Année 2014

THESE

Présentée à

l'U.F.R. DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE l'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE l'UNIVERSITÉ

DE FRANCHE-COMTE

Spécialité Chimie-Physique

Assemblages et séparation de polyélectrolytes pour le traitement d'eaux contaminées par des cations métalliques

Par

Mohamed Mohamed-Awal Abdillahi

Soutenance le 15 décembre devant la commission d'examen :

Rapporteurs	J. PERSELLO	Professeur à l'Université de Nice
	A. SZYMCZYK	Professeur à l'Université de Rennes 1
Examinateurs	O. SEGUT	Maître de conférences à l'Université d'Angers
	P. FIEVET	Professeur à l'Université de Franche-Comté, Besançon
	N. FATIN-ROUGE	Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, Besançon
	B. LAKARD	Professeur à l'Université de Franche-Comté, Besançon

Remerciements

Je souhaite exprimer par ces quelques lignes ma plus profonde gratitude et mes sincères remerciements à :

Monsieur Sylvain Picaud, Professeur à l'université de Franche-Comté et directeur de l'institut UTINAM (Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement et Molécules), pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Monsieur Boris Lakard, Professeur à l'université de Franche-Comté, responsable de l'équipe MSS, et Monsieur Nicolas Fatin-Rouge, Maître de conférences à l'université de Franche-Comté pour avoir dirigé cette thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Nicolas Fatin-Rouge, pour l'effort, l'intérêt et l'attention constants qu'il a accordés à mon travail tout au long de ces trois années. Je remercie également Monsieur Boris Lakard pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail ainsi que pour les discussions nourries que nous avons pu avoir.

Monsieur Jacques Persello Professeur à l'université de Nice, et Monsieur Anthony Szymczyk, Professeur à l'université Rennes, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteur. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Patrick Fievet, Professeur à l'université de Franche-Comté et à Monsieur Olivier Ségut, Maître de conférences à l'Université d'Angers qui ont accepté d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Madame Myriam Euvrard, Maître de conférences à l'université de Franche-Comté, pour m'avoir aidé à effectuer les analyses de carbone organique total et d'azote Kjeldahl.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'IUT, notamment Marielle, pour l'utilisation du spectromètre d'absorption atomique ainsi que pour l'utilisation des modules de filtration.

J'ai aussi une pensée pour ma famille à Djibouti, mes parents, mon frère et tout particulièrement pour ma femme et ma fille qui m'ont tant donné et qui, malgré la distance ont su toujours être présents. Je vous remercie pour votre affection et vos encouragements de tous les instants, qui m'ont apporté certainement plus d'énergie dans l'accomplissement de ce

travail. J’adresse aussi mes remerciements à tous mes amis qui ont contribué à leur manière au bon déroulement de cette thèse.

Sommaire

Liste des abréviations et des symboles 7

Liste des figures 10

Liste des tableaux 13

Introduction générale 15

Chapitre I. Etude bibliographique 21

I.1. La pollution des eaux par des contaminants métalliques 21

I.2. Les techniques d'élimination de contaminants métalliques 25
I.2.1. La précipitation chimique 25
I.2.2. Coagulation – floculation 28
I.2.3. Flottation 29
I.2.4. Adsorption 29
I.2.5. Echange d'ions 30
I.2.6. Electrolyse 30

I.3. Procédés membranaires 31
I.3.1. L'osmose inverse 32
I.3.2. L'ultrafiltration 33
I.3.3. La nanofiltration 33

I.4. Principe de l'ultrafiltration 34
I.4.1. L'ultrafiltration tangentielle 34
I.4.2. Taux de rétention et flux de solvant 35
I.4.3. La polarisation de concentration et la formation de la couche de gel 36
I.4.4. Le colmatage 39

I.5. La réaction de complexation couplée à l'ultrafiltration pour l'élimination des polluants 43
I.5.1. Principe du procédé de complexation-ultrafiltration 43
I.5.2. Les polymères utilisés en ultrafiltration assistée par complexation 44
I.5.3. Propriétés et critères de choix des polymères utilisés en ultrafiltration assistée par complexation 47
I.5.4. Influence des différents paramètres opérationnels sur le procédé de complexation-ultrafiltration 49

I.6. La coacervation 51
I.6.1. La coacervation simple 51
I.6.2. La coacervation complexe 52

I.7. Précipitation des ions métalliques avec des complexes de polyélectrolytes 53

I.8. La régénération des réactifs..... 57

I.9. Conclusion..... 61

Chapitre II : Matériels et méthodes 63

II.1. Description des polyélectrolytes utilisés..... 63
II.1.1. La polyéthylèneimine..... 63
II.1.2. L'acide polyacrylique..... 65
II.1.3. Le polyacrylate de diméthylaminoéthyle 66

II.2. Description du dispositif de filtration membranaire 67
II.2.1. Module d'ultrafiltration de laboratoire Pléiade..... 67
II.2.2. Module d'ultrafiltration Orélis 68

II.3. Préparation des solutions et des coacervats 69

II.4. Descriptions des méthodes de caractérisation utilisées 71
II.4.1. Caractérisation des particules en solution 71
II.4.1.1. Spectroscopie par corrélation de photons (SCP) 71
II.4.1.2. Mesures de taille..... 71
II.4.1.3. Mesures de potentiel zêta 72
II.4.1.4. La photométrie..... 73
II.4.2. Analyse des espèces métalliques en solution 73
II.4.2.1. Spectrométrie d'absorption atomique..... 74
II.4.2.2. Spectrométrie d'émission atomique avec source plasma à couplage inductif (ICP-OES) 76
II.4.3. Analyse des espèces non métalliques..... 76
II.4.3.1. Mesures de Carbone Organique Total 76
II.4.3.2. Microanalyse élémentaire organique..... 77
II.4.3.3. Spectroscopie infrarouge 77
II.4.3.4. Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl 77
II.4.4. Etude électrochimique des solutions et réduction des métaux par électrolyse 78
II.4.4.1. Techniques électrochimiques 78
II.4.4.2. Electrodépôt des métaux..... 79

Chapitre III : Séparation des ions métalliques par coacervation complexe 83

III.1. Procédé de précipitation des ions métalliques par les complexes polyanion-polycation assistée par ultrafiltration..... 84

III.2. Etude des systèmes de coacervats de polyélectrolytes 86
III.2.1. Influence de la masse moléculaire et de la concentration totale des polyélectrolytes sur les systèmes de coacervats..... 86
III.2.2. Influence du pH sur les systèmes de coacervats 87

III.2.3. Etude des systèmes de coacervats de polyélectrolytes en présence des ions métalliques 88
III.2.3.1. Mesures de taille et de turbidité des systèmes PA-PC-Zn 88
III.2.3.2. Cinétique de la réaction de complexation 91

III.3. Précipitation des ions métalliques par coacervation complexe suivi d'une ultrafiltration 94
III.3.1. Influence de l'assemblage et des masses molaires des polyélectrolytes sur la rétention de cuivre (II) 95
III.3.2. Effet du pH 97
III.3.3. Effet du rapport BPEI / PAANa 102
III.3.4. Mesure de la stabilité des suspensions de complexes polyanion-métal-polycation formés avec différents polycations 103
III.3.5. Flux des perméats des cations métalliques libres et de l'assemblage PAANa-M-BPEI 105
III.3.6. Filtration directe de solution PAANa-M-BPEI 107
III.3.7. Test en configuration industrielle 108

III.4. Conclusion 111

Chapitre IV : Récupération des métaux et régénération des polyélectrolytes 113

IV.1. Récupération des espèces métalliques par électrolyse 113
IV.1.1. Principe de l'étude électrochimique des solutions contenant polyélectrolytes et cations métalliques 113
IV.1.2. Etude électrochimique des polyélectrolytes 114
IV.1.3. Etude électrochimique de PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni- BPEI en solution . 115
IV.1.4. Détermination des potentiels de réduction des complexes métalliques 117
IV.1.5. Electrolyse des complexes métalliques à potentiel imposé 118
IV. 1.5.1. Electrolyse des complexes à pH 11 118
IV.1.5.2. Electrolyse des complexes à pH 4 119

IV.2. Elimination de l'ion cuivre (II) par précipitation au moyen de sulfures 121
IV.2.1. Mode opératoire 121
IV.2.2. Dosage des ions cuivre (II) présents dans le surnageant 122

IV.3. Conclusion 123

IV.4. Séparation sélective des polyélectrolytes par séparation de solvant 124
IV.4.1. Mode opératoire 124
IV.4.2. Résultats expérimentaux 125
IV.4.3. Conclusion 128

IV.5. Séparation des polyélectrolytes par filtration membranaire 129
IV.5.1. Séparation avec une membrane d'UF en polyéthersulfone 129
IV.5.1.1. Les polyélectrolytes 129
IV.5.1.2. Dispositif expérimental 129

IV.5.1.3. Solutions..... 130
IV.5.1.4. Calcul théorique..... 130
IV.5.1.5. Dosage du mélange PAANa-BPEI..... 130
IV.5.1.6. Ultrafiltration des mélanges de PAANa-BPEI à pH 4 et 11..... 131
IV.5.2. Séparation avec une membrane d'ultrafiltration en dioxyde de titane..... 133
IV.5.2.1. Les polyélectrolytes..... 133
IV.5.2.2. Dispositif expérimental..... 133
IV.5.2.3. Solutions..... 133
IV.5.2.4. Calcul théorique..... 134
IV.5.2.5. Dosage des solutions témoins..... 134
IV.5.2.6. Evolution du flux de perméat en fonction du pH..... 135
IV.5.2.7. Résultats de la séparation des polyélectrolytes..... 136
IV.5.2.8. Evolution des pourcentages de carbone et d'azote en fonction du pH..... 139
IV.5.3 Conclusion..... 140

Conclusion générale..... 142

Références..... 145

Annexe..... 153

Liste des abréviations et des symboles

Abréviations

BPEI : Polyéthylèneimine branchée

COT : Carbone organique total

ECS : Electrode au calomel saturée

ESH : Electrode standard à hydrogène

ETM : Elément traces métalliques

FeS : Sulfure de fer (II)

LPEI : Polyéthylèneimine linéaire

M : Cations métalliques

MEXICO: Metals Extraction by Xanthate Insolubilisation and Chemical Oxidation

MSE: Electrode au sulfate mercureux

OMS : Organisation mondiale de santé

PA : Polyanion

PAA : Acide polyacrylique

PAANa : Polyacrylate de sodium

PAAS : Polyacrylate de sodium

PC : Polycation

PEI : Polyéthylèneimine

PEPEI : Polyéthylèneimine éthoxylate

PES : Polyéthersulfone

PMA : Acide polyacrylique co-maléique

PMMA : Polyméthacrylique isotactique

PPEI : dérivé phosphonométhylé

PVBTMAC : chlorure de vinylbenzyltriméthylammonium

PTM : Pression transmembranaire

TiO_2: Dioxyde de titane

UF : Ultrafiltration

SC : Seuil de coupure

Symboles

C_0 : Concentration du soluté dans la solution ($mol.m^{-3}$)

C_g : Concentration de gel ($mol.m^{-3}$)

C_m : Concentration du soluté à la surface de la membrane ($mol.m^{-3}$)

C_p : Concentration du soluté dans le perméat ($mol.m^{-3}$)

C_R : Concentration du soluté dans le rétentat ($mol.m^{-3}$)

$C(x)$: Concentration du soluté dans la couche limite à la distance x ($mol.m^{-3}$)

D : Coefficient de diffusion du soluté ($m^2.s^{-1}$)

d_h : Diamètre hydraulique de la membrane (m)

J : Flux de solution ($m.s^{-1}$)

J_V : Flux de perméation ($m.s^{-1}$)

J_S : Flux de soluté molaire ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

k : Coefficient de transfert de masse de soluté ($m\ s^{-1}$)

L : Longueur de la membrane (m)

P : Périmètre mouillé (m)

R : Taux de rétention d'un soluté ou solide (%)

R_C : Résistance de la couche de gel (m^{-1})

R_e : Nombre de Reynolds

R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

S_{eff} : Section effective (m^2)

S_h : Nombre de Sherwood

S_C : Nombre de Schmidt

ΔP : Pression transmembranaire (Pa)

μ : Viscosité (Pa.s)

v : Vitesse d'écoulement du fluide ($m.s^{-1}$)

δ : Epaisseur de la couche de polarisation (m)

ρ : Masse volumique ($kg.m^{-3}$)

ς : Potentiel zêta (V)

ε_0 : Permittivité du vide (C/V.m)

ε_r : Permittivité du matériau étudié (C/V.m)

u : Mobilité électrophorétique ($m^2.s^{-1}.V^{-1}$)

Liste des figures

Figure 1 : Solubilité d'hydroxydes métalliques en fonction du pH. 17
Figure 2 : Comparaison des différentes techniques de filtration en fonction du diamètre des pores (Chikhi, 2008). 32
Figure 3 : Principe de la filtration membranaire en mode tangentiel 34
Figure 4 : Profil de concentration au voisinage de la couche filtrante. 36
Figure 5 : Profil de concentration au voisinage de la membrane lors de la formation d'une couche de gel. 38
Figure 6 : Principaux mécanismes de colmatage 40
Figure 7 : Principe de l'ultrafiltration (Rivas et al., 2003). 44
Figure 8 : Taux de rétention du Hg (II) en fonction du pH pour différentes concentrations en chlorure, [PEI] = 0,1 g/l , $[Hg^{2+}]_0$ = 10 mg/l (Barron-Zambrano et al., 2002) 49
Figure 9 : Principe de la technique de coacervation complexe (Callet, 2010). 52
Figure 10 : Schéma de principe du couplage complexation-ultrafiltration et électrolyse (Baticle et al., 2000). 59
Figure 11 : Influence du pH sur l'électrolyse du Hg (II) en présence de PEI. I = 0,5 A. $[Hg^{2+}]$ = 100 mg/l. [PEI] = 1,4 g/l. (Barron-Zambrano et al., 2004). 60
Figure 12 : Structure chimique de la LPEI. 64
Figure 13 : Structure chimique de la BPEI. 64
Figure 14 : Motifs présents dans la structure de la BPEI (Canizares et al., 2005). 64
Figure 15: Structure chimique du PAA. 65
Figure 16 : Structure chimique du PAA-Na. 66
Figure 17 : Structure chimique de l'ADAM. 67
Figure 18 : Module d'ultrafiltration de laboratoire Pléiade 67
Figure 19 : Module d'ultrafiltration Orélis 68
Figure 20 : Photo du Zetasizer 3000 de Malvern Instruments 71
Figure 21: Schéma illustrant la double couche électrique d'une particule, et la variation du potentiel électrostatique autour de la sphère hydrodynamique (Rondon Villatte, 2010) . 73
Figure 22 : Spectromètre d'AA utilisé pour l'analyse des ions métalliques. 74
Figure 23 : Droite d'étalonnage obtenue dans le cas du dosage de solutions contenant l'ion cuivre (II) 75
Figure 24 : Allure typique d'un voltampérogramme. 79
Figure 25 : Photographie du montage à 3 électrodes 82
Figure 26: Différents voies de synthèse des assemblages polyélectrolytes - ions métalliques 83
Figure 27 : Schéma de principe du procédé développé. 85
Figure 28 : Influence de la masse moléculaire et de la concentration totale en polyélectrolyte sur la taille des coacervats. $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 2{,}5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}; 5×10^{-3} mol.L^{-1}; 10^{-2} mol.L^{-1} pH = 6,5 86
Figure 29 : Effet du pH sur la taille des coacervats et sur la turbidité des solutions. $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Mw(PAANa) = 20 kDa ; Mw(BPEI) = 25 kDa ;

Paramètres du Zetasizer: λ =633 nm; IR =1,45; T=25°C; η = 1 Cp. Paramètres du photomètre: $\lambda_{exc.}$ = 600 nm). 87
Figure 30 : Evolution de la transmittance pour les solutions contenant polyélectrolytes et Zn^{2+} à pH= 6,5 ; $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}; $[Zn^{2+}]_0$ = 1/6 $[polymère]_{tot} = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} 89
Figure 31 : Photographies des différents échantillons de coacervats obtenus par mélange de PAANa (PA), BPEI (PC) et Zn^{2+} (M). 90
Figure 32 : Tailles des coacervats correspondant aux différents mélanges $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[Zn^{2+}]_0 = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; pH = 6,5. 91
Figure 33 : Courbe de cinétique de la fixation des ions métalliques par le PAANa. Membrane en PES (SC : 3kDa) ; pH = 6,5 ; $[M]_{0,tot} = 2\times10^{-4}$ mol.L^{-1} = 1/50 $[PAANa]_0$; $[PAANa]_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; PTM = 3 bar ; $[M]_0 = 3,3\times10^{-5}$ mol.L^{-1}. 93
Figure 34 : Concentration en ions Cu^{2+} dans le perméat d'ultrafiltration, SC : 3kDa, PTM =3 bars, $[polyélectrolyte]_{tot} = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH=6,5 ; $[Cu^{2+}] = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} = 1/6 $[polyélectrolyte]_{tot}$. 96
Figure 35 : Effet du pH sur la concentration résiduelle en ions métalliques libres dans l'assemblage PAANa-M-BPEI. Membrane en PES (SC : 3 kDa) ; $[PAANa]_0=[BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L-1 ; $[M]_{tot} = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; PTM = 3 bars ; M_{tot}= Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+}. 98
Figure 36 : Influence du pH sur le taux de rétention des cations métalliques. Membrane en PES (SC : 3 kDa) ; $[PAANa]_0=[BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L-1 ; $[M]_{tot} = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; PTM = 3 bars ; M_{tot}= Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+} 99
Figure 37 : Répartition de la taille des particules de coacervats de PAANa-M-BPEI en fonction du pH. $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[M]_{tot} = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1}, Mw (PAANa)= 20 kDa ; Mw (BPEI) = 25 kDa ; M_{tot} = Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+}. 101
Figure 38 : Influence du rapport BPEI/PAANa sur la concentration totale en cation métallique libre. Membrane en PES (SC: 3kDa); $[PAANa]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}; $[M]_{tot} = 8,33\times10^{-4}$ mol.L^{-1}; pH=7; PTM= 3 bars. Mw (PAANa)= 20 kDa ; Mw (BPEI) = 25 kDa, M_{tot} = Ag^{+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} Pb^{2+} et Zn^{2+}. 102
Figure 39 : Courbe du potentiel zêta en fonction du rapport de quantité de polyélectrolytes ; $[M]_{tot} = 8,33\times10^{-4}$ mol.L^{-1} ; pH = 7 ; $[PAANa]_0=5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; M_{tot} = Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} et Pb^{2+} ; BPEI (-■-) ; LPEI (-●-) et ADAM (-▲-). 104
Figure 40 : Schéma représentant l'effet de la BPEI sur le complexe PAANa-M. 105
Figure 41 : Influence de la nature de la solution filtrée et de la pression PTM sur le rapport Js/Jw ; pH = 7 ; $[PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[M]_{tot} = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; SC : 150 kDa ; membrane d'UF en TiO_2 ; M_{tot}= Ag^{+}, Ni^{2+} et Zn^{2+}; vitesse tangentielle = 6,1 m.s^{-1} ; Cations métalliques libres (●) PAANa-M-BPEI (■) Surnageant de PAANa-M-BPEI (□). 106
Figure 42 : Rétention de nickel (II) et zinc (II) par l'assemblage PAANa-M-BPEI en fonction de la vitesse tangentielle et de la PTM ; pH= 7 ; $[PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[M]_{tot} = 1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; Membrane d'UF en TiO_2 ; (SC) : 150 kDa ; M_{tot}= Ag^{+}, Ni^{2+} et Zn^{2+}. 107
Figure 43 : Schéma du procédé industriel 109

Figure 44 : Voltampérogramme cyclique de la BPEI à pH = 4, [BPEI]= 5.10^{-3} mol.L^{-1}, vitesse de balayage : 100 mV/s, Mw (BPEI) = 25 kDa. 114
Figure 45 : Voltampérogramme cyclique du PAANa à pH = 4, [PAANa]= 5.10^{-3} mol.L^{-1}, vitesse de balayage : 100 mV/s, Mw (PAANa)= 20 kDa. 115
Figure 46 : Voltampérogramme cyclique obtenu dans une solution de PAANa-Cu-BPEI à pH= 4 ; [PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; [Cu^{2+}] = $1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1}..... 116
Figure 47 : Voltampérogramme cyclique obtenu dans une solution de PAANa-Ni-BPEI à pH = 4 ; [PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; [Ni^{2+}]= $1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1}. 116
Figure 48 : Courbes de chronoampérométrie de la solution PAANa-Cu-BPEI à pH = 4, [PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1}, [Cu^{2+}] = $1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1}. 117
Figure 49 : Spectre d'absorption infrarouge du solide précipité. 126
Figure 50 : Evolution des flux de perméat à travers la membrane d'ultrafiltration de seuil de coupure 50 kDa en fonction du pH, PTM = 1 bar, Vitesse tangentielle = 6,1 m.s^{-1}. [PAANa] = 5.10^{-3} mol.L^{-1}, [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1}, [PAANa+BPEI] = 10^{-2} mol.L^{-1}..... 135
Figure 51 : Evolution des flux de perméat à travers la membrane d'ultrafiltration de seuil de coupure 150 kDa en fonction du pH, PTM = 1 bar, Vitesse tangentielle = 6,1 m.s^{-1}. [PAA] = 5.10^{-3} mol.L^{-1}, [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1}, [PAA+BPEI] = 10^{-2} mol.L^{-1}. 135
Figure 52 : Evolution des ratios de carbone en fonction du pH. 139
Figure 53 : Evolution des ratios d'azote en fonction du pH. 140

Liste des tableaux

Tableau 1 : Quelques fonctions d'éléments-traces (oligo-éléments) et les conséquences de leur carence dans l'organisme humain (Bliefert et Perraud, 2009). 22
Tableau 2 : Principaux effets de certains métaux lourds (Kurniawan et al., 2006). 23
Tableau 3 : Normes de l'organisation mondiale de la santé pour les métaux lourds (World Health Organisation 2008). 24
Tableau 4 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de l'Union européenne. Adapté de (Crine, 1993). 24
Tableau 5 : Rétention de certains ions de métaux lourds par précipitation chimique par hydroxyde de calcium (Charerntanyarak ,1999 ; Kurniawan et al., 2006). 26
Tableau 6 : Valeurs des produits de solubilité (pKs) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation des cations métalliques (Blais et al., 1999). 28
Tableau 7 : Propriétés de quelques membranes utilisées en ultrafiltration. 42
Tableau 8 : Polyélectrolytes utilisés pour la rétention de cations métalliques par ultrafiltration (Rivas, 2003). 46
Tableau 9 : Capacité de complexation de la polyvinylamine pour les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} (Geckeler et al., 1980). 48
Tableau 10 : Elimination des ions métalliques d'effluents industriels à l'aide de complexes xanthate d'amidon – PVBTMAC (Wing et al., 1974). 54
Tableau 11 : Traitement de la solution de rinçage d'électrodépôt contenant des cations Ni^{2+} au moyen de complexes de polyélectrolytes PPEI-PEI (Navarro et al., 2005). 56
Tableau 12: Constantes de vitesses apparentes pour la capture des ions métalliques par le PAANa à pH = 6,5. 94
Tableau 13 : Taux de rétention des ions cuivre (II) pour les différents types d'assemblages de coacervats. 96
Tableau 14 : Rétention d'Ag^{+}, Ni^{2+} et de Zn^{2+} pour le système PAANa-M-BPEI 108
Tableau 15 : Elimination des cations métalliques à l'aide de complexes de polyélectrolytes PAANa-BPEI assistée par ultrafiltration. 109
Tableau 16 : Rendements chimique et faradique obtenus lors de l'électrolyse de solutions de PAANa-Cu-BPEI à pH =11. 118
Tableau 17 : Rendements chimique et faradique obtenus lors de l'électrolyse de solutions de PAANa-Ni-BPEI à pH= 11. 119
Tableau 18 : Rendements obtenus lors de l'électrolyse de solution de PAANa-Cu-BPEI à pH 4. 120
Tableau 19 : Rendements obtenus lors de l'électrolyse de solution PAANa-Ni-BPEI à pH 4. 120
Tableau 20 : Taux d'abattement de cuivre, taux restant d'azote Kjeldahl et taux de COT restant en fonction de la quantité de FeS ajoutée, pH = 5, $[Cu^{2+}]= 1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1} = 106 ppm, [PAANa] = [BPEI]= 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; $[N]_0$ = 70 ppm, $[COT]_0$ = 300 ppm, $m_{Ca3(PO4)2}$ = 1 g , pH = 11, T = 20°C. 122

Tableau 21 : volume total du surnageant et volume récupéré après élimination de l'acétone par évaporation..... 125
Tableau 22 : Positions et attribution des bandes d'absorption infrarouge du solide précipité. 126
Tableau 23 : composition des éléments C, H et N du solide précipité..... 127
Tableau 24 : Quantités de carbone et d'azote contenues dans le mélange PAANa-BPEI. 131
Tableau 25: Quantités de carbone et d'azote contenues dans le rétentat et dans le perméat du PAANa-BPEI à pH 4 et 11. 132

Introduction générale

La définition équivoque de métal lourd a récemment été affinée par la Commission Européenne (Loi 2000/532/CE). Il s'agit de 'Tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome (VI), de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses'. On lui préfère souvent le terme d'éléments traces métalliques (ETM) moins sujet à débats. Ces éléments sont des contaminants prioritaires parce que non dégradables, donc persistants, accumulables dans les organismes vivants et donnant lieu à l'amplification biologique dans les chaînes trophiques. En revanche, ils sont à la base de nombreuses industries (fonderies, mécanique, traitement de surfaces, électronique), et ont vu leur prix s'élever rapidement ces dernières années. Ils sont donc à la fois une ressource primordiale et coûteuse, et une menace pour le milieu environnemental ainsi que pour les ressources alimentaires à travers leur dispersion. Des déversements ont conduit dans le passé à des accidents tristement célèbres, comme celui de Minamata au Japon dans les années 50. Depuis cette époque, des législations de plus en plus sévères sont apparues afin d'obliger les industries à traiter leurs effluents, mais également à mettre en place des techniques de décontamination sophistiquées pour récupérer ou recycler les métaux présents dans les effluents liquides industriels. Les rejets industriels, notamment liquides, sont donc très réglementés sur les concentrations et flux de ces contaminants du fait de leurs caractéristiques. Les réglementations sur les rejets s'avèrent de plus en plus strictes pour préserver la qualité de nos ressources. Elles ont notamment conduit à la stratégie du zéro rejet liquide sur site, laquelle, malgré des atouts indéniables, reste chère au regard de la mondialisation des échanges et de la disparité des réglementations (voire même de leur absence dans certains pays). Néanmoins, cette préoccupation de la réduction des fuites de métaux rejoint le besoin des industriels de récupérer leur matière première, dans des conditions abordables, pour préserver leur compétitivité.

De nombreuses techniques séparatives sont disponibles pour le traitement des effluents métalliques, mais derrière cette multitude seules quelques unes sont réellement applicables :

électrolyse, séparation physico-chimique, échange d'ions, adsorption, distillation, séparation membranaire (électrodialyse, ultra et nanofiltration, osmose inverse). Aucune n'est universelle. Leur utilisation dépend fortement des débits d'effluents à traiter, des concentrations et de la forme des ions métalliques, des seuils réglementaires ou de la stratégie de recyclage/réutilisation adoptée (Fu et Wang, 2011). La technique la plus courante est la séparation physico-chimique. Economique, elle accepte de grands débits et des concentrations supérieures à 10 mg l^{-1}. Elle est limitée aux micro-polluants neutralisables de faible solubilité, et nécessite une vitesse de sédimentation comprise entre 1 et 10 m h^{-1}. Les concentrations résiduelles après traitement sont généralement de l'ordre du mg l^{-1} et donc très proches des seuils réglementaires. Cependant, ses performances sont très instables face à la variabilité de la composition des effluents (nature, concentration). En effet, d'une part, elle repose sur le dosage d'une solution représentative de l'effluent présent dans le bassin tampon à un moment donné. D'autre part, aux faibles concentrations métalliques, la cinétique de croissance des polymères oxohydroxylés empêche la formation de particules de taille suffisante nécessaire à leur bonne séparation gravitaire. La rétention colloïdale exceptionnelle de l'ultrafiltration a donc été naturellement utilisée en remplacement de la chaîne décanteur-filtre à sable, mais est naturellement limitée à de plus faibles débits liés notamment aux coûts d'investissement sur les membranes et de fonctionnement. Par ailleurs, ces traitements séparatifs basés sur la précipitation des contaminants deviennent beaucoup moins attractifs dans le cas de mélanges de métaux dont les propriétés de précipitation ne coïncident pas bien. Par exemple, tandis que le Zn(II) a son minimum de solubilité à pH 10, l'Ag(I) précipite en milieu plus alcalin, comme le montre la Figure 1. Or, il n'est pas possible de retraiter l'effluent à plusieurs pH, et on détermine le pH optimal là où on obtient le minimum de solubilité global sur les métaux contaminants. De plus, dans l'exemple précédent on voit qu'ensuite, il faut neutraliser le pH de l'effluent avant rejet pour se conformer à la réglementation. Pour résoudre ces problèmes, une option consiste à rajouter des polymères complexants et à les retenir par ultrafiltration.

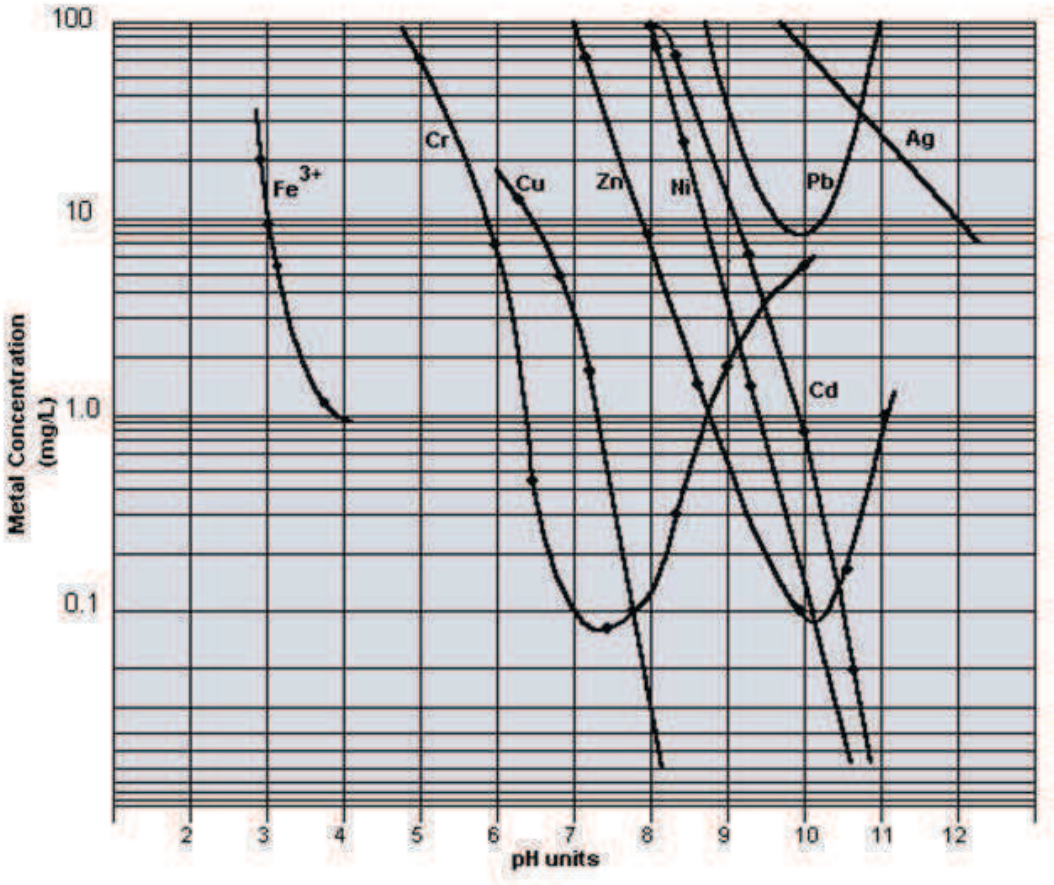


Figure 1 : Solubilité d'hydroxydes métalliques en fonction du pH.

L'ultrafiltration est une technique membranaire dans laquelle la force de transfert est une différence de pression de quelques bars de part et d'autre de la membrane semi-perméable. Les solides et solutés de quelques nm à quelques dizaines de nm sont retenus dans le rétentat, tandis que l'eau et les solutés de faible poids moléculaire passent à travers la membrane. Toutefois, dans le cas de l'élimination des métaux lourds, les tailles des pores de la membrane d'ultrafiltration sont plus grandes que celles des métaux dissous, et ainsi les ions métalliques peuvent facilement passer à travers la membrane d'ultrafiltration. Ainsi, pour obtenir une efficacité élevée d'élimination des ions métalliques, il est souvent nécessaire de combiner l'ultrafiltration avec la complexation par des polymères. Dans cette technique, des polymères solubles sont utilisés pour complexer les ions métalliques et forment des espèces macromoléculaires qui sont retenues par la membrane en raison de leur grande taille comparée à celle des pores de la membrane. L'efficacité de cette méthode varie avec la nature des ions métalliques et des polyélectrolytes, le rapport du métal / polyélectrolyte, le pH et la force ionique de la solution traitée. Parmi les polyélectrolytes existants, certains ont déjà été

utilisés avec succès pour complexer les ions métalliques : l'acide polyacrylique (Ennigrou et al., 2014 ; Korus et Loska, 2009), la polyéthylèneimine (Korus et Loska, 2009 ; Aroua et al., 2007) ou ses dérivés (Labanda et al., 2011), le chitosane et la pectine (Aroua et al., 2007), la cellulose modifiée (Barakat et Schmidt 2010), l'acide humique (Kim et al., 2005) ou le poly(alcool de vinyle) (Mimoune et Amrani 2007). La combinaison de l'ultrafiltration et de la complexation permet d'obtenir une efficacité d'élimination élevée et une sélectivité élevée. Néanmoins, cette technique de filtration tangentielle est limitée par des flux assez faibles et des coûts énergétiques plutôt élevés. De plus, il est rare qu'un polymère combine des atomes donneurs ayant une bonne affinité pour l'ensemble des cations métalliques. Enfin, dans une approche de durabilité, il devient nécessaire de prévoir la réutilisation (ou à défaut le recyclage) des déchets (métaux et réactifs de traitement).

En tenant compte des avantages et des limites de ces différentes techniques et de l'amélioration de la durabilité des traitements de décontamination de ces effluents métalliques, l'objectif de ce travail est de développer une stratégie originale menant à la décontamination de solutions contenant plusieurs ions métalliques. Si possible, ce processus devra éliminer les ions métalliques en un nombre réduit d'étapes, avec un coût énergétique faible et un débit élevé. La stratégie proposée est basée sur l'utilisation de la coacervation complexe et de la précipitation en combinaison avec les techniques de sédimentation ou d'ultrafiltration. Plus précisément, l'élimination des ions métalliques sera basée sur la précipitation des ions métalliques avec deux polyélectrolytes de charges opposées conduisant à la formation du complexe métal-polyélectrolyte. En effet, les interactions chimiques et électrostatiques dans ces systèmes à trois constituants peuvent permettre une séparation naturelle de l'ensemble (Jellinek et Sangal, 1972 ; Swanson et al., 1973 ; Navarro et al., 2005).

Des études précédentes se sont intéressées au développement de processus de décontamination combinant des polyélectrolytes et des ions métalliques. Par exemple, Navarro a démontré qu'il est possible de former des précipités par addition d'un polyanion à des solutions d'ions métalliques, puis d'effectuer la redissolution du complexe ion métallique-polyanion (Navarro et al., 2005). La précipitation est survenue quand la charge du complexe ion métallique-polyélectrolyte a été neutralisée par le polyanion, tandis que la redissolution est due à l'apparition d'une charge négative par addition d'un excès de polyanion. D'autres études (Jellinek et Luh, 1969; Jellinek et Sangal, 1972) ont montré qu'un complexe ion métallique-polyanion peut être neutralisé par addition d'un polycation, cette neutralisation

conduisant à la séparation entre le polyanion et le cation métallique. Dans d'autres travaux, la réutilisation du mélange de polyélectrolytes après la libération des cations métalliques a été testée et appliquée à des effluents industriels (Wing et al.,1974).

Compte tenu de la littérature, notre étude vise à comparer les différentes manières de combiner polyanion, polycation et ions métalliques afin de déterminer la configuration optimale ions métalliques-polyélectrolytes. Le rapport polyélectrolytes / ions métalliques utilisé sera faible afin de réduire la quantité de réactifs utilisée. L'étude du mécanisme menant à la neutralisation de la charge du complexe doit également être réalisée afin de comprendre ce phénomène et de l'optimiser. Ainsi, dans ce travail, les ions métalliques peuvent former des complexes solubles dans l'eau avec le polyacrylate de sodium sur une large gamme de valeurs de pH. L'addition de la polyéthylèneimine au complexe précédent produit immédiatement un complexe insoluble polycation-ion métallique-polyanion qui précipite. Ensuite, les précipités peuvent être traités soit par sédimentation soit par ultrafiltration pour éliminer les ions métalliques en solution. Après réalisation de la précipitation des ions métalliques par le complexe polycation-polyanion, l'effet des paramètres opératoires (pH, poids moléculaire des polyélectrolytes, rapport polycation / polyanion, …) sur les performances de précipitation, ainsi que l'efficacité précipitation / sédimentation et précipitation / ultrafiltration seront estimés et comparés pour une solution aqueuse contenant différents ions métalliques.

Après avoir étudié l'élimination des ions métalliques par précipitation en combinant polyanion et polycation, il semble donc indispensable de récupérer le métal et de le recycler. Parmi les procédés de récupération de métaux, les méthodes d'électrolyse et de précipitation des sulfures ont été étudiées tandis que nous avons également étudié la séparation des deux polyélectrolytes, polyanion et polycation, restant en solution afin de les réutiliser.

Le chapitre I présente une étude bibliographique sur les métaux lourds et les principales techniques pouvant être utilisées pour leur élimination. Une attention particulière est portée sur les procédés membranaires. Les aspects théoriques intervenant dans les procédés membranaires pour décrire le transfert et le transport des espèces à retenir sont également présentés, de même qu'une revue concernant l'amélioration de l'ultrafiltration par la complexation de métaux par des polymères et les différentes méthodes testées pour leur régénération.

Le chapitre II est consacré à la description des matériels et méthodes utilisés.

Le chapitre III concerne le procédé de précipitation des ions métalliques par les complexes polyanion-polycation assisté par ultrafiltration. Les effets du pH, du poids moléculaire des polyélectrolytes, du rapport polycation / polyanion y sont décrits. Sur la base de cette étude, un procédé pour la séparation et la récupération d'ions métalliques utilisant le polyacrylate de sodium (PAANa) et la polyéthylèneimine branchée (BPEI) comme agents complexant est proposé.

Dans le chapitre IV, nous présentons la séparation des ions cuivre (II) et nickel (II) en présence de polyacrylate de sodium et de polyéthylèneimine branchée afin de déterminer les conditions permettant de les récupérer sélectivement. Enfin, nous présentons l'évaluation de deux méthodes envisagées pour séparer et régénérer les deux polyélectrolytes mis en oeuvre en vue de leur réutilisation.

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. La pollution des eaux par des contaminants métalliques

I.1.1. Apports anthropiques, enjeu de l'élimination des contaminants métalliques présents dans les effluents industriels

Le contrôle des flux de métaux, et en particulier des cations métalliques, est un enjeu important notamment dans les domaines de l'environnement et de la santé. En effet, la présence de cations métalliques dans les écosystèmes, en provenance d'effluents industriels notamment, influe directement sur la santé des êtres vivants (Heitzmann, 2006). Le développement de méthodes d'élimination plus efficaces de ces espèces cibles est donc un objectif important.

Les métaux sont des éléments lourds naturellement présents dans la croûte terrestre ainsi que dans tous les compartiments de l'environnement, le plus souvent en quantités très faibles. Depuis la formation de la Terre, ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leur concentration à la surface du globe (Parriaux, 2009). Toutefois, des apports anthropiques viennent désormais s'ajouter aux apports d'origine naturelle en raison de l'intérêt pour l'homme d'utiliser ces ressources. Ainsi, l'activité humaine a profondément modifié la répartition et les formes chimiques sous lesquelles les métaux sont présents dans l'environnement et notamment dans les milieux aquatiques vecteurs de ces espèces solubles (Miquel, 2001) malgré une prise de conscience politique qui s'est traduite par un durcissement de la législation et des normes en vigueur.

I.1.2. Généralités sur les métaux lourds

Le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, les métaux ou dans certains cas les métalloïdes dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 (Di Benedetto, 1997). Par ailleurs, le terme de métaux lourds est également associé à la notion de toxicité,

d'accumulation et d'amplification biologique dans les chaînes trophiques. Ainsi les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement en quantités faibles sous forme de traces (on parle d'élément traces métalliques ou ETM). Les métaux lourds les plus nocifs pour la santé humaine sont le mercure, le cadmium, le plomb et l'arsenic. D'autres comme le cuivre, le zinc, le fer, le chrome, le manganèse appelés oligo-éléments, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, à des doses infimes. Ainsi, un manque en oligo-éléments dans l'organisme peut provoquer des carences (tableau 1). Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments peut devenir toxique (Bliefert et Perraud, 2009).

Tableau 1 : Quelques fonctions d'éléments-traces (oligo-éléments) et les conséquences de leur carence dans l'organisme humain (Bliefert et Perraud, 2009).

Elément	**constituant de …**	**l'absence totale conduit entre autres à/ au….**
Chrome (Cr)	facteur de tolérance du glucose	Diabète
Cobalt (Co)	la vitamine B_{12}	anémie, suppression de la synthèse des acides nucléiques
Fer (Fe)	l'hémoglobine	diminution de la distribution d'O_2
Cuivre (Cu)	la tyrosinase	suppression de la formation de pigments (cheveux blancs)
Manganèse (Mn)	du pyruvate carboxylase	ralentissement du cycle de l'acide nitrique

I.1.3. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent une bonne conductivité thermique et électrique. En plus de ces propriétés physiques, ils sont électropositifs et donnent des cations métalliques de charge variable par perte d'électrons. Ces derniers présentent à la fois des densités de chargés élevées et un caractère électrophile. Les cations métalliques peuvent former avec les ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables (Diard, 1996).

I.1.4. Toxicité des métaux lourds

A concentration plus élevée que la normale, les cations métalliques peuvent avoir des effets plus ou moins graves sur la santé des êtres humains ou sur la nature. L'exposition aux métaux lourds peut se produire de différentes manières : par l'alimentation, par la consommation d'eau, ou au travers de la pollution environnementale. Ils peuvent ainsi pénétrer l'organisme par inhalation, ingestion ou absorption par la peau. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Cette toxicité peut être la conséquence d'une exposition aigue ou d'une exposition chronique. La première concerne les effets nocifs provoqués par une forte et unique dose de métal lourd. La seconde désigne les effets dus à une exposition répétée. Les métaux lourds s'accumulent généralement dans les tissus du corps et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales ou hépatiques. La toxicité des métaux lourds dépend de leur nature, de leur concentration, de la quantité ingérée mais également très fortement de la forme chimique dans laquelle ils se trouvent (la toxicité des métaux est liée à leur degré d'oxydation) (Bliefert et Perraud, 2009). Par exemple, le chrome hexavalent Cr (VI) est cancérigène alors que le chrome trivalent Cr (III) est un nutriment essentiel et beaucoup moins toxique que le Cr (VI). Les effets possibles de certains métaux considérés parmi les plus toxiques sont décrits dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principaux effets de certains métaux lourds (Kurniawan et al., 2006).

Espèces	**Effets possibles sur l'homme**
Cadmium (Cd)	dysfonctionnement du poumon
Chrome (Cr)	cancérigène sous forme Cr (VI)
Mercure (Hg)	toxique chronique et aigu
Nickel (Ni)	allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène

I.1.5. Normes en matière de métaux lourds

Les rejets d'effluents industriels contenant des métaux font l'objet d'une réglementation sévère. Pour des raisons de santé publique, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a instauré quelques lignes directrices concernant la qualité requise pour qu'une eau soit

considérée comme potable. Quelques paramètres tirés des recommandations sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Normes de l'organisation mondiale de la santé pour les métaux lourds (World Health Organisation 2008).

Métaux lourds	**Normes de l'OMS**
Arsenic (As)	0,01 mg/l
Baryum (Ba)	0,7 mg/l
Cadmium (Cd)	0,003 mg/l
Chrome (Cr)	0,05 mg/l
Cuivre(Cu)	2 mg/l
Plomb (Pb)	0,01 mg/l
Manganèse (Mn)	0,4 mg/l
Mercure (Hg)	0,001 mg/l
Nickel (Ni)	0,02 mg/l
Sélénium (Se)	0,01 mg/l

La communauté économique européenne a adopté en 1985 un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds (tableau 4).

