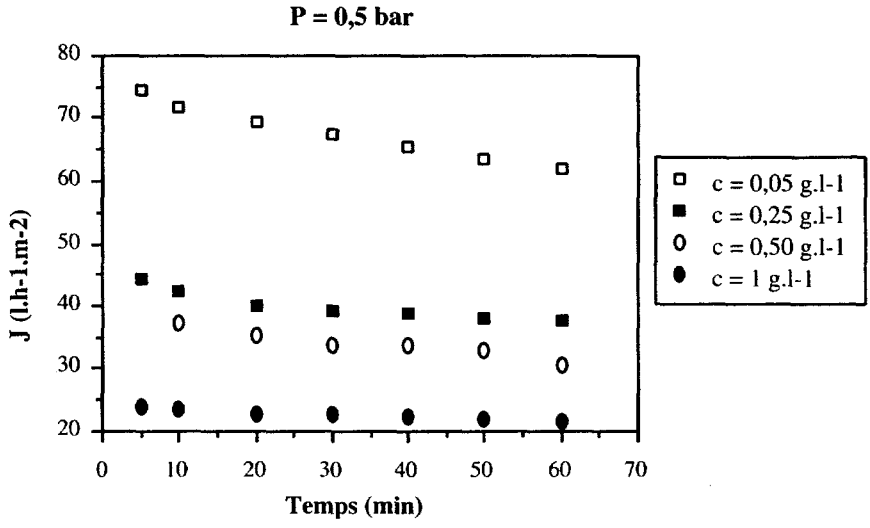


Figure 3 Flux du perméat en fonction du temps pour différentes concentrations et sous 0,5 bar de pression.

Permeate flow rate as a function of time for various concentrations and 0,5 bar pressure.

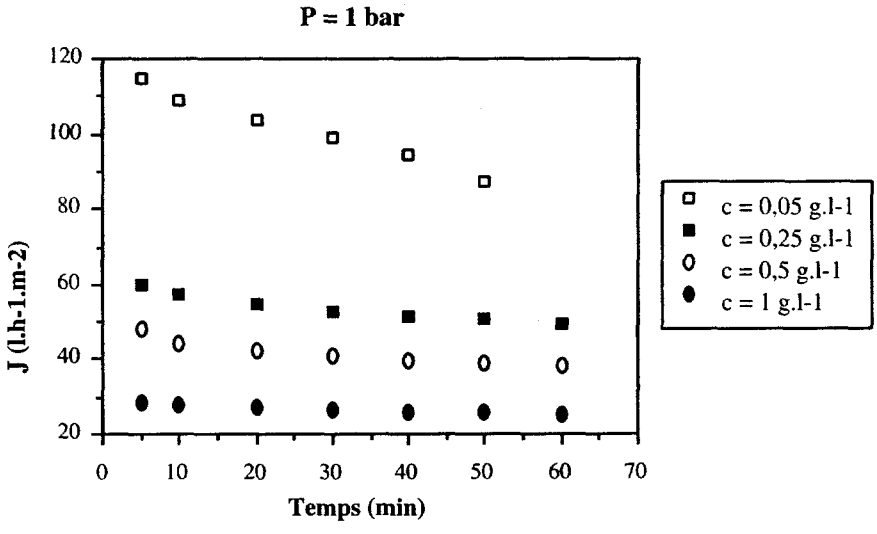


Figure 4 Flux du perméat en fonction du temps pour différentes concentrations et sous 1 bar de pression.

Permeate flow rate as a function of time for various concentrations and 1 bar pressure.

