

# Elimination de l'ion chrome hexavalent dans l'eau par les celluloses greffées

Chromium removal in water by modified cellulose

---

M. J. SARRE, M. MAZET (1)

---

## RÉSUMÉ

L'étude concerne le chrome (VI) et son élimination dans l'eau par les celluloses greffées (échangeuse d'anions) AE<sub>2</sub> sous forme OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>.

La capacité d'échange correspond à 0,5-0,6 meq g<sup>-1</sup> de cellulose. Les cinétiques d'échanges du Cr (VI) avec les ions Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>=</sup> ont été déterminées en fonction du pH du milieu, de la température, de la force ionique, de la quantité de détergents et des formes de celluloses AE<sub>2</sub>. Les résultats expérimentaux montrent que les formes de celluloses sont efficaces dans l'ordre OH<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>=</sup> vis-à-vis du Cr (VI) et que l'échange décroît pour les ions étudiés dans l'ordre suivant : CrO<sub>4</sub><sup>=</sup> > Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup> > HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Mots-clés : celluloses greffées, échange d'ions.

## SUMMARY

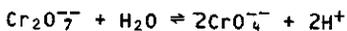
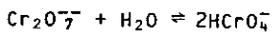
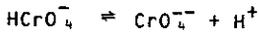
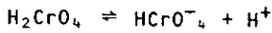
Ion exchange is used extensively for water and waste water treatment for the removal of a variety of ion species. It is known that at acidic pH some anion-exchange resins can selectively remove and recover chromate from cooling water (SENGUPTA, 1986) where chromate is used as a corrosion inhibitor. This method is

---

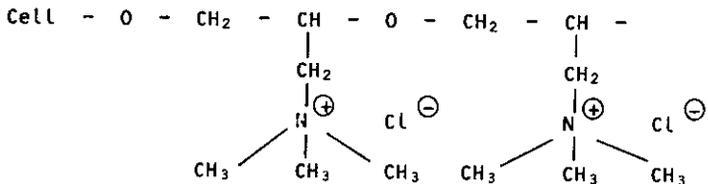
(1) Laboratoire de Génie Chimique Traitement des Eaux. Faculté des Sciences, 123, avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France.

employed for plating waste treatment and to recover hexavalent chromium. The waste stream is first passed through a cation exchanger to remove metal ions such as iron, zinc, nickel and trivalent chromium. The hexavalent chromium passes through as  $\text{CrO}_4^{2-}$  and is subsequently removed in an anion exchanger.

Hexavalent chromium may exist in the aqueous phase in different ionic forms with total chromate concentration and pH dictating which particular chromate species will predominate. The equilibrium reactions for different Cr (VI) species are :



In the present study a description is given of the extraction of small quantities of Cr (VI) ion in water by modified cellulose (anionic form, (AE<sub>2</sub>) counterions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 0,5-0,6 meq l<sup>-1</sup> ion exchange capacity) which is represented by the following chemical formula : (CHATELIN, 1982 ; WATTIEZ, CHATELIN, 1981).



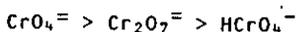
Kinetics of exchange and effects of pH, competing ions, concentration, temperature, ionic strength, surfactants and types of cellulose ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) have been studied.

Chromate only, chromate-pH, chromate-chloride, chromate-sulfate and chromate-surfactant kinetics ( $20 \pm 1^\circ \text{C}$ ) were determined for different anionic forms of modified cellulose. Kinetics data were generated by a batch equilibration technique where a weighed amount (5 g) of modified cellulose was shaken gently for 0.5-1 h with a fixed volume of solution (500 ml) containing Cr (VI) with successively  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , a surfactant of known initial composition. At the end of the equilibration solution, the composition was determined again to calculate the Cr (VI) uptake. Equilibrium was achieved in 0.5 h, but 75 % of Cr (VI) was removed in 5 min.

## RESULTS

Some specific aspects of the ion-exchange process for chromate recovery from industrial waste have been reported.

It was observed that the more efficient types of cellulose for chromium removal where  $\text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  respectively and that ion exchange decreased as follows :



Key-words : modified cellulose, ionic exchange.