Tableau 4 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de l'Union européenne. Adapté de (Crine, 1993).

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	**Normes**
Concentration (mg/l)	5	2	5	5	0,2	1	5	2	3	0,05	Union européenne
	5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	5	2	0,5	0,05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0,1	Belgique
	3	0,5	0,5	1	0,2	0,5	3	1	0,5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	6	2	0,1	Suisse

I.2. Les techniques d'élimination de contaminants métalliques

Face aux risques environnementaux et sanitaires qu'ils représentent et étant donné les réglementations de plus en plus strictes imposées aux industriels, les métaux lourds sont aujourd'hui des polluants à éliminer de manière prioritaire. Ces préoccupations ont donc conduit les scientifiques à développer de nouvelles méthodes susceptibles d'améliorer l'élimination des métaux lourds présents dans les effluents aqueux. Dans l'étude bibliographique qui suit, nous allons décrire succinctement les techniques de traitement de solutions aqueuses les plus courantes, comme la précipitation chimique, la coagulation - floculation, la flottation, l'adsorption, l'échange d'ions, les procédés membranaires et les procédés électrochimiques tout en précisant à la fois leurs avantages et leurs limites.

I.2.1. La précipitation chimique

La précipitation chimique est un procédé de transformation de substances solubles en une forme insoluble par l'ajout d'un réactif précipitant. Le précipité formé peut être séparé de la solution aqueuse par sédimentation ou filtration, tandis que l'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée. C'est une des techniques les plus utilisées pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

- La précipitation des hydroxydes

Cette technique consiste à précipiter les ions de métaux lourds contenus dans les effluents industriels en hydroxydes métalliques insolubles selon la réaction :

$$M^{2+} + 2OH^{-} = M(OH)_{2\downarrow} \qquad (1)$$

L'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de calcium sont les hydroxydes les plus couramment utilisés. Cette technique est souvent appliquée dans le milieu industriel. A l'échelle du laboratoire, plusieurs études ont été réalisées sur des solutions synthétiques contenant des ions de métaux lourds c'est le cas des travaux de Charerntanyarak (Charerntanyarak, 1999). L'addition de coagulants tels que les sels de fer ou de polymères organiques peut améliorer l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. Charerntanyarak s'est intéressé à la coagulation et à la précipitation chimique par de l'hydroxyde de calcium pour traiter des eaux usées synthétiques contenant notamment Zn^{2+} , Cd^{2+} et Mn^{2+} aux concentrations respectives

de 450, 150 et 1085 mg/L. Il a ainsi constaté que les eaux usées traitées pouvaient répondre aux exigences de la réglementation. Quelques résultats sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Rétention de certains ions de métaux lourds par précipitation chimique par hydroxyde de calcium (Charerntanyarak ,1999 ; Kurniawan et al., 2006).

Espèces	**Concentration initiale en métal (mg/l)**	**Taux d'abattement (%)**
Zn^{2+}	450	99,77
Cd^{2+}	150	99,67
Mn^{2+}	1085	99,30

Cette méthode est largement utilisée pour le traitement des effluents chargés en métaux lourds en raison de sa simplicité, de son faible coût et de la facilité de contrôle du pH (Huisman et al., 2006). En dépit de ces avantages, cette technique est confrontée à plusieurs limites (Kurniawan et al., 2006) :

- l'utilisation de quantités importantes de réactifs,
- la production d'importants volumes de boues toxiques à stocker ou traiter,
- l'augmentation du coût de l'élimination des boues.

- La précipitation des sulfures

La précipitation des sulfures est un processus très efficace pour le traitement des cations métalliques avec des solubilités extrêmement faibles. La précipitation des cations métalliques sous formes de sulfures est obtenue en utilisant Na_2S, NaHS, H_2S ou FeS comme agents de précipitation. La réaction des ions sulfures avec les ions métalliques divalents est donnée par la réaction :

$$M^{2+} + S^{2-} = MS_{\downarrow} \qquad (2)$$

En revanche, c'est une opération risquée du fait de la dangerosité des réactifs généralement utilisés (H_2S, Na_2S). On préfère donc utiliser des réactifs moins dangereux comme CaS, FeS, ou des bactéries sulfato-réductrices (Lewis, 2010). La méthode de précipitation par les sulfures dépend du pH, comme tous les autres types de précipitation.

La précipitation de sulfures est souvent plus efficace que la précipitation d'hydroxydes car elle présente de nombreux avantages (Kuncoro, 2005) :

- l'abattement élevé de métal,
- la faible sensibilité à la présence d'agents complexants,
- un degré élevé de précipitation sélective est facilement atteint,
- les boues de sulfure métallique générées présentent des propriétés d'épaississement et de déshydratation meilleures que celles des boues d'hydroxydes.

- La précipitation des carbonates

La précipitation des carbonates est une technique efficace et alternative à la précipitation des hydroxydes. En présence de carbonates, les cations divalents forment des sels très peu solubles selon la réaction :

$$M^{2+} + CO_3^{2-} = MCO_3 \downarrow \qquad (3)$$

La solubilité des carbonates de Cu^{2+}, Ni^{2+}et Zn^{2+} est largement supérieure à celle des hydroxydes. Le tableau 6 illustre les valeurs des produits de solubilité (pKs) de différents produits métalliques obtenus lors de la précipitation des cations métalliques. La précipitation des carbonates n'est cependant pas une technique appropriée dans le cas du nickel (II) et du zinc (II) (Patterson, 1977). En revanche, la précipitation des carbonates est meilleure dans le cas du cadmium (II) et du plomb (II) car elle permet d'atteindre des concentrations résiduelles plus faibles (Blais et al., 1999).

Tableau 6 : Valeurs des produits de solubilité (pKs) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation des cations métalliques (Blais et al., 1999).

Cations métalliques	pKs $_{OH}$	pKs $_{CO3}$	pKs $_{Sulfure}$
Cd (II)	14,3	13,7	25,8
Cu (II)	19,3	9,63	36,1
Fe (III)	15,1	10,7	18,1
Mn (II)	12,8	10,4	14,8
Ni (II)	15,2	6,84	24,9
Pb (II)	15,1	13,1	27,5
Zn (II)	15,5	10,0	24,7

I.2.2. Coagulation – floculation

La coagulation - floculation est utilisée pour traiter les eaux usées chargées en métaux lourds (Kurniawan et al., 2006). La coagulation contribue à l'élimination des colloïdes en facilitant le processus d'agrégation par neutralisation des charges de surface. Ainsi, les particules sont déstabilisées par l'ajout d'un coagulant qui vient annuler le potentiel zêta des molécules ou particules colloïdales et donc permet leur agrégation. Les coagulants les plus utilisés dans les procédés classiques de traitement des eaux usées sont les sels d'aluminium (III) et de fer (III). Cette modification entraîne une décantation plus rapide, ainsi qu'une réduction de la concentration en polluants dissous. La floculation est un processus d'agrégation réversible utile après neutralisation. Cette étape a pour but de faciliter la séparation solide-liquide suite à l'étape de coagulation. Elle s'effectue par l'ajout de floculants, généralement des polymères de très grand poids moléculaire, qui permettent de faire grossir les flocs lors de la coagulation. Ce processus permet donc de favoriser les liaisons entre les particules ainsi que leur agrégation.

Cependant, cette méthode ne présente pas que des avantages puisqu'elle nécessite des réactifs coûteux. De plus, l'association de coagulants métalliques et de polymères génère une matrice trop complexe pour pouvoir récupérer les métaux valorisables dans la boue produite.

I.2.3. Flottation

La flottation est une technique utilisée pour la séparation de particules solides en suspension, de liquides (graisses et huiles) et pour la séparation et la concentration de boues. Le principe repose sur la capture des substances en suspension dans une pulpe à traiter par des collecteurs flottants (souvent des bulles d'air) (Kurniawan et al., 2006). Il existe plusieurs types de flottation qui fonctionnent tous selon le même principe. Parmi les différents types de flottation, la flottation par air dissous (DAF) est la méthode la plus couramment utilisée pour le traitement des eaux usées contaminées par des métaux lourds (Fu et Wang, 2011). La DAF consiste à unir aux particules qui entrent dans l'unité de flottation des petites bulles d'air (d'une taille comprise entre 40 et 70 μm) pour qu'elles forment un ensemble de densité inférieure à celle de l'eau. Il est ainsi possible de séparer l'eau des particules de plus grande densité. Si la DAF est précédée par un traitement de coagulation-floculation, le rendement de la séparation de la matière solide en suspension est beaucoup plus élevé. En effet, l'ajout de coagulants et floculants dans l'eau permet d'obtenir des matières solides de plus grande taille, sur lesquelles un nombre plus important de bulles peut se fixer, de sorte que la flottabilité des matières solides est améliorée. Ses performances dépendent donc de la qualité du floc. Elle présente un coût peu élevé et est largement utilisée pour traiter des effluents inorganiques. Le principal inconvénient de cette technique est son caractère plus énergivore.

I.2.4. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide. Elle est reconnue comme une méthode efficace pour le traitement de certains effluents industriels (Fu et Wang, 2011). Le processus d'adsorption est couramment utilisé car il est facile à mettre en œuvre et à réaliser (Coman et al., 2013). Le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment utilisé pour éliminer les composés organiques et les métaux lourds. Grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, le charbon actif peut éliminer les métaux lourds. Toutefois ce procédé demeure très coûteux et pas toujours très efficace pour la rétention des métaux lourds (Zhanpeng et al., 1991).

I.2.5. Echange d'ions

Les traitements par échange d'ions ont été largement utilisés pour éliminer les métaux lourds dans les eaux polluées (Kang et al., 2004). Ce procédé d'échange d'ions est défini comme un échange réversible d'ions entre un solide (organique ou inorganique) et un liquide. Il s'effectue sans modification de la structure de la résine. La plupart des résines utilisées sont des matières synthétiques produites à partir de polymères (Alyüz et Veli, 2009).

Les échangeurs de cations les plus couramment utilisés sont des résines fortement acides possédant des groupements sulfoniques (-SO_3H) ou des résines faiblement acides possédant des groupements carboxyliques (-COOH). Les traitements par échange d'ions consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion avec le cation polluant. La résine absorbe alors les ions métalliques d'où une réaction de substitution, sur la résine (Fu et Wang, 2011) :

$$nR-SO_3H+M^{n+}\rightarrow\left(R-SO_3^-\right)_n M^{n+}+nH^+ \qquad (4)$$

ou

$$nR-COOH+M^{n+}\rightarrow\left(R-COO^-\right)_n M^{n+}+nH^+ \qquad (5)$$

Cette méthode est intéressante car elle permet de récupérer les métaux à partir de la résine. De plus, elle offre la possibilité d'éliminer sélectivement les métaux lourds par addition de ligands spécifiques. Les résines sont donc utilisées pour le traitement d'eaux industrielles et domestiques, la production d'eau ultra-pure dans l'industrie électronique, dans des applications alimentaires et pharmaceutiques. L'échange d'ions présente cependant des limites venant du fait que les eaux usées doivent être largement pré-traitées afin d'éviter le colmatage des résines et les coûts opérationnels.

I.2.6. Electrolyse

L'électrolyse est une technique qui consiste à déposer sur une électrode un film solide de métal obtenu par réduction électrochimique des cations métalliques présents en solution. Cette technique est généralement appliquée à la récupération des métaux précieux dans des bains usés concentrés. Le métal récupéré peut alors être directement réutilisé, purifié ou recyclé sous forme d'anode soluble en traitement de surface. De façon générale, les performances de l'électrolyse sont limitées par la diminution de concentration du métal au voisinage de la cathode au cours du traitement. Le rendement énergétique de l'électrolyse diminue aussi à

cause de l'effet joule quand la solution devient résistive. Cette technique est applicable à de petits volumes. Öztekin a étudié la récupération des cations métalliques Cu (II), Co (II) et Ni (II) à partir de solutions aqueuses contenant des agents chélatants tels que l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique et le citrate en utilisant une membrane commerciale échangeuse de cations avec électrodépôt (Öztekin et al., 2006). L'influence de différents paramètres (la densité de courant, le pH initial du catholyte et de l'anolyte, la concentration des métaux, le type de membrane échangeuse de cations et d'agents chélatants) sur l'électrodépôt a été évaluée**.** Il a été démontré que la récupération des métaux augmente avec la densité de courant, le pH initial de l'anolyte, la concentration métal-chélate et diminue à faible pH initial catholytique. Les résultats obtenus ont montré une valeur de récupération du métal d'environ 40%. Cette valeur augmente jusqu'à 90% en réalisant la récupération du cuivre seul.

I.3. Procédés membranaires

L'utilisation des procédés membranaires dans le traitement des effluents aqueux industriels inorganiques tels que les ions métalliques est en plein essor depuis plusieurs décennies. Ces procédés consistent en l'utilisation de membranes semi-perméables. Ces procédés sont utilisés pour la récupération des ions métalliques dans les eaux usées, il s'agit de l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la nanofiltration qui se distinguent principalement par la taille des pores des membranes utilisées. Le classement des différents procédés à membranes est présenté sur la figure 2.

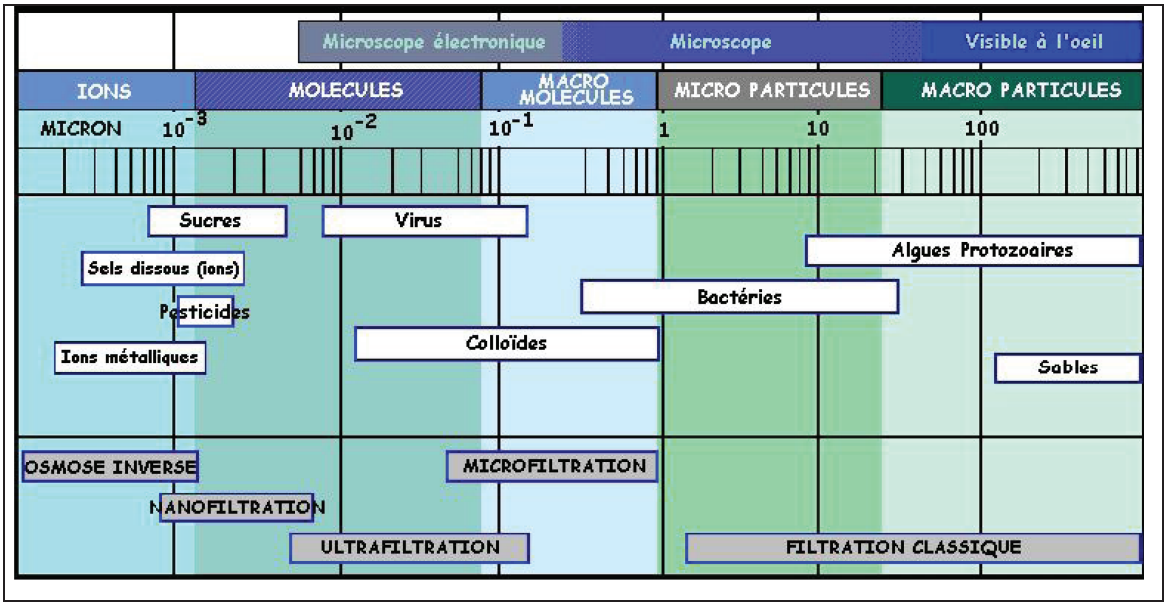


Figure 2 : Comparaison des différentes techniques de filtration en fonction du diamètre des pores (Chikhi, 2008).

I.3.1. L'osmose inverse

L'osmose inverse consiste dans le transfert d'un solvant à travers une membrane dense sous l'effet d'un gradient de pression. Elle laisse passer l'eau à travers la membrane et permet de retenir les composés de petite taille tels que les ions métalliques. Comme la taille des pores de la membrane est sub-nanométrique, elle nécessite une pression de l'ordre de 8 à 80 bars pour forcer le transfert à travers la membrane. Les taux de rejet des membranes d'osmose inverse sont généralement élevés (≥ 95%). Cette technique est utilisée notamment pour le dessalement des eaux de mer, des eaux saumâtres, la production d'eau ultra-pure, le traitement des effluents industriels, dans le cadre du zéro-rejet liquide sur site. Cette technique est très efficace pour purifier l'eau mais elle est chère en raison des pressions élevées nécessaires pour la séparation et des coûts d'investissement élevés.

I.3.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres des pores sont compris entre 2 et 100 nm. Les membranes d'ultrafiltration laissent passer les ions et retiennent les molécules dont la masse moléculaire est généralement supérieure à 1 000 Da.
C'est donc une technique de filtration permettant de séparer des particules extrêmement petites et des grosses molécules dissoutes présentes en solution comme les polymères ou protéines, tout en travaillant à de faibles pressions transmembranaires (0,5 à 5 bars).

I.3.3. La nanofiltration

La nanofiltration est une technique intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Son principe est très semblable à celui de l'ultrafiltration, les différences majeures étant la taille des pores et la charge de surface. La nanofiltration permet de retenir les petites molécules dont la masse moléculaire est généralement supérieure à 200 Da et de séparer les sels de l'eau avec des pressions de 5 à 30 bars. Elle présente une forte sélectivité entre les ions monovalents et multivalents à cause de l'interaction électrostatique entre la surface de la membrane et les ions selon la loi de Donnan. Les membranes de nanofiltration sont élaborées à partir de matériaux organiques possédant des groupements fonctionnels (essentiellement des acides carboxyliques, des acides sulfoniques ou des amines) (Szymczyk et al., 2005), ou inorganiques mais adoptant une charge de surface quand elles sont immergées dans l'eau. La nanofiltration atteint une efficacité d'élimination encore plus élevée que celle de l'ultrafiltration. Son avantage est l'élimination simultanée des métaux lourds et d'une partie de la DCO soluble, sans ajout de réactifs. Mais elle est limitée par des coûts d'exploitation importants et une productivité plus faible.

I.4. Principe de l'ultrafiltration

I.4.1. L'ultrafiltration tangentielle

Pour les installations d'ultrafiltration, comme pour tous les procédés membranaires impliquant un gradient de pression ΔP, il existe deux modes de filtration (la filtration frontale et la filtration tangentielle) selon la direction de l'écoulement de la solution d'alimentation par rapport à la surface de la membrane. En filtration frontale, le fluide circule perpendiculairement à la surface de la membrane. Toutes les matières retenues sont accumulées sur la membrane entraînant une diminution de sa capacité de filtration par colmatage. Cette technique est adaptée au traitement de liquides peu chargés.

En filtration tangentielle, le fluide circule le long de la surface de la membrane (parallèlement à celle-ci) (figure 3). L'objectif de l'écoulement tangentiel est d'éviter autant que possible l'accumulation sur la membrane des espèces retenues par celle-ci.

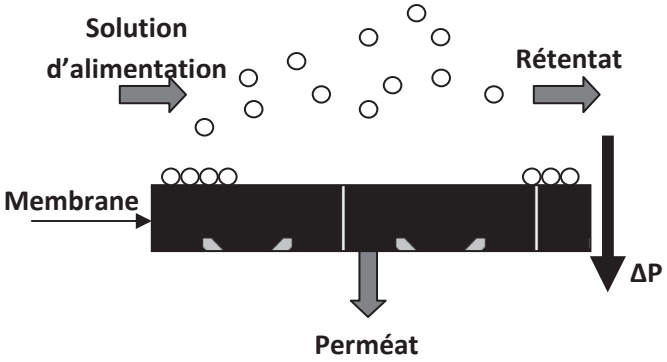


Figure 3 : Principe de la filtration membranaire en mode tangentiel.

Dans le procédé d'ultrafiltration, le mélange d'alimentation est divisé en deux flux : le flux de rétentat et le flux de perméat. Par définition le rétentat (ou concentrat) correspond à ce qui n'a pas traversé la membrane alors que le perméat correspond à ce qui a traversé la membrane.

I.4.2. Taux de rétention et flux de solvant

L'efficacité d'une membrane est caractérisée par sa capacité à retenir une espèce présente en solution par filtration. Elle est généralement exprimée par une grandeur appelée taux de rejet ou taux de rétention. Cette grandeur, notée R, s'exprime selon :

$$R = \frac{C_R - C_P}{C_R} = 1 - \frac{C_P}{C_R} \qquad (6)$$

avec C_R la concentration du soluté dans le rétentat et C_P la concentration du soluté dans le perméat.

Une membrane est également caractérisée par son seuil de coupure. Le seuil de coupure est défini comme la masse molaire de la molécule filtrée pour laquelle on observe une rétention d'environ 90% (Berland et Juery, 2002).

Le comportement du flux à travers la membrane est totalement différent dans le cas d'un solvant pur et d'une solution. Le flux du solvant pur à travers la membrane est proportionnel à la pression transmembranaire appliquée et inversement proportionnelle à la viscosité du solvant. Ce flux de solvant pur est décrit par la loi de Darcy :

$$J = \frac{\Delta P}{\eta . R_m}. \qquad (7)$$

avec J le flux volumique de solvant par unité de surface de membrane ($m.s^{-1}$), ΔP la pression transmembranaire (Pa), η la viscosité dynamique du solvant (Pa.s) et R_m la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}).

I.4.3. La polarisation de concentration et la formation de la couche de gel

Sous l'effet de la pression transmembranaire, solutés et solvants sont transportés vers la membrane par convection. Une accumulation de matière (molécules, particules) se produit alors à la surface de la membrane, entraînant une diminution du flux de perméat. Le gradient de concentration engendré génère un flux de rétro-diffusion de soluté, tendant ainsi à équilibrer les concentrations. Le flux convectif et la diffusion atteignent un équilibre dynamique de telle sorte qu'il se forme à la surface de la membrane un gradient de concentration dans une couche dont l'épaisseur (δ) de quelques microns dépend des conditions hydrodynamiques environnantes. Ce phénomène est appelé polarisation de concentration (figure 4). Il s'agit d'un phénomène réversible qui disparaît si le gradient de pression cesse d'être appliqué.

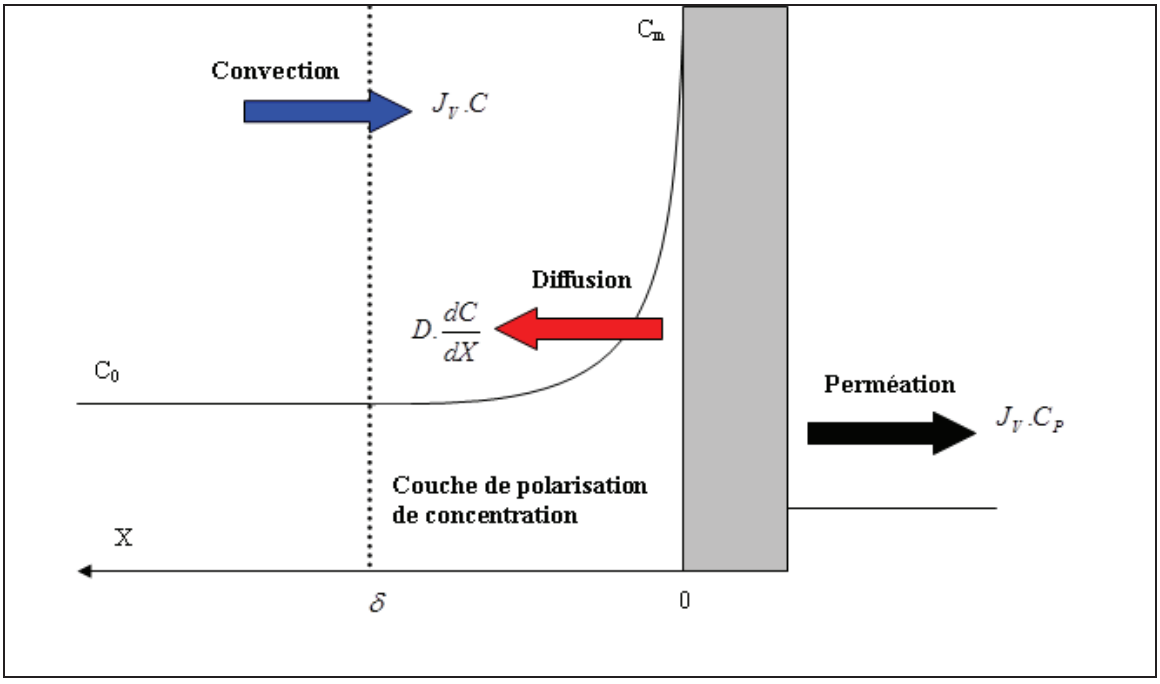


Figure 4 : Profil de concentration au voisinage de la couche filtrante.

A partir d'un bilan de matière sur l'épaisseur de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane $J_S = J_V C_P$ peut s'écrire comme la somme algébrique d'une densité de flux convectif et d'une densité de flux diffusionnel :

Flux convectif – Flux rétro-diffusion = Flux de perméat

$$\text{soit :} \quad J_V C(x) - D\frac{dC(x)}{dx} = J_V C_P \qquad (8)$$

avec : C(x) la concentration du soluté dans la couche limite à la distance x, D le coefficient de diffusion du soluté et dC(x)/dx le gradient de concentration.

L'intégration de cette équation en prenant comme conditions aux limites : x = 0 $\Rightarrow$ C = C_m et x = δ $\Rightarrow$ C = C_0, conduit à l'expression :

$$J_V = \frac{D}{\delta}\ln\left(\frac{C_m - C_P}{C_0 - C_P}\right) \qquad (9)$$

avec : C_0, C_m et C_P les concentrations du soluté respectivement dans la solution, à la paroi de la membrane et dans le perméat.

Par ailleurs, $k = \frac{D}{\delta}$ représente le coefficient de transfert de matière dans la couche de polarisation. Il dépend des propriétés physico-chimiques de la solution et des conditions hydrodynamiques du système (Maurel, 2002). Ce coefficient est relié aux propriétés du soluté par l'intermédiaire d'une corrélation impliquant le nombre de Sherwood (Bouchoux, 2004) :

$$k = \frac{D\,Sh}{d_h} \qquad (10)$$

avec d_h le diamètre hydraulique de la membrane et Sh le nombre de Sherwood.

Le diamètre hydraulique étant donné par :

$$d_h = \frac{4\,S_{eff}}{P} \qquad (11)$$

avec S_{eff} la section effective du module et P le périmètre mouillé.

Selon le régime d'écoulement, il existe différentes expressions pour le nombre de Sherwood (Bouchoux, 2004) :

- Pour un écoulement laminaire :

$$Sh = a\,\mathrm{Re}^b\,Sc^c\left(\frac{d_h}{L}\right)^d \qquad (12)$$

- Pour un écoulement turbulent :

$$Sh = a\,\mathrm{Re}^{b}\,Sc^{c} \qquad (13)$$

Les nombres de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc) sont des nombres adimensionnels définis respectivement par :

$$\mathrm{Re} = \frac{v\,d_h\,\rho}{\eta} \qquad (14)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho\,D} \qquad (15)$$

avec :v la vitesse d'écoulement du fluide, ρ la masse volumique du fluide, L la longueur de la membrane, η la viscosité dynamique du fluide, a, b, c et d des paramètres dépendant de la géométrie et du régime d'écoulement, dont les valeurs varient suivant les auteurs.

L'accumulation de macromolécules à la surface de la membrane entraîne la formation d'une couche de gel comme présenté sur la figure 5. Ce dépôt génère une résistance hydraulique supplémentaire à la membrane.

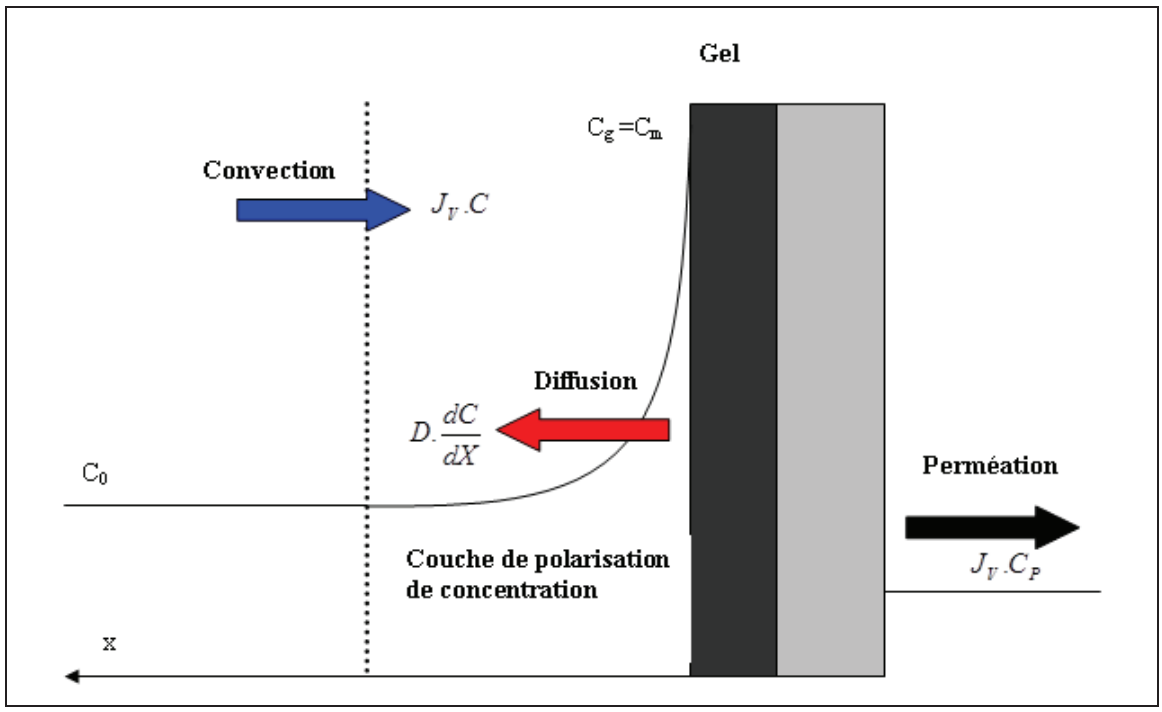


Figure 5 : Profil de concentration au voisinage de la membrane lors de la formation d'une couche de gel.

La résistance hydraulique additionnelle induite par la formation de la couche de gel se traduit par une diminution du flux de perméat. L'expression du flux s'écrit alors :

$$J_V = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_C)} \qquad (16)$$

avec : R_m la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}) et R_C la résistance de la couche de gel (m^{-1}).

Le point de gel est atteint lorsque la concentration à la membrane C_m est égale à la concentration de gel C_g. L'expression du flux s'écrit alors :

$$J_V = k \ln\left(\frac{C_g - C_P}{C_0 - C_P}\right) \qquad (17)$$

C_P peut être négligé devant C_0 si la membrane retient suffisamment le soluté (Bouchoux, 2004). L'expression du flux devient alors :

$$J_V = k \ln\left(\frac{C_g}{C_0}\right) \qquad (18)$$

L'équation (17) montre que le flux dépend seulement du coefficient de diffusion D, de la concentration C_g et de l'épaisseur de la couche de polarisation δ.

I.4.4. Le colmatage

- **Définition**

Le colmatage peut être défini comme l'ensemble des phénomènes qui entraînent une diminution du flux au cours du temps. Il s'agit de phénomènes physiques, chimiques, biologiques, se produisant à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux et dont la conséquence est une obstruction des pores entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité (Maurel, 2002).

- **Mécanismes de colmatage**

Le colmatage d'une membrane peut résulter soit de l'obstruction des pores à l'intérieur même de la membrane (colmatage en profondeur), soit de phénomènes d'adsorption, soit enfin d'un

dépôt de matière par convection (figure 6) (Aimar et al., 2010). Le colmatage en profondeur se rencontre principalement en ultrafiltration et en microfiltration lorsque les courbes de répartition des diamètres de pores de la membrane et des diamètres des particules à retenir sont voisines ou se chevauchent. Le colmatage en profondeur diminue le volume poreux ouvert de la membrane, ce qui entraîne un rétrécissement des pores et donc augmente la résistance hydraulique de la membrane (diminution de la perméabilité). Le colmatage par adsorption est un phénomène de surface qui peut se produire sur la surface des membranes où à l'intérieur des pores. Lors d'un colmatage par dépôt de matière, les macromolécules sont apportées par convection et engendrent une accumulation à la surface de la membrane. Cette accumulation génère une résistance hydraulique supplémentaire à la membrane.

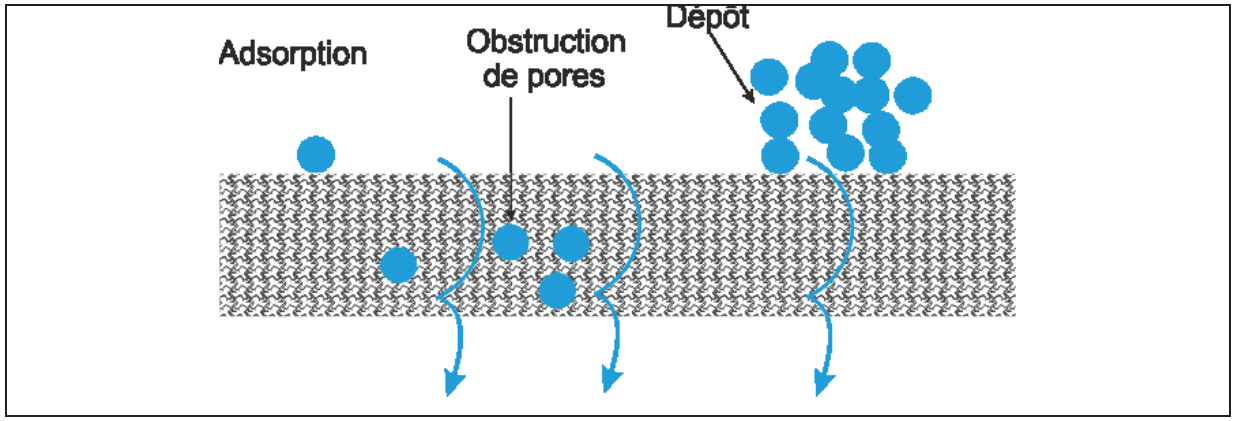


Figure 6 : Principaux mécanismes de colmatage.

- **La lutte contre le colmatage**

La méthode la plus efficace de réduction d'un colmatage dépend de la nature du processus l'ayant généré. Il existe principalement trois méthodes pour lutter contre le colmatage (Mulder, 1996) :

- Prétraitement de la solution d'alimentation

Le colmatage par interaction spécifique membrane-soluté peut être réduit par prétraitement de la solution d'alimentation. Les méthodes de prétraitement sont l'ajustement du pH, l'ajout d'un agent complexant et la clarification chimique. Une préfiltration de la solution d'alimentation avant UF peut également réduire le colmatage.

- Modification des propriétés de la membrane

Les effets du colmatage peuvent être réduits en changeant les propriétés de la membrane. En générale, le colmatage est plus important dans les membranes poreuses (UF, MF) que dans les membranes denses (OI). L'utilisation des membranes avec une distribution de taille de pores étroite peut donc aider à réduire le colmatage.

- Amélioration des conditions opératoires

Pour limiter le phénomène de colmatage, les conditions opératoires (pression, vitesse de circulation et température) sont importantes et doivent être choisies en fonction des caractéristiques du soluté. Il est important de travailler à des pressions faibles et à une vitesse d'alimentation élevée pour limiter le phénomène de colmatage.

Il existe d'autres voies de limitation du colmatage comme l'utilisation de promoteurs de turbulence, l'application de vibrations mécaniques (Al Akoum et al., 2002) ou d'infrasons (Czekaj et al., 2000) sur la membrane, l'agitation par le biais de bulles d'air (Ghosh et al., 1999).

- **Techniques de nettoyage des membranes**

Le nettoyage des membranes, après un temps d'ultrafiltration plus ou moins long, est une opération essentielle pour éliminer la matière accumulée à la surface de la membrane. Le nettoyage des membranes par voie mécanique a pour but de limiter le colmatage irréversible, et donc de prolonger la durée de vie des membranes. Cette opération, réalisée périodiquement, peut être conduite soit par des rinçages, soit par des rétro-lavages à l'eau ou à l'air, soit par des traitements chimiques et/ou physiques (Berland et Jurey, 2002).

Le nettoyage chimique est presque toujours nécessaire pour éliminer les solutés déposés à la surface et à l'intérieur de la membrane. Ainsi, le choix du produit chimique dépend de la nature du dépôt et de la nature des membranes. Les produits chimiques utilisés dans le nettoyage de la membrane sont des acides forts ou faibles (tels que l'acide phosphorique, l'acide nitrique,…), de la soude, des détergents, des agents complexants (EDTA), des désinfectants (eau oxygénée, hypochlorite de sodium) (Cheryan, 1998). La soude permet en général d'éliminer les solutés organiques et les acides pour les composés minéraux. Le nettoyage à chaud permet de renforcer l'action de ces solutions (Benbrahim, 1994).

Pour les membranes organiques, la gamme de pH est généralement comprise entre 2 et 12 (tableau 7). En dehors de ce pH, elles sont fortement attaquées. Les membranes minérales supportent beaucoup mieux les conditions de travail extrêmes que les membranes organiques.

Tableau 7 : Propriétés de quelques membranes utilisées en ultrafiltration.

Matériau	Plage de pH	Température maximale (°C)
Acétate de cellulose	2-10	50
Polysulfone	1-13	80
Polyamide	2-12	80
Oxyde d'aluminium (céramique)	0-14	> 100

- **Les améliorations en matière d'ultrafiltration**

Pour augmenter la sélectivité de la membrane d'ultrafiltration vis-à-vis des ions métalliques, des méthodes hybrides ont été développées, combinant l'ultrafiltration avec d'autres procédés. Il s'agit principalement de :

- l'ultrafiltration assistée par micelles (Akita et al., 1999 ; Landaburu Aguirre et al., 2012 ; Yurlova et al., 2002) pour laquelle le dodécylsulfate de sodium (SDS) est souvent utilisé comme surfactant anionique (Li et al., 2009) permettant de fixer les cations métalliques,
- l'ultrafiltration assistée par complexation (Borbély et Nagy, 2009 ; Molinari et al., 2008) pour laquelle des agents complexant, notamment des polymères hydrosolubles tels que l'acide polyacrylique (Labanda et al., 2009) et la polyéthylèneimine (Aroua et al., 2007 ; Molinari et al., 2008), sont généralement utilisés. Ainsi, Molinari et al. (2008) ont utilisé ce processus pour éliminer sélectivement les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} contenus dans un milieu aqueux au moyen de polyéthylèneimine. Ils ont montré que les conditions de pH optimales pour complexer les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} par la polyéthylèneimine sont un pH supérieur à 6 pour un rapport polymère-métal de 3 et un pH supérieur à 8 pour un rapport polymère-métal de 6. Par ailleurs, Aroua et al. (2007) ont étudié la rétention du chrome (III) avec le chitosane, la polyéthylèneimine et la pectine. Des taux de rétention proches de 100% ont ainsi été obtenus pour des pH supérieurs à 7 pour les trois polymères testés. Benbrahim a lui étudié la rétention

du cadmium (II) en utilisant comme macroligand l'alginate de sodium (Benbrahim, 1994). Le taux de rétention du cadmium (II) atteint avec ces polymères est voisin de 100%. Cette valeur dépend la fois de la quantité de cations métalliques présents dans le milieu et des conditions de pH.

I.5. La réaction de complexation couplée à l'ultrafiltration pour l'élimination des polluants

I.5.1. Principe du procédé de complexation-ultrafiltration

Le procédé de complexation-ultrafiltration peut être utilisé afin d'éliminer des ions métalliques lorsque la taille des pores des membranes d'ultrafiltration est trop grande pour permettre de séparer les ions métalliques du reste de la solution. Ce procédé permet en effet d'augmenter la taille des ions métalliques par complexation avec une macromolécule de taille suffisante pour être retenue par la membrane d'ultrafiltration. En effet, les complexes ainsi formés possèdent une taille supérieure au seuil de coupure de la membrane. On récupère alors d'une part une solution concentrée de complexes métalliques, le rétentat, et d'autre part une solution épurée, le perméat (figure 7). Le procédé de complexation-ultrafiltration a été pour la première fois utilisé en 1968 par Michaels (Michaels, 1968, Chaufer et Deratani, 1988 ; Geckeler et Volchek, 1996). Plusieurs études ont démontré la viabilité de ce procédé de complexation-ultrafiltration pour l'élimination d'ions métalliques (Müslehiddinoglu et al., 1998 ; Juang et al., 2001).

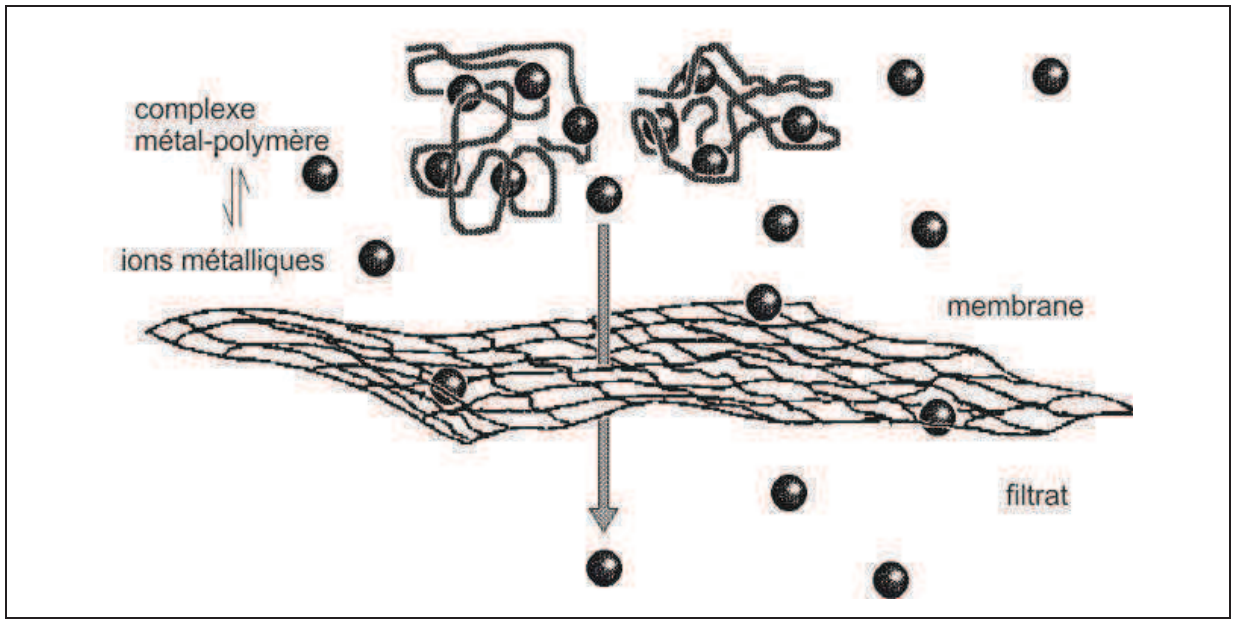


Figure 7 : Principe de l'ultrafiltration (Rivas et al., 2003).

I.5.2. Les polymères utilisés en ultrafiltration assistée par complexation

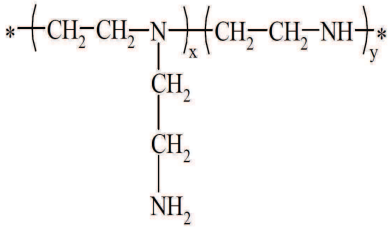
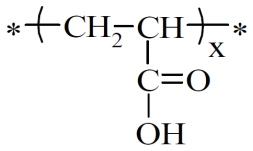
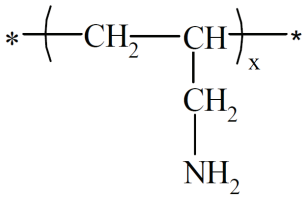
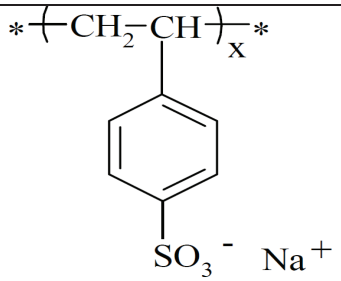
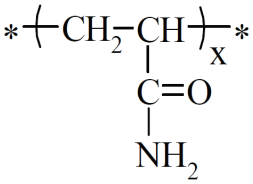
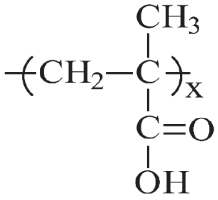
Il existe trois grandes classes de polymères solubles dans l'eau qui permettent de fortement complexer les cations métalliques (Chaufer et Deratani, 1988 ; Geckeler et Volchek, 1996).