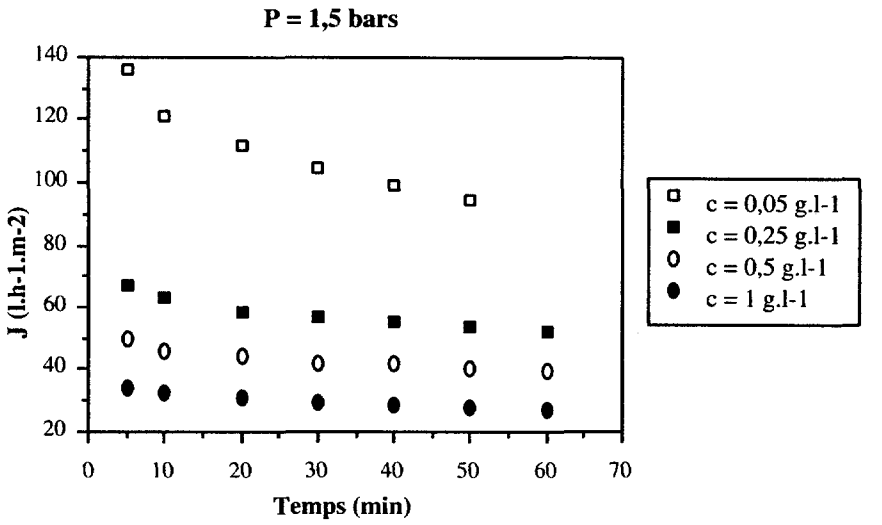


Figure 5 Flux du perméat en fonction du temps pour différentes concentrations et sous 1,5 bars de pression.

Permeate flow rate as a function of time for various concentrations and 1.5 bars pressure.

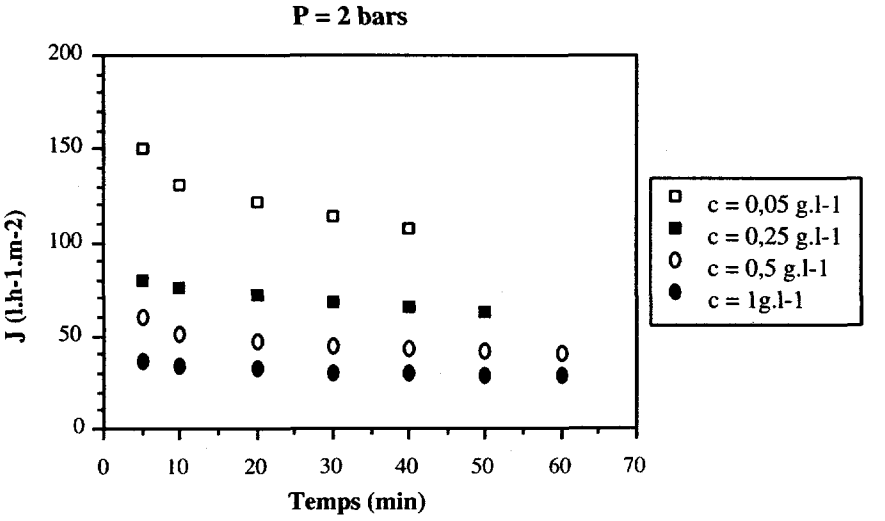


Figure 6 Flux du perméat en fonction du temps pour différentes concentrations et sous 2 bars de pression.

Permeate flow rate as a function of time for various concentrations and 2 bars pressure.

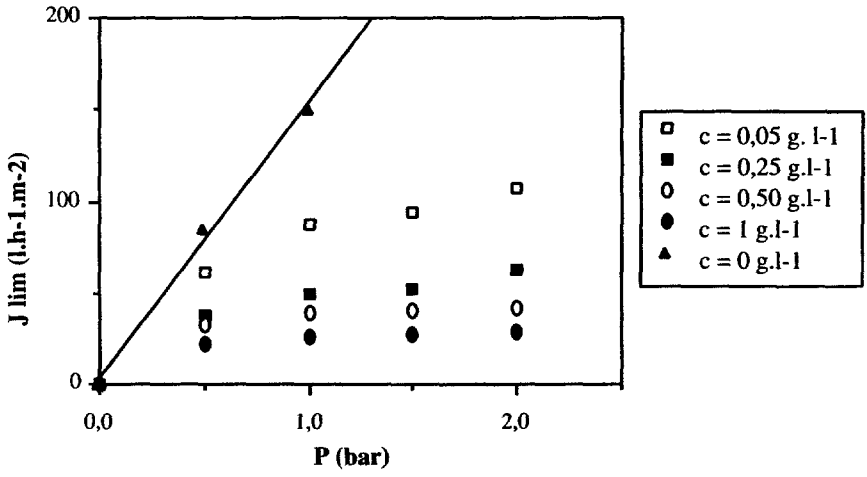


Figure 7 Flux limite en fonction de la pression pour différentes concentrations.
Limit flow rate as a function of pressure for various concentrations.

Rappelons que les propriétés complexantes de l'alginate sont connues et que MANZINI *et coll.* (1984), puis HASSAN *et coll.* (1989) ont montré l'existence de complexes de coordinence 2 faisant intervenir les groupements carboxyliques et hydroxyles avec formation de liaisons inter et intramoléculaires.