---

## INTRODUCTION

---

Les celluloses greffées ont fait récemment leur apparition sur le marché et, si leur principe de fonctionnement se révèle semblable à celui des résines synthétiques, leurs caractéristiques et leurs conditions d'emploi sont différentes.

Les celluloses greffées pourraient présenter un certain intérêt pour l'extraction et la concentration des composés organiques et des métaux en solution aqueuse.

Dans ce domaine, l'utilisation des celluloses greffées permettrait de réaliser une concentration de la pollution, un recyclage de l'eau épurée mais aussi un recyclage des produits après élimination des impuretés.

Cette étude concerne l'élimination des ions chromate et bichromate de solutions provenant d'effluents industriels de type traitement de surface ou de circuits d'eau de refroidissement. Dans tous les cas, étant donné leur prix de revient actuel (150 F/kg) les celluloses greffées ne pourront être employées qu'en fin de chaîne de traitement pour enlever les faibles concentrations d'ions en chrome hexavalent. SENGUPTA *et al.*, 1986, ont montré récemment que la présence simultanée d'ions sulfate et d'ions chlorure à des concentrations de 500 à 4 000 mg.l<sup>-1</sup> entraîne des perturbations pour l'échange d'ions lorsqu'on emploie des résines échangeuses d'ions. Ce problème de compétition dans l'échange pouvant également avoir lieu avec les ions contenus dans les solutions de bain de chromage, il nous a paru utile de préciser le comportement des celluloses greffées par l'étude qui fait l'objet de ce travail.

---

## 1 - MATÉRIEL ET MÉTHODE

---

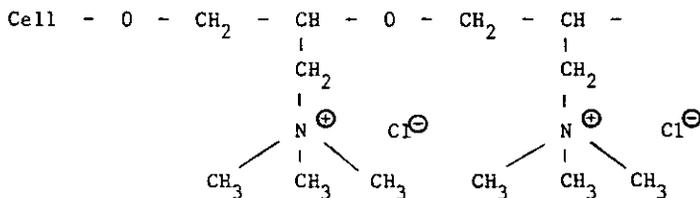
Les celluloses greffées font partie de la grande famille des matériaux obtenus par la technique du greffage et réalisent l'association de la cellulose composé macromoléculaire hydrophile avec un polyélectrolyte. Le procédé de fabrication a été mis au point par WATTIEZ, CHATELIN et CUVELIER (procédé CAPT'ION, I.T.F. Lyon) et actuellement peu d'études ont été publiées (GANGNEUX, WATTIEZ, 1976).

Les celluloses greffées permettent de combiner des fonctions de filtration jusqu'à quelques microns de par la nature du substrat (cellulose), et des fonctions d'échange d'ions, la fonction filtration étant accessible en regard de la fonction échange.

Les celluloses greffées ont une structure très ramifiée et, grâce à l'absence de noeuds de réticulation, les sites actifs sont facilement accessibles ce qui entraîne des cinétiques d'échange très rapides, un temps de régénération très court et un volume de régénérant faible. La capacité d'échange utile correspond intégralement à la capacité d'échange théorique ou totale.

La durée de vie dépend essentiellement des conditions de mise en oeuvre et de l'agressivité des solutions à traiter.

Le type de cellulose greffée que nous avons utilisé possède des groupements fonctionnels ammonium quaternaire  $-N^+$   $(CH_3)_3$  greffés à l'aide du chlorure d'époxypropylammonium sur les fonctions alcools de la cellulose et dont la formule peut être représentée par :



Le contre ions  $Cl^-$  peut être remplacé par d'autres anions tels que  $OH^-$ ,  $SO_4^{=}$ ,  $CO_3^{=}$ ,  $CH_3COO^-$ . La température maximum d'emploi est de  $90^\circ C$ , le pH d'utilisation compris entre 1 et 11 (COMBES, 1981).

Les celluloses greffées  $AE_2$  livrées par le fabricant sous forme de feuilles contiennent des impuretés qu'il faut éliminer avant les essais. Pour cela, les feuilles sont lavées abondamment à l'eau distillée tiède puis séchées à l'étuve à la température de  $40^\circ C$  jusqu'à poids constant. Elles sont découpées pour obtenir une défibration assez fine et un meilleur contact liquide-solide.