- Les polyélectrolytes synthétiques sont des polymères possédant des groupements ionisés le long de leur chaîne. Ils portent par exemple des fonctions amine (comme la polyéthylèneimine (PEI)) ou carboxyle (comme l'acide polyacrylique (PAA)). Ces fonctions rendent solubles les polyélectrolytes en milieu aqueux et permettent de complexer les cations métalliques.
- Les polyélectrolytes synthétiques modifiés : il s'agit des mêmes polymères si ce n'est que des fonctions complexantes ou chélatantes ont été greffées le long de leur chaîne afin d'augmenter leur sélectivité. Ils deviennent alors des produits extrêmement coûteux et difficilement réutilisables.
- Les co-polymères synthétiques sont obtenus soit par polymérisation soit par copolymérisation de monomères contenant une fonction complexante. Cependant, leur synthèse est coûteuse et souvent délicate.

Des polyélectrolytes naturels tels que la pectine et le chitosane sont également apparus au cours des dernières années (Crini et al., 2014).

Parmi ces polyélectrolytes, les polyélectrolytes synthétiques sont ceux qui sont le plus souvent utilisés lors de la mise en œuvre d'un procédé de complexation-ultrafiltration. Les polycations contenant des groupements amino, et en particulier la polyéthylèneimine, sont les plus largement utilisés (Barron-Zambrano et al., 2004 ; Molinari et al., 2004). La polyéthylèneimine est une base faible ayant deux structures, une linéaire et l'autre ramifiée. Elle se présente sous la forme d'un liquide très soluble dans l'eau et dont la viscosité dépend de sa masse molaire et de sa concentration. La polyéthylèneimine possède de bonnes propriétés complexantes qui lui permettent d'interagir à la fois avec des substances inorganiques (carbonate de calcium, dioxyde de titane), les acides humiques et les métaux (Crini et al., 2009). En ce qui concerne les polyanions, les polymères contenant dans leur structure des groupements acides carboxyliques et acides sulfoniques sont les plus couramment utilisés car ils possèdent une grande solubilité dans l'eau. Le tableau 8 répertorie les polyélectrolytes les plus utilisés parmi tous ceux existant ainsi que les ions qu'ils sont susceptibles de complexer d'après la littérature existante.

Tableau 8 : Polyélectrolytes utilisés pour la rétention de cations métalliques par ultrafiltration (Rivas, 2003).

Polymères hydrosolubles	Structures	Ions	Références
Polyéthylèneimine		Cd^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}	(Rivas, 1992) (Geckeler, 1996)
Acide polyacrylique		Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}	(Rivas, 1997) (Rivas, 1998) (Juang, 1993)
Poly(allylamine)		Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	(Rivas, 2000) (Rivas, 2000)
Poly(styrène sulfonate) de sodium		Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}	(Rivas, 1998) (Rivas, 2000)
Polyacrylamide		Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}	(Rivas, 1998)
Acide polyméthacrylique		Ag^{+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}	(Rivas, 2001) (Rivas ,2003)

I.5.3. Propriétés et critères de choix des polymères utilisés en ultrafiltration assistée par complexation

Toutes les études effectuées dans le domaine ont montré que pour être utilisé dans un procédé de complexation-ultrafiltration, un polymère doit répondre à différentes exigences détaillées ci-après.

- Taille et forme du polymère

Pour présenter une rétention acceptable, le polymère doit avoir un encombrement supérieur au diamètre moyen des pores. Cependant, la conformation et l'encombrement stérique du polymère jouent aussi un rôle important sur son aptitude à diffuser à travers une membrane d'ultrafiltration. Les polymères organiques peuvent avoir différentes conformations, suivant le milieu et leur charge; ainsi l'acide polyacrylique (PAA) est sous forme étendue à pH basique et sous forme plus compacte (pelote) en milieu acide (Niessen, 1993).

- Solubilité dans l'eau

Le polymère doit être soluble dans l'eau pour que la complexation se réalise dans de bonnes conditions. La présence de groupements hydrophiles (groupements amines, carboxyliques, sulfonates) permet généralement aux polymères d'être solubles dans l'eau.

- Capacité de complexation et de dissociation

L'intérêt de cette technique est de former des complexes métal-ligand stables, mais réversibles. Il est donc nécessaire que le polymère possède des groupements fonctionnels susceptibles de former des complexes stables. Pour éviter une forte concentration en polymère, qui générerait une viscosité importante, tout en obtenant un taux de complexation important, il est nécessaire que le polymère présente un grand nombre de fonctions aptes à la complexation. Geckeler et al. (1980) ont ainsi étudié la complexation entre des polymères hydrosolubles tels que la polyéthylèneimine, la polyvinylamine, l'acide polyacrylique et les ions cuivre (II) et nickel (II) afin de déterminer la capacité de complexation de ces polymères vis-à-vis des cations métalliques (tableau 9).

Tableau 9 : Capacité de complexation de la polyvinylamine pour les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} (Geckeler et al., 1980).

Ions métalliques	pH	Capacité (mg/g)
Cu^{2+}	6	153
Ni^{2+}	6	72
Ni^{2+}	4	35

- Stabilité et sélectivité des polymères

Presque tous les polymères synthétiques évoluent dans le temps soit par variation du taux de polymérisation, soit parce que l'évolution des réactions au cours du procédé peut entraîner des changements de conformation (notamment en raison de variations de pH durant la réaction) (Niessen, 1993), soit en raison de la solvolyse ou encore de la non réversibilité complète des réactions. Il est cependant avantageux que le polymère possède une bonne stabilité chimique.
La sélectivité d'un complexant envers un cation métallique peut être définie comme la capacité à retenir un cation préférentiellement à un autre. Chaufer et Deratani ont utilisé divers polyélectrolytes solubles porteurs de groupements échangeurs d'ions ou de fonctions chélatantes selon l'espèce métallique à récupérer (Chaufer et Deratani, 1988). Ils ont ainsi montré que les groupements échangeurs d'ions (les fonctions carboxyliques ou ammonium) ont une bonne solubilité dans l'eau mais une faible sélectivité. Ils ont également montré qu'une meilleure sélectivité peut être obtenue en utilisant des polymères hydrosolubles porteurs de fonctions chélatantes. Volchek et al. (1993) ont utilisé de la polyéthylèneimine pour complexer différents ions métalliques et ont montré que l'affinité de la polyéthylèneimine avec les ions divalents suit l'ordre suivant : $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$. Geckeler et al. (1980) ont utilisé de la polyéthylèneimine modifiée par de l'acide acétique pour complexer les ions cuivre (II), nickel (II) et zinc (II). Ils ont ainsi constaté que le polyélectrolyte obtenu complexe fortement les ions cuivre (II) mais moins les ions nickel (II) et zinc (II), d'où une meilleure rétention des ions cuivre (II) que des autres ions.

I.5.4. Influence des différents paramètres opérationnels sur le procédé de complexation-ultrafiltration

La rétention des ions métalliques et la stabilité des complexes sont aussi intimement liées à différents paramètres comme le pH, les concentrations en ligand, la force ionique de la solution et la température.

Parmi ces paramètres, le pH est sans doute le plus étudié. Ainsi, Aliane et al. (2001) ont étudié l'effet du pH de la solution sur l'élimination du Cr (III) en utilisant de la polyéthylèneimine. Ils ont constaté que l'augmentation du pH résulte en une augmentation du rejet des ions Cr (III) dans une gamme de pH allant de 2 à 6, suivi d'un plateau pour des pH compris entre 6 et 8 avec un rejet maximal de près de 100%. Une autre étude effectuée par Barron-Zambrano et al. (2002) a déterminé l'effet du pH et de la concentration en ions chlorures sur la rétention du mercure (II), en utilisant comme agent complexant la polyéthylèneimine (figure 8). Ainsi, cette étude a montré qu'en l'absence d'ions chlorures, le taux de rétention des Hg (II) est de l'ordre de 95% et atteint un plateau à pH $\geq$ 4. Il a également été montré que la présence des ions chlorures a un effet important sur le taux de rétention des Hg (II) à pH $\leq$ 5 et que de faibles taux de rétention de Hg (II) sont obtenus en augmentant la concentration des ions chlorures. A pH > 6, la présence des ions chlorures n'affecte pas la complexation Hg (II)-PEI et des taux de rétention de l'ordre de 95% sont obtenus.

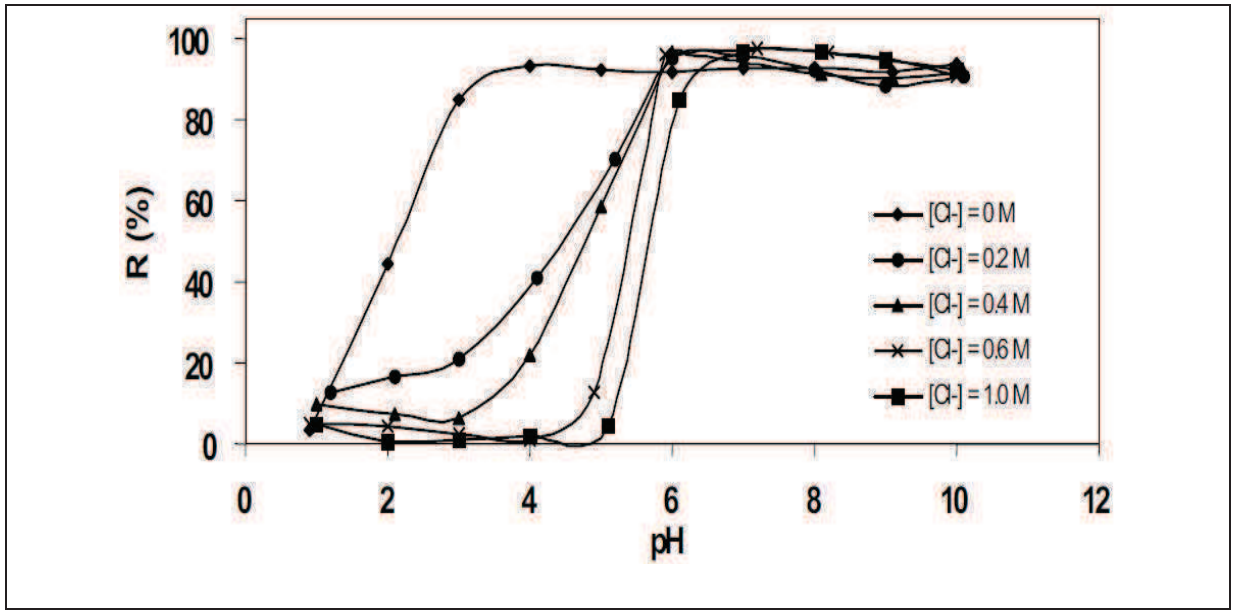


Figure 8 : Taux de rétention du Hg (II) en fonction du pH pour différentes concentrations en chlorure, [PEI] = 0,1 g/l , $[Hg^{2+}]_0$ = 10 mg/l (Barron-Zambrano et al., 2002).

Zeng et al. (2009) ont étudié l'effet du pH sur la rétention du mercure (II) et du cadmium (II) pour différents rapports PAAS-Hg^{2+} (PAAS : polyacrylate de sodium). Il s'avère que le taux de rétention du mercure (II) augmente avec le pH et atteint un plateau dans la gamme de pH allant de 6 à 7,5 avec un taux de rétention de 100% pour des rapports polymère - ion métallique de 0,4 ; 0,6 et 1.
Zamariotto et al. (2010) quant à eux, ont étudié l'effet du pH sur la rétention des ions Cu (II) en utilisant la PEI comme agent complexant. Des taux de rétention supérieurs à 98% ont été observés dans une gamme de pH allant de 4 à 9. Plus récemment, Shao et al. (2013) ont étudié l'effet du pH sur la rétention des ions Ni^{2+} pour différents rapports PAAS - Ni^{2+} (PAAS : polyacrylate de sodium) et PEI - Ni^{2+}. Ils ont montré qu'une augmentation du taux de rétention des ions nickel (II) est observée au fur et à mesure que la valeur du pH augmente pour tous les rapports PAAS - Ni^{2+} et PEI - Ni^{2+} et atteint un plateau dans la gamme de pH allant de 7 à 9 pour des rapports PAAS - Ni^{2+} et PEI - Ni^{2+} respectivement égaux à 5 et 10. Ils ont ainsi obtenu des taux de rétention de 99,5% et 93% respectivement pour le PAAS et la PEI.

D'autres études similaires ont été menées. Ainsi, Jiao et al. (2013) se sont intéressés à l'influence du pH sur la rétention des ions Cu^{2+} en utilisant comme agent complexant un autre polymère hydrosoluble : l'acide polyacrylique co-maléique. Le taux de rétention obtenu est de l'ordre de 99,8% à pH 5 et pour un rapport polymère - métal de 6. Une étude d'Uludag et al. (1997) a montré que 98% des ions Hg (II) sont éliminés à pH 5 pour un rapport polymère - métal de 1 en utilisant la polyéthylèneimine comme agent complexant. Juang et al. (2000), quant à eux, ont obtenu un taux de rétention d'ions cuivre (II) de 85% à pH 6 pour un rapport chitosane - Cu^{2+} de 3, puis un taux de rétention des ions zinc (II) de 72,5% à pH 6,5 pour un rapport chitosane - Zn^{2+} de 2. Kryvoruchko et al. (2004) ont montré que la rétention des ions uranium (VI) est de 99,9% pour un rapport PEI – U(VI) de 4 et ce dans une gamme de pH allant de 5 à 9. Enfin, Zeng et al. (2009) ont étudié l'effet du rapport polymère - métal sur la rétention des ions mercure et cadmium en testant plusieurs rapports PAAS - Hg^{2+}. Ils ont ainsi déterminé que le rapport PAAS - Hg^{2+} de 0,5 est optimal puisqu'il permet l'élimination de 100% des ions Hg^{2+} à pH 5. Ils ont également montré que 99% des ions Cd^{2+} sont éliminés pour un rapport PAAS - Cd^{2+} de 0,05 à pH 6.

Ces études montrent l'efficacité de la technique de complexation-ultrafiltration pour l'élimination des ions métalliques dans les solutions aqueuses polluées. Elle est une alternative aux méthodes d'élimination actuellement employées. Toutefois, force est de constater que cette technique reste peu appliquée, notamment car elle ne peut être utilisée que pour des pressions trans-membranaires relativement élevées menant à des flux de perméat assez décevants. Le coût élevé des membranes constitue aussi un facteur limitant pour cette technique.

Afin de réduire les coûts des membranes et les opérations de nettoyage des membranes dues à leurs colmatages, une autre approche a été testée dans cette étude, pour éliminer en une seule étape l'ensemble des ions métalliques présents dans des effluents liquides industriels. Cette approche est basée sur la précipitation des ions métalliques par auto-assemblage des polyélectrolytes assistée par ultrafiltration

I.6. La coacervation

La coacervation est un phénomène colloïdal que Bungenberg de Jong et Kruyt (1929), ont été les premiers à étudier. La coacervation implique la diminution de solubilité d'un polymère dans un solvant par addition de quantités importantes de différents composés. Les molécules de polymère qui sont désolvatées coalescent en formant des gouttelettes, appelées gouttelettes de coacervat. Il existe principalement deux types de coacervation : la coacervation dite « simple » et la coacervation dite « complexe » qui fera l'objet de notre étude.

I.6.1. La coacervation simple

La coacervation simple consiste en la désolvatation d'un seul polymère. Elle peut être induite par :

- un co-solvant tel qu'un alcool,
- l'addition d'un composé autre qu'un solvant (par exemple du sulfate de sodium),
- un changement de température ou de pH,
- un deuxième polymère avec lequel il y a des interactions importantes,
- la modification de tout élément pouvant agir sur les interactions polymère / polymère ou polymère / solvant.

I.6.2. La coacervation complexe

La coacervation complexe repose sur le même principe que la coacervation simple si ce n'est que le polymère en solution dans la phase continue est un polyélectrolyte. Un deuxième polyélectrolyte, de charge opposée, est alors utilisé pour modifier la solubilité du premier (coacervation des complexes polyélectrolytiques) (Bungenberg de Jong et Kruyt 1929). Deux phases séparables sont par conséquent formées. L'une, qualifiée de coacervat complexe ou de coacervat, est une phase riche en polymère, tandis que la seconde, appelée surnageant, est pauvre en polymère. La séparation de phase est alors induite par des interactions polyélectrolyte-polyélectrolyte conduisant à la formation d'un coacervat de faible solubilité (figure 9), qui va précipiter et induire la séparation de phase. Ce processus d'association, principalement gouverné par l'attraction électrostatique entre les groupements de charges opposées, s'explique d'un point de vue entropique (Piculell et Lindman 1992). Le gain important d'entropie dû à la libération des contre-ions est considéré comme la principale force motrice dans la formation de complexes polyélectrolytes-polyélectrolytes.

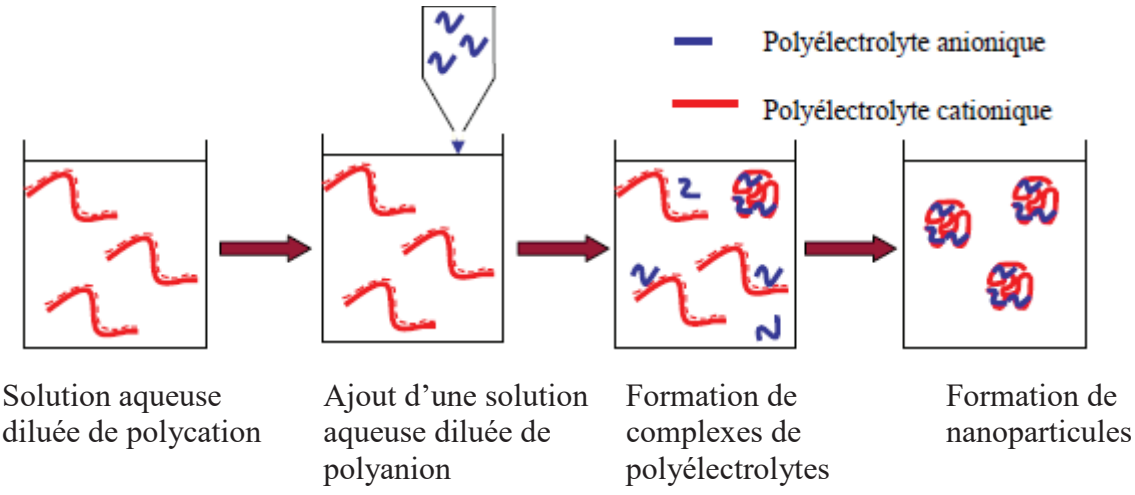


Figure 9 : Principe de la technique de coacervation complexe (Callet, 2010).

I.7. Précipitation des ions métalliques avec des complexes de polyélectrolytes

Le principe de cette méthode est basé sur l'élimination et la récupération des ions métalliques présents dans les eaux pollués avec des complexes de polyélectrolytes (Jellinek et Luh, 1969). Les polyélectrolytes considérés étaient des polyacides et des polybases synthétiques tels que le polyacrylate de sodium et la polyéthylèneimine branchée. Elle repose sur le fait que les ions métalliques forment des complexes hydrosolubles avec des polyélectrolytes solubles dans l'eau. Le polyacide se fixe sur les ions métalliques et forme un complexe polyacide - ions métalliques partiellement neutralisé. L'addition d'une polybase à ces derniers produit immédiatement un complexe insoluble polyacide - ions métalliques - polybase, qui précipite. Le précipité formé est ensuite séparé de la phase liquide par simple décantation.
Ce procédé est approprié pour l'élimination et la récupération des ions métalliques dans des eaux de rinçage d'industries de traitement de surface.

Les études concernant la précipitation des ions métalliques avec des complexes de polyélectrolytes sont peu nombreuses. Jellinek et Luh (1969) ont étudié l'élimination et la récupération d'ions Co^{2+} à partir de solutions aqueuses par précipitation avec des complexes de polyélectrolytes. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé deux polyélectrolytes hydrosolubles : l'acide polyméthacrylique isotactique (PMMA) et la polyéthylèneimine (PEI). Ils ont ajouté 1 mg de PEI à 1 mg de PMMA dans une solution de Co^{2+} à 10^{-4} mol.L^{-1}, et obtenu un complexe Co^{2+}-PMMA-PEI qui précipite. Après séparation, ils ont déterminé la quantité de cobalt restante dans le filtrat par spectrophotométrie. Le pourcentage d'élimination obtenu était de 90%. En doublant les quantités de polyélectrolytes (2 mg de PEI et 2 mg de PMMA), ils n'ont détecté aucun ion Co^{2+} dans le filtrat. Dans ces études, il a donc été démontré que ce procédé est capable d'éliminer en une seule étape le cobalt dans la solution. Pour récupérer le cobalt, le précipité a été lavé avec de l'acide (à un pH inférieur à 3), puis filtré. Le cobalt passe en solution, tandis que le complexe de polyélectrolyte (PMMA-PEI) reste sur le filtre.
Swansan et al.(1973) ont mis au point un procédé pour éliminer les ions mercure (II) à partir d'eaux usées par co-précipitation avec un complexe de polyélectrolytes de charges opposées (coacervation complexe). Ils ont utilisé le xanthate d'amidon, qui contient des groupes fonctionnels capables de former des sels métalliques insolubles, et le chlorure de

vinylbenzyltriméthylammonium (PVBTMAC). Ce dernier a été sélectionné en tant que co-précipitant cationique pour une élimination plus complète de l'ion métallique. Ce procédé a permis d'abaisser la teneur en mercure de 10^5 µg/l à moins de 3,8 µg/l.

Wing et al.(1974) ont évalué l'élimination des ions métalliques Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+} et Zn^{2+} avec le complexe des polyélectrolytes xanthate d'amidon et PVBTMAC. L'étude, dont les résultats principaux sont rassemblés dans le tableau 10, a été réalisée sur deux solutions d'effluents industriels. Les auteurs ont obtenu des concentrations résiduelles en ions Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+} et Ag^{+} inférieures à celles des limites strictes de rejet dans l'état d'Illinois. Ces ions métalliques ont été complètement éliminés dans les effluents industriels. D'un autre côté, des quantités considérables de Fe^{2+}, Mn^{2+} et Zn^{2+} ont été éliminées. Malgré des concentrations initiales importantes, les quantités métalliques résiduelles sont restées en deçà des limites de rejet. Il a également été montré que plusieurs variables du procédé peuvent être modifiées, comme par exemple le pH ou la concentration en xanthate, permettant d'optimiser le procédé et d'améliorer l'élimination des ions métalliques.

Tableau 10 : Elimination des ions métalliques d'effluents industriels à l'aide de complexes xanthate d'amidon – PVBTMAC (Wing et al., 1974).

Effluent	Traitement	Effluents industriels (µg/l)									
		Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+} et Fe^{3+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Hg^{2+}	Ni^{2+}	Ag^{+}	Zn^{2+}
A	Non traité	10	58	115	34640	231	1500	0,24	230	7	3460
A	Traité	2	1	17	31120	8	675	-	57	7	479
B	Non traité	29	8250	13670	38900	4500	1495	0	133	32	8520
B	Traité	11	94	17	38240	8	1132	-	133	7	7610
	Limites de rejet de l'état d'Illinois	50	1000	20	1000	100	1000	0,5	1000	5	1000

Tiravanti et al. (1996) ont utilisé le procédé MEXICO (Metals Extraction by Xanthate Insolubilisation and Chemical Oxidation). Il s'agit d'un procédé physico-chimique basé sur l'utilisation de polymères d'origine naturelle (amidon ou cellulose) pour éliminer et recycler les métaux à partir des boues par des post-traitements appropriés. Dans ce procédé, les ions métalliques tels que Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+} et Pb^{2+} sont complexés par l'amidon ou la

cellulose modifiés. Les complexes obtenus à l'état colloïdal sont précipités par addition de petites quantités d'un polymère cationique. Le précipité obtenu est ensuite oxydé avec une solution d'hypochlorite de sodium. Cette étape d'oxydation permet d'obtenir une solution concentrée (jusqu'à 10 g/l). Les solides détoxifiés résiduels peuvent être débarrassés sans risque.

Par ailleurs, Navarro et al. (2005) ont étudié l'élimination de divers ions métalliques présents en solution aqueuse par précipitation avec des complexes de deux polyélectrolytes : un dérivé phosphonométhylé (PPEI) et la polyéthylèneimine (PEI). Afin d'évaluer l'efficacité du procédé, des études sur la précipitation de ces ions métalliques (utilisés à des concentrations initiales faibles) ont été effectuées. Pour cette évaluation, les normes du Japon en matière de Pb^{2+} et Hg^{2+} contenus dans des effluents industriels (respectivement de 0,1 et 0,005 mg/l) ont été ciblées. A partir d'une concentration initiale en cations métalliques d'environ 5 mg/l, les auteurs ont réussi à réduire des concentrations de Hg^{2+} et Pb^{2+} jusqu'à environ 0,002 et 0,0025 mg/l. Les résultats obtenus ont donc montré la capacité du procédé à réduire les concentrations de Hg^{2+} et Pb^{2+} à des valeurs inférieures aux limites de rejet existantes. Ils ont également montré que dans le cas de Cu^{2+}, Zn^{2+} et Ni^{2+}, les concentrations sont réduites jusqu'à des valeurs de 0,015 et 0,009 mg/l pour les ions cuivre (II) et zinc (II) tandis que la concentration en nickel (II) est en-dessous de la limite de détection. Les concentrations résiduelles obtenues pour ces trois ions métalliques sont bien inférieures aux normes d'émission pour les métaux lourds.

La performance des complexes polyélectrolytes PPEI-PEI a également été évaluée en l'appliquant à des eaux usées connues pour présenter une difficulté de traitement (tableau 11). Ainsi, les auteurs ont utilisé un effluent de rinçage après électrolyse contenant des cations Ni^{2+}. La concentration initiale en Ni^{2+} dans cet effluent industriel était de 57,54 mg/l. Un traitement alcalin avec $Ca(OH)_2$ à pH 12 a conduit à une concentration résiduelle en Ni^{2+} encore élevée 25,68 mg/l (tableau 11). Par contre, en utilisant le système PPEI-PEI, la concentration de Ni^{2+} a été réduite considérablement à 0,30 mg/l.

Tableau 11 : Traitement de la solution de rinçage d'électrodépôt contenant des cations Ni^{2+} au moyen de complexes de polyélectrolytes PPEI-PEI (Navarro et al., 2005).

[PPEI] (mg/l)	[PEI] (mg/l)	$[Ni^{2+}]_{finale}$ (mg/l)
195	39	15,82
232	50	6,44
269	63	3,90
287	71	2,74
323	84	1,09
341	91	0,55
377	94	0,30
$Ca(OH)_2$ à pH 12		25,68

Ce procédé d'élimination des ions métalliques semble avoir plusieurs avantages (Wing et al., 1974) :

- c'est un procédé de décontamination des effluents liquides qui est à la fois économique, rapide et sans conséquences néfastes pour l'environnement,
- le complexe de polyélectrolytes polyanion-polycation apparaît plus efficace que les procédés de précipitation traditionnels,
- le volume des boues est faible comparé à celui utilisé pour le traitement par la chaux,
- la nature physique de la boue n'est pas gélatineuse comme habituellement avec une précipitation alcaline, et le floc se dépose rapidement. De plus, il peut être facilement éliminé (filtration, centrifugation ou décantation).

Cependant ce procédé de précipitation utilisant des complexes de polyélectrolytes ne garantit pas d'atteindre forcement les valeurs seuil de rejet de certains ions métalliques, notamment en milieu naturel (Wing et al., 1974).

C'est pourquoi dans notre étude nous lui avons associé une technique de séparation, l'ultrafiltration, afin d'éliminer les polluants métalliques restant en solution sous la forme colloïdale. Un objectif sera donc de démontrer que le couplage précipitation - ultrafiltration peut améliorer significativement la technique de précipitation avec des complexes de polyélectrolyte. Les boues métalliques obtenues après précipitation seront ensuite traitées par électrolyse pour séparer les cations métalliques du complexe contenant polyanion, cation

métallique et polycation. Finalement nous chercherons à régénérer les polyélectrolytes complexants afin de diminuer leurs coûts et de pouvoir les réutiliser.

I.8. La régénération des réactifs

Le développement de nouvelles approches de traitement des eaux usées contenant des métaux lourds représente un objectif essentiel pour répondre aux défis économiques et environnementaux actuels. La réduction des rejets de polluants métalliques dans le milieu naturel constitue un enjeu tant environnemental qu'économique. Par ailleurs, la possibilité de régénérer les polyélectrolytes pour les réutiliser est aussi un facteur important à prendre en considération. Il existe principalement trois approches permettant de régénérer les polyélectrolytes faibles (Geckeler et Volchek, 1996 ; Geckeler, 2001) :

- **Régénération chimique**

Elle peut se faire selon trois méthodes :

- Compétition par le proton

C'est une méthode simple impliquant un ajustement du pH de la solution, afin de substituer au sein du complexe un cation métallique par le proton. La solution traitée est ensuite filtrée sur membrane. Dans certains cas le ligand précipite (ex : PAA), dans d'autres cas il est nécessaire de filtrer la solution à travers une membrane. A cette étape, seul le polymère sera retenu par la membrane, tandis que les ions métalliques ciblés passeront dans le perméat.

- Trans-complexation

Cette méthode consiste à ajouter un autre ligand avec une affinité plus forte pour le métal ciblé. Il s'agit simplement d'un processus par liaison compétitive utilisant un agent avec une constante de stabilité plus élevée pour le métal, tel que l'acide éthylènediaminetétraacétique (ETDA) (Geckeler et Volchek, 1996 ; Geckeler, 2001).

- Réaction d'oxydoréduction

Le troisième procédé de régénération chimique consiste à réaliser une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle les ions métalliques peuvent être réduits. Ainsi il est possible de réaliser la réduction du chrome à l'état d'oxydation +VI avec du sulfure de sodium qui précipite alors sous forme d'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$, tandis que le polymère reste en solution (Geckeler et Volchek, 1996 ; Geckeler, 2001).

- **Régénération électrochimique**

La régénération électrochimique consiste en l'électrolyse de solutions contenant polyélectrolytes et ions métalliques (Niessen, 1993 ; Baticle et al., 2000 ; Barron-Zambrano et al., 2004 ; Zamariotto et al., 2010 ; Llanos et al., 2008). Cette méthode permet l'électrodépôt du métal sur la cathode d'une cellule électrochimique sous sa forme solide, et la libération du complexant qui peut être régénéré et réutilisé.

- **Régénération thermique**

Cette méthode peut être appliquée lorsque la liaison métal/polymère peut être cassée par chauffage ce qui n'est possible que dans de très rares cas. Ceci explique le peu de travaux existants (Geckeler et Volchek, 1996 ; Geckeler, 2001). Elle coûte cher et il n'est pas pratique de l'utiliser en continu.

- **Couplage de ces méthodes de régénération**

Pour récupérer le métal et régénérer le polymère, Camarillo et al. (2010) ont utilisé d'une part la compétition avec le proton (protolyse) suivie d'une étape de diafiltration, et d'autre part, l'électrodépôt. Ils ont ainsi montré que la régénération chimique consomme une quantité d'eau importante. Cette dépense d'eau constitue le principal inconvénient de cette technique. Pour y remédier, les auteurs ont utilisé la régénération électrochimique. Cette dernière présente une consommation d'eau faible et la possibilité de récupérer les ions métalliques sous leur forme la plus précieuse et la plus compacte. Elle semble donc être une alternative intéressante à la régénération chimique, c'est pourquoi nous utiliserons cette technique dans ce travail.

Des chercheurs ont tenté d'associer les techniques de complexation-ultrafiltration et d'électrolyse (Geckeler et al., 1980; Niessen, 1993 ; Mangeolle, 1984). En effet, les travaux

déjà publiés ne portent pas sur l'étude de la réduction directe des complexes métal-polyélectrolytes mais préfèrent passer par une étape de décomplexation des polyélectrolytes.

Parmi les quelques tentatives d'association des techniques précédemment citées, des travaux de Geckeler et al. (1980) sur l'électrolyse de complexes formés de polymères greffés et de cuivre (II), de nickel (II), de cadmium (II), de mercure (II) ou d'or (I). Parmi les polymères étudiés figuraient la polyéthylèneimine, la polyvinylamine et l'acide polyacrylique. Dans cette étude, Geckeler et al. (1980) ont utilisé une cellule électrolytique à compartiments séparés avec une grille de platine comme cathode. Dans le cas du nickel, ils ont montré l'impossibilité de déposer le métal en raison du dégagement gazeux de dihydrogène observé à la cathode. Dans le cas du cuivre, les auteurs ont constaté la possibilité de réduire les complexes PEI - Cu^{2+} en utilisant un potentiel de -0,1 V/ECS dans une solution de chlorure de potassium à 0,1 M. Par ailleurs, Niessen (1993) a réalisé l'électrolyse directe du complexe macromoléculaire PAA-Ni^{2+}. Dans cette étude, l'auteur a obtenu des rendements faradiques faibles, c'est pourquoi il a proposé comme solution de séparer d'abord le métal du polymère par acidification - diafiltration, puis d'effectuer une électrolyse. Une étude assez similaire (figure 10) a été menée par Baticle et al. (2010) afin de récupérer des ions nickel (II).

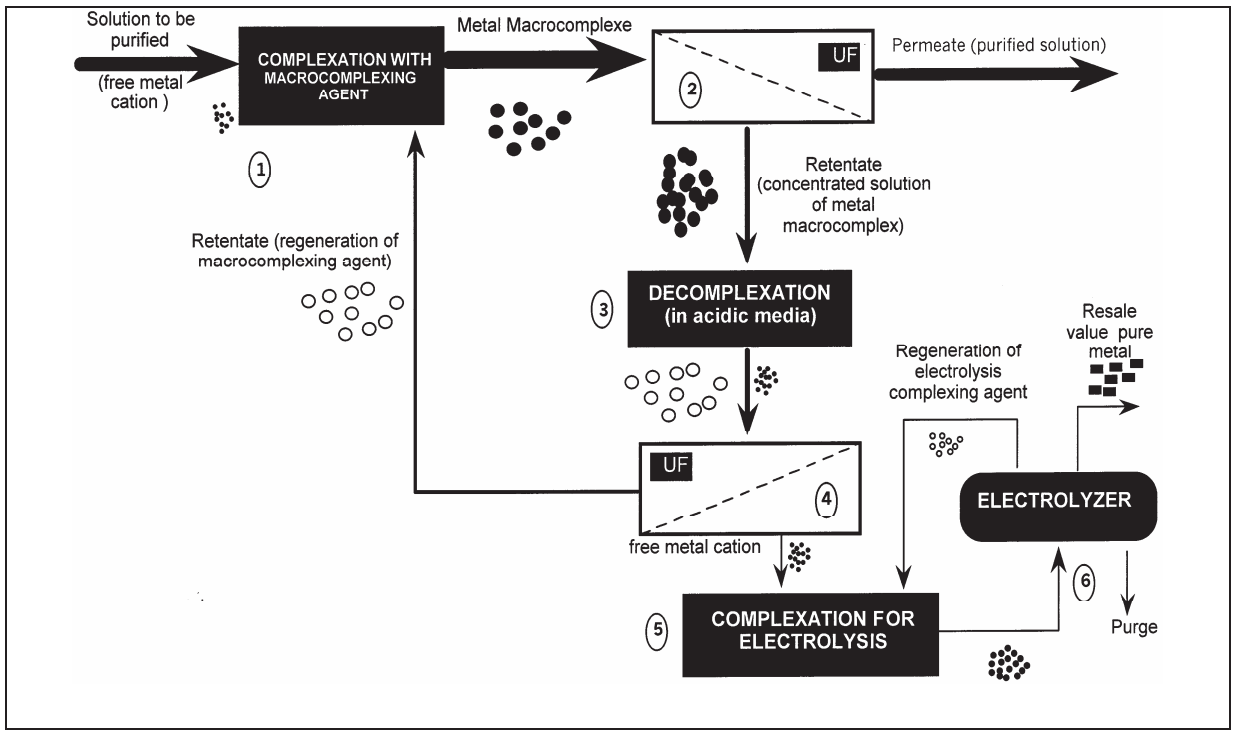


Figure 10 : Schéma de principe du couplage complexation-ultrafiltration et électrolyse (Baticle et al., 2000).

Barron–Zambrano et al. (2004) ont étudié l'influence du pH sur l'électrolyse du mercure (II) en présence de PEI. Ces expériences ont été effectuées à une intensité de courant de 0,5 A. La figure 11 montre la variation de la concentration des Hg (II) au cours de l'électrolyse pour les quatre valeurs de pH étudiées. Pour l'électrolyse réalisée à pH ≤ 2, il a été montré que la concentration en Hg (II) tend vers zéro, ce qui montre que la réduction des Hg (II) est très efficace à ce pH.

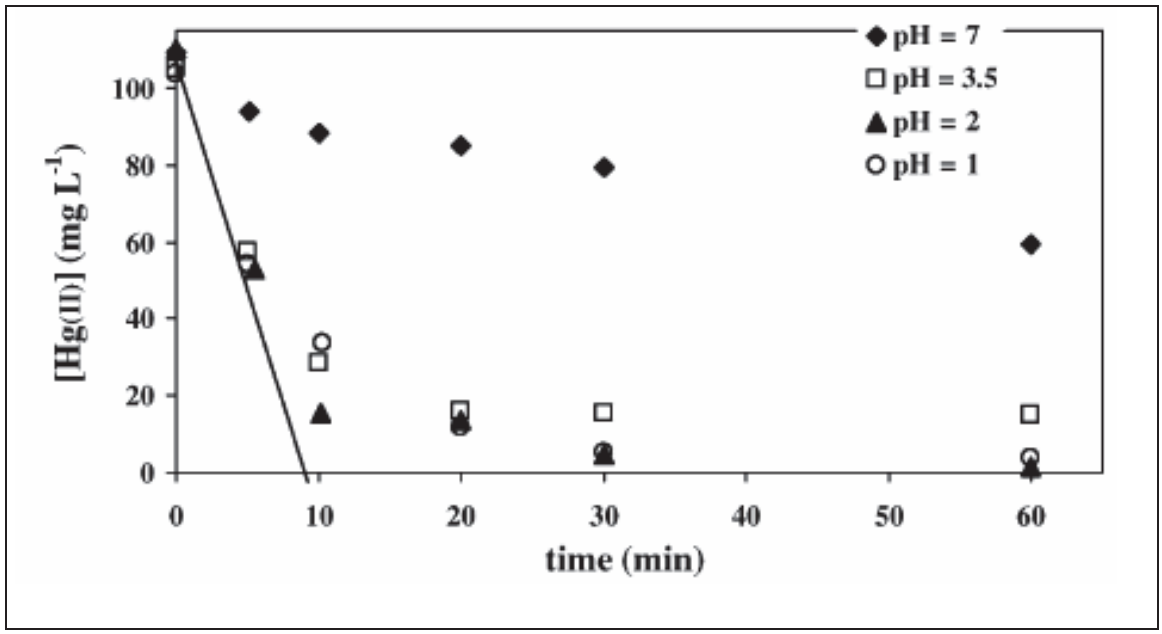


Figure 11 : Influence du pH sur l'électrolyse du Hg (II) en présence de PEI. I = 0,5 A. [Hg^{2+}] = 100 mg/l. [PEI] = 1,4 g/l. (Barron-Zambrano et al., 2004).

En revanche, à pH 7, la réduction des Hg (II) est moins efficace. La concentration en Hg (II) décroît lentement tout au long de l'expérience. Après 60 min d'électrolyse, la concentration en Hg (II) est encore assez élevée (environ 60 mg/l), ce qui conduit à un rendement faradique de l'ordre de 6%. Ces résultats sont expliqués par le fait qu'à pH 7, les Hg (II) sont liés à la PEI, ce qui les rend plus difficiles à réduire, du fait de la faible diffusion du complexe PEI-Hg^{2+} vers l'électrode. Cette étude montre que pour effectuer l'électrolyse des Hg (II) en présence de PEI, il faut d'abord libérer les ions Hg^{2+}. Il s'avère également que les performances de l'électrolyse dépendent principalement du pH de la solution. Une autre étude menée par Zamariotto et al. (2010) a montré qu'à pH 2, un rendement faradique de 52% est obtenu pour l'électrolyse du cuivre (II) en présence de PEI en utilisant un potentiel de -0,6 V/MSE. Ils ont également étudié l'électrolyse de l'ion Cu^{2+} seul pour le même potentiel, et obtiennent un rendement faradique de 60%.

L'équipe de Llanos et al. (2008) a elle étudié l'étape de régénération des polymères par réduction électrochimique du métal. Les expériences ont été réalisées au moyen d'une cellule électrochimique à 3 électrodes, avec une électrode en graphite comme électrode de travail. Les auteurs ont montré que la polyéthylèneimine éthoxylate (PEPEI) ne subit aucun processus d'oxydation ou de réduction. Puis, une étude par voltampérométrie cyclique, menée sur le complexe PEPEI-Cu^{2+}, a montré la réduction du complexe PEPEI-Cu^{2+} à un potentiel de -0,7 V/Ag/AgCl. L'influence du pH sur la vitesse de dépôt et le rendement faradique a aussi été étudiée. Les auteurs ont constaté une baisse de la vitesse de dépôt pour des valeurs de pH élevées. Ils l'expliquent par le fait que la stabilité du complexe PEPEI-Cu^{2+} augmente avec le pH, ce qui réduit les transferts d'ions Cu^{2+} à la surface de la cathode Dans ce travail, les rendements faradiques obtenus étaient d'environ 35%.

Pour régénérer l'acide polyacrylique co-maléique (PMA), Jiao et al. (2013) ont étudié l'électrolyse du complexe PMA-Cu^{2+} en milieu acide pour récupérer l'ion Cu^{2+} sous forme réduite. Ils ont utilisé une cellule électrochimique qui comprend un réacteur sous agitation discontinue, deux électrodes de graphite plates (anode et cathode) et d'un agitateur. Les auteurs ont étudié l'effet du pH sur le taux de récupération du cuivre pendant le dépôt électrolytique réalisé à un potentiel de 8 V. Ils ont montré que 95% des ions Cu^{2+} ont été récupérés à des valeurs de pH égales à 1,8 - 2,2.

I.9. Conclusion

De nombreuses techniques ont déjà été utilisées pour le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds (précipitation chimique, coagulation-floculation, flottation, adsorption, échange d'ions, osmose inverse, nanofiltration, électrolyse,…) mais aucune d'entre-elles ne s'est avérée exempte d'inconvénients (en matière d'efficacité, de coût, ou de difficulté de mise en œuvre). C'est pourquoi il demeure important de développer des stratégies originales et efficaces permettant de réduire la concentration des ions métalliques en-dessous des normes réglementaires. Nous avons constaté dans la littérature que le couplage complexation-ultrafiltration est une technique intéressante pour récupérer des cations métalliques en solution en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de la possible régénération des agents complexants et de la qualité de l'eau traitée puisque les taux de rétention obtenus pour les espèces métalliques sont généralement importants. Le choix d'une technique, par rapport aux autres, reste lié au coût du processus qui doit être efficace du point de vue de la rétention sans

être onéreux. D'ailleurs, l'ensemble des études publiées montre que le traitement physico-chimique s'est avéré la meilleure technique à adopter puisqu'elle met en jeux deux polyélectrolytes hydrosolubles de charges opposées (coacervation complexe) permettant de capturer en une seule étape l'ensemble des ions métalliques. Ce procédé semble être une alternative possible aux autres techniques de traitement des eaux contaminées par des métaux libres. C'est pourquoi nous avons décidé de nous inspirer de cette méthode pour développer notre propre stratégie de décontamination de solutions aqueuses polluées en combinant précipitation des ions métalliques par coacervation complexe, et ultrafiltration, tout en ayant pour objectif la régénération des espèces mises en jeu.

Dans ce but, l'influence de différents paramètres comme les masses moléculaires et les concentrations totales en polyélectrolytes, l'influence du pH sur la formation de complexes, la rétention des cations métalliques en fonction du pH seront étudiés. Puis, en vue de recycler les produits mis en jeu, nous avons choisi d'effectuer l'électrolyse de la solution de complexes macromoléculaires afin de permettre la récupération des métaux sous forme solide. Ensuite une séparation sélective des deux polyélectrolytes de charges opposées a été réalisée au moyen de différentes méthodes.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons décrire les principales techniques utilisées au cours de cette étude, de même que les principaux réactifs utilisés. Les résultats expérimentaux obtenus seront discutés dans les chapitres suivants.