3.2.1 Influence de la concentration initiale en cation métallique sur le taux de rejet

Les résultats des expériences, réalisées en appliquant les conditions expérimentales déduites de l'étude préliminaire (concentration en alginate 50 $mg \cdot L^{-1}$, seuil de coupure 20 KD, pression appliquée 1 bar) et en fixant le pH de départ à 5, sont répertoriés dans le tableau 4. Ils prouvent la faisabilité de la méthode et montrent, comme on pouvait s'y attendre, que l'augmentation de la concentration initiale du cation se traduit par une baisse sensible du taux de rejet. En effet, au fur et à mesure que la concentration en cations croît, le nombre de sites de complexation disponibles diminue, entraînant une augmentation de la concentration en ions métalliques dans le perméat ayant pour conséquence une diminution du taux de rejet. Les valeurs numériques des taux de rejet observés pour chaque cation étant proches les unes des autres, il est difficile de comparer entre eux les résultats obtenus.

Remarquons toutefois que dans le cas du plomb cette valeur demeure supérieure à celle des autres cations. Il n'a malheureusement pas été possible de comparer ce résultat au-delà du rapport $\frac{[Pb^{2+}]_0}{[A_T]} = 1{,}92 \cdot 10^{-3}$ $mmol \cdot mg^{-1}$, des troubles apparaissant dans la solution pour des valeurs plus élevées. Compte tenu des pH de formation des hydroxydes de plomb (CHARLOT, 1983), du caractère dilué des solutions étudiées et du pH auquel nous avons opéré, il est raisonnable d'envisager la limite de solubilité du complexe.

3.2.2 Influence du pH sur le taux de rejet

Les essais ont été réalisés en fixant les concentrations initiales en métal et en alginate, puis en faisant varier le pH depuis la valeur 2 jusqu'à une limite supérieure choisie pour chaque cation de manière à éviter la formation d'hydroxydes susceptibles de précipiter et de perturber les résultats. Pour chaque cation, deux concentrations initiales ont été étudiées : 2 et 4 $mg \cdot L^{-1}$ pour le cuivre, 2 et 8 $mg \cdot L^{-1}$ pour le cadmium, 2 et 4 $mg \cdot L^{-1}$ pour le manganèse, 10 et 20 $mg \cdot L^{-1}$ pour le plomb. Les résultats représentant les variations du taux de rejet des ions Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} et Mn^{2+} en fonction du pH sont représentés sur la figure 8. Les courbes obtenues présentent toutes la même allure et sont en accord avec celles décrites dans la littérature pour d'autres macroligands *(tableau 1)*.

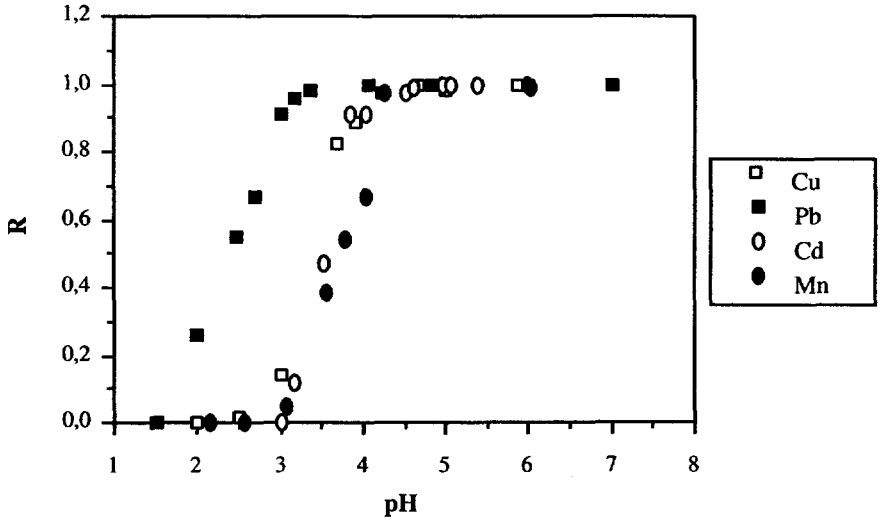


Figure 8 Taux de rejet en fonction du pH.
Retention efficiency as a function of pH.