Tous les essais sont menés dans des séries de béciers de 1 litre, et sous agitation, 10 g de celluloses greffées  $AE_2$  sont mis en contact avec 1 l de solution de  $K_2Cr_2O_7$  à  $49 \text{ mg.l}^{-1}$  soit  $167 \text{ } \mu\text{mole.l}^{-1}$  correspondant à  $0,017 \text{ g.l}^{-1}$  de Cr (VI) ou  $334 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$  de Cr (VI).

Du début à la fin des essais le pH subit que de très légères variations de  $\pm 0,1$  unités de pH.

---

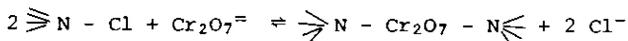
## 2 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX : ÉTUDE DE LA FIXATION DU CHROME (VI) SUR DES CELLULOSES GREFFÉES TYPE $AE_2$

---

La capacité d'échange de la cellulose greffée s'exprime en milliéquivalent par gramme de matière sèche. On suppose que tous les sites d'échange sont accessibles et que la capacité ainsi déterminée expérimentalement correspond à la totalité des sites existants du fait de la structure non réticulée.

### 1 - Capacité d'échange des celluloses greffées $AE_2$ (forme $Cl^-$ , $OH^-$ et $SO_4^{=}$ )

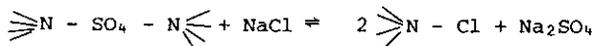
La détermination expérimentale de la capacité d'échange s'effectue par réaction entre les ions chlorures de la cellulose greffée et les ions bichromatés selon la réaction :



puis par dosage des ions bichromates restant en solution.

Les celluloses greffées prennent une couleur orangée et le bichromate peut être récupéré quantitativement par élution à la soude.

Nous avons utilisé la même méthode pour les celluloses greffées (OH<sup>-</sup>) alors que pour les celluloses greffées AE<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>), nous les avons traitées par une solution de chlorure de sodium pendant deux heures sous agitation,



puis, dosé les ions sulfate restés en solution par néphélométrie ; les résultats moyens obtenus montrent que ces matériaux ont une capacité d'échange de 0,57 méq/g. Cette capacité peut varier de 0,5 à 0,6 méq/g suivant les conditions de fabrication des lots de celluloses greffées comme nous l'avons constaté par la suite. La capacité d'échange est égale à 4,2 méq/g pour les résines IRA 900 et IRA 94 utilisées par SENGUPTA *et al.*, (1986).

## 2 - Cinétique d'échanges

Lorsqu'il se produit dans les résines des réactions, elles obéissent aux lois habituelles de la cinétique et des équilibres chimiques.

En ce qui concerne la cellulose AE<sub>2</sub>, il n'a pas été constaté expérimentalement de différence appréciable entre la cellulose en plaque de dimensions variées et la même cellulose réduite à l'état de fibres. Le problème de la diffusion des ions à l'intérieur de ce matériau ne peut être pris en compte dans la mesure où tous les sites sont accessibles au même instant et qu'il n'y a pas de cheminement des ions à l'intérieur de la matière polymère comme dans le cas des résines après gonflement dans l'eau.

Nous avons donc étudié l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur la vitesse globale d'établissement des équilibres d'échange pour le Cr (VI), notamment l'influence du pH, de la température, de la salinité du milieu, de la présence de tensioactifs et des formes de cellulose AE<sub>2</sub> (Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>).

### a. Influence du temps sur la fixation du chrome hexavalent sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub> (sous forme Cl<sup>-</sup>)

La faible concentration en bichromate de la solution utilisée tient compte de la capacité d'échange théorique des celluloses greffées AE<sub>2</sub>. Cette capacité déterminée précédemment correspond pour 10 g de cellulose à 5,7 méq. soit une quantité maximale échangeable de 0,84 g.l<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2855 μmole.l<sup>-1</sup>). A l'instant *t*, une prise d'essai de 50 ml de solution K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est dosée.