II.1. Description des polyélectrolytes utilisés

Les polyélectrolytes utilisés au cours de cette étude sont la polyéthylèneimine (PEI), l'acide polyacrylique (PAA) et le polyacrylate de sodium (PAANa). Ces polyélectrolytes sont solubles dans l'eau. La PEI forme des chélates avec les métaux de transition dans la solution aqueuse. Les ions alcalins et alcalino-terreux n'interagissent pas avec la PEI (Geckeler et Volchek, 1996). Par contre le PAA interagit avec les ions alcalino-terreux. Nous avons également utilisé un copolymère, le polyacrylate de diméthylaminoéthyle (ADAM), floculant utilisé pour accélérer la vitesse de sédimentation de matières en suspensions.

II.1.1. La polyéthylèneimine

La polyéthylèneimine (PEI) est une polybase faible, dont la densité de charge dépend du pH. La PEI possède un pKa compris entre 8 et 9 (von Harpe et al., 2000). La PEI peut présenter une densité de charge cationique très élevée par protonation des groupements amines à pH < pKa en raison de la forte proportion d'atomes d'azote dans la structure du polymère. La dépendance de la charge vis-à-vis du pH est utile lorsque la PEI participe à la formation de complexes. La PEI est l'un des polymères les plus couramment utilisés en solution, car il possède de nombreux avantages tels qu'une bonne solubilité dans l'eau, une capacité de complexation élevée et une bonne stabilité propice à sa réutilisation (Barron-Zambrano et al., 2004). De nombreuses études ont également démontré l'efficacité de la PEI pour complexer différents ions métalliques (Geckeler et al., 1980 ; Uludag et al., 1997 ; Müslehiddinoglu et al., 1998).

La PEI existe sous la forme linéaire (LPEI) (figure 12) et sous la forme branchée ou ramifiée (BPEI) (figure 13) (Kobayashi et al., 1987 ; Canizares et al. , 2005 ; Park et al., 1996).

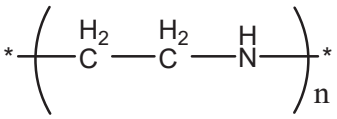


Figure 12 : Structure chimique de la LPEI.

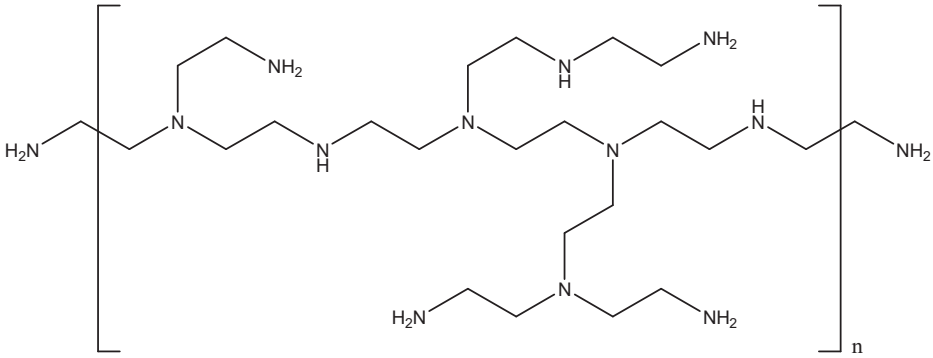


Figure 13 : Structure chimique de la BPEI.

Dans notre étude, nous avons utilisé ces deux formes de la PEI. La LPEI utilisée provient de Sigma-Aldrich et possède un poids moléculaire de 25 kDa. Elle ne contient que des groupements amines secondaires. La BPEI utilisée provient de Sigma-Aldrich et possède un poids moléculaire de 2 ou 25 kDa. Cette forme ramifiée contient des groupements amines primaires, secondaires et tertiaires (figure 14), correspondant à trois unités de répétition différentes et de masses molaires respectives : 44,07 ; 43,07 et 42,06 g.mol^{-1}.

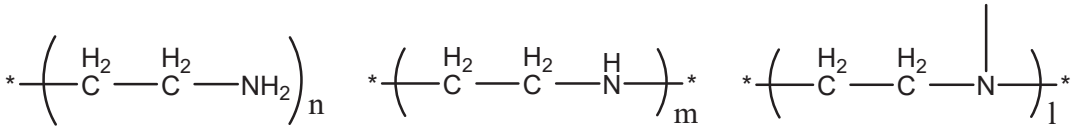


Figure 14 : Motifs présents dans la structure de la BPEI (Canizares et al., 2005).

Une étude publiée par Kobayashi et al. (1987) a montré que la structure ramifiée possède de meilleures propriétés chélatantes que la structure linéaire.

La PEI possède de nombreuses applications : comme instigateur d'adhérence en adhésifs sensibles à la pression, comme agent de fixation de matières organiques sur des substrats chargés ou non, comme agent floculant de solides en suspension. Elle est également utilisée dans des procédés de traitement de surface comme chélatant en vue de l'élimination de métaux lourds dans les effluents industriels (Canizares et al., 2005) ou pour des applications biologiques (Mc Bain et al., 2007).

II.1.2. L'acide polyacrylique

L'acide polyacrylique (PAA) est un polyélectrolyte faible pour lequel le degré d'ionisation dépend directement du pH du milieu, comme dans le cas de la PEI. Il possède un pKa voisin de 5 (Petrov et al., 2003). Nous avons utilisé le PAA de masse moléculaire 450 ou 3000 kDa commercialisé par Sigma-Aldrich (figure 15). Le PAA est un polymère vinylique obtenu par polymérisation radicalaire des monomères d'acide acrylique. Le PAA est un ligand macromoléculaire homologue contenant des unités répétitives de masse molaire 72 g.mol^{-1}.

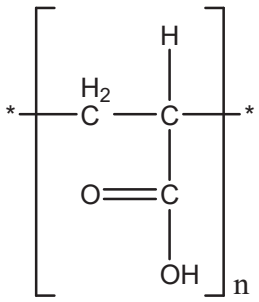


Figure 15: Structure chimique du PAA.

Un polyacide est faible lorsque celui-ci ne se dissocie pas totalement dans l'eau. En présence d'eau, la réaction équilibrée suivante se produit :

$$AH + H_2 0 = A^- + H_3O^+ \qquad (18)$$

La constante d'acidité Ka associée à cette réaction est alors définie comme :

$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]C^0} \qquad (19)$$

où C° est la concentration standard.

Dans le cas d'un polyacide, l'expression du pKa est modifiée et peut s'exprimer en fonction du degré de dissociation α (et d'une constante m) par la relation d'Henderson-Hasselbach :

$$pKa = pH - m\,Log\frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (20)$$

L'acide polyacrylique présente comme avantages d'être soluble dans l'eau, peu coûteux et non toxique (Canizares et al., 2005). Aussi, il est utilisé pour des applications industrielles et notamment comme super-absorbant en raison de sa capacité à absorber plusieurs fois son propre poids en eau ou comme agent de floculation pour particules en suspension dans l'eau.

Nous avons également utilisé le polyacrylate de sodium (PAANa) de masses moléculaires 5,1 ; 20 ou 170 kDa commercialisés par Sigma-Aldrich. Le PAANa est la forme alcaline du PAA associé au contre-ion Na^+. Le PAANa est un ligand macromoléculaire linéaire contenant le motif de base présenté à la figure 16 de masse molaire égale à 94 $g.mol^{-1}$.

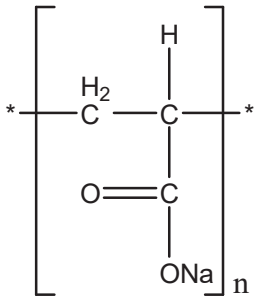


Figure 16 : Structure chimique du PAA-Na.

II.1.3. Le polyacrylate de diméthylaminoéthyle

Le polyacrylate de diméthylaminoéthyle (ADAM), est un copolymère aminé dont la structure contient des fonctions esters (figure 17). Utilisé comme floculant, il est généralement disponible sous forme solide et possède une masse molaire très élevée, qui lui permet d'atteindre des performances remarquables en termes de densité et de taille de flocs. Il est utilisé le plus souvent en combinaison avec un coagulant pour la clarification des eaux ou des boues organiques.

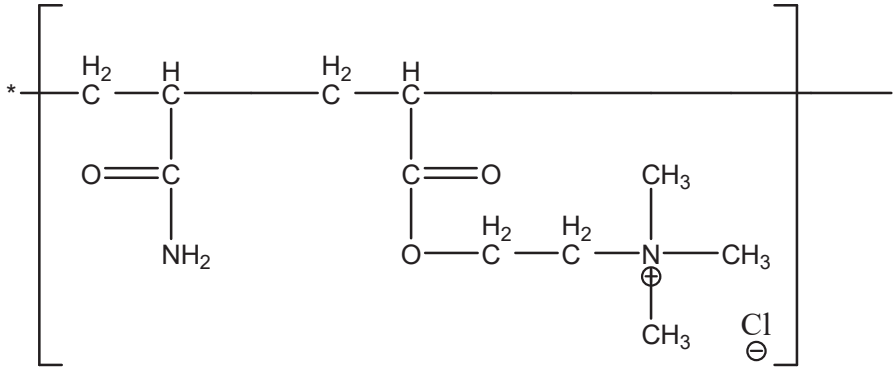


Figure 17 : Structure chimique de l'ADAM.

II.2. Description du dispositif de filtration membranaire

Les expériences d'ultrafiltration tangentielle (UF) ont été réalisées à l'aide d'un module plan de laboratoire Pléiade et d'un module Orélis à membranes tubulaires.

II.2.1. Module d'ultrafiltration de laboratoire Pléiade

Une membrane en polyéthersulfone (PES) IRIS de seuil de coupure (SC) égal à 3 kDa a été utilisée pour l'ultrafiltration de solutions au laboratoire. Une photographie du dispositif expérimental est donnée figure 18.

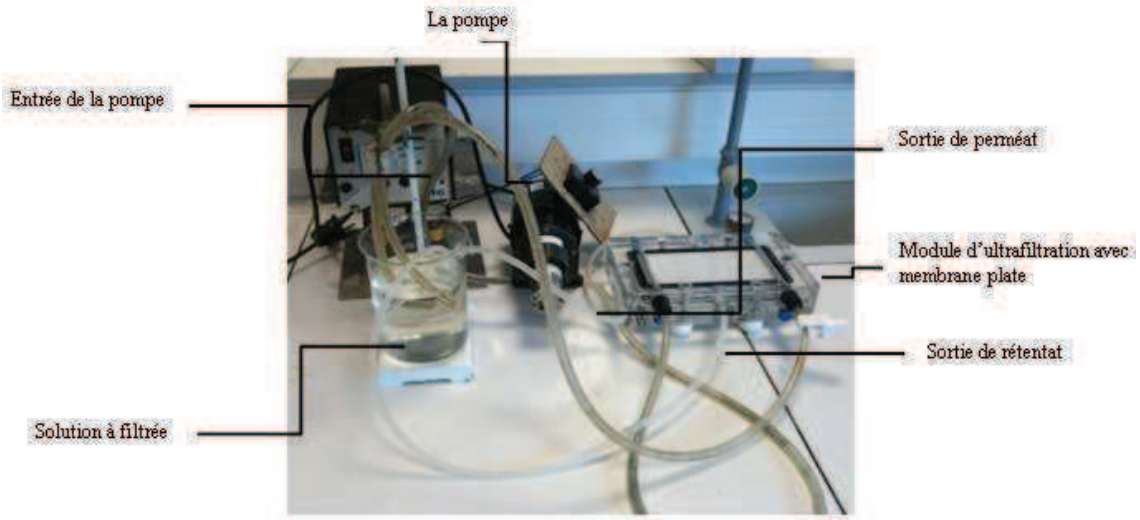


Figure 18 : Module d'ultrafiltration de laboratoire Pléiade.

Les expériences ont été réalisées avec une membrane de seuil de coupure égal à 3 kDa afin de prévenir le passage des polyélectrolytes, mais pas des ions métalliques libres. Chaque solution a été filtrée avec une pression transmembranaire (PTM) égale à 3 bars. Le débit de perméat a été mesuré au cours du temps, ainsi que celui de l'eau pure afin d'évaluer le débit relatif de la solution.

Le flux de perméat pour l'eau pure (J_W) et pour les solutions (J_S) a été déterminé par la mesure du volume de perméat selon l'équation suivante :

$$J_S\,(J_W) = \frac{V_P(m^3)}{S(m^2)\,t(h)} \qquad (21)$$

avec V_P le volume filtré, S la surface de la membrane et t le temps de mesure.

II.2.2. Module d'ultrafiltration Orélis

Les mesures d'UF ont été réalisées au moyen d'un module Orélis en acier inoxydable de 10 litres et de membranes Kérasep tubulaires en dioxyde de titane (Novasep) possédant un seuil de coupure de 150 kDa. Une photographie du dispositif expérimental est donnée sur la figure 19.

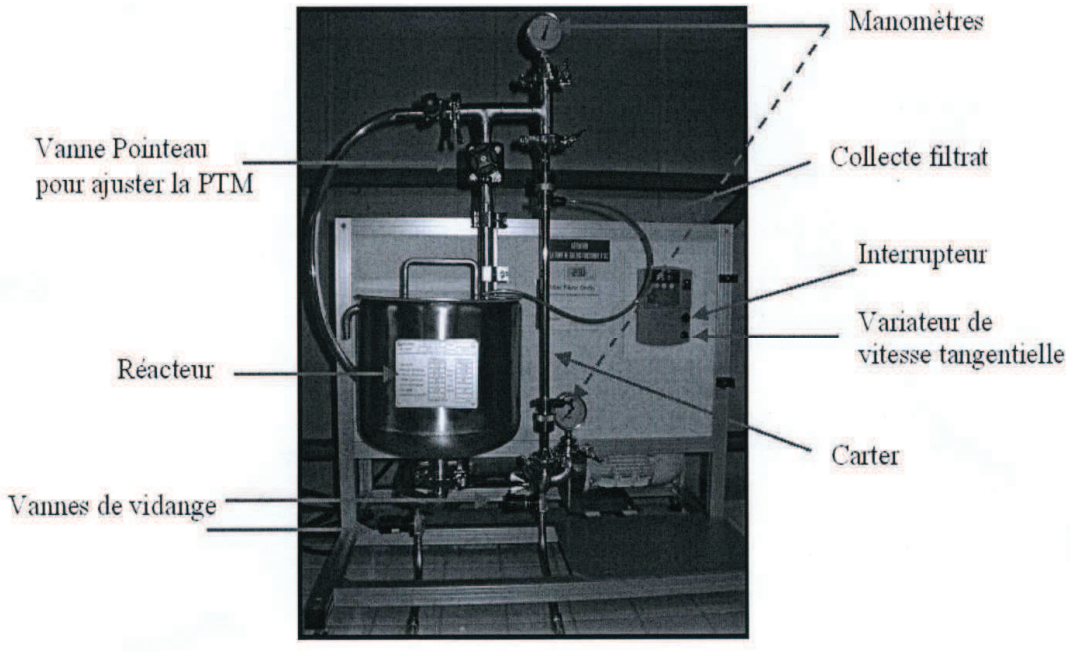


Figure 19 : Module d'ultrafiltration Orélis.

Pour les solutions traitées sur le module d'ultrafiltration Orélis, trois séries de mesures ont été effectuées :

- Une première série de mesures permettant de déterminer la vitesse tangentielle en fonction de la fréquence de la pompe. Pour cela des mesures de débits ont été effectuées par la méthode des volumes qui consiste à mesurer le temps nécessaire pour collecter un volume donné ayant circulé (à PTM nulle). (Annexe 1)
- Une seconde série de mesures à vitesse tangentielle constante (6,1 $m.s^{-1}$) pour différentes PTM ; 1, 2 et 3 bars. Ces mesures ont été effectuées pour une solution contenant des sels métalliques libres, une solution de PAANa-M-BPEI (filtration directe) et du surnageant de la solution PAANa-M-BPEI après sédimentation.
- Une troisième série de mesures a été réalisée sur une solution de PAANa-M-BPEI (filtration directe) à trois PTM 1, 2 et 3 bars et à trois vitesses tangentielles 2,4 ; 4,2 et 6,1 $m.s^{-1}$.

II.3. Préparation des solutions et des coacervats

Préparation des solutions :

Comme précédemment expliqué, les polyélectrolytes utilisés sont le PAANa (de masses moléculaires 5,1 et 20 kDa), la BPEI (de masses moléculaires 2 et 25 kDa), la LPEI (de masse moléculaire 25 kDa) et l'ADAM (de masse moléculaire 10^3 kDa).

Les solutions de sels métalliques à analyser ont été préparées à partir de nitrate de zinc (II), de cadmium (II), d'argent (I), de cuivre (II), de nickel (II), de plomb (II) et de mercure (II). Ces solutions ont été préparées par pesée des sels métalliques puis solubilisation dans de l'eau déminéralisée ultra-pure. Les mesures d'UF ont été réalisées au moyen de solutions de concentration totale en polyélectrolyte égale à $2,5\times10^{-3}$; 5×10^{-3} et 10^{-2} $mol.L^{-1}$ (concentration en unités de répétition), avec un rapport polymère/métal égal à 6, puisque la plupart de ces cations métalliques ont une coordinence égale à 6 (Cotton et Wilkinson, 1988).

Préparation des coacervats :

Les dispersions de coacervats ont été préparées en associant polyanion (PA), polycation (PC), et cations métalliques (M). Le pH qui est un facteur important dans la formation des coacervats est mesuré et ajusté lors de la préparation des dispersions de coacervats. L'acide nitrique dilué a été utilisé pour acidifier les solutions. Il a été préféré à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique car il permet d'éviter la précipitation de certains métaux, comme par exemple celle de $PbCl_2$ ou de $PbSO_4$.

Les différentes solutions PA-PC, PA-PC-M, PA-M, PC-M-PA, PA-M-PC et PC-M ont été préparées dans une gamme de pH allant de 3 à 8,5, afin d'étudier la complexation et la dissociation (milieu fortement acide) des cations métalliques. Les solutions contenant de l'argent (I) ont été préparées à l'abri de la lumière afin d'éviter la précipitation du métal.

Les expériences réalisées visent à étudier l'influence de paramètres tels que le rapport PC/PA, la concentration totale en polymère et le pH. Une expérience avec l'ADAM a été également réalisée à but comparatif avec la LPEI et la BPEI.

Ainsi, nous avons effectué trois séries de mesures :

- Une première série de mesures est effectuée pour le système PAANa-M-LPEI ; 11 échantillons de PAANa-M ont été préparés dans les conditions opératoires suivantes : $[PAANa]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; (M = Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} et Pb^{2+}); $[Métaux]_{tot}$ = 1/6 $[PAANa]_0$; pH = 7. Puis un volume connu de LPEI a été ajouté afin de préparer des solutions dont le rapport LPEI/PAANa-M varie de 0 à 2. Enfin, après avoir laissé les mélanges sous agitation pendant 24h, le potentiel zêta (ζ) de chaque solution a été mesuré au moyen d'un appareil Zetasizer 3000 de Malvern Instrument.
- Une seconde série de mesures a été effectuée pour le système PAANa-M-BPEI. Le protocole expérimental est identique aussi bien pour la préparation des échantillons que pour les mesures de ζ des différentes solutions.
- Une troisième série de mesures a été effectuée pour le système PAANa-M-ADAM. Le protocole expérimental est identique aussi bien pour la préparation des échantillons que pour les mesures de ζ des différentes solutions.

II.4. Descriptions des méthodes de caractérisation utilisées

II.4.1. Caractérisation des particules en solution

Afin de caractériser les particules de coacervats formées par coacervation complexe, nous avons utilisé deux méthodes de caractérisation : la spectroscopie par corrélation de photon et la turbidimétrie.

II.4.1.1. Spectroscopie par corrélation de photons (SCP)

L'appareil de mesure de spectroscopie par corrélation de photons est un Zetasizer 3000 de Malvern Instruments (figure 20). Il est utilisé pour mesurer à la fois les dimensions des coacervats et le potentiel ζ des particules qui diffusent la lumière.



Figure 20 : Photo du Zetasizer 3000 de Malvern Instruments.

II.4.1.2. Mesures de taille

Les mesures de taille des édifices formés par coacervation ont donc été réalisées par SCP. Cette technique permet de mesurer le coefficient de diffusion hydrodynamique de colloïdes et de particules possédant une taille allant du nanomètre au micromètre. Les particules de coacervats dispersées dans une solution sont en mouvement aléatoire constant. La vitesse de ce mouvement dépend de la taille de la particule, de la température et de la viscosité de la solution selon la loi de Stockes-Einstein. Ce mouvement est dû aux collisions avec les

molécules de solvant qui se déplacent en raison de leur énergie thermique. A travers la corrélation du mouvement des particules qui diffusent dans le volume confocal, l'appareil mesure leur coefficient de diffusion. Leur diamètre hydrodynamique est calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \qquad (22)$$

où d(H) représente le diamètre hydrodynamique, D le coefficient de diffusion, k la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité de la solution.

II.4.1.3. Mesures de potentiel zêta

Le plan de cisaillement (ou rayon hydrodynamique) correspond à une sphère imaginaire autour de la particule dans laquelle le solvant bouge avec la particule lorsque les particules se déplacent dans la solution. Le potentiel ζ est défini comme la différence de potentiel existant au sein de la solution et ce plan de cisaillement (Naveau, 2005) (figure 21). Sa valeur permet d'évaluer la stabilité d'une suspension. L'appareil utilisé (Zetasizer) emploie la micro électrophorèse pour déterminer la valeur du potentiel ζ. Pour cela, un champ électrostatique est appliqué à l'échantillon qui est soumis à l'illumination de faisceaux lasers croisés. L'intensité de la lumière transmise varie ainsi en fonction de la vitesse des particules. Cette vitesse est exprimée en mobilité u ($m^2.s^{-1}.V^{-1}$) puis convertie en potentiel ζ (V) selon l'équation de la théorie de Smoluchowski, qui repose sur l'hypothèse que le produit K×r est inférieur à 1, avec K la constante de Debye et r le rayon hydrodynamique de la particule (Smoluchowski, 1905) :

$$u = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \zeta \qquad (23)$$

où ε_0 et ε_r représentent respectivement les permittivités du vide et de la solution.

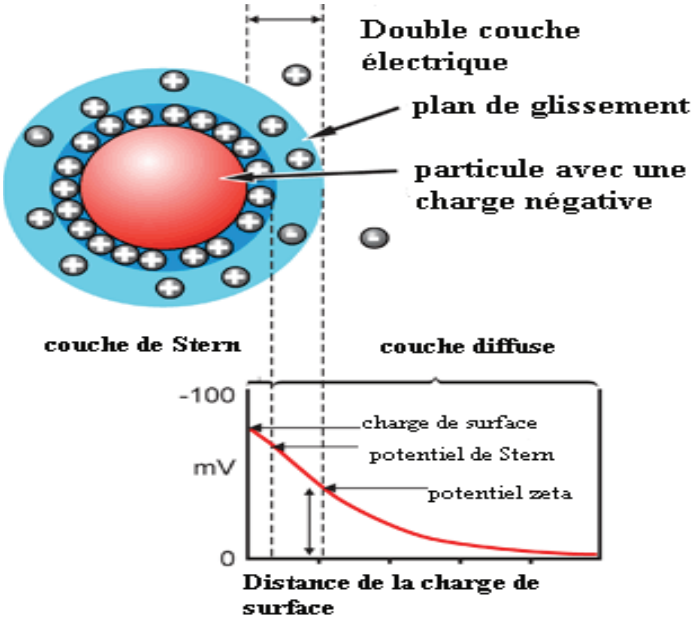


Figure 21: Schéma illustrant la double couche électrique d'une particule, et la variation du potentiel électrostatique autour de la sphère hydrodynamique (Rondon Villatte, 2010).

II.4.1.4. La photométrie

La turbidité est définie comme la réduction de la transparence d'un liquide en présence de matières non dissoutes. Elle a été mesurée au moyen d'un photomètre de laboratoire Metrohm 662. Le principe consiste à mesurer le pourcentage de l'intensité de la lumière transmise par rapport à celle émise initialement par le faisceau lumineux d'une lampe au tungstène. La longueur d'onde de la lumière est comprise entre 400 nm et 700 nm. On fixe cette longueur d'onde en fonction de la taille des suspensions et de la couleur absorbée, afin de réduire les effets parasites sur la mesure.

II.4.2. Analyse des espèces métalliques en solution

Les teneurs en cations métalliques libres dans le perméat ont été mesurées dans ce travail soit par spectrométrie d'absorption atomique (AA) soit par spectrométrie d'émission atomique (ICP-OES).

II.4.2.1. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique reposant sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'ondes qui leurs sont spécifiques. La mesure est effectuée en faisant traverser, par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée, une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée. Le rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée de la flamme permet de calculer la concentration C de l'élément considéré à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon.l.C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (24)$$

avec : A l'absorbance de la flamme, ε ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire propre à chaque élément et à chaque longueur d'onde, l (cm) la longueur de flamme traversée, I_0 l'intensité du faisceau émis, I l'intensité du faisceau après traversée de la flamme. La quantité ε.l est déterminée par étalonnage aux longueurs d'onde sélectionnées avant chaque série de mesures. Ces mesures ont été réalisées au moyen du spectrophotomètre d'absorption atomique AA 220 présenté sur la figure 22.



Figure 22 : Spectromètre d'AA utilisé pour l'analyse des ions métalliques.

Ce spectromètre est composé d'une source lumineuse (lampe à cathode creuse servant de source lumineuse), d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données. Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange air/acétylène. L'échantillon à analyser est aspiré par un capillaire jusqu'au nébuliseur où il est transformé en aérosol (solution-gaz dans laquelle les gouttes sont les plus fines possible). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et les particules solides sont fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme. Un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance A et le calcul de la concentration C.

La mesure des concentrations des ions métalliques dans nos échantillons a été déterminée à partir d'une gamme d'étalonnage de quatre solutions permettant d'obtenir une relation linéaire (figure 23). L'équation de la droite de régression représente la droite de calibration de l'appareil. A l'aide de cette droite de calibration, il est possible de déterminer les concentrations des éléments à doser (après voir tenu compte d'un éventuel facteur de dilution).

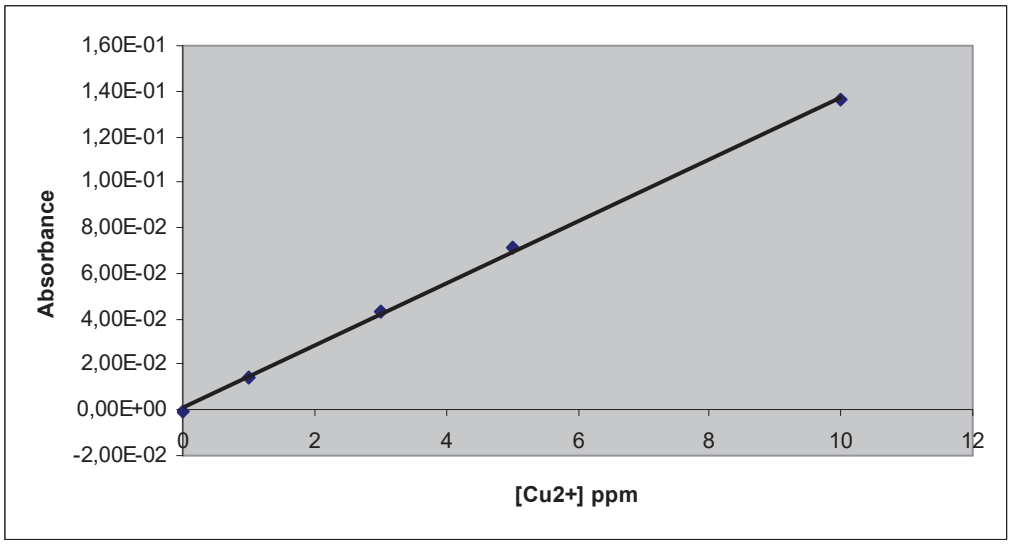


Figure 23 : Droite d'étalonnage obtenue dans le cas du dosage de solutions contenant l'ion cuivre (II).

II.4.2.2. Spectrométrie d'émission atomique avec source plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission atomique avec source plasma à couplage inductif (ICP-OES) permet de déterminer les concentrations d'éléments à l'état de traces. C'est une technique d'analyse capable de déterminer simultanément les concentrations de 40 à 70 éléments présents en solution à des concentrations de l'ordre du ppm ou du ppb. Cette technique est utilisée pour l'analyse de solutions aqueuses mais aussi pour des échantillons tels que le sang, les roches, les céramiques, ou les végétaux après mise en solution (Murray et al., 2000), ce qui permet d'utiliser cette technique pour des applications comme l'agronomie, la minéralogie, la géochimie,…(Jarvis, 1992).

Dans cette technique, l'échantillon habituellement sous forme de solution est nébulisé sous faible débit d'argon (environ 1 ml/min). L'aérosol formé, est transporté directement au cœur de la torche à plasma sous flux d'argon. Les températures atteintes par le plasma sont comprises entre 5000 K et 10 000 K (Dean, 2005). L'aérosol subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes et des ions. Après excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent des photons de longueur d'onde caractéristique. Ces photons sont amenés au détecteur par l'intermédiaire du système optique (lentille et réseau) et leur quantification permet le dosage des éléments.

II.4.3. Analyse des espèces non métalliques

II.4.3.1. Mesures de Carbone Organique Total

Pour déterminer la quantité de carbone organique total (COT) présente dans les échantillons, un analyseur de carbone organique total de la marque Shimadzu modèle 5050A a été utilisé. La mesure est basée sur la combustion complète de l'échantillon sous un courant d'oxygène pur. La combustion se produit à 680°C dans un four contenant un catalyseur de platine (Pt). Ce dernier permet de transformer la matière organique en gaz carbonique. L'analyseur de gaz mesure, par le biais d'un détecteur infrarouge, la concentration en dioxyde de carbone (CO_2). La détermination de la concentration massique en carbone de l'échantillon est obtenue à partir d'une courbe de calibration. Le calibrage est effectué à partir d'une solution d'hydrogénophtalate de potassium.

II.4.3.2. Microanalyse élémentaire organique

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements de l'ordre du milligramme (dans le cas d'analyses des éléments C, H, N et O) ou de quelques mg (analyse de l'élément S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons. Les microanalyseurs organiques employés pour le dosage des éléments C, H, N, O et S utilisent des températures de minéralisation de l'ordre de 1000 à 1100°C. Ces analyses ont été réalisées à l'Université Henri Poincaré de Nancy.

II.4.3.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation bien connue permettant de déterminer la nature de groupements fonctionnels présents dans un composé, qu'il s'agisse d'une molécule en solution, d'un solide ou de molécules déposées sur une surface. Les informations que renferment un spectre infrarouge (fréquence et intensité des bandes d'absorption) font de cette spectroscopie un outil de choix dans la détermination de la structure chimique des composés organiques.

II.4.3.4. Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl

La méthode de dosage dite Kjeldahl a été développée par Johan Kjeldahl, chimiste danois, en 1883, avant que son principe ne soit publié dans une revue de chimie analytique en 1910 (Cohen, 1910). Le but de cette méthode est de déterminer la quantité d'azote présente dans un échantillon. Cette technique repose sur une minéralisation de l'échantillon en milieu acide, suivie d'un passage en milieu alcalin visant à transformer les ions ammonium en ammoniac. L'ammoniac est ensuite distillé et récupéré dans une solution indicatrice pour être dosé par un acide fort non volatil.

II.4.4. Etude électrochimique des solutions et réduction des métaux par électrolyse

II.4.4.1. Techniques électrochimiques

Deux techniques électrochimiques ont été utilisées dans ce travail afin d'étudier les solutions de polymères et de cations métalliques : la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique.

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en même temps qu'on enregistre l'évolution du courant produit par la réaction électrochimique au cours du temps. Cette technique est intéressante car elle permet d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électro-actives, sur la cinétique des réactions transitoires ou sur les phénomènes de surface, en particulier les phénomènes d'adsorption se produisant à l'électrode (Krulic, 2005).

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution, sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre électrode de travail et électrode de référence. La voltampérométrie permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés, et également d'étudier les réactions chimiques dans lesquelles interviennent ces composés (Tallec, 1985).

Plus précisément, la voltampérométrie consiste à imposer, à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. Les courbes intensité-potentiel obtenues sont appelées voltampérogrammes et comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode. L'allure générale d'un voltampérogramme est représentée sur la figure 24.

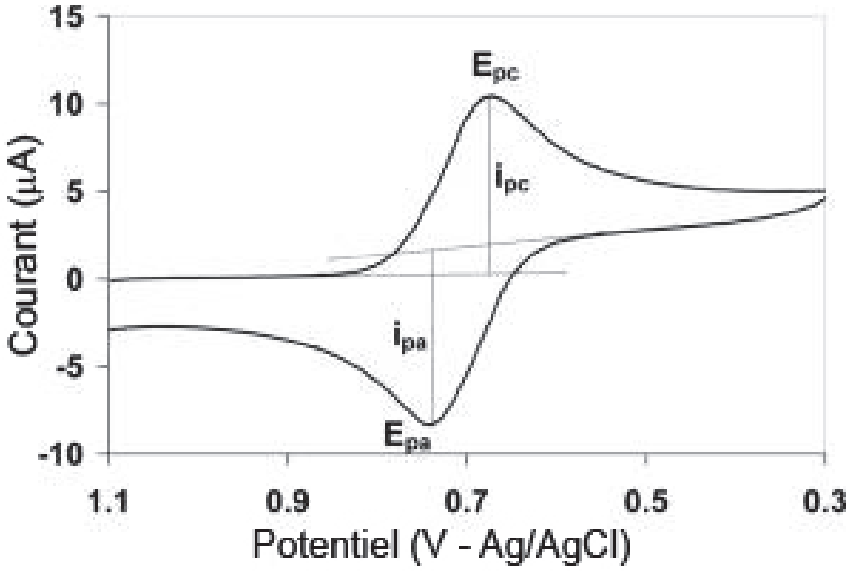


Figure 24 : Allure typique d'un voltampérogramme.

II.4.4.2. Electrodépôt des métaux

- **Principe de l'électrolyse**

L'électrolyse est un procédé qui consiste à faire circuler un courant entre deux électrodes plongées dans un électrolyte. Il se produit alors des réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode :

$$\text{A l'anode : } b\,Ox_1 \rightarrow a\,\mathrm{Re}d_1 + n\,e^- \qquad (25)$$

$$\text{A la cathode : } a\,Ox_1 + n\,e^- \rightarrow b\,\mathrm{Re}d_1 \qquad (26)$$

Pour une électrode plongée dans une solution contenant un oxydant et un réducteur appartenant à un même couple, le potentiel d'équilibre mesuré par rapport à une électrode de référence est donné par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox]_{eq}^{a}}{[\mathrm{Re}d]_{eq}^{b}} \qquad (27)$$

avec : E_{eq} le potentiel à l'équilibre, E° le potentiel standard du couple oxydant/réducteur, R la constante des gaz parfaits, n le nombre d'électron échangés lors de la réaction électrochimique, F la constante de Faraday et T la température.

Dans le cas de la récupération des métaux, les ions métalliques sont réduits en métal à la cathode, on parle alors d'électrodépôt :

$$M^{n+} + ne^- = M \qquad (28)$$

avec : M^{n+} qui désigne les cations métalliques en solution et M qui désigne le métal électrodéposé.

Pour cette réaction, le potentiel d'équilibre est donné par :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \qquad (29)$$

avec : $[M^{n+}]$ la concentration des cations métalliques en solution.

- **Loi de Faraday**

Afin de pouvoir effectuer le dépôt électrochimique de métaux, il est nécessaire d'imposer un potentiel égal ou supérieur (en valeur absolue) au potentiel de réduction du cation métallique en métal. La courbe I = f (t) obtenue au cours du dépôt permet de calculer par intégration la quantité de charges q échangée durant la réaction :

$$q = \int_0^t I \, dt \qquad (30)$$

Il est alors possible d'en déduire la masse théorique déposée sur l'électrode de travail en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I \, t \, M}{n \, F} \qquad (31)$$

Avec : m la masse de métal déposé (g), It = q la quantité de charges obtenue par intégration de la courbe I = f (t), M la masse molaire de l'élément considéré (g/mol), F la constante de Faraday (96500 C/mol) et n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

- **Calcul des rendements**

Lorsqu'une réaction électrochimique, telle que la réduction de cations métalliques en métal, se produit, d'autres réactions électrochimiques parasites, en particulier la réduction de l'eau en dihydrogène, peuvent avoir lieu simultanément. C'est pourquoi il peut être utile de calculer le rendement faradique d'une réaction électrochimique. Dans notre cas, le rendement faradique R_F peut être défini comme le rapport de la quantité d'électricité ayant servi à former une masse de dépôt sur la quantité d'électricité qui a circulé pendant la durée de l'électrolyse :

$$R_F = \frac{Q_{dépôt}}{Q_{totale}} * 100 \qquad (32)$$

Le rendement faradique indique l'efficacité de l'électrolyse. Si le métal à récupérer est rare ou si la récupération s'effectue dans un milieu complexe, un faible rendement faradique peut être accepté.

Un autre rendement, sans lien avec le processus électrochimique, est utile dans notre cas. Il s'agit du rendement chimique, R_C, qui correspond à la quantité de métal déposée par rapport à la quantité initiale présente en solution (Niessen, 2010) :

$$R_C = \frac{quantité\ de\ produit\ transformé}{quantité\ de\ produit\ initiale} * 100 \qquad (33)$$

- **Appareillage électrochimique utilisé**

Pour nos manipulations d'électrochimie, nous avons utilisé un montage à trois électrodes (figure 25) constitué :

- d'un bécher de 100 ml contenant la solution à électrolyser et dans laquelle plongent 3 électrodes,
- d'une électrode de travail (plaque de platine d'une surface de 3,75 cm^2) sur laquelle les différents processus électrochimiques à explorer se déroulent,
- d'une électrode de référence (électrode au calomel saturé ou ECS). Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant (E_{ECS} = 241 mV/ESH à 25°C) ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail,

- d'une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (plaque de platine) permettant de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

Ces trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat PGZ 301 (Tacussel-Radiometer Analytical SA-France) piloté par un ordinateur via le logiciel Voltamaster 4 (figure 25). Le potentiostat permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tout en mesurant le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

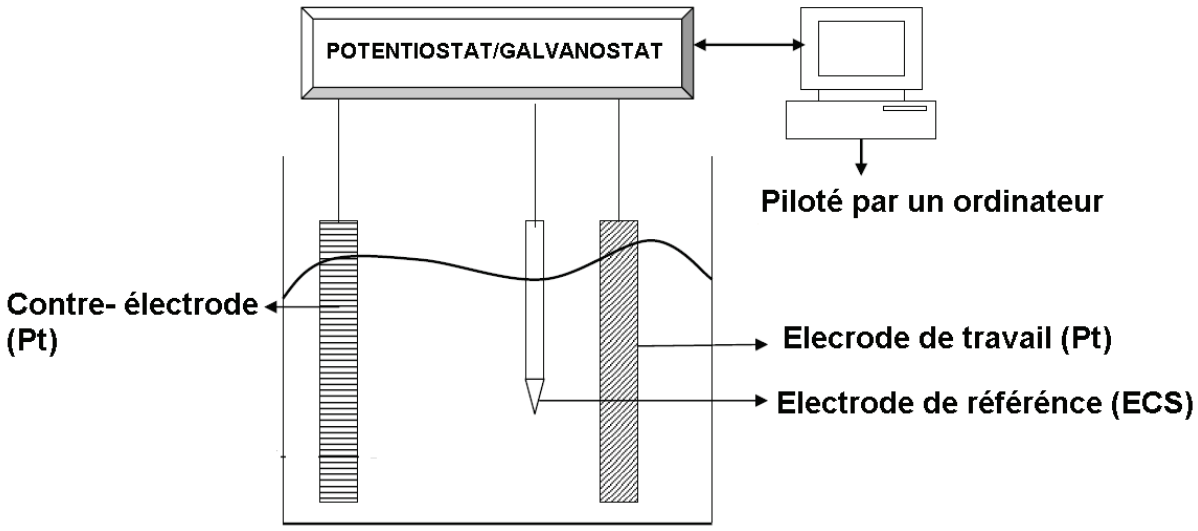


Figure 25 : Schéma du montage à 3 électrodes.

Chapitre III : Séparation des ions métalliques par coacervation complexe

La première partie des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse est consacrée à l'étude de la formation de coacervats par mise en contact d'un polyanion (PA), d'un polycation (PC) et d'ions métalliques (M). Ces travaux constituent la première étape du procédé que nous souhaitons développer. Dans cette partie, nous allons donc étudier un système chimique composé à la fois de polyanion et de polycation faibles afin qu'ils puissent répondre à la diversité des propriétés acides des ions métalliques à éliminer. Polyanion et polycation sont connus pour s'assembler spontanément par interaction électrostatique. Nous avons sélectionné comme polyélectrolytes le PAANa et la BPEI. Nous nous efforcerons de comprendre comment l'élimination des ions métalliques peut être optimisée au moyen de ces polyélectrolytes. Différents coacervats seront préparés en assemblant de diverses manières le polyanion, le polycation et les ions métalliques, comme décrit sur la figure 26, afin de pouvoir déterminer la voie la plus efficace pour une élimination optimale des ions métalliques.

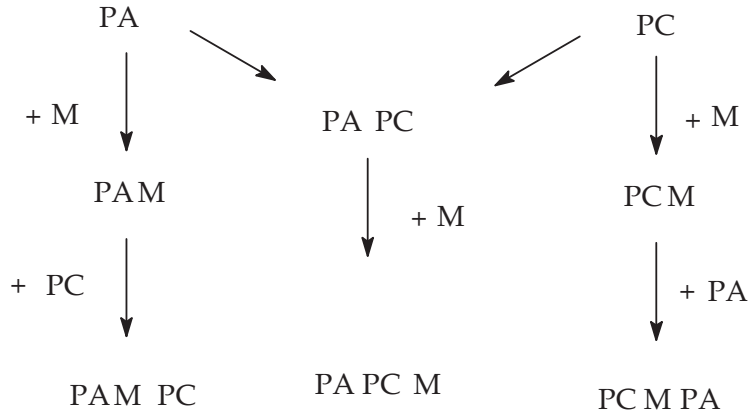


Figure 26: Différents voies de synthèse des assemblages polyélectrolytes - ions métalliques

Divers paramètres ont été étudiés : les masses moléculaires et les concentrations totales des polyélectrolytes, l'efficacité de capture des ions métalliques en fonction du pH, notamment dans la gamme de pH allant de 6,5 à 8,5 qui est celle autorisée pour les rejets d'effluents dans l'environnement, le ratio polyanion/polycation, l'influence du pH,... D'autres facteurs comme la vitesse tangentielle de traitement et la pression trans-membranaire ont également été évalués.

III.1. Procédé de précipitation des ions métalliques par les complexes polyanion-polycation assistée par ultrafiltration

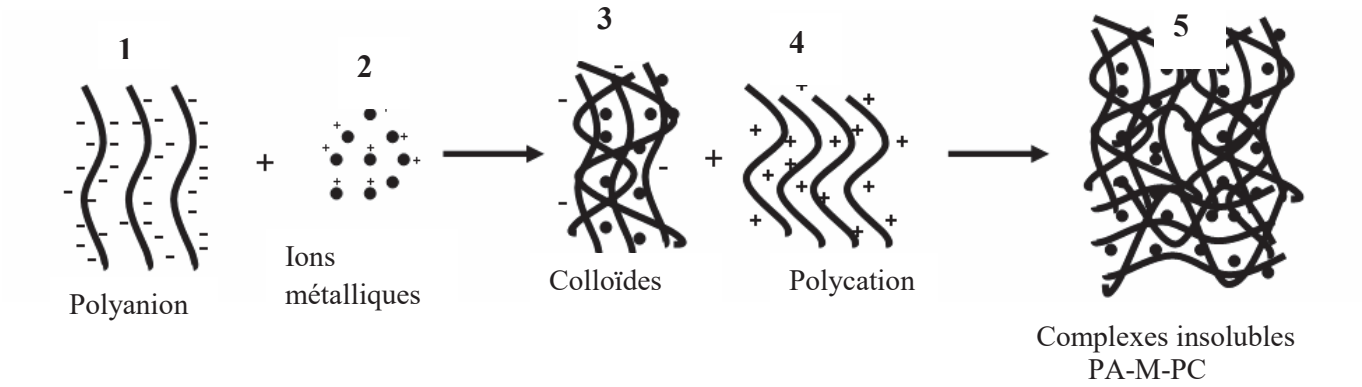
L'ensemble du procédé qui a fait l'objet de notre travail est schématisé sur la figure 27 de la page suivante. Il se compose de quatre étapes :

1) L'élimination des ions métalliques par précipitation avec des complexes de polyélectrolytes (coacervation complexe). Dans ce procédé, les interactions entre les groupes fonctionnels de charges opposées dans les deux polyélectrolytes mènent à la formation de molécules de tailles importantes, susceptibles ensuite de précipiter. Les ions métalliques sont ainsi piégés dans les flocs et séparés de la solution.