Vers les bas pH, les ions H_3O^+ étant en concentration importante, la formation de l'acide alginique est prépondérante sur la formation du complexe, les ions métalliques restent sous forme libre et passent dans le perméat ce qui se traduit par un taux de rejet voisin de zéro. À l'inverse, lorsque le pH est plus élevé la formation du complexe prédomine, le taux de rejet tend vers un maximum. Dans le domaine intermédiaire, le taux de rejet augmente pratiquement linéairement avec le pH.

Nous constatons par ailleurs que, dans le cas de l'ion Pb^{2+}, des valeurs plus importantes de R sont obtenues à des pH plus bas que pour les autres cations. Cette observation devrait se traduire par une possibilité de séparation ou de concentration de l'ion Pb^{2+} lorsqu'il est présent dans des mélanges. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé l'ultrafiltration des mélanges suivants : $Pb^{2+} - Cu^{2+}$, $Pb^{2+} - Cd^{2+}$, $Pb^{2+} - Mn^{2+}$, contenant respectivement $5 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$ d'ions métalliques pour une concentration en

alginate de 50 $mg \cdot L^{-1}$ et un pH fixé à 3. Les résultats, répertoriés dans le tableau 5, montrent que dans tous les essais le taux de rejet du plomb est, comme on pouvait s'y attendre, nettement supérieur à celui des autres cations, puisqu'il varie de 83 à 92 %, alors que pour les autres métaux étudiés R varie de 0 % dans le cas du manganèse à 35 % pour le cuivre.

Tableau 5 Taux de rejet des différents cations métalliques dans un mélange binaire à pH = 3.

Table 5 *Retention efficiency for different metallic cations in a binary mixture at pH = 3.*

$Pb^{2+} - Cu^{2+}$		$Pb^{2+} - Cd^{2+}$		$Pb^{2+} - Mn^{2+}$	
R (Pb^{2+})	0,89	R (Pb^{2+})	0,92	R (Pb^{2+})	0,83
R (Cu^{2+})	0,35	R (Cd^{2+})	0,07	R (Mn^{2+})	0

3.3 Détermination graphique des constantes apparentes de formation

Partant des résultats obtenus précédemment, nous avons cherché à déterminer la constante apparente de formation des différents complexes formés en appliquant la méthode de ENNASSEF *et coll.* (1989).

Rappelons que ces auteurs ont montré que la constante conditionnelle de formation K''_c (dépendante du pH) et la constante apparente de formation K'_c (indépendante du pH) sont reliées entre elles par la relation :

$$\log K''_c = \log K'_c - n \log\left(1 + \frac{[H]^+}{K'_A}\right) \quad (7)$$

où n désigne le nombre de coordination et K'_A la constante apparente d'acidité du macroligand.

Cette expression peut se simplifier suivant les valeurs relatives du rapport $\frac{[H]^+}{K'_A}$.

Or, $\log K''_c$ est aussi fonction du taux de rejet :

$$\log K''_c = \log\left(\frac{R}{1-R} \cdot \frac{1}{[A_T]^n\,(1 - nxR)^n}\right) \quad (8)$$

expression dans laquelle $[A_T]$ correspond à la concentration en ligand (définie comme le rapport de la masse totale de l'échantillon de polymère sur la masse d'une unité de monomère) et x représente le rapport de la concentration en métal sur la concentration totale du ligand.

Connaissant, pour un pH donné, la valeur du taux de rejet R et celle de n, il est possible pour chaque valeur de pH de déterminer K''_c.

La résolution graphique des équations permet de déduire la valeur de pK'_A comme l'abscisse correspondant à l'intersection des deux droites, puis log K'_c en prolongeant la droite de pente zéro sur l'axe des ordonnées *(figure 9)*.

En nous basant sur les travaux de MANZINI *et coll.* (1984) et ceux de HASSAN *et coll.* (1989), nous avons admis pour n la valeur 2, puis connaissant pour un pH