On effectue ainsi une série de mesures en faisant varier le temps de réaction jusqu'à obtenir l'équilibre d'échange. L'évolution de la réaction correspond au tracé de la courbe, figure 1, où l'on a porté la concentration de Cr (VI) échangée (Ce), en fonction du temps de réaction *t* pour une température de 20 ± 1 °C.

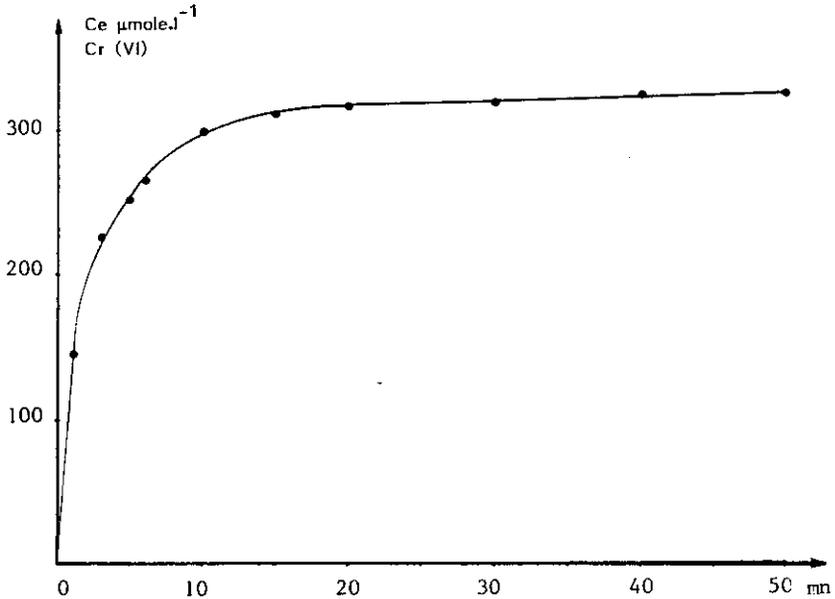


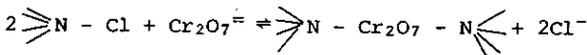
Figure 1.- Cinétiques d'échange du Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) sur les celluloses greffées  $\text{AE}_2$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = concentration échangée de Cr (VI).

Figure 1.- Kinetics of Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) exchange on modified celluloses  $\text{AE}_2$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = Cr (VI) concentration exchanged.

La fixation du chrome hexavalent est relativement rapide (45 % pour une minute de contact). Au bout de 30 mn, il s'établit un équilibre entre les ions bichromate de la solution et les sites d'échange de la cellulose  $\text{AE}_2$ , cet équilibre restant inchangé au bout de 5 h.

Un essai identique réalisé avec de la cellulose non greffée n'a révélé aucune adsorption ou échange de chrome et ceci dans les limites d'erreurs du dosage du chrome ( $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) soit  $10 \mu\text{mole.l}^{-1}$  de Cr (VI).

Si la réaction d'échange du Cr (VI) sur les celluloses greffées  $\text{AE}_2$  peut être assimilée à une réaction simple bimoléculaire, de la forme :  
 $A + B \rightleftharpoons AB$



et en considérant les concentrations initiales de A et de B équimolaires avec  $[A]$  = concentration molaire de la solution de bichromate de potassium au temps  $t$ ,  $[A_0]$  la concentration initiale pour  $t = 0$  ( $167 \mu\text{mole.l}^{-1}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) et  $[B]$  = nombre de sites équivalents de la cellulose greffée participant à la réaction d'échange avec les ions bichromate (capacité totale de la cellulose  $2,85 \text{ méq}$ ), la vitesse de réaction s'exprime par :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A][B] = K [A]^2$$

K constante de vitesse qui dépend de la nature des réactifs et de la température. L'intégration donne, compte tenu des conditions initiales pour  $t = 0$ ,  $[A] = [A_0]$ ,

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = Kt$$

On obtient classiquement une droite de pente égale à K, qui aux erreurs expérimentales près, peut être considérée comme constante et égale à  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1} \mu\text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$  (en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ ).