2) La filtration de la phase surnageante au moyen d'une membrane d'ultrafiltration afin de retenir les matières en suspension qui n'auraient pas décanté. Cette étape garantit un rejet optimal de l'effluent dans l'environnement ; en effet l'étape d'ultrafiltration permet de diminuer fortement les concentrations en métaux rejetés.

3) La récupération des métaux dans la boue par électrolyse. Cette électrolyse est conduite sur une boue solubilisé, afin de faciliter les réactions mises en jeu.

4) La séparation des polyélectrolytes dans le but de les réutiliser.



1 : Polyanion
2 : Ions métalliques
3 : Colloïdes
4 : Polycation
5 : Complexe insolubles
6 : Décanteur
7 : Boues
8 : Electrolyseur
9 : Membrane d'UF
10 : Rejet optimal de l'effluent dans l'environnement
11 : Séparation des polyélectrolytes par Co-solvant ou par membrane d'UF
12 : Décanteur

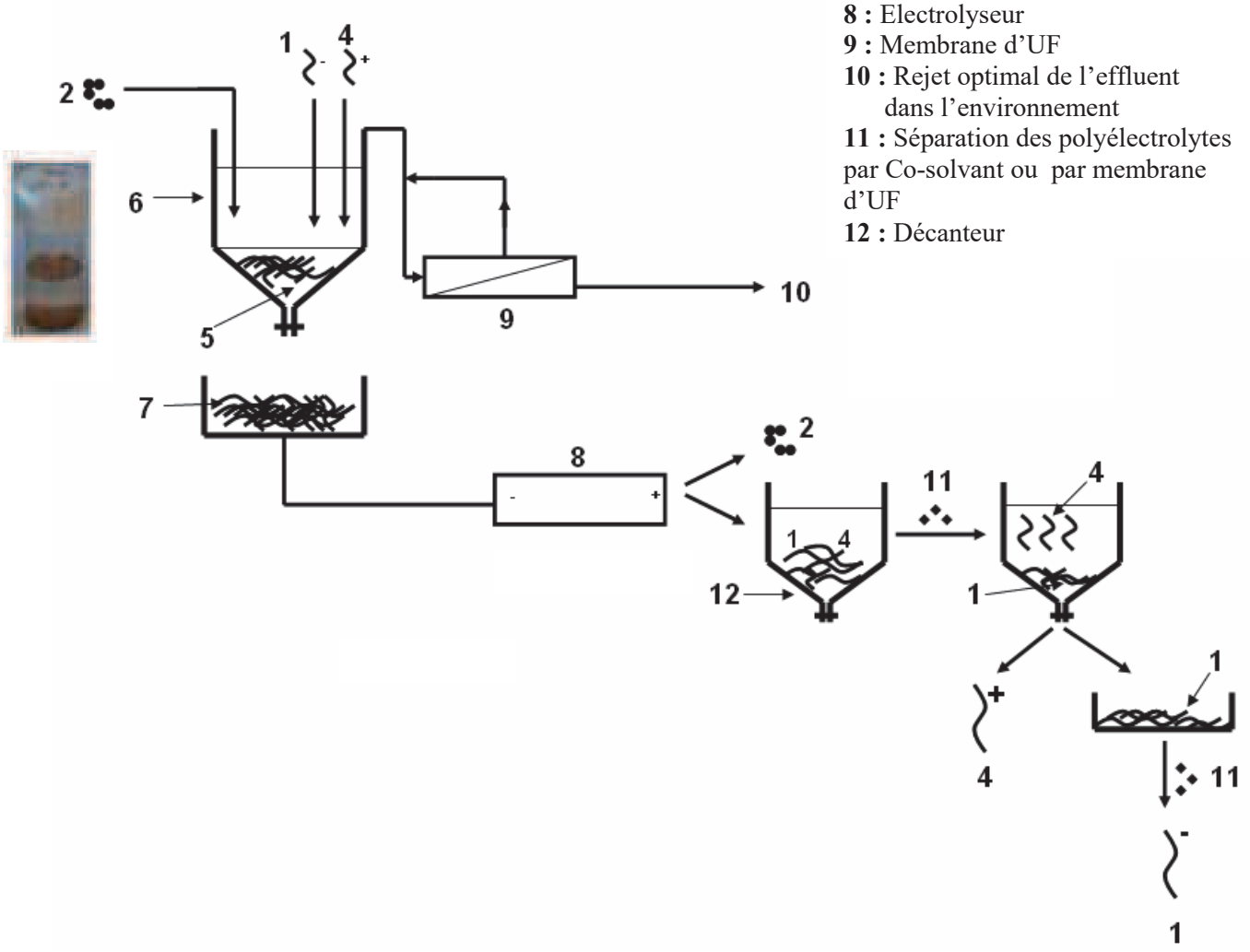


Figure 27 : Schéma de principe du procédé développé.

III.2. Etude des systèmes de coacervats de polyélectrolytes

III.2.1. Influence de la masse moléculaire et de la concentration totale des polyélectrolytes sur les systèmes de coacervats

L'objectif de ces expériences a été d'évaluer l'influence de la masse moléculaire et de la concentration totale en polyélectrolytes (PAANa et BPEI) en l'absence des ions métalliques sur la taille de leur assemblage à pH intermédiaire (pH 6,5) entre leurs valeurs de pKa. Les mesures de taille des édifices de coacervats en fonction de la concentration totale et de la masse moléculaire des polyélectrolytes sont ainsi présentées sur la figure 28.

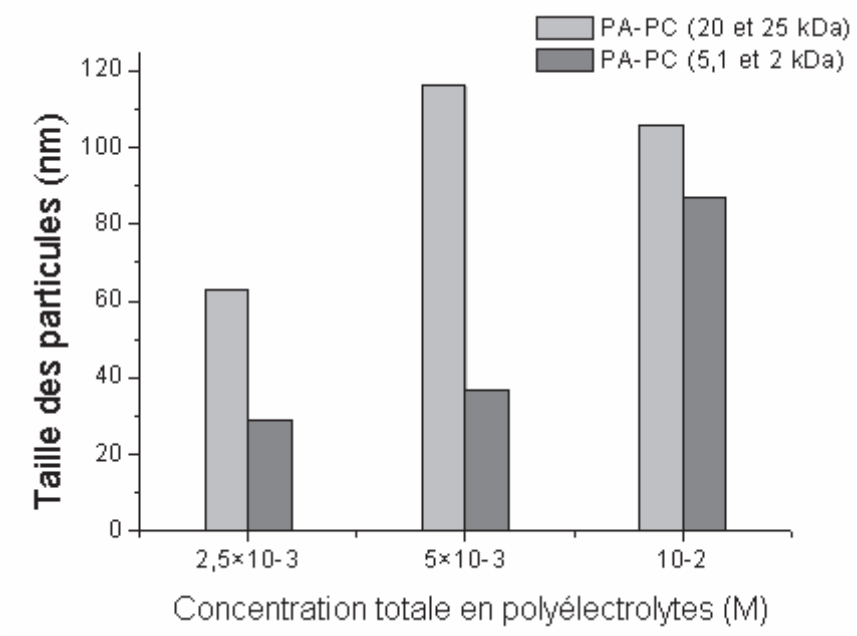


Figure 28 : Influence de la masse moléculaire et de la concentration totale en polyélectrolyte sur la taille des coacervats. $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 2{,}5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}; 5×10^{-3} mol.L^{-1}; 10^{-2} mol.L^{-1} pH = 6,5.

A concentration égale, il apparaît que des édifices systématiquement plus petits ont été obtenus par assemblage des polyélectrolytes de plus faible masse moléculaire. Il est également possible d'observer une augmentation puis une stagnation de la taille des coacervats avec la concentration en polyélectrolytes. Il est donc plus intéressant de travailler avec les polyélectrolytes de masse moléculaire importante et à concentration élevée dans la suite de l'étude, afin d'obtenir des coacervats plus grands et donc plus faciles à séparer de la solution.

III.2.2. Influence du pH sur les systèmes de coacervats

L'objectif de cette manipulation est d'évaluer l'effet du pH sur la distribution de tailles des coacervats de polyélectrolytes. Pour cela, nous avons préparé sept solutions PA-PC (PAANa-BPEI) de pH variant de 5 à 8. Cette gamme de pH a été choisie compte-tenu du pKa de chaque polyélectrolyte (pKa (PAANa) = 5,1 et pKa (BPEI) = 8,4) (Canizares et al., 2002). Ce paramètre a donc été étudié avec les polyélectrolytes de plus grande masse moléculaire, en fixant leur concentration totale à 10^{-2} mol.L^{-1}. Les mesures de tailles des édifices de coacervats et les mesures de la turbidité des solutions en fonction du pH sont présentées sur la figure 29 :

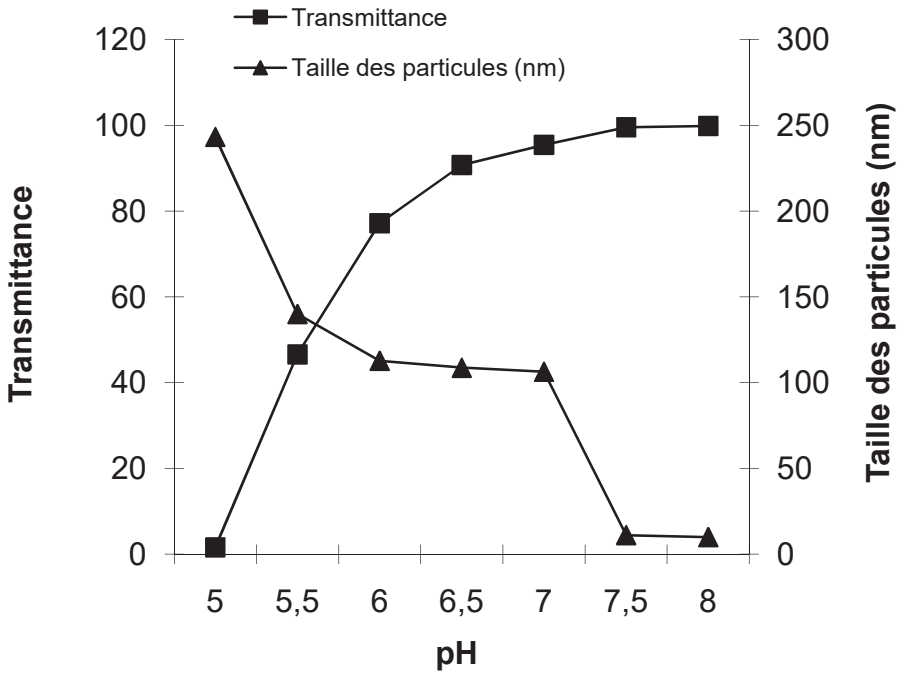


Figure 29 : Effet du pH sur la taille des coacervats et sur la turbidité des solutions. $[PAANa]_0$= $[BPEI]_0$=5.10^{-3} mol.L^{-1}. Mw(PAANa) = 20 kDa ; Mw(BPEI) = 25 kDa ; Paramètres du Zetasizer: λ =633 nm; IR =1,45; T=25°C; η = 1 Cp. Paramètres du photomètre: $\lambda_{exc.}$ = 600 nm).

A pH acide, la turbidité et la taille des particules de coacervats sont plus élevées. La taille des particules est maximale à 250 nm à pH 5. Le plateau principal, centré à pH 6,5, est attribué à une interaction forte entre le PAANa anionique et la BPEI cationique, avec une granulométrie moyenne (~ 100 nm) beaucoup plus grande que la taille des polyélectrolytes.

Au-delà, en milieu alcalin, la dissociation partielle de l'édifice se produit menant à la formation d'édifices beaucoup plus petits (~ 10 nm). Ces modifications sont liées à l'évolution de la charge des polyélectrolytes. Il semble que la taille des agrégats formés augmente avec la densité de charge simultanément présente sur le polyanion et le polycation. L'augmentation de taille visible à pH 5 pourrait avoir une autre origine et correspondre à la précipitation du PAANa sous forme acide.

III.2.3. Etude des systèmes de coacervats de polyélectrolytes en présence des ions métalliques

III.2.3.1. Mesures de taille et de turbidité des systèmes PA-PC-Zn

Après avoir optimisé la concentration totale et la masse molaire des polyélectrolytes PA et PC, nous étudions dans cette partie, l'effet de l'ajout de l'ion métallique sur la taille des coacervats et sur la turbidité de la solution. Dans cette étude, nous avons travaillé avec l'ion Zn (II). Ce dernier forme avec le PA (PAANa) et le PC (BPEI) des complexes incolores ce qui écarte tout problème d'interférences en diffusion de lumière. Dans cette expérience, nous avons choisi de suivre l'évolution temporelle des systèmes de coacervats en mesurant la turbidité des solutions pour déterminer le temps nécessaire à la formation des édifices de coacervats (figure 30). Ainsi les expériences ont été menées sur quatre systèmes dont deux mélanges différents de PA-PC-Zn. Les quatre systèmes testés sont : PA-PC-Zn avec ajouts de PC et Zn très espacés dans le temps, PA-PC-Zn avec ajout simultané de PC et Zn, PA-Zn-PC et PC-Zn-PA. Le temps au bout duquel l'ajout de PA, PC et Zn est réalisé (respectivement pour les systèmes PC-Zn-PA, PA-Zn-PC et PA-PC-Zn) a été fixé à 1 heure une fois que la transmittance dans les mélanges PC-Zn, PA-Zn et PA-PC est devenue constante.

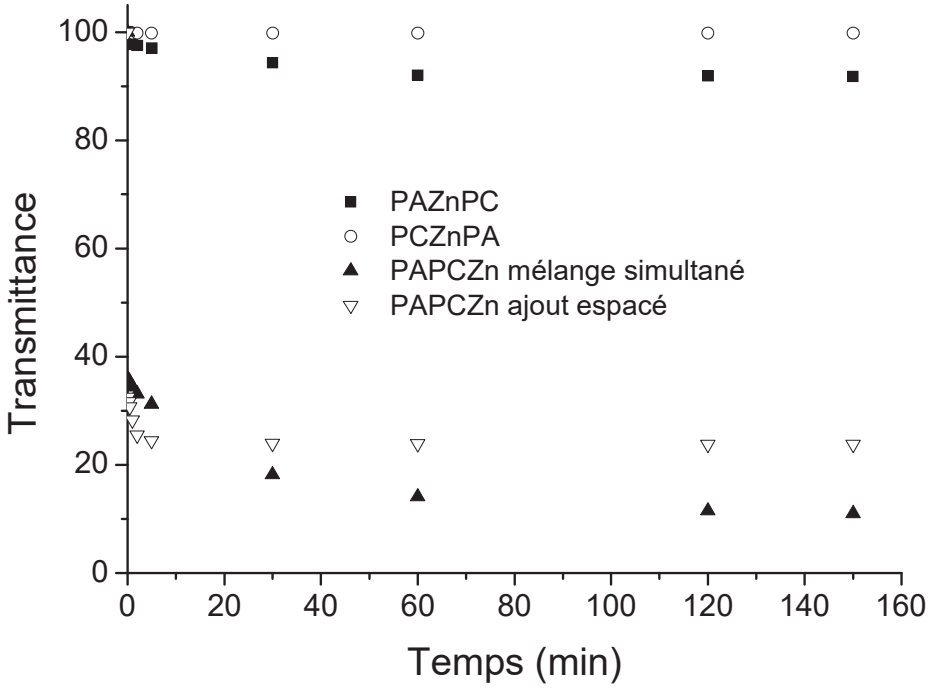
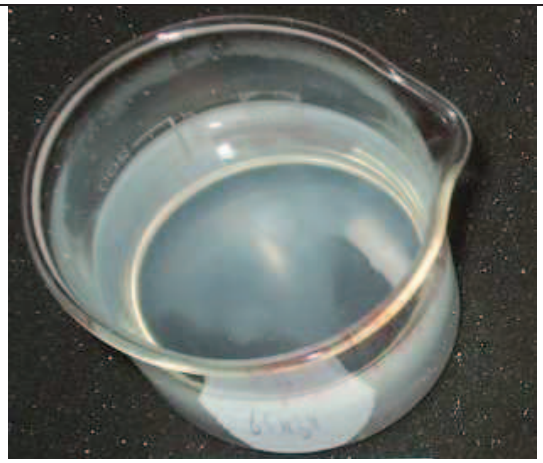


Figure 30 : Evolution de la transmittance pour les solutions contenant polyélectrolytes et Zn^{2+} à pH= 6,5 ; $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}; $[Zn^{2+}]_0$ = 1/6 $[polymère]_{tot} = 1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} .

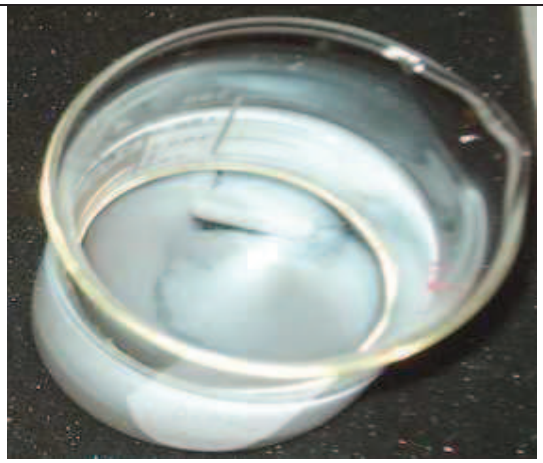
Nous pouvons remarquer que les systèmes se stabilisent au bout d'une heure. Cela se traduit par une transmittance qui devient presque constante au cours du temps. Les systèmes PC-Zn-PA et PA-Zn-PC présentent les transmittances les plus fortes (> 90%), tandis que le système PA-PC-Zn donne des valeurs de transmittance plus faibles (10 à 20% selon que l'ajout de PC et de Zn est simultané ou espacé). Après avoir laissé reposer toutes ces solutions pendant 24h, nous avons ensuite pu faire les observations suivantes (figure 31) : un gel s'est déposé sur les parois du bécher dans le cas du système PA-PC-Zn pour lequel PC et Zn^{2+} sont ajoutés de manière très espacée dans le temps (une heure d'intervalle entre chaque ajout). Par conséquent, ce système n'est pas nécessairement approprié pour la séparation. Dans le cas du système PA-PC-Zn où l'on ajoute de manière simultanée le PC et Zn^{2+}, un trouble persiste au cours du temps.

Le système PA-Zn-PC se présente au contraire sous la forme d'une dispersion trouble. Une clarification de l'eau est alors obtenue spontanément par sédimentation. Dans cette expérience, le PA est ajouté à la solution contenant les ions Zn^{2+} et forme des assemblages colloïdaux négativement chargés. L'addition du PC dans la solution neutralise les colloïdes et

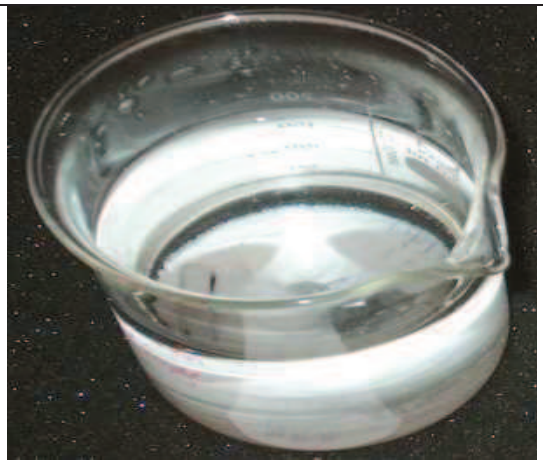
il se forme un complexe insoluble, constitué de PA-Zn-PC, qui précipite. Le système PC-Zn-PA ne présente pas ou très peu de trouble. Il présente une meilleure transmittance (T = 99,8%) comparé au système PA-Zn-PC (T= 97,5%).



PC-Zn-PA



PA-Zn-PC





Présence de gel déposé sur les parois du bécher

PA-PC-Zn (ajout simultané de PC et Zn^{2+})

PA-PC-Zn (ajout espacé de PC et Zn^{2+})

Figure 31 : Photographies des différents échantillons de coacervats obtenus par mélange de PAANa (PA), BPEI (PC) et Zn^{2+} (M).

En conclusion, le cation métallique Zn^{2+} ne doit pas être ajouté après la mise en contact des deux polyélectrolytes de charges opposées, mais il doit être mis en contact préférentiellement avec le PAANa puis avec la BPEI.

Des données complémentaires ont été obtenues en mesurant la taille des coacervats correspondant aux différents mélanges. Les tailles obtenues sont représentées sur la figure 32.

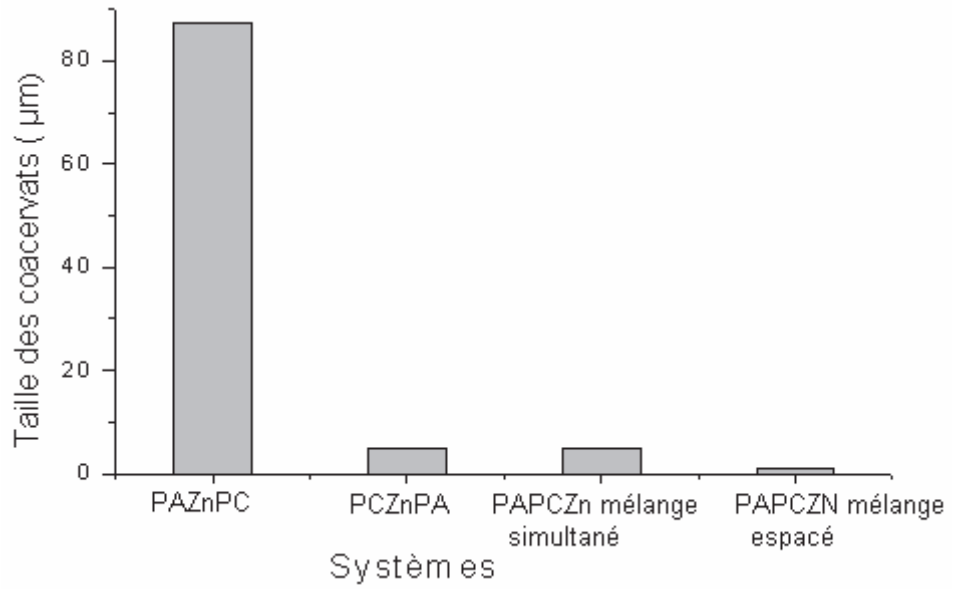


Figure 32 : Tailles des coacervats correspondant aux différents mélanges $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[Zn^{2+}]_0 = 1{,}67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; pH = 6,5.

Les coacervats de plus grande taille (~ 90 µm) ont été observés avec le système PA-Zn-PC à pH = 6,5. Dans le cas des systèmes PC-Zn-PA et PA-PC-Zn avec ajout simultané de PC et Zn^{2+}, ces tailles avoisinent les 5 µm. Enfin les plus petites tailles (<< 1 µm) ont été observées pour le système PA-PC-Zn avec ajout espacé de PC et Zn^{2+}. Ce résultat montre que le système « sandwich » PA-Zn-PC est le plus intéressant, puisqu'il produit les plus gros édifices.

III.2.3.2. Cinétique de la réaction de complexation

Dans cette partie, nous allons évaluer la cinétique de fixation de plusieurs ions métalliques sur le PAANa. Cela nous permettra de connaître le temps nécessaire pour atteindre les conditions d'équilibre de fixation avant ajout de BPEI. Il est préférable pour cela de se placer dans des conditions de très faible concentration totale en ions métalliques (pseudo-premier ordre) afin de pouvoir analyser plus facilement les signaux cinétiques. Le PAANa sera donc utilisé en grand excès.

En général, la vitesse de la réaction de complexation est fonction de la concentration des ions métalliques, du ligand et de l'ion hydronium. La vitesse de formation du complexe PAANa-M est supposée être :

$$-\frac{d[M]}{dt}=\frac{d[L-M]}{dt}=k[M]^{a}[L]^{b}[H^{+}]^{c} \qquad (34)$$

avec : [M] la concentration en cations métalliques libres, [L] la concentration en PAANa, [L-M] la concentration en PAANa-M, k la constante de vitesse de la réaction de complexation, a, b et c les ordres partiels de la réaction.

Comme une très grande quantité de PAANa est introduite, sa concentration varie peu et peut être considérée constante. De plus, le pH a été fixé par le tampon non complexant PIPES (piperazine-N,N'-bis(3-sulfopropyl)ethylediamine) utilisé à 0,1 M et de pKa 6,77 (Yu et al., 1997). L'équation 34 peut donc se simplifier en l'équation 35, typique d'une réaction du premier ordre :

$$-\frac{d[M]_t}{dt}=k'[M]_t^{a} \qquad (35)$$

où k' est une constante de vitesse apparente contenant les concentrations constantes de L et H^+.

Dans le cas où la variation de [M] en fonction du temps est exponentielle, il convient alors de poser a=1 de sorte que :

$$-\frac{d[M]_t}{dt}=k_1[M]_t \qquad (36)$$

avec : k_1 : constante de pseudo-premier ordre.

Par intégration, l'équation 36 mène successivement à :

$$\ln[M]_t=-k_1t+\ln[M]_0 \qquad (37)$$

$$[M]_t=[M]_0\exp(-k_1t) \qquad (38)$$

avec $[M]_0$ et $[M]_t$ les concentrations en ions métalliques libres aux temps 0 et t après mélange des réactifs.

La solution d'alimentation en ions métalliques ne contenant pas le polyélectrolyte PAANa a été introduite dans la cellule de filtration, et les expériences ont été effectuées avec recyclage du perméat et du rétentat dans l'alimentation. Quand les ions métalliques ont été mis en contact avec la membrane, certains ont été adsorbés sur la surface de la membrane. Cette adsorption entraîne la diminution de la concentration des ions métalliques présents dans la solution d'alimentation. Afin d'éliminer l'effet de cette adsorption, la solution d'alimentation a été laissée en circulation pendant une heure dans le système d'ultrafiltration afin de

s'assurer que l'adsorption d'ions métalliques sur la surface de la membrane atteint sa saturation. Puis, les concentrations des ions métalliques dans le rétentat ou dans le perméat ont été mesurées afin d'obtenir les concentrations initiales. En outre, un grand excès de PAANa, qui pourrait être retenu complètement par la membrane, a été mélangé totalement avec la solution d'alimentation ne contenant que les ions métalliques. Une fois que les réactions de complexation ions métalliques - polyélectrolytes ont commencé, les concentrations en ions métalliques libres dans le rétentat diminuent peu à peu. Ces dernières ont été obtenues au moyen de mesures des concentrations en ions métalliques dans le perméat. Cette membrane d'ultrafiltration ne retient pas les ions métalliques libres. Le dosage des ions métalliques a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique. Chaque expérience a été répétée trois fois, la valeur moyenne étant adoptée.

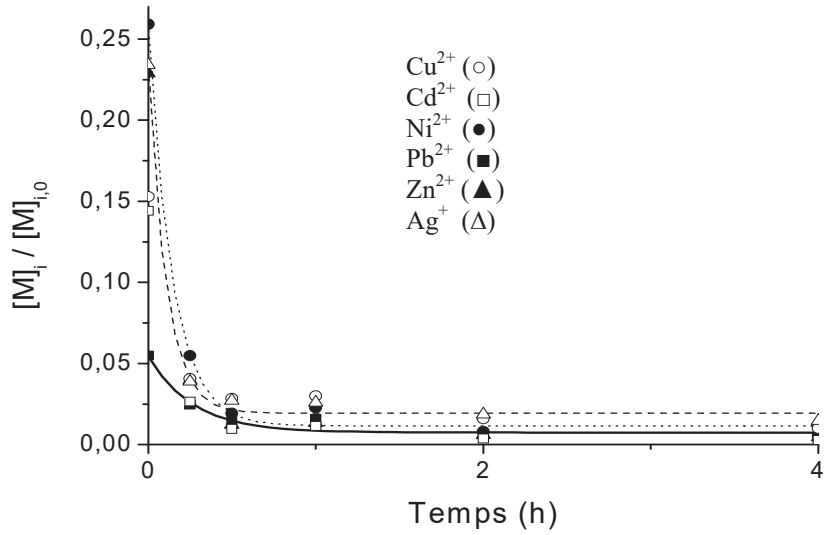


Figure 33 : Courbe de cinétique de la fixation des ions métalliques par le PAANa. Membrane en PES (SC : 3kDa) ; pH = 6,5 ; $[M]_{0,tot} = 2\times10^{-4}$ mol.L^{-1} = 1/50 $[PAANa]_0$; $[PAANa]_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; PTM = 3 bar ; $[M]_0 = 3{,}3\times10^{-5}$ mol.L^{-1}.

Avec l'ajout de PAANa, il est possible de constater que la concentration en cations libres dans le rétentat diminue au cours du temps (figure 33) pour atteindre une valeur limite constante. Les teneurs en chaque cation métallique libre ($[Ag^+]$ = 0,05 ppm ; $[Zn^{2+}]$ < 0,01 ppm ; $[Pb^{2+}]$ = 0,025 ppm ; $[Cu^{2+}]$ = 0,021 ppm ; $[Ni^{2+}]$ = 0,06 ppm ; $[Cd^{2+}]$ < 10 ppm) se trouvent ainsi en deçà des valeurs de rejet fixées en industrie de traitement de surface. Enfin, au bout de 2 heures, l'équilibre de complexation est totalement atteint pour l'ensemble des ions métalliques. La variation de $[M]_t$ / $[M]_0$ en fonction du temps a ainsi pu être modélisée par une exponentielle, tandis que les constantes de vitesses apparentes de complexation ont pu

être obtenues grâce à ces courbes. Ces constantes de vitesses apparentes de complexation pour les différents ions métalliques sont présentées dans le tableau 12:

Tableau 12: Constantes de vitesses apparentes pour la capture des ions métalliques par le PAANa à pH = 6,5.

Cation métallique	**k_1 (h^{-1}) [déviations standard]**
Argent (I)	9,34 [1,25]
Cadmium (II)	7,50 [0,72]
Cuivre (II)	6,95 [1,42]
Nickel (II)	6,96 [0,65]
Plomb (II)	3,74 [0,88]
Zinc (II)	7,69 [0,46]

Il semble donc que l'argent (I) soit le premier cation métallique fixé par le PAANa suivi du zinc (II), du cadmium (II), du nickel (II), du cuivre (II) et du plomb (II). Le plomb (II) semble être le cation métallique fixé le plus lentement par le PAANa. Pour comparaison, la vitesse d'échange d'eau pour les cations augmente selon la série : $Ni^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+} \sim Hg^{2+} \sim Ag^{+}$ (Wilkins, 1991).

III.3. Précipitation des ions métalliques par coacervation complexe suivi d'une ultrafiltration

La deuxième partie des résultats obtenus concerne l'élimination des ions métalliques à partir des solutions aqueuses par précipitation avec des complexes de polyélectrolytes de PAANa et de BPEI. Puis, nous nous sommes intéressés à la filtration de la partie surnageante au moyen de membranes d'ultrafiltration.

III.3.1. Influence de l'assemblage et des masses molaires des polyélectrolytes sur la rétention de cuivre (II)

Pour déterminer lequel des systèmes d'assemblage de polyélectrolytes (PA-M-PC, PC-M-PA, PA-PC-M, PA-M et PC-M) est le plus efficace en termes d'élimination de cuivre (II), nous avons préparé :

- six solutions ayant une concentration totale en polyélectrolytes de 10^{-2} mol.L^{-1} et une concentration en cuivre (II) de $1{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1},
- deux solutions avec une concentration en PA (PAANa) de 5.10^{-3} mol.L^{-1} et en cuivre (II) de $1{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1},
- deux solutions avec une concentration en PC (BPEI) de 5.10^{-3} mol.L^{-1} et en cuivre (II) de $1{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Les expériences ont été menées avec des petits polyélectrolytes (PA : Mw = 5,1 kDa ; PC : Mw = 2 kDa) et des gros polyélectrolytes (PA : Mw = 20 kDa ; PC : Mw = 25 kDa). Le pH des solutions étudiées est fixé à 6,5. Nous avons dans un premier temps étudié la formation complexe de PA ou de PC avec le cuivre (II) suivie d'une ultrafiltration destinée à éliminer les ions Cu^{2+}. Puis, nous avons utilisé la méthode par précipitation avec des polyélectrolytes complexes le PA (PAANa) et le PC (BPEI), suivi d'une filtration sur le surnageant pour retenir les matières en suspension qui n'auraient pas décanté.

Les expériences ont été effectuées sur une membrane d'ultrafiltration en PES avec un seuil de coupure égal à 3 kDa et avec une PTM de 3 bars. Les concentrations résiduelles de Cu^{2+} présentes dans le perméat ont été analysées par absorption atomique. Les concentrations de Cu^{2+} dans le perméat sont présentées sur la Figure 34.a et la Figure 34.b en fonction du type d'assemblage et de la masse moléculaire des polyélectrolytes utilisés.

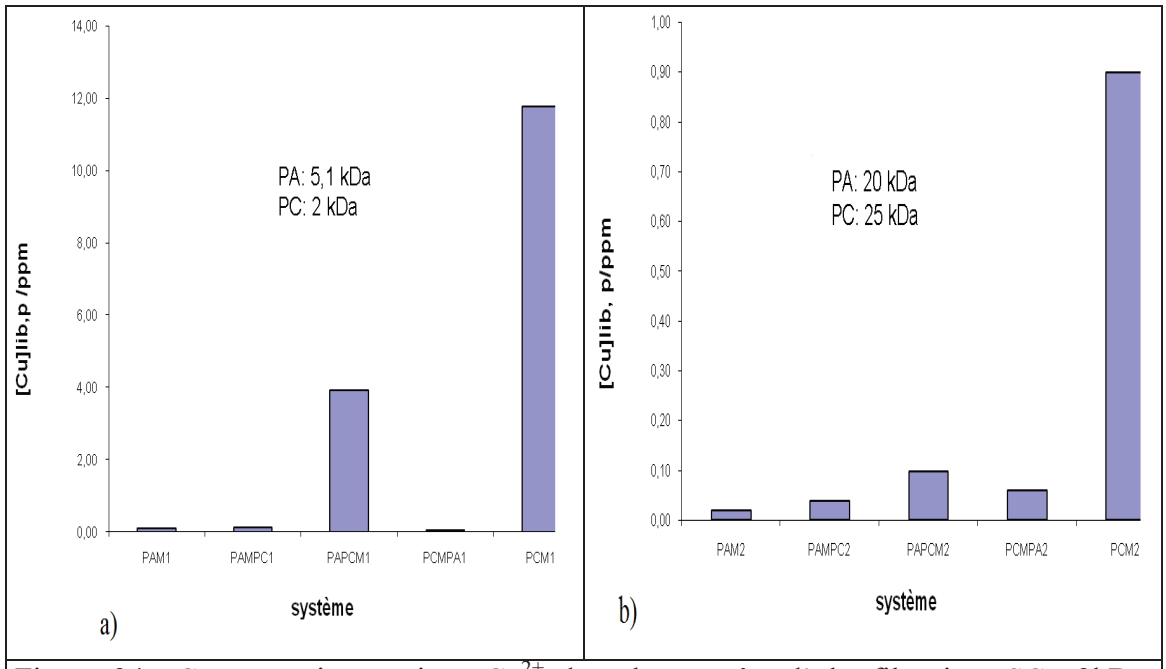


Figure 34 : Concentration en ions Cu^{2+} dans le perméat d'ultrafiltration, SC : 3kDa, PTM =3 bars, $[polyélectrolyte]_{tot} = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH=6,5 ; $[Cu^{2+}] = 1{,}67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} = 1/6 $[polyélectrolyte]_{tot}$.

Ces résultats permettent de remarquer que les polyélectrolytes possédant la masse moléculaire la plus élevée permettent une bien meilleure capture des ions cuivre (II) pour un même d'assemblage. A partir des concentrations en cuivre (II) mesurées dans le perméat et en utilisant l'expression du taux de rétention, il est possible d'accéder aux taux de rétention des ions cuivre (II) qui sont compilés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Taux de rétention des ions cuivre (II) pour les différents types d'assemblages de coacervats.

Type d'assemblage		R_{Cu2+}
PC-M	PCM1	88,9 %
	PCM2	99,2%
PA-M-PC	PAMPC1	99,8 %
	PAMPC2	99,9 %
PC-M-PA	PCMPA1	99,8 %
	PCMPA2	99,8 %
PA-PC-M	PAPCM1	96,2 %
	PAPCM2	99,1 %
PA-M	PAM1	99,8 %
	PAM2	99,9 %

Pour les assemblages avec un seul polyélectrolyte complexant, il apparaît que le PAANa donne un meilleur taux de rétention (99,9%) que la BPEI (99,2%). Cette tendance est en accord avec d'autres mesures de rétention d'ions cuivre (II) avec ces deux polyélectrolytes (Molinari et al., 2004). Par ailleurs avec les systèmes « sandwich » PA-M-PC et PC-M-PA, la fixation des cations métalliques est voisine de celle des cations avec le polyélectrolyte le plus complexant, le PAANa. Le système PA-PC-M mène à de faibles rétentions. Deux raisons peuvent expliquer ces observations :

- une plus faible accessibilité de l'ion métallique aux sites complexants dans les édifices PA-PC,
- un nombre moins important de sites complexants dans PA-PC que dans PA car le polycation neutralise et recouvre un grand nombre d'entre eux.

Le système PA-M-PC apparaît donc intéressant pour retenir les cations métalliques, tout en grossissant la taille des édifices formés. Cette propriété permettra une séparation des ions métalliques plus aisée.

III.3.2. Effet du pH

L'influence du pH sur la précipitation des ions métalliques Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+} avec les complexes des polyélectrolytes PAANa et BPEI a été étudiée. Les expériences ont été menées avec l'assemblage PAANa-M-BPEI, qui a précédemment donné de très bons résultats en termes de rétention des ions métalliques. Dans cette étude, nous avons filtré le surnageant des solutions PAANa-M-BPEI, à l'aide de la membrane d'UF en PES de seuil de coupure égal à 3 kDa et avec une PTM de 3 bars pour une gamme de pH comprise entre 3 et 8,5.

Les concentrations en cations libres dans les perméats d'UF sont présentées en fonction du pH sur la figure 35.

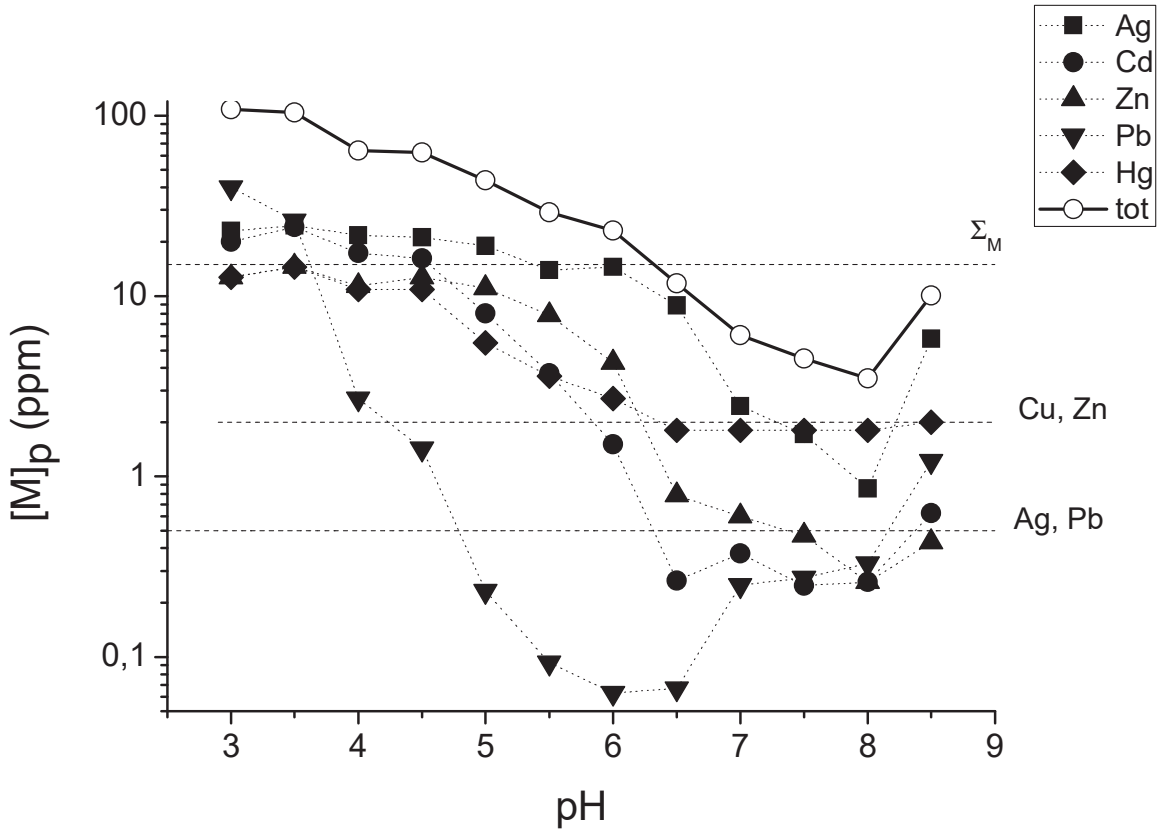


Figure 35 : Effet du pH sur la concentration résiduelle en ions métalliques libres dans l'assemblage PAANa-M-BPEI. Membrane en PES (SC : 3 kDa) ; $[PAANa]_0=[BPEI]_0= 5\times10^{-3}$ mol.L-1 ; $[M]_{tot} =1,67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; PTM = 3 bars ; $M_{tot}= Ag^+, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ et Hg^{2+}.

Il apparaît que la quantité d'ions métalliques en solution diminue lorsque le pH augmente. Ainsi, à pH voisin de la neutralité qui correspond donc à la gamme de pH autorisée en matière de rejets environnementaux puisque celle-ci est réglementairement comprise entre 6,5 et 8,5, la concentration totale en cations libres dans le perméat est de 4 ppm, bien inférieure à la valeur limite de 15 ppm sur la somme des cations métalliques. Le graphique suivant montre que, pour un pH sensiblement voisin de 6 à 8 la rétention des cations métalliques Ag^+, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+} est proche de 100% pour chacun des cations testés. Un pH proche de la neutralité permet d'obtenir un effluent présentant une très faible concentration résiduelle en cations métalliques. Cela s'explique par le fait qu'à ce pH, le PAANa est presque totalement dissocié ce qui augmente sa capacité complexante. Par ailleurs, à pH voisin de la neutralité la protonation des fonctions amines de la BPEI s'amenuise en se rapprochant de la valeur du pKa, rendant la fixation des cations métalliques plus favorable. La présence d'une charge globalement positive due à la protonation partielle de la BPEI permet de neutraliser efficacement les édifices PAANa-M pour les séparer de la solution.

L'augmentation des concentrations totales des ions métalliques résiduels au-delà de pH 8 est essentiellement le résultat de la redissolution des ions Ag^{+}.

Globalement la norme de rejet est largement respectée sur l'ensemble des ions métalliques (Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+}) à l'exception d'Ag^{+}, pour lequel on se situe à peine au-dessus de la valeur limite à pH 8. Nous avons remarqué que la BPEI n'est pas très liante car la concentration en Ag^{+} augmente à nouveau dans les perméats.

Par ailleurs, nous avons observé le changement dans la sphère de coordination des ions Ag^{+} en faisant le complexe PAANa-Ag-BPEI à pH neutre (qui noircit à la lumière) puis en le retrouvant sous une autre forme (plus stable, qui ne noircit plus à la lumière) après dissolution des précipités à pH 11.