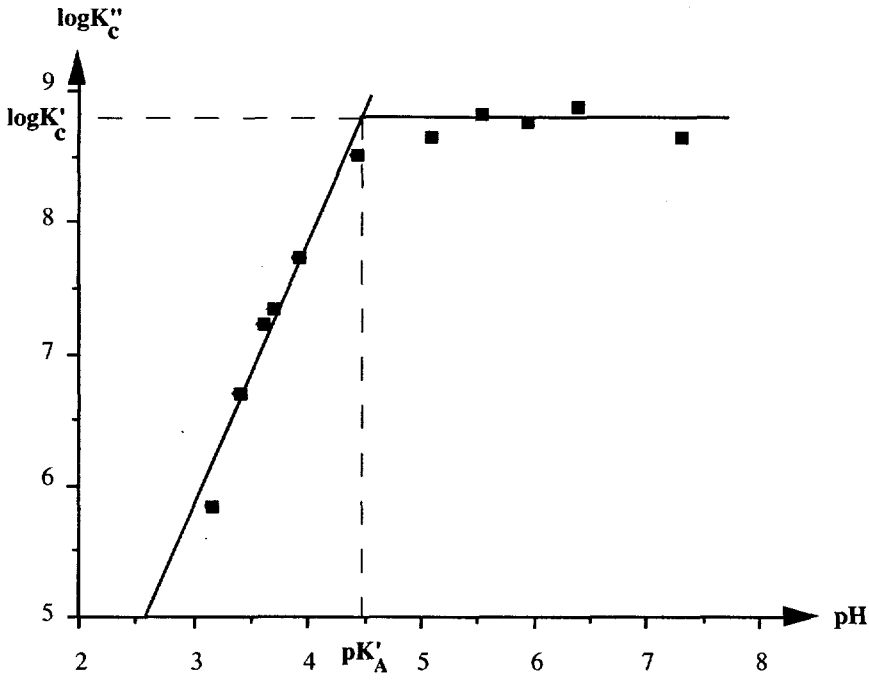


Figure 9 Détermination graphique de pK'_A et de log K'_c.
Graphical determination of pK'_A and log K'_c.

donné la valeur du taux de rejet observé nous avons, pour chaque cation étudié, tracé les variations de log K''_c en fonction du pH. L'exploitation des résultats par la méthode de ENNASSEF *et coll.* permet de déduire les valeurs de pK'_A et de log K'_c répertoriées dans le tableau 6.

Tableau 6 Valeurs de pK'_A et log K'_c déterminées graphiquement.
Table 6 *pK'_A and log K'_c values determined graphically.*

Ions métalliques	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
pK'_A	4,00	4,50	4,35	4,65
log K'_c	9,73	8,80	9,46	9,30

Les valeurs numériques obtenues pour les pK'_A présentent une dispersion relativement importante puisqu'elles varient de 4,00 dans le cas du plomb à 4,65 dans le cas du manganèse. Ces écarts peuvent s'expliquer par une erreur relative importante lorsque le taux de rejet est proche de zéro ou de 100 %. Ces résultats demeurent toutefois proches de la valeur 4,39 obtenue au laboratoire à partir de mesures potentiométriques.

Nous remarquons que le log K'_c obtenu pour les ions Pb^{2+} est supérieur à celui des autres cations, ce qui confirme les observations précédentes montrant

une affinité plus forte pour le plomb que pour les autres cations. Ces résultats nous permettent de classer, suivant leur capacité de complexation, les différents cations étudiés.

L'ordre que nous proposons : Alg Pb > AlgCu > AlgMn > AlgCd est en accord avec celui de HAUG et SMIDSROD (1970) qui ont étudié par d'autres méthodes les complexes du plomb, du cuivre et du cadmium.

3.4 Influence de la dureté calcique

Après avoir montré la faisabilité de la méthode, il nous a paru important d'étendre ces résultats au cas des eaux naturelles qui contiennent toujours, en quantité plus ou moins importante, des ions calcium susceptibles d'entrer en compétition avec les autres cations.

En suivant des protocoles identiques à ceux décrits précédemment, nous avons dans un premier temps suivi l'évolution du taux de rejet de Ca^{2+} d'une part en fonction de la concentration initiale en calcium, d'autre part en fonction du pH.

Les résultats, obtenus à partir de solutions de $CaCl_2$ et représentés respectivement dans le tableau 7 et sur la figure 10, ne font pas apparaître de différences significatives avec les autres cations étudiés.

Tableau 7 Taux de rejet de Ca^{2+} en fonction de la concentration initiale en calcium.