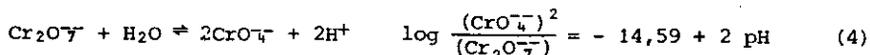
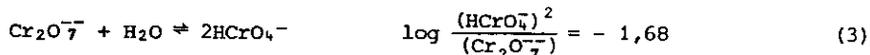
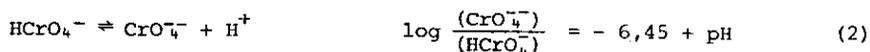
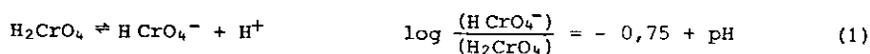
D'après ces résultats, il semblerait que la réaction d'échange du chrome hexavalent sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub> soit d'ordre 2.

b. Influence du pH de la solution sur la fixation du chrome hexavalent sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub> (sous forme  $\text{Cr}^{VI}$ )

SENGUPTA *et al.*, (1986), ont montré, d'une part, qu'à pH acide certaines résines échangeuses d'ions ont une capacité d'échange pour les ions chrome (VI) beaucoup plus grande qu'à pH basique et, d'autre part, que de nouveaux types de résines à matrices polystyrène plus hydrophobes que les précédentes ont une très forte affinité pour les ions  $\text{Cr}^{VI}$  à pH basique.

Le  $\text{Cr}^{VI}$  peut exister en solution dans l'eau sous différentes formes ioniques lesquelles sont étroitement liées au pH de la solution.

Les réactions suivantes concernent l'existence de ces différentes formes en fonction du pH à 25 °C (DELTOMBE *et al.*, 1963).



On peut remarquer que la réaction (3) est une réaction de dimérisation indépendante de la présence des ions  $\text{H}^+$  et ceci dans un certain domaine de pH, mais dépendante de la concentration initiale comme on peut le constater sur le diagramme classique de POURBAIX correspondant.

A l'aide de ce diagramme on remarque que pour une concentration en  $\text{Cr}^{VI}$  de  $0,017 \text{ g.l}^{-1}$  l'espèce prédominante est l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  pour un pH compris entre 1 et 6.

Le domaine d'utilisation des celluloses greffées indiqué par le fabricant étant compris entre les pH 1 et 11, nous avons donc étudié la fixation des ions  $\text{Cr}^{VI}$  pour un pH = 2 ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique IN et pour le pH = 10 ajusté à l'aide d'une solution de soude IN à une température de 20 °C (figure 2).

D'après le diagramme de Pourbaix et pour une solution de  $0,017 \text{ g.l}^{-1}$  en  $\text{Cr}^{VI}$ , on constate que pour le pH = 2 on est en présence des deux

espèces  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{HCrO}_4^-$  en quantité sensiblement égale alors que pour le  $\text{pH} = 10$  la seule espèce en solution est l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

On remarque d'après les courbes de la figure 2 que les ions chromates d'une part et les ions bichromates et chromates acides d'autre part s'échangent apparemment avec la même intensité sans pouvoir indiquer si l'équilibre (équation 3) est déplacé au voisinage des centres actifs.