Les valeurs de rétention sont calculées à partir de l'équation 6, et la figure 36 montre l'évolution de la rétention en fonction du pH:

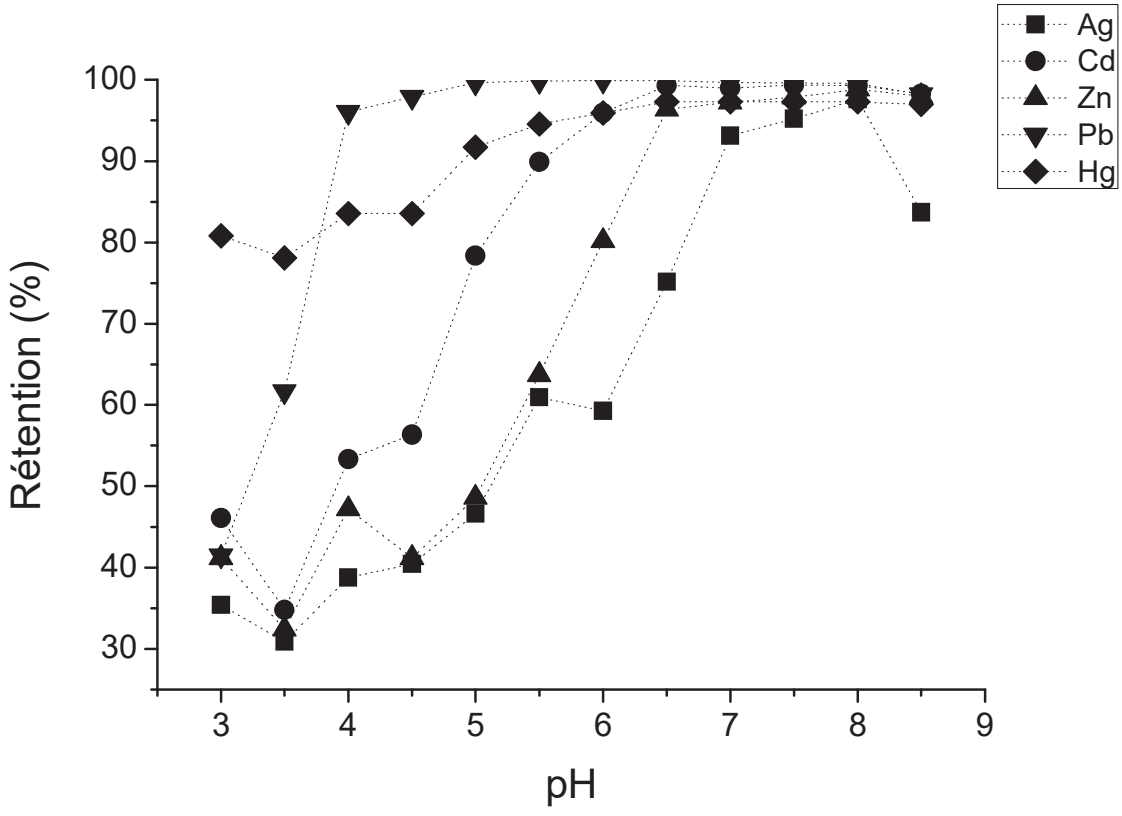


Figure 36 : Influence du pH sur le taux de rétention des cations métalliques. Membrane en PES (SC : 3 kDa) ; $[PAANa]_0=[BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L-1 ; $[M]_{tot} = 1{,}67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; PTM = 3 bars ; M_{tot}= Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+}.

Nous pouvons remarquer que la plupart des cations métalliques, sont mieux retenus aux pH les moins acides car ils sont alors complexés et emprisonnés par les deux polyélectrolytes, PAANa et BPEI. Le comportement du mercure (II) se différencie des autres ions métalliques par une forte rétention à tous les pH testés. Toutefois, dans nos conditions, sa précipitation sous forme de $Hg(OH)_2$ ne peut être obtenue qu'au dessus de pH 3 ($Ks = 3{,}13x10^{-26}$), comme cela a été observé précédemment (Barron-Zambrano et al., 2002). Cette précipitation à bas pH montre que le cation Hg^{2+} est dur, ce qui explique sa forte affinité pour le PAANa et sa forte rétention. Nous constatons qu'à pH inférieur à 6, le taux de rétention des ions Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} et Pb^{2+} commence à diminuer du fait de la protonation du PAANa, ce qui entrave sa capacité à former des complexes avec ces ions métalliques. Ces derniers peuvent alors traverser librement la membrane.

Au-delà de pH 8, nous observons la chute de la rétention des ions métalliques, comme vu à la figure précédente. Cette chute est plus nette dans le cas de la rétention de l'ion Ag^{+}. L'affinité du PAANa avec les ions métalliques suit l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ag^{+}$ au pH auquel on atteint la valeur maximale de la rétention. La redissolution des métaux qui survient à pH > 8 semble provenir d'une compétition avec les ions OH^{-} qui dissocient les complexes formés avec le PAANa, et les rendent un peu plus solubles. La BPEI étant arrivée après la première phase de complexation avec le PAANa participe faiblement à la complexation des ions métalliques. La BPEI semble donc aussi limitée pour retenir les ions métalliques comme Ag^{+} dans le rétentat.

Par ailleurs, des mesures de tailles de particules de coacervats ont été réalisées afin d'aider à comprendre les observations faites sur les différents échantillons. Les mesures de tailles en fonction du pH sont présentées sur la figure 37.

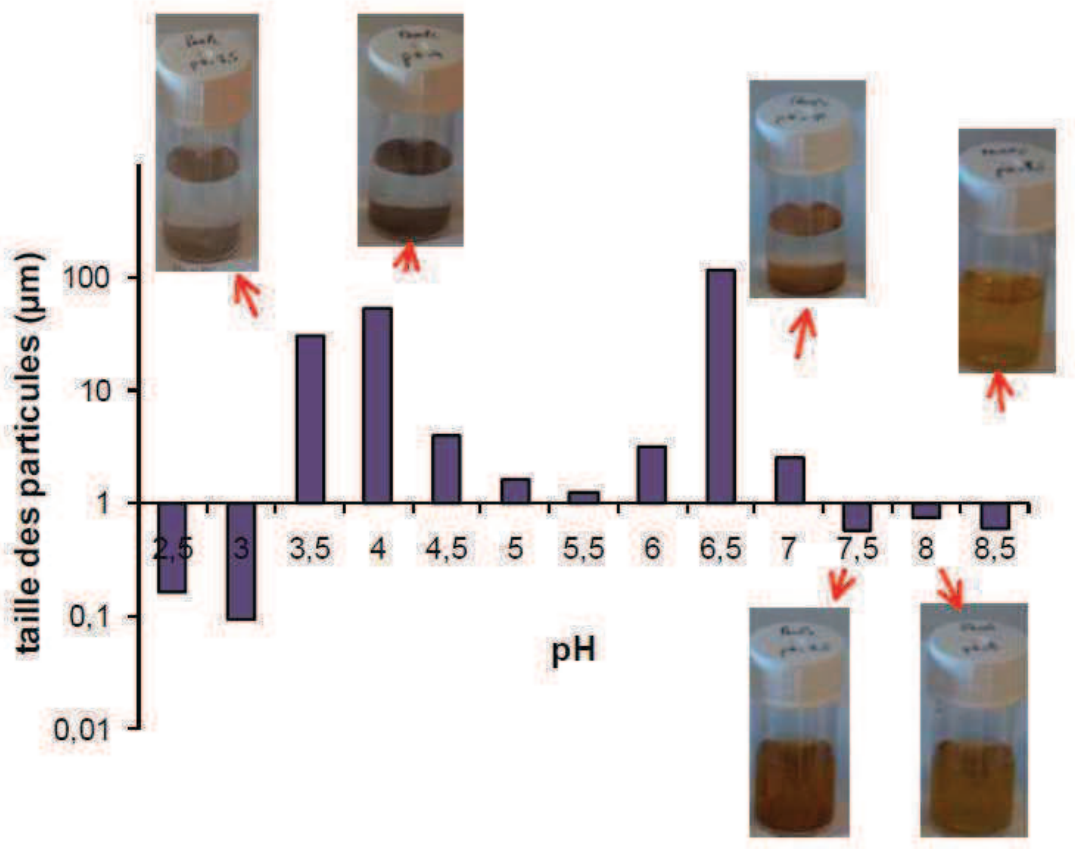


Figure 37 : Répartition de la taille des particules de coacervats de PAANa-M-BPEI en fonction du pH. $[PAANa]_0 = [BPEI]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[M]_{tot} = 1{,}67\times10^{-3}$ mol.L^{-1}, Mw (PAANa)= 20 kDa ; Mw (BPEI) = 25 kDa ; M_{tot} = Ag^+, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} et Hg^{2+}.

Il est possible d'observer que la taille moyenne des particules de coacervats est supérieure à 1 µm pour des pH compris entre 3 et 7. Or dans cette gamme de pH, on observe une sédimentation dans les échantillons. Ce phénomène est provoqué par l'ajout de BPEI qui neutralise les édifices PAANa-M négativement chargés. Rappelons que la plus faible teneur totale en ions métalliques a été observée à pH voisin de la neutralité (figure 35). Enfin à pH alcalins les particules en suspension sont resolubilisées (figure 37). Cette resolubilisation provient d'une réduction de la charge de la BPEI en se rapprochant de sa valeur de pKa, et d'un échange de ligands autour du métal.

III.3.3. Effet du rapport BPEI / PAANa

Dans cette expérience, nous avons étudié le rapport optimal BPEI / PAANa qui correspondrait au rapport auquel la teneur en cation métallique libre dans le mélange serait quasiment nulle. Pour cela, des échantillons de PAANa-M-BPEI ont été préparés à partir d'une solution de PAANa-M de 2 litres. Puis différents équivalents de BPEI ont été ajoutés aux échantillons précédents. Cet ajout de BPEI dans les solutions de PAANa-M a produit un complexe insoluble constitué de PAANa-M-BPEI qui a précipité. Nous avons alors filtré la partie surnageant des différents échantillons par une membrane d'ultrafiltration de 3 kDa installée sur un module plan sous une PTM de 3 bars. La concentration totale en cations métalliques Ag^{+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} et Zn^{2+} dans la solution est égale à 0,833 mmol.L^{-1}. La solution a été traitée à pH= 7 car à ce pH la rétention des cations métalliques est presque égale à 100% d'après la figure 35. Les résultats présentés sur la figure 38 indiquent la concentration en cation métallique libre dans le perméat en fonction du rapport BPEI / PAANa.

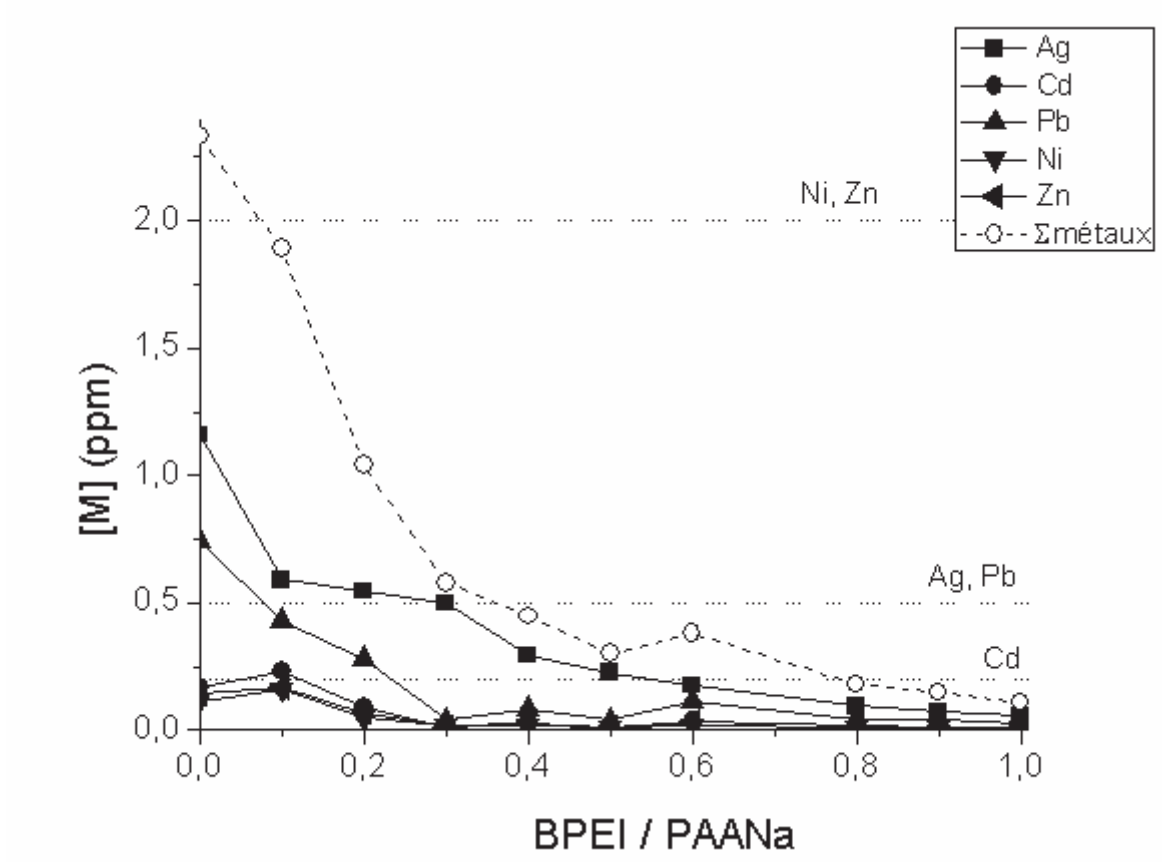


Figure 38 : Influence du rapport BPEI/PAANa sur la concentration totale en cation métallique libre. Membrane en PES (SC: 3kDa); $[PAANa]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}; $[M]_{tot} = 8{,}33\times10^{-4}$ mol.L^{-1}; pH=7; PTM= 3 bars. Mw (PAANa)= 20 kDa ; Mw (BPEI) = 25 kDa, M_{tot} = Ag^{+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} Pb^{2+} et Zn^{2+}.

La tendance générale observée indique une diminution de la concentration en cation métallique libre lorsque le rapport BPEI / PAANa augmente. L'addition de la BPEI a entraîné une forte réduction des ions métalliques résiduels, en particulier ceux d'Ag^{+} et de Pb^{2+}, jusqu'à ce que le rapport de BPEI / PAANa atteigne 0,3. Pour un rapport BPEI / PAANa de 0,3 , toutes les concentrations métalliques résiduelles sont en conformité avec la réglementation en matière de rejets puisque la plupart des valeurs sont bien en dessous des valeurs seuil.

Le rapport BPEI / PAANa de 1 est celui pour lequel la plus faible teneur totale en cation métallique libre dans le perméat est obtenue, et donc celui pour lequel la quasi-totalité des cations métalliques est complexée par les polyélectrolytes PAANa et BPEI. Nous pouvons donc en conclure qu'une répartition stœchiométrique des concentrations en PAANa et BPEI est intéressante pour éliminer un large spectre de cations métalliques mono et divalents.

III.3.4. Mesure de la stabilité des suspensions de complexes polyanion-métal-polycation formés avec différents polycations

Le potentiel zêta, qui traduit la stabilité des particules en suspension dans la solution, a été mesuré au moyen d'un appareil Zetasizer pour différents polycations. La stabilité du complexe obtenu avec la BPEI a été comparée à celles obtenues avec la LPEI et le polycation ADAM. La figure 39 ci-dessous illustre les résultats obtenus.

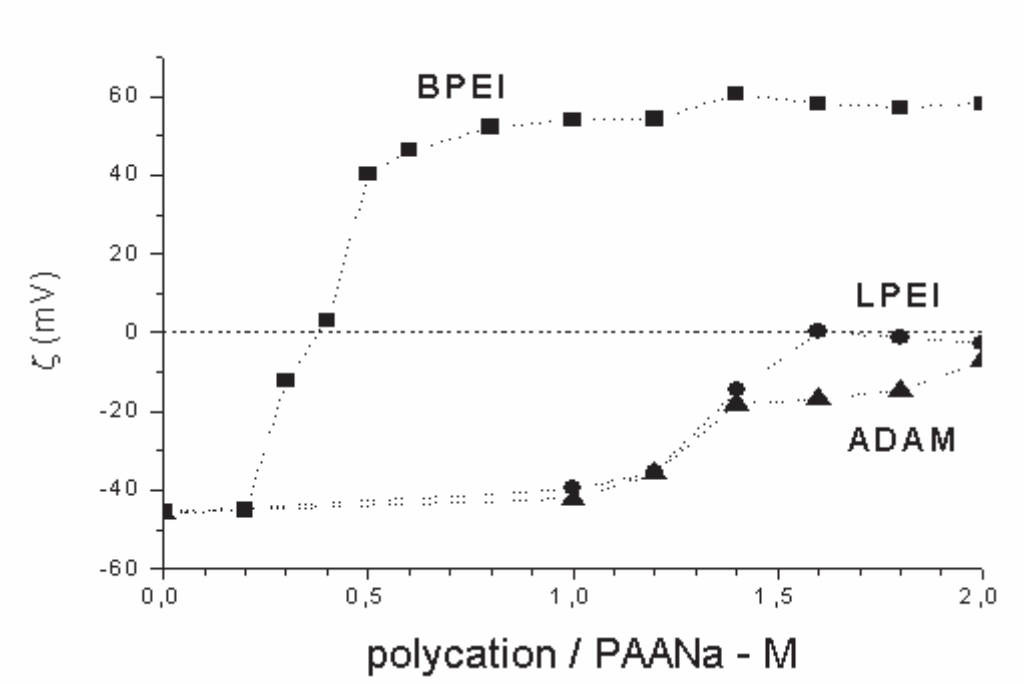


Figure 39 : Courbe du potentiel zêta en fonction du rapport de quantité de polyélectrolytes ; $[M]_{tot} = 8{,}33\times10^{-4}$ mol.L^{-1} ; pH = 7 ; $[PAANa]_0 = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $M_{tot} = Cd^{2+}$, Ni^{2+}, Zn^{2+} et Pb^{2+} ; BPEI (-■-) ; LPEI (-●-) et ADAM (-▲-).

Les mesures de potentiel zêta représentées sur la figure 39 permettent d'observer que le potentiel ζ des particules présentes en solution évolue de manière très différente selon le polyélectrolyte. En effet, la BPEI se distingue des deux autres polycations par sa capacité à neutraliser rapidement, puis à inverser la charge des particules de PAANa-M en suspension (figure 40). A contrario, l'ajout de LPEI ou d'ADAM réduit peu à peu la charge des édifices jusqu'à la neutralisation. La BPEI, en raison de sa forme branchée, apporte des paquets de charges dont seule une partie neutralise localement la surface des colloïdes de PAANa-M. La BPEI est donc doublement intéressante. D'une part, elle permet de neutraliser et de faire sédimenter les particules de PAANa-M à faible ajout, quatre fois moins que pour la LPEI. D'autre part, la BPEI dispose d'un meilleur effet chélatant pour fixer les cations métalliques les plus mous, parachevant l'action du PAANa.

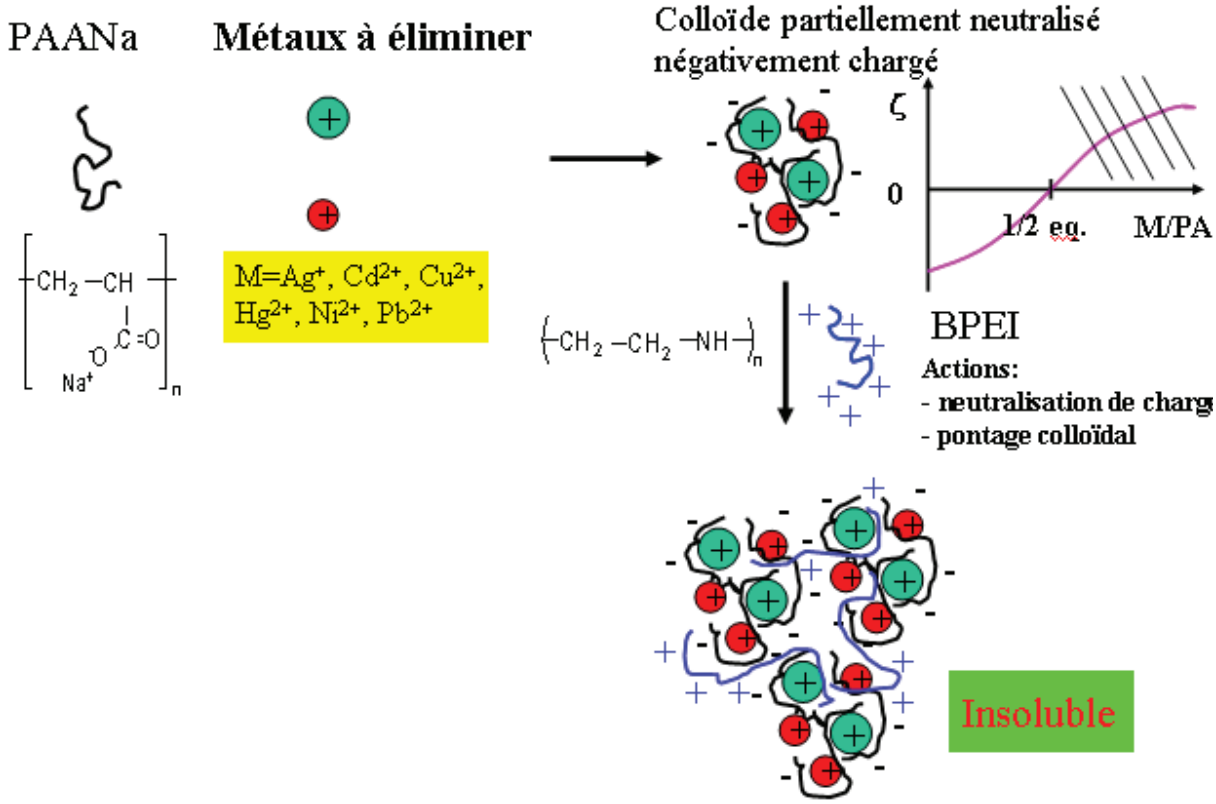


Figure 40 : Schéma représentant l'effet de la BPEI sur le complexe PAANa-M.

III.3.5. Flux des perméats des cations métalliques libres et de l'assemblage PAANa-M-BPEI

Pour cette étude, nous avons choisi trois solutions : une solution aqueuse contenant des cations métalliques libres tels que les ions Ag^{+}, Zn^{2+} et Ni^{2+}, une solution de l'assemblage PAANa-(Ag^{+}, Zn^{2+} et Ni^{2+})-BPEI et enfin le surnageant de la solution PAANa-(Ag^{+}, Zn^{2+} et Ni^{2+})-BPEI. Les mesures d'ultrafiltration ont été réalisées dans le module Orélis en acier inox de 10 litres précédemment décrit et avec des membranes Kérasep tubulaires en dioxyde de titane (TiO_2) de seuil de coupure égal à 150 kDa. L'objectif de ces manipulations a été de mesurer le flux de perméat de ces solutions pour une PTM égale à 1, 2 ou 3 bars. Les flux relatif J_S/J_w ont été mesurés en fonction de la PTM. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 41.

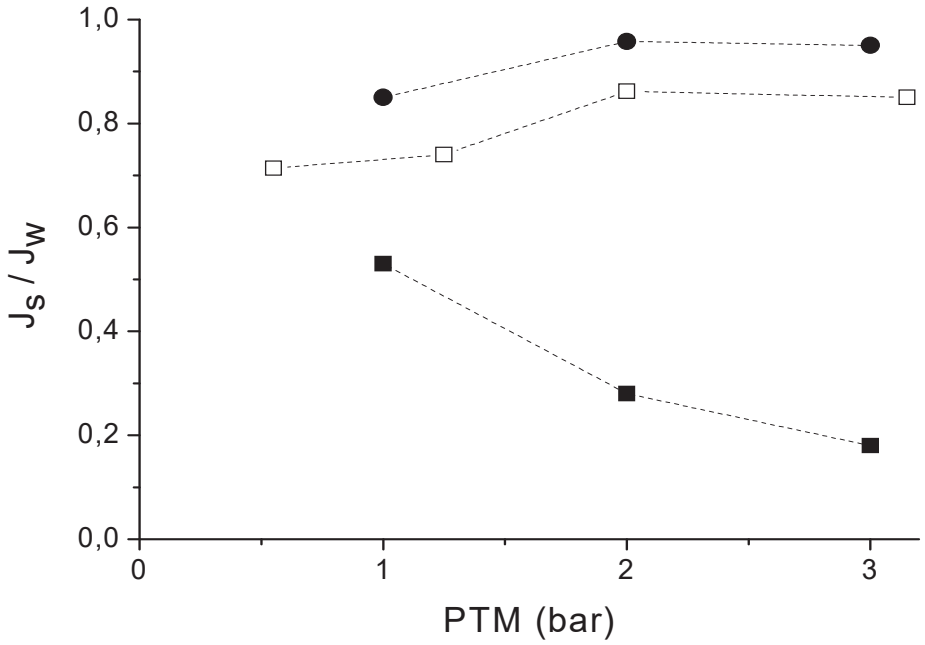


Figure 41 : Influence de la nature de la solution filtrée et de la pression PTM sur le rapport Js/Jw ; pH = 7 ; [PAANa]= [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; $[M]_{tot}$ = $1{,}67\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; SC : 150 kDa ; membrane d'UF en TiO_2 ; M_{tot}= Ag^{+}, Ni^{2+} et Zn^{2+}; vitesse tangentielle = 6,1 m.s^{-1} ; Cations métalliques libres (●) PAANa-M-BPEI (■) Surnageant de PAANa-M-BPEI (□).

Dans le cas du perméat contenant uniquement des cations métalliques libres, le flux relatif Js/Jw reste quasi-constant quand la PTM est modifiée. Par contre, le flux relatif Js/Jw de la solution PAANa-M-BPEI diminue quand la PTM augmente. Ce comportement suggère fortement un phénomène de polarisation de concentration. Elle limite le flux de filtrat en augmentant la résistance hydraulique au transfert de la solution à travers la membrane. Ce phénomène s'explique par la taille élevée des particules en suspension (~90 µm) en comparaison de celle des pores (0,01 µm), et par leur difficulté à rétrodiffuser dans le cœur de la solution d'alimentation. Il serait donc préférable de filtrer à une PTM ≤ 1 bar afin de réduire la polarisation de concentration et les risques de colmatage de la membrane. En revanche, cela demande des durées de filtrations plus longues (augmentation de la consommation énergétique de l'opération) ou des surfaces membranaires plus élevées et donc une augmentation des coûts d'investissement.

Nous observons aussi que le flux relatif Js/Jw du surnageant PAANa-M-BPEI est plus élevé que celui obtenu par filtration directe de la solution PAANa-M-BPEI à la même pression. Il est alors intéressant de faire la filtration après la décantation car le surnageant PAANa-M-BPEI a un très faible pouvoir colmatant.

III.3.6. Filtration directe de solution PAANa-M-BPEI

L'ultrafiltration directe de la solution PAANa-(Ag^{+}, Ni^{2+} et Zn^{2+})-BPEI a été menée sur une membrane tubulaire Kérasep en TiO_2 de SC égal à 150 kDa. La PTM a été variée entre 1 et 3 bars, tandis que la vitesse tangentielle a été fixée à 2,4 ; 4,2 et 6,1 $m.s^{-1}$. L'objectif de cette manipulation était de mesurer les rétentions de ces cations métalliques. Sur la figure 42 sont représentées les rétentions de Ni^{2+} et de Zn^{2+} en fonction de la vitesse tangentielle et de la PTM.

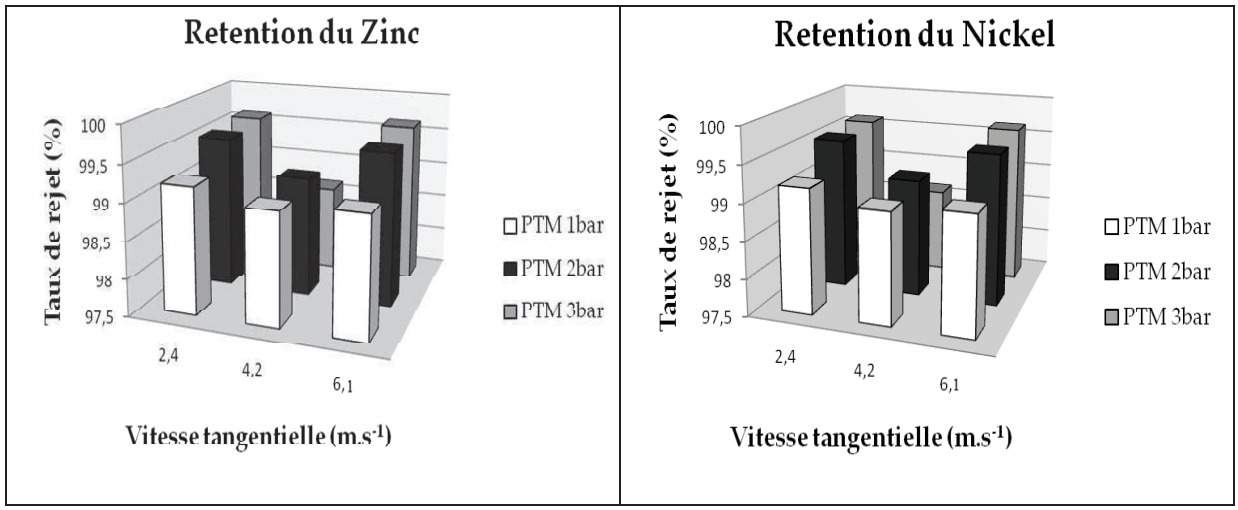


Figure 42 : Rétention de nickel (II) et zinc (II) par l'assemblage PAANa-M-BPEI en fonction de la vitesse tangentielle et de la PTM ; pH= 7 ; [PAANa]= [BPEI] = 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$; $[M]_{tot}$ = $1,67.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; Membrane d'UF en TiO_2 ; (SC) : 150 kDa ; M_{tot}= Ag^{+}, Ni^{2+} et Zn^{2+}.

Ces résultats montrent que dans le cas du système PAANa-M-BPEI, la rétention du zinc (II) est de l'ordre de 99,6% par rapport à sa concentration initiale, pour une pression de 3 bars et une vitesse tangentielle de 2,4 $m.s^{-1}$. La rétention est de 99,6% pour le nickel (II) pour une pression de 3 bars et une vitesse tangentielle de 2,4 et 6,1 $m.s^{-1}$. La rétention du nickel (II) est également supérieure à 99 % pour une PTM de 1 bar et une vitesse de 2,4 $m.s^{-1}$. Enfin la rétention de l'argent (I) par le module d'ultrafiltration reste la même quelle que soit la PTM ou la vitesse tangentielle (c'est pourquoi elle n'est pas représentée sur la figure précédente) et s'élève à 99% de la concentration initiale dans tous les cas. Les résultats des rétentions obtenues par ce système sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Rétention d'Ag^{+}, Ni^{2+} et de Zn^{2+} pour le système PAANa-M-BPEI

Type d'assemblage	PAANa-M-BPEI
Rétention du Nickel (II)	99,6 %
Rétention du Zinc (II)	99,6 %
Rétention de l'Argent (I)	99,0 %

En conclusion, cette étude montre que le système PAANa-M-BPEI mène à une excellente rétention (> 99%) des cations métalliques (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}). Le meilleur compris semble être de filtrer les solutions à une PTM de 1 bar et à une vitesse tangentielle de 6,1 $m.s^{-1}$. En effet, dans ces conditions, la polarisation de concentration ne se fait pas ressentir. Nous avons observé aussi que la rétention des cations métalliques n'est pas vraiment affectée par la vitesse tangentielle et la PTM dans les gammes étudiées.

III.3.7. Test en configuration industrielle

La solution à traiter, contenant les cations métalliques à éliminer, est représentée par une solution polluée comprenant des ions Ag^{+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}. Cette solution contient un peu plus d'ions par rapport à l'expérience précédente. La concentration totale en polluants métalliques $[M]_{tot}$ est égale à $1{,}67.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. La solution polluée est successivement mise en contact avec une solution de PAANa à une concentration de 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$ puis avec une solution de BPEI à une concentration égale à 0,4 x $[M]_{tot}$ dans le module. Le procédé est mis en œuvre à un pH de 7. L'intérêt de l'ajout des polyélectrolytes est de réduire les teneurs en micropolluants dans la solution. Ces agents complexants ont permis une séparation liquide-solide efficace des cations métalliques. Les concentrations en chacun des cations métalliques sont dosées dans le surnageant après ajout de la BPEI. Les concentrations en azote (N_{tot}) et en carbone organique total (COT) ont également déterminées afin de vérifier si les solutions traitées ne souffrent pas d'une pollution à l'azote ou au carbone. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 43. L'objectif de cette manipulation était d'évaluer le complexe des polyélectrolytes de PAANa et de BPEI couplé avec une membrane d'ultrafiltration en utilisant des équipements industriels.

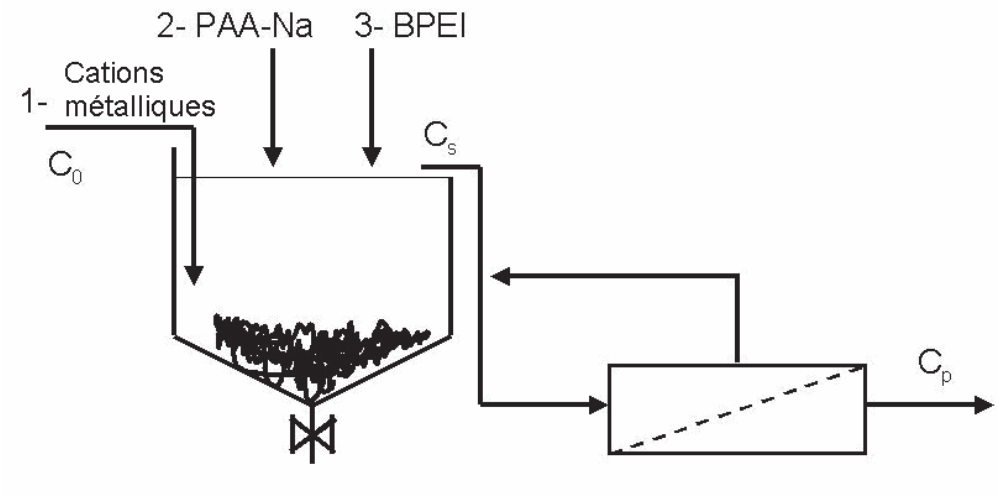


Figure 43 : Schéma du procédé industriel

[PAANa]= 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; [M] $_{tot}$= $1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; [BPEI] =0,4 * [M] $_{tot}$ Membrane d'UF en TiO_2 ; (SC) : 150 kDa ; M_{tot}= Ag^+, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} ; PTM = 3 bars ; vitesse tangentielle = 6,1 m.s^{-1}.

Tableau 15 : Elimination des cations métalliques à l'aide de complexes de polyélectrolytes PAANa-BPEI assistée par ultrafiltration.

Concentrations (ppm)	C_0	C_s	R_d (%)	C_p	R_f (%)	R_{tot} (%)	Norme Rejet
Cations métalliques							
Ag^+	62,6	6,3	89,9	3,4	46,0	**94,6**	0,5
Cd^{2+}	37,4	0,49	98,1	0,004	99,4	**> 99,9**	0,2
Ni^{2+}	19,6	0,5	97,4	0,16	68,0	**99,2**	2
Pb^{2+}	69,0	0,3	99,6	0,0004	99,9	**> 99,9**	0,5
Zn^{2+}	21,8	1,8	91,7	0,5	72,2	**97,7**	3
COT	306	3,6	98,8	7,7	- 113,9	**97,5**	130*
N_{tot}	176	< 1	> 99,4	1,6	- 60,0	**99,1**	50

* basé sur la DCO (300 ppm)

Avec Cs : concentrations dans les surnageants ; Rd : abattement après décantation ; Rf : abattement des surnageants après ultrafiltration sur membrane de 150 kDa ; Rtot : abattement total sur l'effluent.

Les cations métalliques restant dans le surnageant sont dosés par absorption atomique tandis que la boue de sédiment est récupérée dans le décanteur. Les résultats obtenus dans le surnageant montrent la capacité des complexes de polyélectrolytes PAANa-BPEI à réduire efficacement les concentrations de TOC, N_{tot}, Ni^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} en une seule étape. Ces concentrations obtenues dans les solutions de surnageant sont au-dessous des valeurs de seuils. Tandis que la concentration d'Ag^{+} dans les solutions de surnageant est un peu plus élevée que les normes de rejet. Le taux de rétention varie de 89,9% pour Ag^{+} à 99,6% pour Pb^{2+}.

Puis, le surnageant restant est filtré pour retenir les matières en suspension qui n'auraient pas décanté. On utilise pour cela une membrane d'ultrafiltration en TiO_2 de seuil de coupure égal à 150 kDa avec une PTM de 3 bars et une vitesse tangentielle de 6,1 $m.s^{-1}$. Cela permet de récupérer d'éventuels cations métalliques encore présents dans le surnageant. Cette étape de filtration garantit un rejet optimal de l'effluent dans l'environnement.

Nous constatons que l'étape d'ultrafiltration améliore significativement la capture des cations métalliques tels que Cd^{2+} et Pb^{2+}. Le taux de rétention de ces cations métalliques dans le surnageant (R_f) sont supérieurs à 99,9%. Les concentrations résiduelles en ions Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} libres dans le perméat ont été réduites en-deçà de leurs normes de rejet pour les eaux usées industrielles (tableau 15). En revanche, nous avons obtenu des rétentions négatives pour le TOC et le N_{tot} lors de cette étape. Ce fut probablement le résultat d'une polarisation de concentration résultant de polyélectrolytes libres avec de petits coefficients de diffusion et mal retenus par la membrane.

Cependant, tous les paramètres sont en accord avec la réglementation, excepté pour la concentration en Ag^{+} qui est 7 fois plus élevée que la valeur de seuil. Ceci s'explique par la faible affinité des ions Ag^{+} pour le PAANa qui est une base oxygénée dure.

Cette chaîne de traitement offre les avantages de fournir à un rapport faible du ligand au métal une élimination rapide et efficace pour la plupart des cations métalliques présents dans les eaux usées, telles que celles de l'industrie de traitement de surface. Des travaux antérieurs sur un système similaire de polyélectrolytes (Navarro et al., 2005) ont montré que les cations alcalins ne perturbent pas l'élimination des métaux de transition.

III.4. Conclusion

L'élimination des cations métalliques présents dans des solutions polluées par un procédé de précipitation avec un ajout modeste de PAANa et de BPEI suivie d'une étape de séparation par ultrafiltration membranaire, a été évaluée dans cette étude. L'introduction successive de PAANa puis de BPEI, fait sédimenter un large spectre de cations métalliques avec des valeurs résiduelles en solutions inférieures aux normes de rejet dans l'environnement. Comme dans tout traitement de décantation, les surnageants doivent être filtrés pour être débarrassés des matières en suspension. L'ultrafiltration a été utilisée à cet effet, démontrant encore une amélioration de l'épuration des eaux traitées, à travers la rétention de colloïdes. Son utilisation après l'étape de décantation a permis une forte amélioration du débit de perméat et la réduction de son encrassement.

Nous avons constaté qu'avec les polyélectrolytes de masse moléculaire élevée, il est plus aisé de séparer des cations métalliques. En l'occurrence, une amélioration de la séparation du cuivre d'un facteur 5 à 10 a été obtenue par rapport aux polyélectrolytes de faible masse moléculaire.

Le système PAANa-M-BPEI a permis l'obtention des meilleures rétentions ($\geq 99\%$) pour les ions Ni^{2+}, Zn^{2+} et Ag^{+} avec une PTM de 1 bar et une vitesse tangentielle 6,1 $m.s^{-1}$. Les résultats obtenus montrent que le système PAANa-M-BPEI (PA-M-PC) avec des polyélectrolytes de masse moléculaire élevée est le système le plus efficace en termes d'élimination des cations métalliques. Son efficacité repose sur la neutralisation partielle du PAANa par les cations métalliques à fixer, parachevée par l'ajout du polycation BPEI.

Les expériences réalisées dans cette partie ont également mis en évidence que le pH a une influence sur la rétention des cations métalliques par les polyélectrolytes. Aux pH proches de la neutralité, les résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de rétention supérieurs à 99%. Par ailleurs, en-dessous de pH 5, le taux de rétention des ions métalliques est faible car les ions métalliques ont été dissociés des polyélectrolytes et passent alors facilement à travers la membrane d'ultrafiltration.

L'étude cinétique avec le PAANa utilisé en excès par rapport à la quantité d'ions métalliques a montré que l'équilibre de complexation de l'ensemble des ions métalliques avec le PAANa est atteint au bout de 2h.

La comparaison de la BPEI et de la LPEI en combinaison avec PAANa-M a montré que la BPEI est un meilleur agent de séparation que la LPEI. Il apporte aussi une meilleure fixation

des cations métalliques encore libres après l'action du PAANa. Les expériences menées avec le système PAANa-M-BPEI pour optimiser la répartition des quantités molaires de polyélectrolytes ont permis de déterminer que le meilleur rapport BPEI / PAANa était de 1. Ce rapport stœchiométrique correspondait à la plus faible teneur totale en métal libre.

Toutes ces expériences ont permis d'optimiser ce procédé séparatif couplant précipitation – ultrafiltration. Ce procédé permet d'éliminer les ions métalliques de façon très efficace et mène à des valeurs largement en dessous des limites de rejet à pH neutre. La prochaine partie de ce travail consistera à séparer les métaux par électrolyse et par précipitation sélective à l'aide du sulfure de fer puis à régénérer les polyélectrolytes via une technique à déterminer.

Chapitre IV : Récupération des métaux et régénération des polyélectrolytes

Le but de ce chapitre est de mettre au point un procédé de séparation des constituants de solutions PAANa-M-BPEI. Ainsi, le procédé devra permettre de récupérer d'une part le métal afin de le recycler, et d'autre part les polyélectrolytes afin de pouvoir les réutiliser. En ce qui concerne la partie récupération des métaux, deux méthodes sont envisagées : l'électrolyse qui paraît constituer une méthode appropriée puisqu'elle permet de récupérer les polluants métalliques sous une forme compacte, peu dangereuse et valorisable ; et l'utilisation de sulfures eu égard à la simplicité de la réaction, à son faible coût et à la stabilité des sulfures métalliques. En ce qui concerne la partie régénération des polyélectrolytes, deux méthodes sont également envisagées : la séparation par ajout de solvant, traditionnellement utilisée (Bakircioglu et al., 2000), et la filtration membranaire beaucoup moins polluante. Chacune de ces méthodes va donc être successivement testée et évaluée dans ce chapitre.

IV.1. Récupération des espèces métalliques par électrolyse

IV.1.1. Principe de l'étude électrochimique des solutions contenant polyélectrolytes et cations métalliques

L'électrolyse est une technique qui permet généralement de récupérer et recycler les métaux lourds des diverses solutions concentrées issues par exemple d'industries de traitements de surface, d'hydrométallurgie ou de l'électronique. C'est pourquoi nous avons réalisé dans cette étude l'électrolyse de solutions PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI à pH 4 et pH 11, en vue de séparer métaux et polyélectrolytes. Ces deux valeurs de pH ont été choisies pour ne pas gêner l'électrolyse par l'existence de précipités. A pH 4, la dissociation acide commence, mais la suspension n'empêche pas le procédé électrolytique, tandis qu'à pH 11, la boue obtenue à pH 7 est transformée en une solution limpide.

Toutefois, avant de réaliser l'électrolyse des solutions contenant polyélectrolytes et cations métalliques, nous avons tout d'abord effectué une étude électrochimique de ces solutions au moyen de la technique de voltampérométrie cyclique. Cette étude électrochimique vise à :

- déterminer s'il y a oxydation ou réduction des polyélectrolytes dans la fenêtre de potentiels imposée aux solutions,
- déterminer le potentiel de réduction de chacun des cations métalliques utilisés (ions Cu (II) et ions Ni (II)).

IV.1.2. Etude électrochimique des polyélectrolytes

Dans le but de déterminer si les polyélectrolytes subissent ou non des processus d'oxydation et/ou de réduction électrochimique lorsqu'on impose un potentiel au sein des solutions polyélectrolytes/métaux, nous avons effectué une voltampérométrie cyclique. Cette technique électrochimique consiste à suivre l'évolution du courant dans la solution lorsqu'on effectue un aller-retour en potentiel, ici entre des valeurs de -2 V/ECS et +0,5 V/ECS, au sein des solutions de BPEI puis de PAANa à pH 4. Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues sont présentées sur les figures 44 et 45.

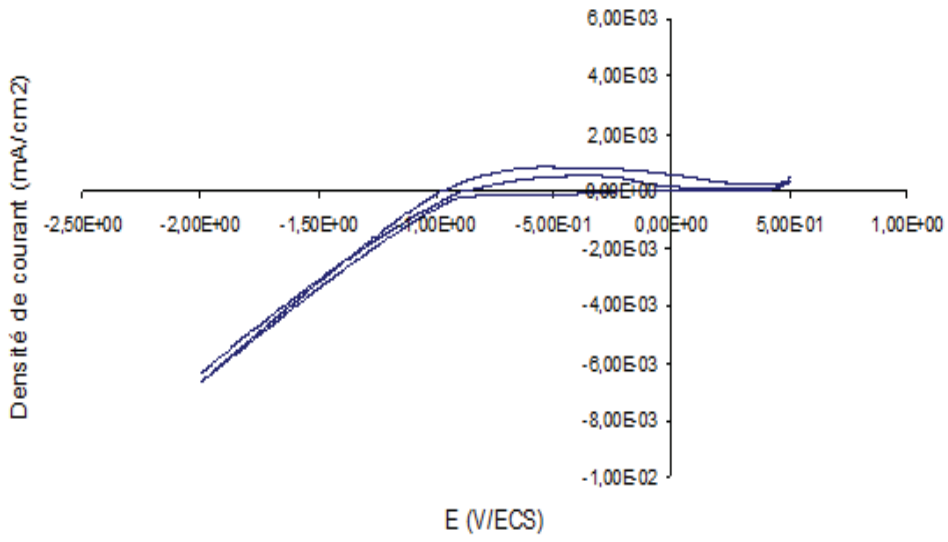


Figure 44 : Voltampérogramme cyclique de la BPEI à pH = 4, [BPEI]= 5.10^{-3} mol.L^{-1}, vitesse de balayage : 100 mV/s, Mw (BPEI) = 25 kDa.