Table 7 *Retention efficiency of Ca^{2+} as a function of initial concentration of calcium.*

$[Ca^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	0,05	0,075	0,10	0,15
R	0,99	0,86	0,75	0,67

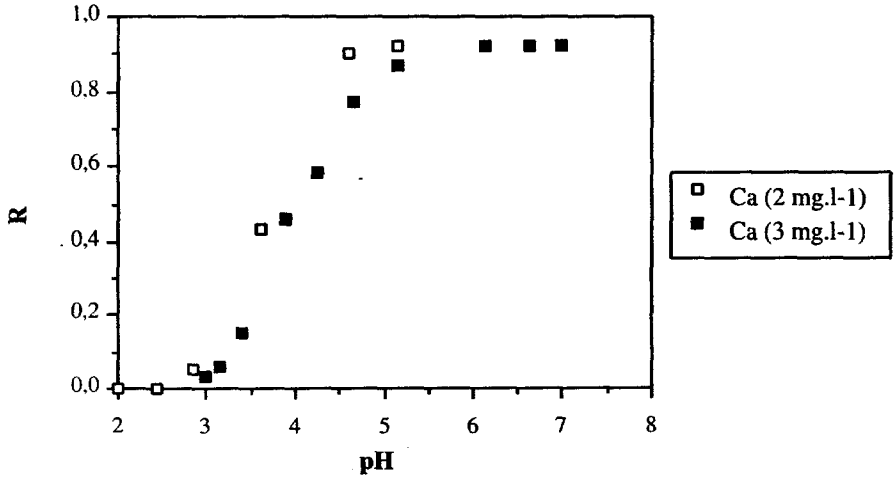


Figure 10 Taux de rejet de Ca^{2+} en fonction du pH pour des concentrations de 2 et 3 mg·L^{-1} en présence de 50 mg·L^{-1} d'alginate de sodium.

Retention efficiency of Ca^{2+} with 50 mg·L^{-1}of sodium alginate as a function of pH for concentrations of 2 and 3 mg·L^{-1}.

Par ailleurs, l'application de la méthode de ENNASSEF *et coll.* conduit à une valeur de log K'_c égale à 8,80 (pour un pK'_A de 4,60) ce qui permet de prévoir une probable influence des ions Ca^{2+} sur l'élimination des autres cations.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi d'étudier à titre d'exemple l'influence de la concentration en calcium sur le taux de rejet des ions cadmium. Pour approcher au mieux le comportement d'une eau naturelle, les expériences ont été réalisées sur une eau carboniquement pure, correspondant à une solution d'hydrogénocarbonate de calcium.

Cette dernière est préparée par dissolution de chaux dans de l'eau déminéralisée de qualité ultrapure et addition de dioxyde de carbone. Après dilution appropriée de la solution mère, on réalise le mélange avec la solution contenant les ions Cd^{2+}, puis l'on rajoute comme dans les expériences précédentes le macrocomplexant.

Les résultats obtenus, répertoriés dans le tableau 8, montrent que le taux de rejet des ions cadmium diminue lorsque la concentration du calcium augmente *(figure 11)*.

Tableau 8 Influence de la concentration initiale en Ca^{2+} sur le taux de rejet des ions Cd^{2+} avec $[A_T] = 50\ mg \cdot L^{-1}$, $[Cd^{2+}]_0 = 2\ mg \cdot L^{-1}$.

Table 8 *Variation of Cd^{2+} retention efficiency as a function of Ca^{2+} initial concentration at $[A_T] = 50\ mg \cdot L^{-1}$ and $[Cd^{2+}]_0 = 2\ mg \cdot L^{-1}$.*

$[Ca^{2+}]_0$ ($mmol \cdot L^{-1}$)	R (Cd^{2+})	pH
$0{,}96 \cdot 10^{-2}$	0,67	5,24
$17{,}80 \cdot 10^{-2}$	0,46	5,18
$35{,}70 \cdot 10^{-2}$	0,33	5,23
$71{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,19	5,26

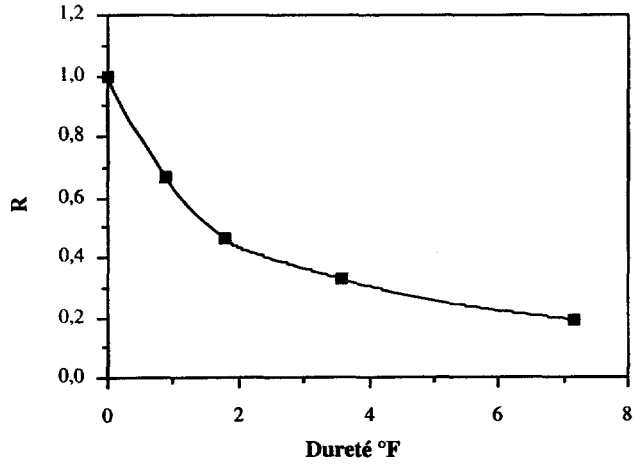


Figure 11 Influence de la dureté calcique sur le taux de rejet de Cd^{2+}.
Effect of calcium hardness on retention efficiency of Cd^{2+}.