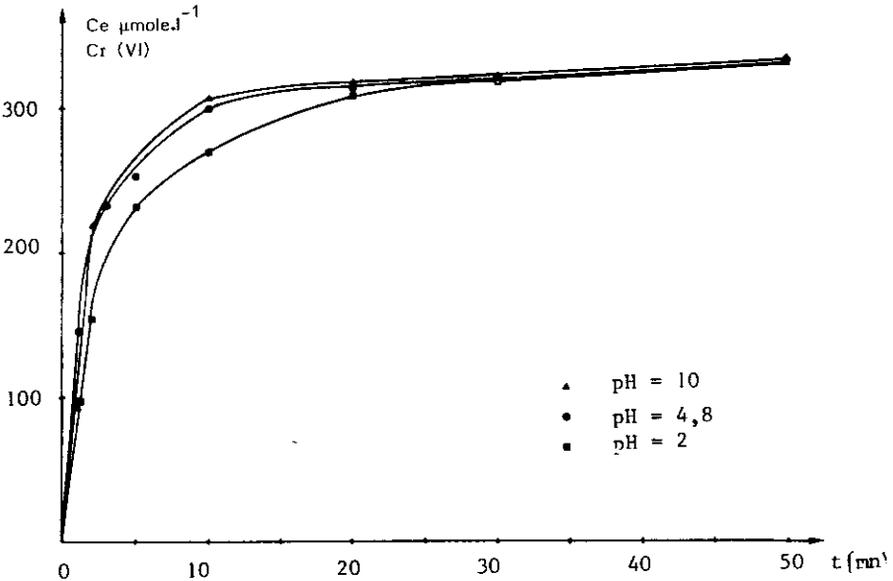


Figure 2.- Influence du pH sur la cinétique d'échange du Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) sur les celluloses greffées  $\text{AE}_2$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = concentration échangée de Cr (VI).

Figure 2.- pH influence on kinetics Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) exchange on modified celluloses  $\text{AE}_2$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = Cr (VI) concentration exchanged.

La très légère différence que l'on observe au bout de 10 minutes montre que la vitesse de fixation des ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{pH} = 10$ ) est légèrement supérieure à celle des ions bichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et chromate acide  $\text{HCrO}_4^-$  à  $\text{pH} = 4,8$  ou  $\text{pH} = 2$ . Cette différence obtenue régulièrement pour plusieurs essais identiques, peut être due en partie à la dimension plus importante des ions bichromate qui auraient plus de difficultés (encombrement stérique) à accéder aux sites d'échange que les ions chromate. L'échelle d'affinité  $\text{CrO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{HCrO}_4^-$  correspond, en général, au comportement des ions en présence de résines échangeuses d'ions : l'échange se fait mieux si la valence de l'ion est élevée.

Les résultats sont différents de ceux obtenus par SENGUPTA et CLIFFORD, (1986) sur les résines. Ces auteurs observent que l'échange du chrome (VI) se fait mieux en milieu acide qu'en milieu basique, ce qui peut être relié non seulement à l'existence des différentes formes de Cr (VI) dans le milieu en fonction du pH, mais entraîne également une meilleure sélectivité de la résine pour le chrome, comparée à celle des

ions chlorure et des ions sulfate.

c. Influence de la température du milieu sur la fixation du chrome hexavalent sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub>

La fixation des ions chrome (VI) a été étudiée pour les températures de 7, 20 et 40 °C, (bain thermostatique). Les courbes obtenues (figure 3) indiquent que la vitesse d'échange augmente avec la température, ce qui est en accord avec les lois de la cinétique chimique.

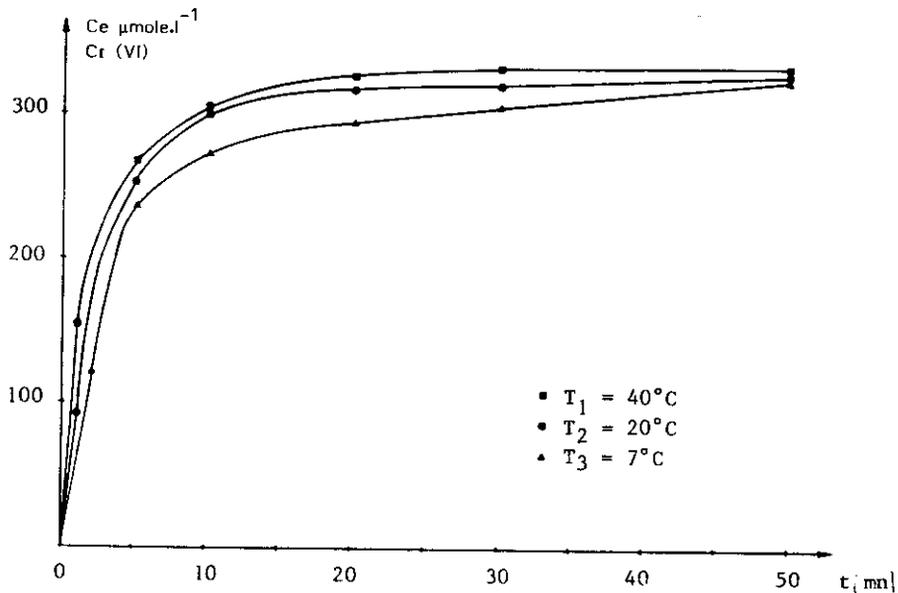


Figure 3.- Influence de la température sur la cinétique d'échange du Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub> ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )

Ce = concentration échangée de Cr (VI).