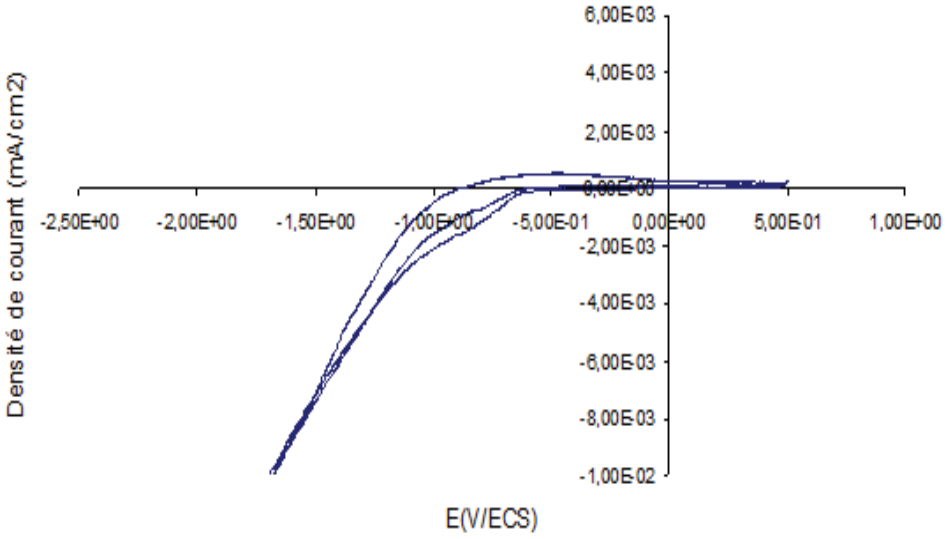


Figure 45 : Voltampérogramme cyclique du PAANa à pH = 4, [PAANa]= 5.10^{-3} mol.L^{-1}, vitesse de balayage : 100 mV/s, Mw (PAANa)= 20 kDa.

Ces courbes de voltampérométrie cyclique permettent de constater qu'il ne se produit ni réduction ni oxydation électrochimique des polyélectrolytes PAANa et BPEI dans cette gamme de potentiels. Des études similaires ont été réalisées respectivement sur la polyéthylèneimine (Zamariotto et al., 2010) et sur l'acide polyacrylique (Camarillo et al., 2010). Ces travaux ont également montré que les deux polyélectrolytes étudiés ne subissent pas de réaction électrochimique en solution aqueuse. Il sera donc possible d'essayer de réduire les cations métalliques en présence de PAANa et de BPEI sans risquer d'induire de réactions électrochimiques susceptibles de dénaturer ces polyélectrolytes.

IV.1.3. Etude électrochimique de PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI en solution

Nous avons ensuite réalisé des courbes de voltampérométrie cyclique similaires sur des solutions contenant des assemblages PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI. Le pH de ces solutions est alors voisin de 4, car à ce pH, les liaisons entre ions métalliques et polyélectrolytes s'affaiblissent du fait de la compétition avec les protons. Les courbes de voltampérométrie cyclique sont à nouveau enregistrées dans la même fenêtre de potentiel à une vitesse de balayage de 100 mV/s**.**

Les voltampérogrammes obtenus, figures 46 et 47, sont caractérisés par la présence d'un pic cathodique au voisinage de -0,6 V/ECS et de -0,75 V/ECS, ce qui correspond à la réduction des ions cuivre (II) et nickel (II) en métal zéro-valent déposés à la surface de l'électrode de travail.

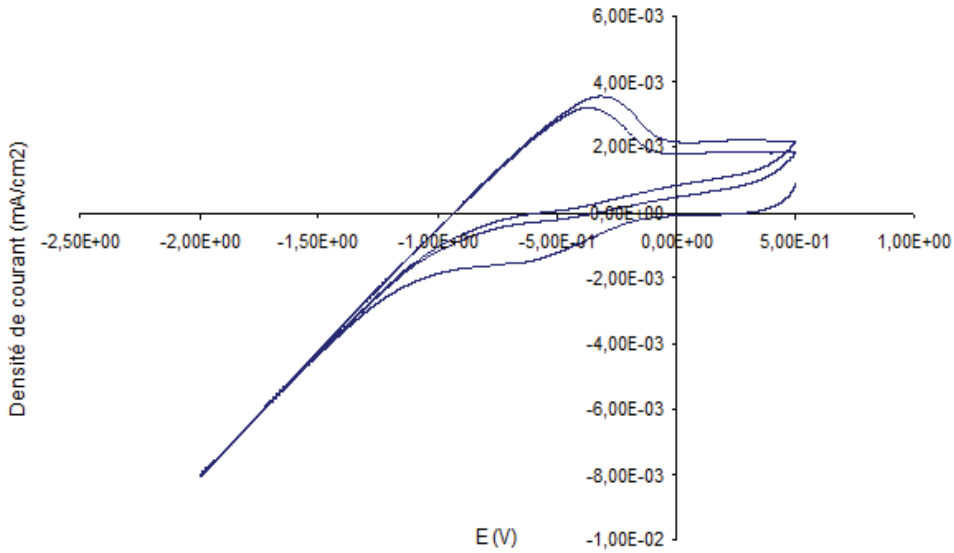


Figure 46 : Voltampérogramme cyclique obtenu dans une solution de PAANa-Cu-BPEI à pH= 4 ; [PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; [Cu^{2+}] = $1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

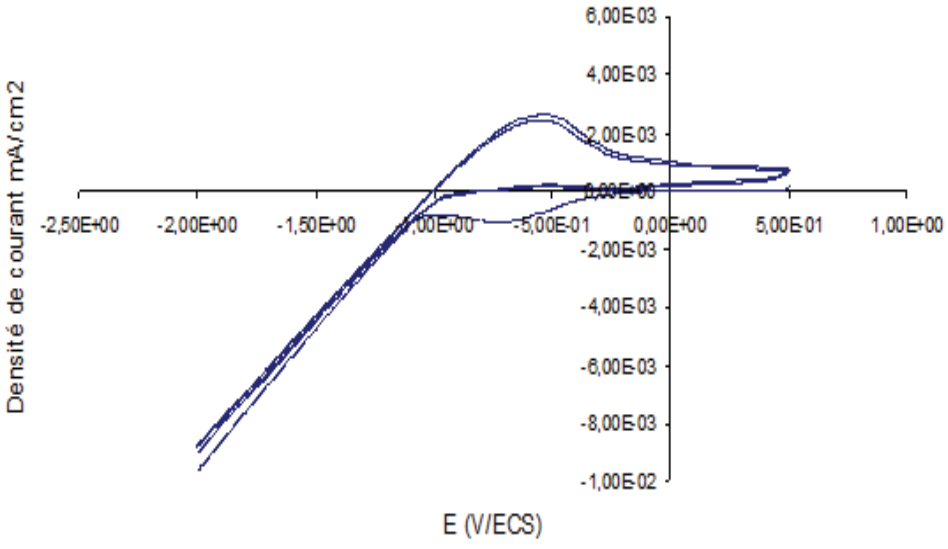


Figure 47 : Voltampérogramme cyclique obtenu dans une solution de PAANa-Ni-BPEI à pH = 4 ; [PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; [Ni^{2+}]= $1,67.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

IV.1.4. Détermination des potentiels de réduction des complexes métalliques

Nous venons de voir qu'il est possible de réaliser des études électrochimiques dans une large gamme de potentiel, sans risquer de dénaturer le polycation et le polyanion, et ce tout en étant capable de réduire électrochimiquement des cations métalliques en métal déposé à l'électrode de travail. Nous allons maintenant voir comment déterminer le potentiel d'électrodépôt optimal pour la réalisation d'électrolyses des cations métalliques par chronoampérométrie, c'est-à-dire en imposant un potentiel constant au sein de la solution. Dans le cas de l'électrodépôt de cuivre à partir de solutions contenant des assemblages PAANa-Cu(II)-BPEI, nous avons choisi de réaliser des dépôts à cinq valeurs de potentiel différentes : -0,6 ; -0, 7 ; -0,8 ; -1,0 et -1,2 V/ECS. Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles de voltampérométrie cyclique réalisées précédemment. Les durées des dépôts ont été fixées à 100 secondes pour tous les potentiels. Les réponses courants - temps obtenues sont présentées sur la figure 48.

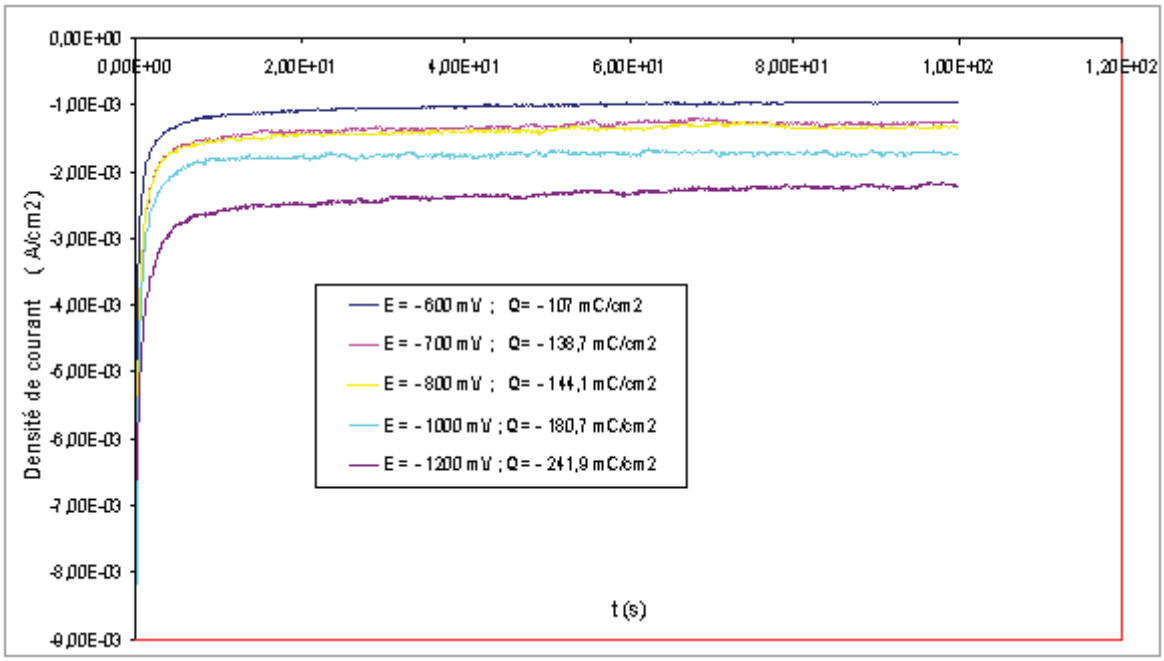


Figure 48 : Courbes de chronoampérométrie de la solution PAANa-Cu-BPEI à pH = 4, [PAANa] = [BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1}, [Cu^{2+}] = $1{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Nous pouvons constater sur l'ensemble des courbes que la densité de courant cathodique atteint une valeur palier après quelques instants. Ceci s'explique par l'existence d'un régime de diffusion régissant la croissance du film de cuivre formé. Les résultats obtenus montrent

également que le dépôt de cuivre est d'autant plus important que le potentiel est négatif, puisque la quantité de charge échangée lors des réactions de réduction électrochimique augmente quand les potentiels deviennent plus négatifs. Pour des potentiels inférieurs à -1,2 V/ECS, nous avons pu observer une production importante de dihydrogène. Aussi, dans la suite de ces travaux, nous utiliserons des potentiels de -1,0 et -1,2 V/ECS, qui permettent d'obtenir un dépôt épais et rapide avec une production de dihydrogène réduite.

IV.1.5. Electrolyse des complexes métalliques à potentiel imposé

Nous allons maintenant réaliser les électrolyses de solutions contenant des ions cuivre (II) ou nickel (II) en présence de polyélectrolytes. Ces électrolyses seront réalisées à pH 11 et à pH 4 afin d'estimer l'influence du pH sur l'électrolyse des solutions complexes.

IV. 1.5.1. Electrolyse des complexes à pH 11

Nous avons tout d'abord réalisé l'électrolyse des complexes PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI et suivi l'évolution du courant en fonction du temps à pH 11. A ce pH, les boues obtenues à pH 7 sont complètement solubles et donc favorables à une électrolyse. Par ailleurs, des prélèvements ont été effectués au cours du temps. L'analyse des échantillons donne leur concentration en métal et il est alors possible de calculer le rendement chimique (qui correspond au taux d'abattement) et le rendement faradique de l'électrolyse. Les électrolyses ont été réalisées pendant 4 h en imposant des potentiels égaux à -1,0 ou -1,2 V/ECS. Les résultats de ces électrolyses sont donnés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Rendements chimique et faradique obtenus lors de l'électrolyse de solutions de PAANa-Cu-BPEI à pH =11.

$[Cu^{2+}]_{initiale}$	E/ECS	Temps d'électrolyse	Rendement chimique	Rendement faradique
103,5 ppm	- 1,0 V	4 h	23,2 %	6,3 %
103,5 ppm	- 1,2 V	4 h	38,3 %	8,7 %

Tableau 17 : Rendements chimique et faradique obtenus lors de l'électrolyse de solutions de PAANa-Ni-BPEI à pH= 11.

$[Ni^{2+}]_{initiale}$	E/ECS	Temps d'électrolyse	Rendement chimique	Rendement faradique
105,1 ppm	- 1,0 V	4 h	21,2 %	3,8 %
105,1 ppm	- 1,2 V	4 h	29,2 %	5,4 %

Nous observons donc que les réductions électrochimiques du cuivre (II) et du nickel (II) sont peu efficaces dans la mesure où les rendements faradiques demeurent faibles (moins de 10% dans tous les cas), de même que les rendements chimiques qui montrent que 20 à 40% seulement des cations métalliques en solution ont été réduits. Ces résultats décevants peuvent s'expliquer par le fait qu'à ce pH, l'ion métallique est complexé à la fois par le PAANa et la BPEI ce qui le rend plus difficile à réduire, du fait de la faible diffusion des complexes PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI vers l'électrode (Barron-Zambrano et al., 2004 ; Baticle et al., 2000 ; Llanos et al., 2008).

IV.1.5.2. Electrolyse des complexes à pH 4

En vue de tenter d'obtenir de meilleurs rendements, nous avons effectué l'électrolyse des systèmes PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI en milieu acide afin de décomplexer le métal du polymère. Une étude publiée par Molinari a ainsi montré que les conditions de complexation dépendent du pH (Molinari et al., 2004). Dans la même étude, les auteurs ont montré également que l'ion Cu (II) est complexé totalement par la polyéthylèneimine pour des pH > 6, et par l'acide polyacrylique ou le polyacrylate de sodium pour des pH > 4,6. C'est pourquoi nous avons choisi, dans un second temps, de réaliser l'électrolyse des solutions complexes à pH 4.

Nous avons donc réalisé l'électrolyse de complexes PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI, et suivi l'évolution du courant en fonction du temps. Cette manipulation a été réalisée à pH 4 pendant 4 h en imposant tantôt un potentiel de -1,0 V/ECS, tantôt un potentiel de -1,2 V/ECS. Les résultats de ces électrolyses sont reportés dans les tableaux 18 et 19.

Tableau 18 : Rendements obtenus lors de l'électrolyse de solution de PAANa-Cu-BPEI à pH 4.

$[Cu^{2+}]_{initiale}$	E/ECS	Temps d'électrolyse	Rendement chimique	Rendement faradique
107,0 ppm	- 1,0 V	4 h	92,7 %	10,30 %
107,0 ppm	- 1,2 V	4 h	95,7 %	8,47 %

Tableau 19 : Rendements obtenus lors de l'électrolyse de solution PAANa-Ni-BPEI à pH 4.

$[Ni^{2+}]_{initiale}$	E/ECS	Temps d'électrolyse	Rendement chimique	Rendement faradique
104,7 ppm	- 1,0 V	4 h	71,2 %	16,4 %
104,7 ppm	- 1,2 V	4 h	95,0 %	11,7 %

Nous obtenons des rendements faradiques encore un peu faibles (moins de 20% dans tous les cas), tandis que les rendements chimiques sont très bons puisque supérieurs à 95% lorsqu'un potentiel de -1,2 V/ECS est appliqué. Ceci démontre que ce procédé a la capacité de pouvoir éliminer les cations métalliques en solution par réduction électrochimique à pH 4. Ces résultats s'expliquent par le fait qu'à ce pH, les fonctions amine de la BPEI deviennent positivement chargées en raison de leur protonation, ce qui ne favorise pas la formation de complexes avec les métaux. De même pour le PAANa, la compétition avec le proton conduit à la libération du métal à pH acide.

Ces résultats montrent également qu'il est plus efficace d'effectuer l'électrolyse à pH 4 puisque les rendements chimique et faradique sont plus élevés à ce pH qu'à pH 11. A condition de travailler à pH très acide, la réduction électrochimique permet donc d'éliminer les cations métalliques présents en solution aqueuse pour les déposer à l'électrode sous forme de film solide de Cu(0) et de Ni(0), avant de les récupérer puis éventuellement de les réutiliser.

Après avoir présenté les résultats de l'électrolyse pour récupérer les ions métalliques dans le complexe PAANa-Cu-BPEI sous forme de métal, nous allons aborder maintenant l'élimination de l'ion cuivre (II) par précipitation chimique au moyen de sulfure de fer.

IV.2. Elimination de l'ion cuivre (II) par précipitation au moyen de sulfures

La précipitation au moyen de sulfures est une technique efficace pour le traitement de solutions contaminées par des métaux lourds. Dans le cadre de ces manipulations, nous avons utilisé le sulfure de fer (II) comme additif chimique pour faire précipiter l'ion Cu^{2+} présent en solution sous forme de complexe PAANa-Cu-BPEI. En effet, les sulfures de cations alcalins et alcalino-terreux étant dangereux à manipuler, des travaux antérieurs menés au laboratoire ont montré qu'on peut utiliser FeS pour précipiter le Cu(II) alors qu'il est stabilisé en solution par des agents chélatants (Anthony Efligenir et al., 2013), le fer étant ensuite éliminé par précipitation. Le but final de cette manipulation est donc d'éliminer l'ion cuivre (II) afin de régénérer les polyélectrolytes à pH voisin de la neutralité.

IV.2.1. Mode opératoire

Nous avons préparé quatre solutions de 100 ml de PAANa-Cu-BPEI à pH 11, avec une concentration totale en polyélectrolyte de 10^{-2} mol.L^{-1} et une concentration en Cu^{2+} égale à $1{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1} (soit 106 ppm). Puis nous avons introduit respectivement dans les solutions de PAANa-Cu^{2+}-BPEI : 2 g, 3 g , 4 g ou 5 g de FeS solide sous forme de poudre tout en agitant doucement pendant 12 h à température ambiante. Ces quatre solutions ont été placées dans des flacons en plastique munis d'un bouchon pour éviter tout échange gazeux avec l'air ambiant. Puis nous avons mis en contact les solutions préparées avec du papier Whatman trempé dans l'acétate de plomb afin de détecter un éventuel dégagement de H_2S. Les solutions ont alors été laissées au repos pendant 1h et nous avons obtenu 2 phases : une phase liquide (surnageant) et une phase solide. Nous avons ensuite filtré les solutions à l'aide de papier-filtre n°4 de Whatman pour enlever le FeS. Puis, nous avons fait un bullage sur le filtrat pendant 20 minutes pour oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+}. Le pH du filtrat a été ajusté à 4,5 avec du HNO_3 avant d'ajouter 1 g de phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$) en poudre car à ce pH l'échange entre le complexe ferrique et le phosphate de calcium est beaucoup plus facile (Efligenir et al ., 2013). Après addition de phosphate de calcium, le pH a augmenté pour atteindre 6,5. Les mélanges étaient laissés sous une agitation douce pendant 15 min. Ensuite, nous avons ajusté le pH à 11 avec une solution de NaOH et nous avons maintenu l'agitation pendant 10 min. Un précipite brun de $FePO_4$ est alors obtenu. Puis, nous avons filtré les

solutions avec du papier-filtre n°4 de Whatman. 80 ml de la solution filtrée ont été utilisés pour les analyses. La concentration en ions Cu^{2+} présents a été dosée par spectrométrie d'absorption atomique. Nous avons également mesuré le carbone organique total et l'azote Kjeldahl dans le filtrat afin de déterminer si les polyélectrolytes utilisés ont été dégradés ou non.

IV.2.2. Dosage des ions cuivre (II) présents dans le surnageant

Le tableau 20 donne les valeurs du taux d'abattement du cuivre dans le surnageant en fonction de la quantité de FeS ajoutée.

Tableau 20 : Taux d'abattement de cuivre, taux restant d'azote Kjeldahl et taux de COT restant en fonction de la quantité de FeS ajoutée, pH = 5, $[Cu^{2+}]= 1{,}67.10^{-3}$ mol.L^{-1} = 106 ppm, [PAANa] = [BPEI]= 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; $[N]_0$ = 70 ppm, $[COT]_0$ = 300 ppm, $m_{Ca3(PO4)2}$ = 1 g , pH = 11, T = 20°C.

Surnageant	$[Cu^{2+}]$ (ppm)	Taux d'abattement de Cu^{2+} (%)	Taux d'azote Kjeldahl restant (%)	Taux de COT restant (%)
PAANa-Cu-BPEI + 2g FeS	1,12	99,2	47,5	1,7
PAANa-Cu-BPEI + 3g FeS	0,93	99,3	41,7	1,6
PAANa-Cu-BPEI + 4g FeS	0,90	99,3	40,0	1,6
PAANa-Cu-BPEI + 5g FeS	0,81	99,4	37,6	1,5

Nous observons que les taux d'abattement de cuivre obtenus dans le surnageant des solutions complexes PAANa-Cu-BPEI varient très légèrement avec la quantité de FeS ajoutée. Cependant, les taux d'abattement mesurés dans les quatre solutions sont toujours supérieurs à 99%. Ce résultat montre bien que la technique de précipitation par FeS est très efficace.
Quant au taux restant d'azote Kjeldahl, il diminue avec la quantité de FeS ajoutée, variant de 47,5% pour 2 g à 37,6% pour 5g de FeS. En ce qui concerne la quantité de carbone mesurée par COT, elle reste relativement inchangée et très faible.

Il apparaît néanmoins qu'une fraction importante des polyélectrolytes a précipité lors des opérations, qui est en défaveur du procédé.

IV.3. Conclusion

Les électrolyses conduites dans cette étude ont montré que la réduction du cuivre (II) et du nickel (II) en présence de deux polyélectrolytes, le PAANa et la BPEI est possible. Cependant, les performances de l'électrolyse sont apparues très dépendantes du pH de la solution. Ainsi, à pH 11, la complexation du cuivre (II) et du nickel (II) par le PAANa et la BPEI a rendu difficile la réduction des deux métaux et les rendements observés sont demeurés faibles. Par contre, à pH 4, les cations métalliques de cuivre (II) et de nickel (II) sont partiellement décomplexés de la BPEI et du PAANa. L'électrolyse permet alors de réduire leur concentration avec des rendements chimiques proches de 100%. Il est ainsi possible de récupérer ces métaux afin de les réutiliser ultérieurement.

Quant à la technique de précipitation chimique par FeS, elle conduit à une élimination de cuivre (II) de l'ordre de 99,2 à 99,4 % et ce pour les quatre solutions en utilisant successivement FeS à pH 5 pendant 12 h, puis un bullage d'air et un ajout de phosphate de calcium ($Ca_3(PO)_4$) à pH 11 pour faire précipiter les métaux mobilisés sous forme de sulfures. Aucune production de H_2S n'a été détectée grâce à la faible solubilité de FeS, et à la réactivité élevée des sulfures avec les métaux lourds qui sont présents à l'état de traces.

Les performances de ces deux techniques en termes d'élimination de métaux lourds sont donc proches. Toutes les deux permettent d'obtenir une élimination importante de cuivre dans le complexe PAANa-Cu-BPEI. Du point de vue de la mise en œuvre et des coûts de fonctionnement, la technique de précipitation chimique par FeS est plus avantageuse que l'électrolyse. Cependant, les faibles taux de COT restant dans le surnageant témoignent d'une élimination des polyélectrolytes. Par contre, il a été montré que dans le cas de l'électrolyse les polyélectrolytes ne subissent aucune réaction d'oxydo-réduction. Il ressort donc de cette étude que l'électrolyse est la technique la plus adaptée pour récupérer le cuivre dans le complexe PAANa-Cu-BPEI sans dégrader les polyélectrolytes. Après avoir étudié l'élimination du cuivre dans la solution complexe PAANa-Cu-BPEI par électrolyse et par précipitation au moyen de FeS, nous allons maintenant nous intéresser à la séparation de ces deux polyélectrolytes.

IV.4. Séparation sélective des polyélectrolytes par séparation de solvant

Dans cette partie nous allons tenter d'effectuer la séparation des deux polyélectrolytes de charges opposées soit par ajout d'un solvant, l'acétone, et ce afin de pouvoir ensuite réutiliser les polyélectrolytes dans notre procédé.

IV.4.1. Mode opératoire

Notre étude concernant la séparation de polyélectrolytes en milieu alcalin a été effectué en utilisant des PAANa ($C = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1}) de masses moléculaires 20 et 170 kDa et de la BPEI ($C = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1}) de masse moléculaire 25 kDa.

Dans le mélange équimolaire composé de PAANa et de BPEI, nous avons ajouté 200 mL d'acétone et nous n'avons observé aucune précipitation du PAANa. L'expérience précédente a été répétée en utilisant cette fois une concentration de 5.10^{-2} mol.L^{-1} pour chaque polyélectrolyte. Le PAANa a alors faiblement précipité au bout de deux jours. Afin d'obtenir une précipitation immédiate et conséquente, nous avons utilisé un autre polyélectrolyte, le PAA de masse moléculaire 3000 kDa à une concentration de 5.10^{-2} mol.L^{-1}. Ainsi, nous avons préparé un mélange équimolaire de PAA et de BPEI à des concentrations de 5.10^{-2} mol.L^{-1} chacun. Ce mélange a été laissé sous agitation durant 30 min pour homogénéisation de la solution. Le pH de la solution a été ajusté à 11 avec de l'hydroxyde de sodium car à ce pH l'interaction PAA-BPEI est très faible (figure 29).

25 ml d'acétone ont alors été ajoutés dans 60 ml de mélange équimolaire PAA-BPEI. Le PAA a précipité immédiatement après l'ajout d'acétone. Deux phases ont été obtenues : une phase liquide (surnageant) faiblement turbide et une phase solide. Le solide obtenu contient des traces d'eau et d'acétone qu'il convient d'éliminer. Pour cela nous avons utilisé un séchage sous vide consistant à placer le produit obtenu dans un dessiccateur hermétiquement fermé contenant un agent déshydratant (10 mg de P_2O_5) pendant quelques jours à température ambiante. Puis, le précipité a été analysé par spectrométrie infrarouge. Cette technique semble la plus adaptée pour une caractérisation rapide. Nous avons également utilisé la technique de microanalyse élémentaire pour déterminer le pourcentage en masse de chaque élément (C, H, N) présent dans le précipité. Le surnageant a été quant à lui centrifugé à 7000 tr/min (soit une

accélération de 5478 g) pendant 30 min. L'acétone encore présente a été éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'opération a été menée à 40°C pendant 30 min. Le tableau 21 donne le volume total du surnageant et le volume récupéré après élimination de l'acétone par évaporation.

Tableau 21 : volume total du surnageant et volume récupéré après élimination de l'acétone par évaporation.

Solution	Solvant	Volume total du surnageant (ml)	Volume contenu dans le ballon de récupération (ml)
Surnageant	Acétone	73,29	54,28

Après évaporation, les mesures d'azote Kjeldahl ont été effectuées sur la solution obtenue pour accéder par le calcul à la fraction d'azote organique contenue dans le surnageant.

IV.4.2. Résultats expérimentaux

- **Analyse du solide précipité**

Après avoir été séché, le solide précipité a été analysé par spectroscopie infrarouge pour déterminer s'il contenait uniquement de l'acide polyacrylique ou non. Les positions des bandes d'absorption relevées à partir du spectre d'absorption infrarouge du solide précipité sont représentées sur la figure 49 et regroupées dans le tableau 22.

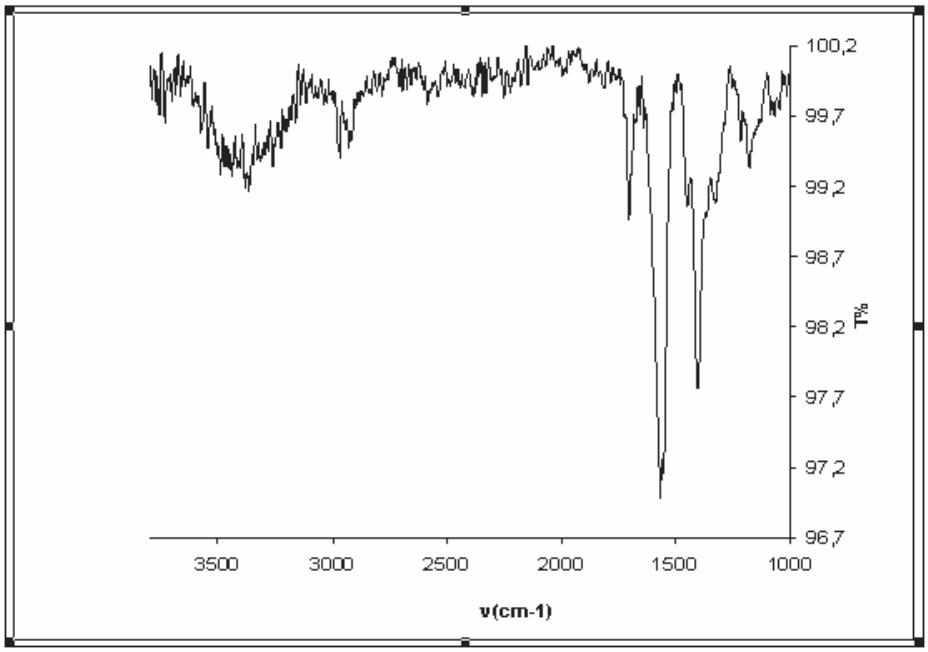


Figure 49 : Spectre d'absorption infrarouge du solide précipité.

Tableau 22 : Positions et attribution des bandes d'absorption infrarouge du solide précipité.

Liaison	Position des bandes (cm^{-1})
N-H d'amine secondaire	3400
C-H aliphatique	2920 et 2850
C=O d'acide carboxylique	1680
C=O d'acide carboxylique ionisé	1550
N-H d'amines secondaire	1410

Sur le spectre du précipité présenté à la figure 49, les bandes d'absorption à 1550 cm^{-1} et à 1680 cm^{-1} correspondent aux fréquences d'oscillation de la liaison C=O de la fonction carboxylate. La présence de ces bandes atteste donc de la présence du PAA dans le précipité. La bande d'élongation de la liaison O-H de l'acide polyacrylique n'est pas visible dans le spectre d'infrarouge car il a été précipité à pH alcalin, sous forme O-Na. Nous observons également des bandes d'absorption à 3400 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} dues respectivement à des vibrations d'élongation et de déformation de liaisons N-H. Il y a encore des traces de polyéthylèneimine dans le solide précipité.

En plus de la caractérisation par spectroscopie infrarouge, une caractérisation par microanalyse élémentaire organique du solide précipité a été réalisée. La microanalyse permet

d'obtenir des informations quantitatives sur la présence dans l'échantillon des éléments C, H, et N. Les résultats obtenus par microanalyse sont présentés dans le tableau 23.

Tableau 23 : composition des éléments C, H et N du solide précipité.

Elément	Mesure 1	Mesure 2	Moyenne (déviation standard.)
Carbone	35,20 %	35,48 %	35,34 % (± 0,14)
Hydrogène	4,11 %	4,27 %	4,19 % (± 0,08)
Azote	0,46 %	0,37 %	0,42 % (± 0,05)
C/N			84,14

Les résultats de la microanalyse montrent clairement une très faible proportion d'azote, de l'ordre de 0,42 %, dans le solide précipité contrairement à l'élément carbone dont la présence est beaucoup plus importante. Ces résultats conduisent à des rapports C/N qui sont en moyenne d'environ 84. Ces résultats plaident en faveur d'un solide précipité très majoritairement constitué d'acide polyacrylique.
A partir de la masse de solide précipité (m = 0,1646 g), nous avons déterminé les quantités de PAANa récupérées et introduites.

$n_{PAA\ précipité} = m_{PAA} / M = 0,1646 / 94 = 1,75.10^{-3}$ mol

$n_{PAA\ introduit} = CxM = 5.10^{-2} \times 60.10^{-3} = 3,0.10^{-3}$ mol

Par conséquent le rendement de récupération obtenu est:

$$(1,75.10^{-3} / 3,0.10^{-3})* 100= 58\%$$

- **Dosage de l'azote présent dans le surnageant par la méthode Kjeldahl**

Des analyses d'azote Kjeldahl ont été effectuées pour déterminer le taux d'azote organique contenu dans le surnageant. Nous avons obtenu une concentration massique en azote de 639 mg/l pour un volume prélevé de 54,28 ml. A partir de cette valeur de concentration mesurée, nous avons déterminé le rendement de récupération de la BPEI :

La masse d'azote restant en solution dans le surnageant est :

m_N = 0,639 (g/l) x 54,28.10^{-3} l = 34,68 mg, tandis que la quantité de PEI introduite est de 5.10^{-2} mol/l dans 60 ml, soit n_{BPEI} = 5.10^{-2} x 60.10^{-3} = 3.10^{-3} mol d'azote. D'où la masse d'azote suivante : m_N = n x M = 3.10^{-3} mol x 14 g/mol = 0,042 g = 42 mg.

Le rendement de récupération de la PEI dans le surnageant est de (34,68 / 42) x 100 = 83 %.

Ainsi, il s'avère que 83 % de la BPEI a été récupérée après la séparation partielle des deux polyélectrolytes, ce qui est concordant avec le fait qu'une faible quantité de BPEI se trouve dans le solide précipité.

IV.4.3. Conclusion

La méthode de séparation par ajout d'acétone a montré dans cette partie qu'il est possible de séparer les polyélectrolytes de charges opposées de manière sélective à pH 11. L'ajout d'acétone a permis de précipiter sélectivement le polyanion. Au cours de cette même étude, nous avons pu montrer que pour des masses moléculaires élevées d'acide polyacrylique, une meilleure séparation des polyélectrolytes utilisés est obtenue. Par ailleurs, nous avons utilisé la technique de spectrométrie infrarouge pour l'identification du précipité solide obtenu. Au moyen de cette technique, nous avons constaté la présence d'acide carboxylique et d'acide carboxylique ionisé. La composition du précipité obtenu a également pu être déterminée par microanalyse. Nous avons obtenu un rapport C/N égale à 84 ce qui témoigne du fait que la quantité de carbone (35,34 %) dans le solide est bien plus grande que la quantité d'azote (0,42%). Ces résultats confirment bien que le solide est constitué majoritairement d'acide polyacrylique. D'un autre côté, nous avons calculé les rendements de récupération du PAA et de la BPEI. Des résultats très intéressants ont été obtenus, soit 58 % de récupération pour le PAA et 83 % pour la BPEI.

IV.5. Séparation des polyélectrolytes par filtration membranaire

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la séparation des deux polyélectrolytes au moyen d'une membrane d'ultrafiltration en jouant sur les valeurs de pH pour éviter leurs interactions.

IV.5.1. Séparation avec une membrane d'UF en polyéthersulfone

IV.5.1.1. Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes utilisés sont le polyacrylate de sodium (PAANa) et la polyéthylèneimine branchée (BPEI). Les masses moléculaires de PAANa et de BPEI sont respectivement de 170 kDa et 25 kDa.

IV.5.1.2. Dispositif expérimental

Les expériences d'ultrafiltration membranaire ont été réalisées à l'aide du module de laboratoire Pléiade à alimentation tangentielle (précédemment décrit sur la figure 18) tandis que la membrane utilisée est une membrane en polyéthersulfone (PES) IRIS-40, de seuil de coupure (SC) égal à 40 kDa. Ce seuil de coupure a été choisi en raison des masses moléculaires des deux polyélectrolytes (il est plus grand que la masse moléculaire de la BPEI mais plus petit que celle du PAANa ce qui peut laisser espérer une séparation sélective). Le pH a été contrôlé pendant les expériences. L'ajustement du pH a été réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique ou de soude. Chaque solution a été filtrée sous une pression transmembranaire (PTM) appliquée de 3 bars.

Le débit de perméat pour la solution filtrée (et d'eau pure) a été mesuré au cours du temps, afin d'évaluer le débit relatif de la solution. Avant chaque essai expérimental, le piloté a été rincé avec de l'eau déminéralisée. En même temps, un lavage chimique a été effectué après chaque essai d'ultrafiltration. Puis des mesures de flux à l'eau (Jw) ont été réalisées à différentes PTM (1, 2 et 3 bars) pour une durée de 2 min afin de suivre les performances hydrauliques de la membrane.

IV.5.1.3. Solutions

Les concentrations en polyélectrolytes choisies pour ces expériences sont les suivantes :
[PAANa] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} soit 470 ppm en PAANa,
[BPEI] = 5.10^{-3} mol.L^{-1} soit 215,35 ppm en BPEI,

soit une concentration totale en polyélectrolyte [PAANa+ BPEI] égale à 10^{-2} mol.L^{-1}.

Au cours de cette étude, nous avons effectué une ultrafiltration de 400 ml de cette solution à pH 4 et 11. Un échantillon du perméat et du rétentat ont systématiquement été prélevés et analysés en COT et en azote Kjeldahl.

IV.5.1.4. Calcul théorique

Dans un premier temps, nous allons calculer les quantités de carbone et d'azote correspondant à ces concentrations initiales en polyélectrolytes, pour estimer l'efficacité de la séparation membranaire des polyélectrolytes par dosage du carbone (analyse COT) et de l'azote (analyse Kjeldahl) :

- dans le cas du PAANa, la quantité de carbone est de : 470 x (36 / 94) = 180 ppm de C,
- dans le cas de la BPEI, la quantité de carbone est de : 215,35 x (24 / 43,07) = 120 ppm de C, tandis que la quantité d'azote est de : 215,35 x (14 / 43,07) = 70 ppm de N,
- au total les quantités de carbone et d'azote sont donc de : 300 ppm de C et de 70 ppm de N.

IV.5.1.5. Dosage du mélange PAANa-BPEI

Nous avons donc préparé un mélange équimolaire des polyélectrolytes PAANa et BPEI de 400 ml. Avant de le filtrer, nous avons mesuré les quantités de carbone organique total et d'azote Kjeldalh contenues dans ce mélange, puis nous avons comparé les valeurs de COT et de $N_{kjeldahl}$ obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques calculées précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 24 .

Tableau 24 : Quantités de carbone et d'azote contenues dans le mélange PAANa-BPEI.

	Quantités mesurées
Carbone Organique Total	229,0 mg/l
Azote Kjeldahl	73,6 mg/l

Il apparaît donc que la valeur mesurée de la quantité d'azote (73,6 mg/l) est très proche de la valeur théorique correspondant aux atomes d'azote de la BPEI (70 mg/l). La quantité de carbone mesurée expérimentalement (229 mg/l) est un peu plus éloignée de la valeur théorique (300 mg/l) correspondant aux atomes de C de la BPEI et du PAANa.

IV.5.1.6. Ultrafiltration des mélanges de PAANa-BPEI à pH 4 et 11

Nous avons donc préparé un mélange équimolaire des polyélectrolytes PAANa et BPEI (d'un volume total de 400 ml) à pH 4 et 11, puis nous avons filtré ces deux solutions avec une membrane d'UF de polyéthersulfone ayant un seuil de coupure égal à 40 kDa avec une vitesse tangentielle d'environ 0,2 m s^{-1}. Une pression transmembranaire égale à 3 bars a été utilisée au cours de la filtration, afin de récupérer plus rapidement le filtrat. Après filtration, les solutions de rétentat et de perméat ont été analysées afin de déterminer les quantités de carbone (par COT) et d'azote (par azote Kjeldahl) qu'elles contiennent. Les résultats obtenus après ces analyses sont présentés dans le tableau 25 :

Tableau 25: Quantités de carbone et d'azote contenues dans le rétentat et dans le perméat du PAANa-BPEI à pH 4 et 11.

pH 4	Résultats obtenus dans le rétentat	Résultats obtenus dans le perméat
Carbone Organique Total	102,0 mg/l	8,6 mg/l
Azote Kjeldahl	27,6 mg/l	2,9 mg/l
pH 11		
Carbone Organique Total	158,0 mg/l	18,2 mg/l
Azote Kjeldahl	47,2 mg/l	7,6 mg/l

On constate que la bonne séparation des deux polyélectrolytes n'a pas eu lieu. On constate aussi un appauvrissement important de la solution de rétentat au cours de la filtration qui provient de la précipitation des polyélectrolytes. Cette précipitation plus importante à pH 4, du fait du taux de dissociation moins important de l'acide polyacrylique, s'explique par la formation d'une couche de polarisation due à la rétention du PAA qui génère probablement un gel en surface de la membrane. Ce gel jouerait alors le rôle d'une couche de filtration supplémentaire avec des pores encore plus petits que ceux de la membrane, et serait responsable de l'abattement important de la BPEI. Même si à pH 11 les résultats sont meilleurs qu'à pH 4, les paramètres de filtration ne sont donc pas propices à la bonne séparation de ce mélange de polyélectrolytes. Nous avons donc choisi d'augmenter la vitesse tangentielle en changeant de module de filtration. En revanche, cela nous impose aussi malheureusement de changer de matériau de filtration.

IV.5.2. Séparation avec une membrane d'ultrafiltration en dioxyde de titane

IV.5.2.1. Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes utilisés sont l'acide polyacrylique (PAA), le polyacrylate de sodium (PAANa) et la polyéthylèneimine branché (BPEI). Les masses moléculaires de PAANa, de PAA et de BPEI sont respectivement 170, 450 kDa et 25 kDa.

IV.5.2.2. Dispositif expérimental

Les mesures d'ultrafiltration ont été réalisées dans un module Orélis en acier inoxydable (précédemment décrit sur la figure 19) de 10 litres avec des membranes Kérasep tubulaires en dioxyde de titane possédant un seuil de coupure égal à 50 kDa et 150 kDa (afin que le seuil de coupure soit supérieur à la masse moléculaire de la BPEI et inférieur à celle du PAA et du PAANa). Le point isoélectrique (PIE) du TiO_2 et de ces membranes est voisin de 6,2 (Labbez et al., 2002). La filtration a été menée avec une vitesse tangentielle de 6,1 $m.s^{-1}$. Une pression transmembranaire de 1 bar a été utilisée pendant les filtrations. Le pH a été maintenu constant pendant les expériences à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude. Le débit de perméat a été mesuré au cours du temps, de même que celui de l'eau déminéralisée afin d'évaluer le débit relatif de la solution. Avant chaque essai expérimental, le pilote a été rincé avec de l'eau déminéralisée. Simultanément, un lavage chimique a été effectué après chaque ultrafiltration. Puis, des mesures de flux à l'eau ont été réalisées à différentes pressions transmembranaires (1, 2 et 3 bars) pour une durée de 2 min pour déterminer à nouveau les performances hydrauliques de la membrane.

IV.5.2.3. Solutions

Les concentrations en polyélectrolytes choisies pour ces expériences sont de 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$, soit 360 ppm pour le PAA et 215 ppm pour la BPEI. 4 L de solution ont été préparés pour les mesures de filtration, réalisées à pH 3, 4, 11 et 12. La solution contenant le PAA à 170 kDa a été filtrée avec une membrane de seuil de coupure égal à 50 kDa, tandis que celle contenant le

PAA à 450 kDa a été traitée avec une membrane de 150 kDa. Après avoir prélevé un échantillon de perméat et de rétentat, ceux-ci ont été analysés en COT et N-Kjeldahl.