Lorsque la teneur en Ca^{2+} est nulle, le taux de rejet est égal à 1 ; il atteint une valeur de l'ordre de 20 % pour une concentration en Ca^{2+} de 0,7 mmol·L^{-1}, ce qui correspond à une dureté relativement faible (7,15 °F).

Cette observation limite l'utilisation du procédé en dépollution d'eaux naturelles, mais n'a que peu d'effet sur son application dans le traitement d'eaux industrielles. Toutefois si l'on veut traiter des effluents contenant des mélanges de cations, des effets identiques sont susceptibles d'être observés.

C'est ce qu'illustrent les tableaux 9 et 10 correspondant à des expériences pour lesquelles nous nous sommes intéressés à des mélanges Cd^{2+} – Mn^{2+}, d'abord en faisant varier la concentration en Cd^{2+}, la teneur en Mn^{2+} demeurant constante, ensuite en inversant ces conditions. Les résultats, similaires à ceux observés pour le couple Ca^{2+} – Cd^{2+}, montrent que l'augmentation de la concentration en cations se traduit par une diminution du taux de rejet des ions considérés, ce qui peut s'expliquer par la saturation des sites complexants.

Cette observation, qui n'est pas spécifique au type de complexant choisi, constitue globalement une limite au procédé de complexation-ultrafiltration, bien que peu ou pas d'auteurs ne l'aient signalé.

Tableau 9 Taux de rejet de Mn^{2+} et Cd^{2+} dans un mélange binaire $[A_T]$ = 50 mg·L^{-1}, $[Mn^{2+}]$ = 36,4·10^{-3} mmol·L^{-1}.

Table 9 *Retention efficiency of Mn^{2+} and Cd^{2+} in a binary mixture $[A_T]$ = 50 mg·L^{-1}, $[Mn^{2+}]$ = 36,4·10^{-3} mmol·L^{-1}.*

$[Cd^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	18·10^{-3}	44·10^{-3}	89·10^{-3}	178·10^{-3}
pH	5,01	4,91	4,84	5,04
$[Cd^{2+}]_{libre}$ (mmol·L^{-1})	1,15·10^{-3}	4,62·10^{-3}	17,40·10^{-3}	88·10^{-3}
$[Mn^{2+}]_{libre}$ (mmol·L^{-1})	4,00·10^{-3}	9,28·10^{-3}	21,50·10^{-3}	30,60·10^{-3}
R (Mn^{2+})	0,89	0,74	0,41	0,16
R (Cd^{2+})	0,94	0,90	0,80	0,50

Tableau 10 Taux de rejet de Mn^{2+} et Cd^{2+} dans un mélange binaire $[A_T]$ = 50 mg·L^{-1}, $[Cd^{2+}]$ = 17,8·10^{-3} mmol·L^{-1}.

Table 10 *Retention efficiency of Mn^{2+} and Cd^{2+} in a binary system $[A_T]$ = 50 mg·L^{-1}, $[Cd^{2+}]$ = 17,8·10^{-3} mmol·L^{-1}.*

$[Mn^{2+}]_0$ (mmol·L^{-1})	36·10^{-3}	91·10^{-3}	180·10^{-3}	360·10^{-3}
pH	4,58	4,47	4,50	4,52
$[Cd^{2+}]_{libre}$ (mmol·L^{-1})	1,42·10^{-3}	2,84·10^{-3}	5,78·10^{-3}	9,43·10^{-3}
$[Mn^{2+}]_{libre}$ (mmol·L^{-1})	7,46·10^{-3}	30,90·10^{-3}	109,90·10^{-3}	278,50·10^{-3}
R (Cd^{2+})	0,80	0,66	0,39	0,23
R (Mn^{2+})	0,92	0,84	0,67	0,47

CONCLUSION

En entreprenant ce travail, nous nous étions fixés pour objectif de montrer qu'un polymère naturel, l'alginate de sodium, pouvait être utilisé pour éliminer les métaux lourds par complexation-ultrafiltration.

Dans la première partie de l'étude, nous avons vérifié la faisabilité de l'ultrafiltration du macroligand et étudié l'influence de paramètres tels que viscosité de la solution, concentration du polymère, pression appliquée, répartition des masses, sur les performances de la méthode.