Figure 3.- Temperature influence on kinetics Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) exchange on modified celluloses AE<sub>2</sub> ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
Ce = Cr (VI) concentration exchanged.

Le résultat est conforme à celui observé avec les résines, la température ayant dans tous les cas un effet accélérateur de la mise en équilibre.

d. Influence des sels minéraux sur la fixation du chrome hexavalent sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub>

Nous avons étudié l'influence successive du chlorure de sodium et du sulfate de sodium à des concentrations variées sur la vitesse d'échange des ions Cr (VI) à la température de 23 °C et pour un pH initial de 5,8 (pH final : 5,95).

Un certain nombre d'essais ont été réalisés et les résultats sont reportés sur la figure 4 : concentration des ions Cr (VI) échangés pour des concentrations en 0,1 ; 0,01 ; 0,001 mole.l<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> (NaCl) et la figure 5 : concentration des ions Cr (VI) échangés en présence de 0,1 ; 0,01 mole.l<sup>-1</sup> et 334 μmole.l<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

On remarque que les ions Cl<sup>-</sup> et les ions SO<sub>4</sub><sup>=</sup> interviennent dans la réaction d'échange des celluloses greffées avec les ions Cr (VI) puisque leur présence modifie la cinétique d'échange ainsi que la capacité d'échange du Cr (VI).

□ Influence des ions chlorure (figure 4)

Pour des concentrations faibles d'ions Cl<sup>-</sup> équivalentes à celles des ions Cr (VI), on constate d'une part qu'il n'y a pas une trop grande influence de ces ions sur la cinétique d'échange des ions Cr (VI), le tracé des courbes étant identique, et d'autre part, qu'au bout d'un temps de 30 mn on obtient la même quantité d'ions Cr (VI) échangée en présence d'ions Cl<sup>-</sup>.

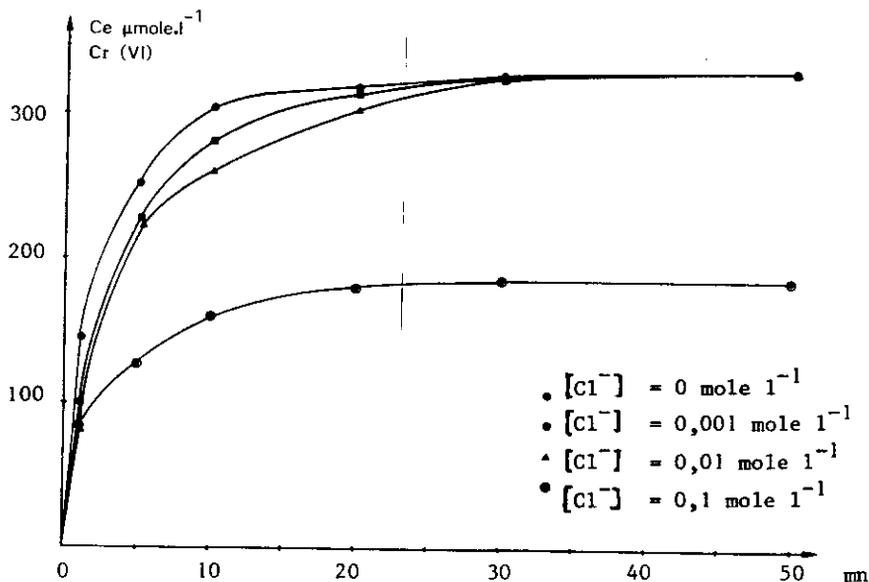
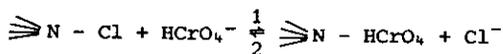


Figure 4.- Influence de la quantité de NaCl sur la cinétique d'échange du Cr (VI) (334 μmole.l<sup>-1</sup>) sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub> (10 g.l<sup>-1</sup>)  
Ce = concentration de Cr (VI) échangée.