IV.5.2.4. Calcul théorique

Dans un premier temps, nous allons calculer les quantités de carbone et d'azote correspondant aux concentrations initiales en polyélectrolytes lors de leur introduction dans le réacteur de filtration:

- dans le cas du PAA, la quantité de carbone est de : 360 x (36 / 72) = 180 ppm de C,
- dans le cas de la BPEI, la quantité de carbone est de : 215,35 x (24 / 43,07) = 120 ppm de C, tandis que la quantité d'azote est de : 215 x (14 / 43,07) = 70 ppm,
- au total les quantités de carbone et d'azote sont donc de : 300 ppm de C et de 70 ppm de N.

IV.5.2.5. Dosage des solutions témoins

Nous avons préparé trois solutions avec un seul polyélectrolyte et deux mélanges équimolaires de polyélectrolytes, l'un avec du PAANa et de la BPEI et l'autre avec du PAA et de la BPEI. Avant de les filtrer, nous avons mesuré leurs concentrations en COT et en azote Kjeldahl afin de les comparer aux valeurs théoriques calculées précédemment. Les résultats obtenus expérimentalement sont présentés dans le tableau 26.

Tableau 26 : Quantités de carbone et d'azote contenues dans les solutions témoins.

	COT (ppm)	$N_{Kjeldahl}$ (ppm)
Témoin PAANa	149,0	
Témoin PAA	134,8	
Témoin BPEI	103,1	62,1
Témoin mélange PAANa-BPEI	233,6	61,1
Témoin mélange PAA-BPEI	272,0	64,8

On constate que les valeurs mesurées sont assez proches des valeurs calculées et qu'on retrouve intégralement le carbone et l'azote sous forme soluble dans le mélange.

IV.5.2.6. Evolution du flux de perméat en fonction du pH

Avant de réaliser l'étude de l'ultrafiltration des mélanges de polyélectrolytes PAANa-BPEI et PAA-BPEI, des expériences pour la caractérisation de perméation des membranes utilisées ont été effectuées. L'ultrafiltration du PAANa, PAA, BPEI, PAANa-BPEI et PAA-BPEI à travers les membranes d'ultrafiltration en TiO_2 possédant un seuil de coupure 50 kDa et 150 kDa, à différents pH : 3, 4, 11 et 12, a été mise en œuvre avec une vitesse tangentielle de 6,1 $m.s^{-1}$ et une PTM de 1 bar. L'évolution des flux relatifs de perméat par rapport à l'eau pure en fonction du pH est présentée sur les figures 50 et 51.

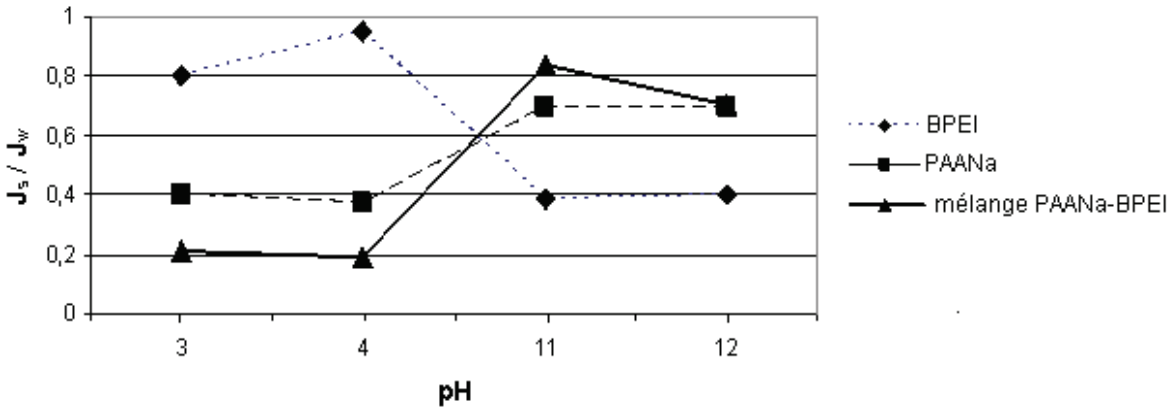


Figure 50 : Evolution des flux de perméat à travers la membrane d'ultrafiltration de seuil de coupure 50 kDa en fonction du pH, PTM = 1 bar, Vitesse tangentielle = 6,1 $m.s^{-1}$**.** [PAANa] = 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$, [BPEI] = 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$, [PAANa+BPEI] = 10^{-2} $mol.L^{-1}$.

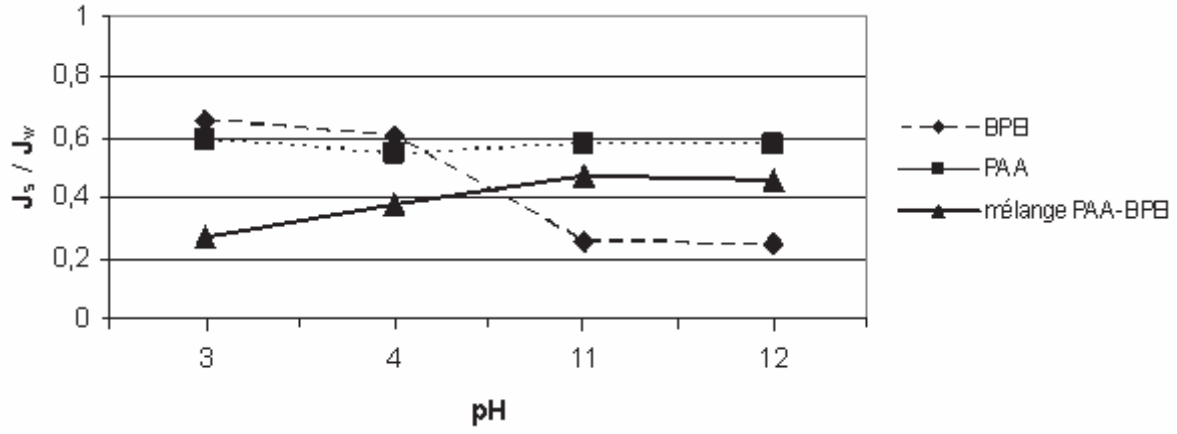


Figure 51 : Evolution des flux de perméat à travers la membrane d'ultrafiltration de seuil de coupure 150 kDa en fonction du pH, PTM = 1 bar, Vitesse tangentielle = 6,1 $m.s^{-1}$. [PAA] = 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$, [BPEI] = 5.10^{-3} $mol.L^{-1}$, [PAA+BPEI] = 10^{-2} $mol.L^{-1}$.

L'analyse des flux relatifs de perméats avec les deux membranes nous renseigne un peu plus sur le comportement des polyélectrolytes seuls ou en mélange lors des filtrations. On constate une diminution systématique du flux relatif entre le milieu acide et le milieu alcalin pour la filtration de la BPEI seule. Ceci montre qu'il existe une interaction entre la BPEI et la membrane en milieu alcalin. En effet, tandis que la BPEI et la membrane sont chargées positivement en milieu acide, en milieu alcalin la BPEI a été neutralisée. Cette neutralisation doit entraîner une réduction de sa solubilité et favoriser son interaction avec la membrane, peu être à travers une précipitation par adsorption. Dans le cas du PAA, la tendance est un peut moins nette : tandis que pour la filtration menée sur la membrane de 50 kDa on observe une franche amélioration des flux relatifs de perméats lorsque la filtration est menée en milieu alcalin, dans le cas de la membrane la plus poreuse on ne voit pas d'évolution. Des flux relatifs jusqu'à 60-70% sont obtenus dans les situations les plus favorables. Dans le cas de la membrane la moins poreuse, on note que le flux de perméat augmente avec la solubilité du PAA, mais dans les deux cas, on observe bien la réduction de flux de perméat qu'occasionne son interaction avec la membrane, pour le moins à travers la polarisation de concentration. Dans le cas des mélanges de polyélectrolytes, on constate que l'évolution du flux relatif de perméat avec le pH suit globalement la même tendance que pour le PAA seul. C'est donc bien l'accumulation du plus gros polymère qui règle le comportement global. En revanche, on observe toujours des débits relatifs beaucoup plus faibles en milieu acide que pour les solutions de polyélectrolytes seuls. Ceci montre qu'il y a bien une interaction entre les deux polyélectrolytes dans la couche de polarisation en milieu acide.

IV.5.2.7. Résultats de la séparation des polyélectrolytes

Les valeurs de COT et d'azote Kjeldahl des solutions PAANa-BPEI et PAA-BPEI obtenues après ultrafiltration à différents pH (3, 4, 11 et 12) sont présentées dans les tableaux 27 et 28, ainsi que les valeurs de pourcentage restant dans la solution d'alimentation pendant la filtration, les valeurs de rétention pour le carbone et l'azote et leur rapport.

Tableau 27 : Quantités de carbone et d'azote contenues dans le perméat et le rétentat de solutions de PAANa-BPEI à pH 3, 4, 11 et 12 ; membrane en TiO_2, SC = 50 kDa, PTM = 1 bar, $V_{tangentielle}$ = 6,1 $m.s^{-1}$.

pH	3	4	11	12
50 kDa				
%(COT) restant	39,1	42,3	86,4	83,8
%(N) restant	60,8	68,9	80,2	80,2
$C_{p,COT}$ (ppm)	3,8	4,1	3,4	5,6
$C_{R,COT}$ (ppm)	98,9	107,0	218,7	211,9
$C_{p,N}$ (ppm)	5,9	4,6	3,8	3,2
$C_{R,N}$ (ppm)	38,3	43,4	50,5	50,5
R_{COT}	0,96	0,96	0,98	0,97
R_N	0,85	0,89	0,92	0,94
$\%(C)_{restant}/R_C$	40,7	44,0	87 ,8	86,0
$\%(N)_{restant}/R_N$	71,5	77,4	87,1	85,3

Tableau 28 : Quantités de carbone et d'azote contenues dans le perméat et le rétentat de solutions de PAA-BPEI à pH 3, 4, 11 et 12 ; membrane en TiO_2, SC = 150 kDa, PTM = 1 bar, $V_{tangentielle}$ = 6,1 $m.s^{-1}$.

pH	3	4	11	12
150 kDa				
%(COT) restant	28,6	23,6	55,7	59,8
%(N) restant	54,9	49,4	70,6	70,3
$C_{p,COT}$	2,2	1,7	3,5	3,0
$C_{R,COT}$	67,7	59,6	140,8	151,3
$C_{p,N}$	8,3	5,7	7,4	6,7
$C_{R,N}$	34,6	31,1	44,5	46,0
R_{COT}	0,97	0,97	0,98	0,98
R_N	0,76	0,82	0,83	0,85
$\%(C)_{restant}/R_C$	27,7	24,2	57,1	61,0
$\%(N)_{restant}/R_N$	72,3	60,4	84,7	85,5

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- Les quantités de carbone et d'azote précipitées lors de la filtration diminuent lorsque le Ph augmente, mais sont stables en milieux acide et alcalin. Pour expliquer cela, on prend en compte les valeurs de pKa du PAA (5,1), de la BPEI (8,4) et du PIE de la membrane (6,2). Notre analyse se base alors essentiellement sur le comportement du PAA, puisque la PEI ne devrait pas présenter d'interaction électrostatique particulière avec la membrane. D'abord au-delà de son pKa (5,1), le PAA devient beaucoup plus soluble et sa taille diminue donc globalement. Par ailleurs, une faible interaction électrostatique attractive entre la membrane et le PAA peut être considérée à pH acide.

- Les quantités de carbone et d'azote précipitées lors de la filtration sont systématiquement plus importantes pour la membrane la plus poreuse (150 kDa), laquelle est mise en contact avec le PAA de masse moléculaire la plus élevée (450 kDa). Ce comportement suggère une forte polarisation de concentration, malgré des vitesses tangentielles très élevées. On voit la double influence du coefficient de diffusion du PAA, qui diminue tandis que le flux de

perméat augmente, sur la perte de PAA dans le cœur de la solution d'alimentation. Malgré la forte vitesse tangentielle on calcule une très forte polarisation de concentration (nombre de Reynolds, Re=43449 ; nombre de Schmidt, Sc~10^5, nombre de Sherwood, Sh~5590 ; épaisseur de couche limite, δ~1,4 µm). On a donc très probablement formation d'un gel de PAA à la surface de la membrane, quelles que soient les valeurs de vitesses tangentielles accessibles.

IV.5.2.8. Evolution des pourcentages de carbone et d'azote en fonction du pH

Les figures 52 et 53 représentent les ratios de carbone et d'azote obtenus pour les mélanges PAANa-BPEI et PAA-BPEI à pH 3, 4, 11 et 12. Ces ratios ont été calculés en divisant la valeur mesurée par COT du perméat par la valeur mesurée par COT du rétentat (de même pour le ratio de l'azote).

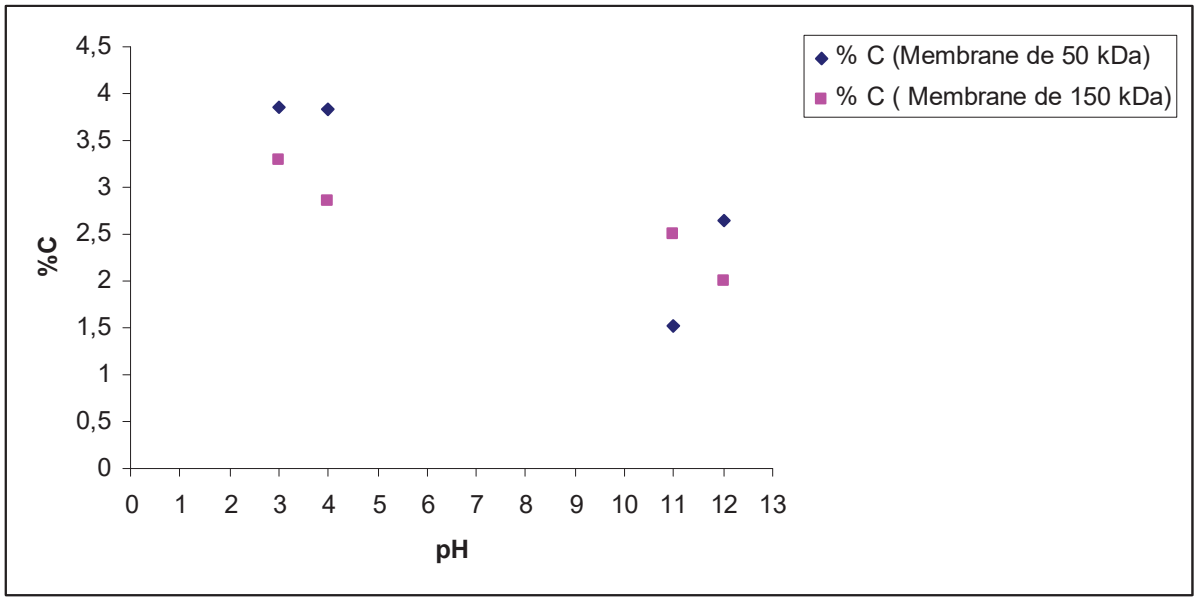


Figure 52 : Evolution des ratios de carbone en fonction du pH.

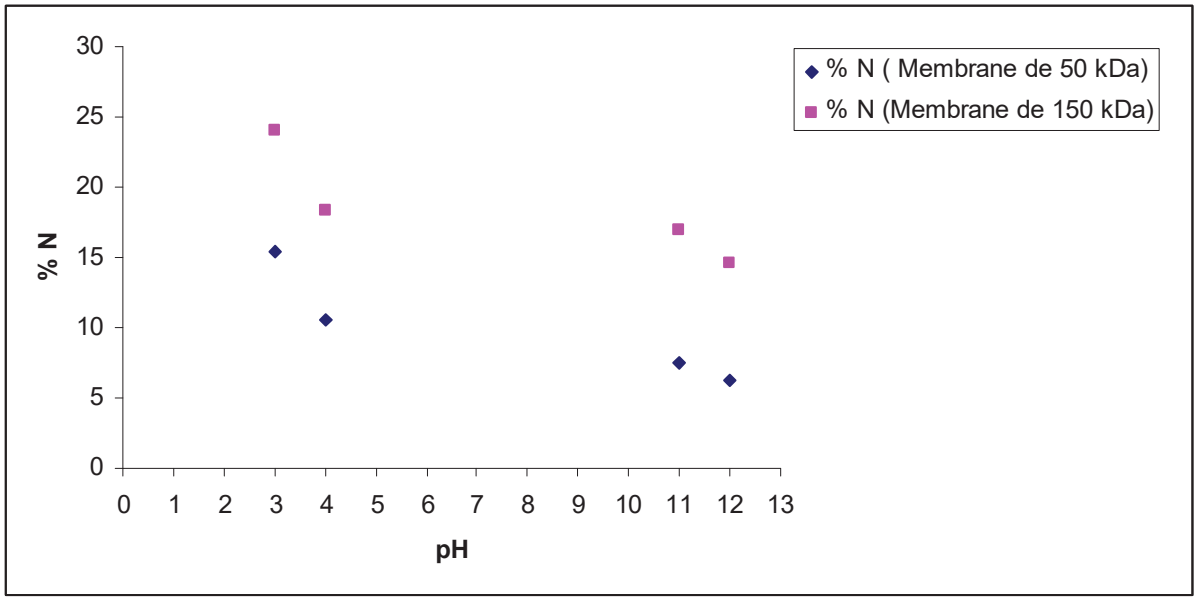


Figure 53 : Evolution des ratios d'azote en fonction du pH.

La meilleure séparation des deux polyélectrolytes s'effectue en milieu acide (pH 3), mais le gain est très modeste et d'autant moins intéressant que les flux relatifs sont beaucoup plus faibles. En considérant la fraction de N (et respectivement de C) restant en solution dans le compartiment d'alimentation par sa transmission à travers la membrane, on voit qu'aucune condition n'est satisfaisante pour cette séparation et la bonne récupération des polyélectrolytes. Néanmoins, les résultats de séparation sont un peu meilleurs en utilisant le système filtré avec la membrane de 150 kDa.

IV.5.3 Conclusion

La séparation des deux polyélectrolytes a été considérée comme étape finale du procédé, à travers la précipitation du PAA en milieu alcalin par l'acétone et l'ultrafiltration. Quoique cette dernière technique semble beaucoup plus attractive du point de vue environnemental, elle apparaît pour le moment inadaptée. Une étude plus fine, qui dépasse le cadre de cette thèse serait nécessaire pour en apprendre plus afin d'optimiser la méthode, et éventuellement d'être attractive. La séparation par précipitation du polyacrylate de sodium en milieu alcalin a été obtenue avec un rendement correct (58 %), mais au prix de polyacrylates de masses moléculaire très élevées, et de quantités importantes d'acétone ajoutées au milieu (30% en

volume). Il semble donc que la séparation de la BPEI et du PAA dans le surnageant ne soit que partielle. De plus, d'un point de vue pratique cette méthode semble difficilement adaptable au milieu industriel dans le cadre des nouvelles réglementations concernant l'usage des procédés et produits dangereux.

A la vue de ces résultats, il apparaît nécessaire de ré-examiner la nécessité de séparer les deux polyélectrolytes pour mener à bien l'élimination des métaux.

Conclusion générale

L'étude effectuée visait à développer une nouvelle stratégie permettant de décontaminer des solutions aqueuses polluées par des métaux lourds par précipitation des ions métalliques au moyen de complexes de polyélectrolytes ; puis à la récupération d'une part des métaux lourds et d'autre part des polyélectrolytes en vue de leur réutilisation.

Ainsi, ce travail a d'abord permis de décrire les interactions entre le PAANa et la BPEI en solution aqueuse en l'absence et en présence de cations métalliques. En l'absence de cations métalliques, les complexes ont été détectés en dessous de pH 8. En revanche à pH neutre, la présence de cations métalliques a conduit à la formation d'agrégats de plus grande taille.

L'étude des systèmes polyélectrolytes - cations métalliques divalents a révélé que l'ordre de mélange des composants est d'une importance principale sur les résultats. Suspensions stables, les sédiments ou les gels ont été obtenus respectivement pour les systèmes BPEI-M-PAANa, PAANa-M-BPEI et PAANa-BPEI-M. Une augmentation des concentrations en métaux libres a été observée selon la séquence suivante : PAANa-BPEI-M > BPEI-M-PAANa> PAANa-M-BPEI. C'est avec ce dernier système que la séparation du métal de la solution obtenue s'est avérée la meilleure, en raison à la fois d'une affinité plus élevée de M^{2+} pour PAANa que pour la BPEI et de la neutralisation du complexe anionique de PAANa-M par le polycation BPEI.

La nature linéaire ou ramifiée de la BPEI est d'une importance primordiale pour le processus de neutralisation à pH 7. Il a été montré que la neutralisation du complexe PAANa-M par la BPEI est beaucoup plus efficace à des doses plus faibles, en raison de la densité de charge supérieure. Contrairement à la LPEI, la BPEI est capable d'inverser la charge de matières en suspension et par conséquent, la neutralisation doit être conduite avec soin.

Le système PAANa-M-BPEI a été étudié pour l'élimination des cations métalliques mono et divalents dans les mélanges. Des efficacités élevées d'élimination ont été obtenues pour les cations divalents à pH 6-8 avec une séparation de gravité rapide à pH 6,5-7,5. Excepté pour Ag^{+} qui a montré une faible affinité pour le PAANa, les concentrations des autres cations métalliques sont en-dessous des valeurs seuils, malgré un rapport polyélectrolyte / cation métallique faible.

Deux traitements physiques ont été évalués à l'échelle pilote pour la séparation des complexes PAANa-M-BPEI : l'ultrafiltration comme un procédé en une seule étape et la séparation par gravité suivie par l'ultrafiltration du surnageant. La qualité de filtrat obtenu pour ces deux traitements est très semblable. Par ailleurs, le taux volumétrique pour traiter les eaux usées est beaucoup plus faible dans le cas de traitement en une seule étape, résultant d'une diminution forte des taux volumétriques relatifs pour les filtrats, avec une PTM qui a forcé à conduire le procédé à une basse pression. Dans la chaîne de traitement, l'ultrafiltration du surnageant réduit les concentrations résiduelles des cations métalliques de deux à trois ordres de grandeur, montrant la persistance d'une faible fraction de complexes métalliques colloïdaux après l'étape de sédimentation.

La récupération des ions cuivre (II) et nickel (II) sous forme métallique a été effectuée par électrolyse afin de pouvoir ensuite les recycler. Les électrolyses que nous avons effectuées sur des solutions de complexes PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI à pH 11, confirment la possibilité de dépôt des métaux par cette voie, mais on note un rendement chimique faible. En revanche l'acidification des solutions de complexes à pH 4 accélère le dépôt et augmente le rendement chimique. Ceci peut être consécutif à l'affaiblissement des liaisons chimiques polyélectrolytes-ions métalliques à pH 4 libérant ainsi les ions métalliques du complexe PAANa-BPEI ce qui les rend plus facile à réduire. Les rendements faradiques restent faibles dans les deux milieux étudiés au contraire des rendements chimiques qui sont bons à pH 4 et dont il a été montré qu'ils dépendaient fortement du pH.

La précipitation des ions cuivre (II) au moyen de FeS dans des solutions complexes PAANa-Cu-BPEI a également été étudiée. L'addition de FeS entraîne une élimination importante des ions cuivre (II) avec des taux d'abattements de l'ordre de 99%. Par ailleurs, une dégradation des polyélectrolytes est observée au cours de la précipitation chimique par FeS. Les performances des deux procédés sont comparables au niveau de l'élimination des ions métalliques. En effet, de ce point de vue, l'électrolyse est la technique la plus avantageuse car les polyélectrolytes ne se dégradent pas au cours de l'électrolyse.

Après avoir obtenu une récupération importante de cuivre (II) et de nickel (II) dans les solutions complexes PAANa-Cu-BPEI et PAANa-Ni-BPEI par électrolyse, la séparation sélective des polyélectrolytes restants en solution a été étudiée afin de les réutiliser. Avec la méthode d'ajout d'acétone, nous avons obtenu une meilleure séparation des polyélectrolytes avec un polyélectrolyte anionique, le PAA de masse moléculaire importante. Des rendements

de récupération intéressants ont été obtenus pour les deux polyélectrolytes : 58% pour le PAA et 83 % pour la BPEI.

Pour la séparation sélective de deux polyélectrolytes de charges opposées, une seconde méthode a été utilisée, la séparation avec des membranes d'UF en TiO_2 en utilisant une PTM de 1 bar et une vitesse tangentielle de 6,1 $m.s^{-1}$. Il a été montré, à pH acide et à pH basique, que les taux d'abattement des polyélectrolytes PAANa, PAA et BPEI sont importants et semblables, ce qui nous indique qu'il n'y a pas eu de séparation sélective des polyélectrolytes.

Par conséquent, suite à ces travaux, le procédé que nous proposons consiste à décontaminer des solutions aqueuses par précipitation d'assemblages polycations, polyanions, ions métalliques, suivie d'une étape d'électrolyse permettant de récupérer les métaux et d'une étape de précipitation spécifique du PAA par addition d'acétone suivie de l'évaporation du solvant organique, qui permettent de récupérer et de séparer les deux polyélectrolytes en vue de leur réutilisation. Malheureusement, il s'avère que la séparation des deux polyélectrolytes et difficile et polluante, et donc que cette étape est à reconsidérer pour leur réutilisation.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Le procédé proposé devra être testé sur des effluents réels. Dans le cas de la séparation de deux polyélectrolytes de charges opposées, il faudra travailler dans un milieu très acide à pH 1 afin de bien séparer le polyanion du polycation.

Références

Aimar P., Bacchin P., Maurel A., Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité, Techniques de l'ingénieur (2010). J2 790.

Akita S., Castillo L.P., Nii S., Takahashi K., Takeuchi H., Separation of Co(II) / Ni(II) via micellar-enhanced ultrafiltration using organophosphorus acid extractant solubilized by nonionic surfactant, Journal of Membrane Science 162 (1999)111-117.

Al-Akoum O., Ding L.H., Jaffrin M.Y, Microfiltration and ultrafiltration of UHT skim milk with a vibrating membrane module, Separation and Purification Technology 28 (2002) 219-234.

Aliane A., Bounatiro N., Cherif A.T., Akretche D.E, Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand, Water Research 35 (2001) 2320-2326.

Alyüz B., Veli S., Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, Journal Hazardous Materials 167 (2009) 482-488.

Aroua M.K., Zuki F.M., Sulaiman N.M., Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 752-758.

Bakircioglu Y., Seren G., Akman S., Concentration of cadmium, copper and zinc using water soluble polyacrylic acid polymer, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 55 (2000) 1129-1133.

Barakat M.A., Schmidt E., Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal industrial wastewater, Desalination 256 (2010) 90-93.

Barron-Zambrano J.A., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Durand G., Mercury removal aqueous solutions by complexation-ultrafiltration, Desalination 144 (2002) 201-206.

Barron-Zambrano J.A., Laborie S., Viers P., Rakib M., Durand G., Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation–ultrafiltration and electrolysis, Journal of Membrane Science 229 (2004) 179-186.

Barron-Zambrano J.A., Etude du couplage entre l'ultrafiltration assistée par complexation et l'électrolyse pour le traitement de solutions contenant du mercure (II), Thèse de doctorat de l'Ecole centrale de Paris (2004).

Baticle P., Kiefer C., Lakhchaf N., Leclerc O., Persin M., Sarrazin J., Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation–ultrafiltration–electrolysis, Separation and Purification Technology 18 (2000) 195-2007.

Benbrahim S., Dépollution des eaux contenant des cations de métaux lourds. Complexation par l'alginate de sodium et l'ultrafiltration, Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1 (1994).

Berland J.M., Juery C., Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documents techniques, Fonds national pour le développement des adductions d'eau (2002).

Blais J.F., Dufresne S., Mercier G., État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science 12 (1999) 687-711.

Bliefert C., Perraud R., Chimie de l'environnement Air, eau, sols, déchets, 2e édition française, éditions De Boeck Université (2009).

Borbély G., Nagy E., Removal of zinc and nickel ions by complexation-membrane filtration process from industrial wastewater, Desalination 240 (2009) 218-226.

Bouchoux A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procèdes de production d'acides organiques, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse (III) (2004).

Bungenberg de Jong H.G., Kruyt H.R., Coacervation (partial miscibility in colloid systems), Proc. K. Ned. Akad. Wet.32 (1929) 849-856.

Callet A., Administration orale d'insuline par double encapsulation : développement du sytème nanoparticulaire par coacervation complexe insuline/chitosane, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg (2010).

Camarillo R., Llanos J., García-Fernández L., Pérez A., Canizares P., Treatment of copper (II)-loaded aqueous nitrate solutions by polymer enhanced ultrafiltration and electrodeposition, Separation and Purification Technology 70 (2010) 320-328.

Canizares P., Pérez A., Camarillo R., Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters, Desalination 144 (2002) 279–285.

Canizares P., De Lucas A., Pérez A., Camarillo R., Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration, Journal of Membrane Science 253 (2005) 149-163.

Charerntanyarak L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology, 39 (1999) 135-138.

Chaufer B., Deratani A., Removal of metal ions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macromolecules: Perspective of application for wastewater treatment, Nuclear and Chemical Waste Management 8 (1988) 175-187.

Cheryan M., Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Lancaster, Pa.: Technomic Publishing Company (1998) 31-288.

Chikhi M., Etude de la complexation des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire, Thèse de doctorat de l'Université de Mentouri Constantine (2008).

Cohen Julius B., Practical Organic Chemistry (1910).

Coman V., Robotin B., Ilea P., Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review, Resources, Conservation and Recycling 73 (2013) 229-238.

Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry (5th Edition) Wiley, New York (1988).

Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, N°. 561 (1993) 3-19.

Crini G., Morin-Crini N., Fatin-Rouge N., Déon S., Fievet P., Review: Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan, Arabian Journal of Chemistry (2014) sous presse.

Crini G., Baudot P.M., Guibal E., Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, Presses Univ. Franche-Comté (2009).

Czekaj P., Mores W., Davis R. H., Güell C., Infrasonic pulsing for foulant removal in crossflow microfiltration, Journal of Membrane Science 180 (2000) 157-169.

Dean J. R., Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd. (2005).

Diard P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon (1996).

Di Benedetto M., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Étienne (1997).

Efligenir A., Mohamed M.A., Fievet P., Fatin-Rouge N., Reusing chelants to wash metal-contaminated soils, Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 448-452.

Ennigrou D.J., Ali M.B.S., Dhahbi M., Copper and zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration, Desalination 343 (2014) 82-87.

Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management 92 (2011) 407-418.

Geckeler K.E., Lange G., Eberhardt H., Bayer E., Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes, Pure and Applied Chemistry 52 (1980) 1883-1905.

Geckeler K.E., Volchek K., Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers, Environment Science Technology 30 (1996) 725-734.

Geckeler K.E., Polymer–metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase, Pure Applied Chemistry 73 (2001) 129-136.

Ghosh R., Cui Z.F., Mass transfer in gas-sparged ultrafiltration: upward slug flow in tubular membranes, Journal of Membrane Science 162 (1999) 91-102.

Heitzmann M., Matériaux moléculaires pour l'analyse voltammétrique de cations métalliques : récepteurs à multiples centres redox et polymères complexants, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble 1 (2006).

Huisman J.L., Schouten G., Schultz C., Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry, Hydrometallurgy 83(2006) 106-113.

Jarvis I., Jarvis K.E., Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. Chemical Geology 95 (1992) 1-33.

Jellinek H.H.G., Luh M. D., A novel method of metal ion removal and recovery from water by complex formation with polyelectrolytes, Journal of Polymer Science 7 (1969) 2445-2449.

Jellinek H.H.G., S. Sangal S., Complexation of metal ions with natural polyelectrolytes (removal and recovery of metal ions from polluted waters), Water Research. 6 (1972) 305-314.

Jiao A.Y., Li Z.S., Bao L.C, Poly(acrylic acid-co-maleic acid) for the enhanced treatment of Cu (II)- loaded aqueous solution and its reuse by ultrafiltration-electrolytic process, Desalination 322 (2013) 29-36.

Juang R.S., Chiou C.H., Feasibility of the use of polymer-assisted membrane filtration for brackish water softening, Journal of Membrane Science 187 (2001) 119-127.

Juang, R.S., Shiau R.C., Metal removal from aqueous solutions using chitosan- enhanced membrane filtration, Journal of Membrane Science 165 (2000) 159-167.

Kang S.Y., Lee J.U., Moon S.H., Kim K.W., Competitive adsorption characteristics of Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, Chemosphere 56 (2004) 141-147.

Kim H.J., Baek K., Kim B.K., Yang J.W., Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt. Journal of Hazardous Materials. 122 (2005) 31-36.

Kobayashi S., Hiroishi K., Tokunoh M., Saegusa T., Chelating properties of linear and branched poly(ethylenimines), Macromolecules 20 (1987) 1496-1500.

Korus I., Bodzek M., Loska K., Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation–ultrafiltration process, Separation and Purification Technology 17 (1999) 111-116.

Korus I., Loska K., Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, Desalination 247 (2009) 390-395.

Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Y., Atamanenko I.D., Kornilovich B.Y., Ultrafiltration removal of U (VI) from contaminated water, Desalination 162 (2004) 229-236.

Kuncoro E. P., Contribution à l'étude de la récupération du mercure par couplage complexation-ultrafiltration. Utilisation du chitosane et de la PEI comme macroligands, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et l'Université de Jean Monnet de Saint-Étienne (2005).

Kurniawan T.A., Chan G. Y.S, Lo W.H.,, Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83-98.

Krulic D., Techniques électroanalytiques à potentiel imposé, université Pierre et Marie Curie, 2005.

Labanda J., Khaidar M.S., Llorens J., Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration, Desalination 249 (2009) 577-581.

Labanda J., Khaidar M.S., Sabate J., Llorens J., Study of Cr (III) desorption process from a water-soluble polymer by ultrafiltration, Desalination 281 (2011) 165-171.

Labbez C., Fievet P., Szymczyk A., Vidonne A., Foissy A., Pagetti J. Analysis of the salt retention of a titania membrane using the "DSPM" model: effect of pH, salt concentration and nature, Journal of Membrane Science 208 (2002) 315–329.

Landaburu-Aguirre J., Pongrácz E., Sarpola A., Keiski R.L., Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration, Separation and Purification Technology 88 (2012) 130-137.

Lewis A. E., Review of metal sulphide precipitation, Hydrometallurgy 104 (2010) 222-234.

Li X., Zeng G.M., Huang J.H., Zhang C., Fang Y.Y., Qu Y.H., Luo F., Lin D., Liu H.L., Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd^{2+} or Zn^{2+} by ultrafiltration, Journal of Membrane Science 337 (2009) 92-97.

Llanos J., Perez A., Canizares P., Copper recovery by polymer enhanced ultrafiltration (PEUF) and electrochemical regeneration, Journal of Membrane Science 323 (2008) 28-36.

Loi 2000/532/CE : Décision du 3 mai 2000 remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1er de la directive 75/442/CEE relative aux déchets et la décision 94/904/CE établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1er, paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE relative aux déchets dangereux

Mangeolle J.P., Conception d'un pilote d'électro-ultrafiltration pour la récupération des cations métalliques en continu en solution, essais sur une solution ammoniacale de cuivre, DEA Sciences de l'eau et aménagement, Université de Montpellier (1984).

Maurel A., Techniques séparatives à membranes. Osmose inverse, ultrafiltration, nanofiltration, microfiltration tangentielle. Considérations théoriques. Techniques de l'Ingénieur, (2002), J2 790.

Mc Bain S.C., Yiu H.H.P., El Haj A., Dobson J., Polyethyleneimine functionalized iron oxide nanoparticles as agents for DNA delivery and transfection, Journal of Materials Chemistry, 17 (2007) 2561-2565.

Michaels A.S., Advances in separation and purification, John Wiley & Sons, New York, (1968).

Mimoune S., Amrani F., Experimental study of metal ions removal from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration, Journal of Membrane Science 298 (2007) 92-98.

Miquel M., Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat (2001).

Molinari R., Argurio P., Poerio T., Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in Cu^{2+} removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration, Desalination 162 (2004) 217-228.

Molinari R., Poerio T., Argurio P., Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process, Chemosphere 70 (2008) 341-348.

Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition, Boston: Kluwer Academic Publishers, (1996) 1-463.

Murray R. W., Jay Miller D., Krye K. A., Analysis of major and trace elements in rocks, sediments and interstitial waters by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry ICP-AES, ODP Technical Note 29 (2000).

Müslehiddinoglu J., Uludag Y., Özbelge H. Ö., Yilmaz Y., Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration, Journal of Membrane Science 140 (1998) 251-266.

Navarro R.R., Wada S., Tatsumi K., Heavy metal precipitation by polycation-polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative, Journal of Hazardous Materials B123 (2005) 203-209.

Naveau A., Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond, Thèse de doctorat de l'université de Reims Champagne Ardenne (2005).

Niessen S., Contribution à l'étude de la récupération de nickel (II) en solution par couplage complexation-ultrafiltration-électrolyse, Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier, 1993.

Oztekin Y., Yazicigil Z., Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition, Desalination 190 (2006) 79-88.

Parriaux A., Géologie-Bases pour l'ingénieur. 2ème Edition. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2009).

Park I.H., Choi E.J., Characterization of branched polyethyleneimine by laser light scattering and viscometry, Polymer 37 (1996) 313-319.

Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J., Carbonate precipitation for heavy metals, Journal Water Pollution Control Federation 49 (1977) 2397-2410.

Petrov A. I., Antipov A.A., Sukhorukov G.B., Base-acid equilibria in polyelectrolyte sytems: From weak polyelectrolyes to interpolyelectrolyte complexes and multilayered polyelectrolyte shells, Macromolecules 36 (2003) 10079-10086.

Piculell L., Lindman B., Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences, Advances in Colloid Interface 41 (1992) 149-178.

Rivas B. L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I., Water-soluble polymer-metal ion interactions, Progress in Polymer Science 28 (2003) 173-208.

Rondon Villatte C., Etude des mécanismes de libération d'actifs nanodisperses. Application au traitement de puits. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I (2010).

Shao J., Qin S., Davidson J., Li W., Yiliang He Y., Susan Zhou H., Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine, Journal of Hazardous Materials 244– 245 (2013) 472-477.

Smoluchowski M., Phys. Z., 6 (1905) 529.

Swanson C.L., Wing R.E., Doane W.M., Russell C.R., Mercury removal from waste water with starch xanthate-cationic polymer complex, Environment Science Technology 7 (1973) 614-619.

Szymczyk A., Sbaï M., Fievet P., Analysis of the pressure-induced potential arising through composite membranes with selective surface layers, Langmuir 21 (2005) 1818-1826.

Tallec A., Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes, Edition Masson (1985).

Tiravanti G., Petruzzelli D., Passino R., Low and non waste technology for metals recovery by reactive polymers, Waste Management 16 (1996) 597-605.

Uludag Y., Özbelge H.O., Yilmaz L., Removal of mercury from aqueous solutions via polymer-enhanced ultrafiltration, Journal of Membrane Science 129 (1997) 93-99.

Volchek K., Krentsel E., Zhilin Y., Shtereva G., Dytnerky Y., Polymer binding /ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals, Journal of Membrane Science 79 (1993) 253-272.

Von Harpe A., Petersen H., Li Y., Kissel T., Characterization of commercially available and synthesized polyethylenimines for gene delivery, Journal of Controlled Release 69 (2000) 309-322.

Wang R.E., Swanson C.L., Doane W.M., Russell C.R., Heavy metal removal with starch xanthate-cationic polymer complex, Journal Water Pollution Control 46 (1974) 2043-2047.

Wilkins R.G., Kinetics and mechanisms of reactions of transition metal complexes, 2nd Ed VCH, publishers New-York, 1991.

World Heath Organization (WHO), 1 (2008) 488.

Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B., Avoiding interferences from Good's buffers: A contiguous series of non complexing tertiary amine buffers covering the entire range of pH 3-11, Analytical Biochemistry 253 (1997) 50-56.

Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B., Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, Desalination, 144 (2002) 255-260.

Zamariotto D., Lakard B., Fievet P., Fatin-Rouge, Retention of Cu(II)-and Ni(II)-polyaminocarboxylate complexes by ultrafiltration assisted with polyamines, Desalination 258 (2010) 87-92.

Zeng J.X., Ye H.Q., Huang N.D., Liu J.F., Zheng L.F., Selective separation of Hg (II) and Cd (II) from aqueous solutions by complexation–ultrafiltration process, Chemosphere 76 (2009) 706-710.

Zhanpeng J., Zhihua Y., Jinxiang Y., Wanpeng Z., Competitive adsorption of activated carbon of some organic compounds and heavy metals in waters, Water Treatment 6 (1991) 13-24.

Annexe

Vitesse et débits tangentiels en fonction de la fréquence de travail de la pompe.

f (Hz)	Q ($L.h^{-1}$)	Q ($m^3.s^{-1}$)	Vitesse tangentielle ($m.s^{-1}$)
20	248,4	$6,9\times10^{-5}$	2,44
35	434,7	$1,2\times10^{-4}$	4,27
50	621	$1,7\times10^{-4}$	6,10

RESUMÉ

Cette thèse présente une étude physico-chimique concernant le traitement d'eaux contaminées par des cations métalliques en utilisant la coacervation complexe et la régénération des réactifs. Cette recherche a été menée afin d'évaluer les bénéfices de la coacervation par rapport à l'approche traditionnelle de la combinaison de la complexation métallique par des polymères avec leur séparation par ultrafiltration. Après un premier chapitre consacré à l'état de l'art, le deuxième concerne l'étude de la combinaison de deux polyélectrolytes complémentaires, l'acide polyacrylique et la polyéthylèneimine, pour optimiser l'élimination simultanée de cations mono et divalents en un nombre réduit d'étapes. L'ordre d'addition des réactifs s'est avéré primordial sur la qualité et l'aisance de la séparation. L'action de séparation la plus efficace a été obtenue lorsque la polyéthylèneimine vient parachever la neutralisation du complexe métal-polyacrylate. Cette séparation peu alors être facilement obtenue par voie gravitaire, mais l'ultrafiltration des surnageants améliore significativement l'élimination d'espèces colloïdales du plomb et du cadmium. Le troisième chapitre présente la première partie du traitement des boues métalliques qui vise à favoriser le recyclage des métaux et la réutilisation des polyélectrolytes. Dans cette partie, la séparation des métaux a été étudiée par électrolyse et par précipitation sélective à l'aide du sulfure de fer. L'électrolyse en milieu acide, s'est avérée la méthode la plus favorable au recyclage du métal et à la récupération des polyélectrolytes. Le dernier chapitre concerne la séparation des deux polyélectrolytes en vue de leur réutilisation comme réactifs de traitement, car il a été démontré que le traitement des métaux dans les solutions contaminées est bien meilleur lorsque les deux polyélectrolytes sont ajoutés de manière espacée. Un traitement par précipitation sélective du polyacrylate de sodium avec l'acétone a été comparé avec la séparation par ultrafiltration. Tandis que le premier s'est avéré efficace, mais polluant, le second n'a pas permit de trouver des conditions favorables à la séparation des deux polyélectrolytes.

MOTS CLES

Traitement des eaux, métaux, polyélectrolytes, séparation, coacervation, membranes, réutilisation, recyclage

ABSTRACT

This thesis presents a physico-chemical study devoted to the treatment of aqueous solutions contaminated by metal cations using complex coacervation and recovery of reactants. The aim of this research study was to assess the benefits of coacervation with respect to the usual approach that involves the combination of metal complexation with polymers and their removal from solutions by ultrafiltration. The first part was devoted to the state of the art, the second one reports the study concerning the combination of two complementary polyelectrolytes, the polyacrylic acid and the polyethyleneimine, in order to optimise the simultaneous removal of mono and divalent cations in a reduced number of steps. The order for the addition was of main importance on the quality and the easiness of the separation. The most effective separation was obtained when the polyethyleneimine was used to end the charge neutralisation of the metal-polyacrylate complexes. In this condition, a gravity separation may be carried easily, but the ultrafiltration of supernatant solutions significantly improved the removal of Pb- and Cd-colloidal species. The third chapter presents the first step of the sludge treatment which aims at encouraging the recycling of metals and the reuse of the polyelectrolytes. In this part, electrolysis and selective precipitation using iron sulphide were assessed to remove metals. The most favourable method for metal recycling and polyelectrolyte reuse was electrolysis in moderately acid conditions. The last part reports a study for the separation of polyacrylic acid and polyethyleneimine from the free metal sludges as it was shown that the removal of metals from metal contaminated solutions was much more effective when the polylectrolytes were added separately. Polyelectrolytes separation was compared using acetone for the polyacrylate precipitation and ultrafiltration. Whereas the former method was effective, but not green, the latter was not found compatible with the selective separation of the polyelectrolytes.

KEYWORDS

Wastewater treatment, metals, polyelectrolytes, separation, coacervation, membranes, reuse, recycling