Ces résultats ont été utilisés pour fixer les conditions expérimentales des essais ultérieurs :
- choix d'une membrane de seuil de coupure $20 \cdot 10^3$ daltons,
- pression appliquée de 1 bar,
- concentration en polymère : $5 \cdot 10^{-2}$ $g \cdot L^{-1}$.

Les expériences de rétention de quelques cations (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}) conduisent à des taux de rejet de l'ordre de 100 % et dépendent à la fois du rapport métal sur ligand et de la valeur du pH. Connaissant les courbes donnant les variations du taux de rejet en fonction du pH, nous avons déterminé graphiquement le logarithme de la constante apparente de complexation et pu comparer l'affinité des différents cations pour le macroligand.

L'extension des résultats obtenus au traitement d'eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les autres cations présents.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIMAGHRA I., 1983. Concentration d'ions métalliques par complexation-ultrafiltration. Application au cas de l'uranium VI. Thèse, Grenoble.

CHARLOT G., 1983. Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions. 7e édition, Masson [Ed.], Paris, 253-256.

CHOET T.B., 1984. Contribution à l'étude de la séparation par ultrafiltration de complexes ions-polyélectrolytes. Thèse, Toulouse.

DE LESTANG-BREMOND G., QUILLET M., 1980. Les polysaccharides des parois des algues brunes. Les polymères végétaux. [Ed.] Gauthier-Villards, Paris.

ENNASSEF K., PERSIN M., DURAND G., 1989. Étude par ultrafiltration de la complexation des cations argent (I) et cuivre (II) par des macroligands oligomères d'acide polyacrylique et mise au point de leur séparation. *Analusis, 17(10)*, 565-575.

HASSAN R.M., WAHDAN M.H., HASSAN A., 1989. Kinetics and mechanism of sol-gel transformation on polyelectrolytes of nickel alginate ionotropic membranes. *Eur. Polym. J., 24(3)*, 281-283.

HASSAN R.M., EL SHATOURY S.A., MOUSA M.A., HASSAN A., 1989. Kinetics and mechanism of sol-gel transformation for polyelectrolytes of capillary copper alginate ionotropic membranes. *Eur. Polym. J., 24(12)*, 1173-1175.

HASSAN R.M., SUMMAN A.M., HASSAN M.K., EL. SHATOURY S.A., 1989. Kinetics and mechanism of sol-gel transformation on polyelectrolytes of some transition metal ions, especially cobalt alginate ionotropic membranes. *Eur. Polym. J., 25(12)*, 1209-1212.

HAUG A., SMIDSROD O., 1970. Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chemica Scandinavica, 19*, 341-351.

MANZINI G., CESARO A., DELBEN F., PAOLETTI S., REISENHOFFER E., 1984. Copper(II) binding by natural ionic polysaccharides. Part I. Potentiometric and spectroscopic data. *Bioelectrochem. Bioenerg., 12*, 443-454.

MICHAELS A.S., 1968. Ultrafiltration. Advances in separation and purification. E.S. Perry, John Wiley [Ed.].

NGUYEN Q.T., 1980. Ultrafiltration des solutions macromoléculaires. Procédé de fractionnement associant l'ultrafiltration et la complexation. Thèse d'état, Nancy.

NIESSEN S., SCIERS V., PERSIN F., RUMEAU M., 1992. Complexation-ultrafiltration-électrolyse. *Rev. Gén. Électr., 3*, 12-16.

OUIMINGA S.A., BRANDEBOURGER M., CHAUFER B., DERATANI A., SEBILLE B., 1987. Preparation of water-soluble chelating aminated starch derivatives and their use for the concentration of metal ions by ultrafiltration. *Reactive Polymers, 5*, 111-122.

RENAULT M., AULAS F., 1982. Récupération des chromates dans les effluents par ultrafiltration. *Chem. Eng. J., 23*, 137-143.

SASAKI K.J., BURNETT S.L., CHRISTIAN S.D., TUCKER E.E., SCAMEHORN J.F., 1989. Polyelectrolyte ultrafiltration of multivalent ions. Removal of Cu^{2+} by sodium polystyrenesulfonate. Langmuir, *5(12)*, 363-369.

STRATHMANN H., 1980. Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions by diafiltration of macromolecular complexes. *Separation Sci. Technol., 15(4)*, 1135-1152.