Figure 4.- NaCl influence on kinetics Cr (VI) (334 μmole.l<sup>-1</sup>) exchange on modified celluloses AE<sub>2</sub> (10 g.l<sup>-1</sup>)  
Ce = Cr (VI) concentration exchanged.

Il faut donc conclure que l'effet compétitif des ions Cl<sup>-</sup> vis-à-vis des ions Cr (VI) sous la forme HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> est faible, même négligeable, les charges électrostatiques étant les mêmes dans ce cas. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu à pH = 2 (milieu acidifié par HCl) figure 2,

pour lequel la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  égale à  $0,01 \text{ mole.l}^{-1}$  est 30 fois plus importante que celle des ions  $\text{Cr (VI)}$ . Lorsque la concentration en ion  $\text{Cl}^-$  est de  $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$ , on constate une diminution de la vitesse d'échange ainsi qu'une diminution de la capacité d'échange de la cellulose pour les ions  $\text{Cr (VI)}$ ; dans ce cas, la force ionique du milieu devient grande empêchant la fixation des ions  $\text{Cr (VI)}$  et l'équilibre de la réaction est fortement déplacé dans le sens 2 par suite de la très grande quantité d'ions  $\text{Cl}^-$ :



□ Influence des ions sulfate (figure 5)

Comparativement l'effet des ions sulfate est beaucoup plus marqué que celui des ions chlorure. Cependant, pour une concentration identique en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Cr (VI)}$  ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ), on n'observe pas de différence notable.

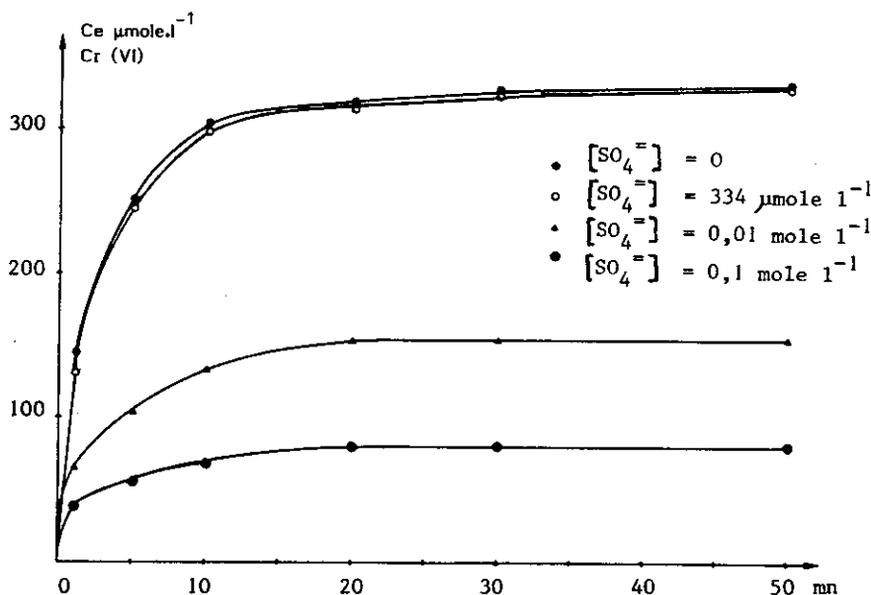


Figure 5.- Influence de la quantité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la cinétique d'échange  $\text{Cr (VI)}$  ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) sur les celluloses greffées forme  $\text{Cl}^-$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )

$C_e$  = concentration échangée de  $\text{Cr (VI)}$ .

Figure 5.-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  influence on kinetics  $\text{Cr (VI)}$  ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) exchange on modified celluloses  $\text{AE}_2 \text{Cl}^-$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )

$C_e$  =  $\text{Cr (VI)}$  concentration exchanged.

Pour des concentrations de  $0,01 \text{ mole.l}^{-1}$  en  $\text{SO}_4^{=}$  (soit 30 fois la concentration initiale en Cr (VI) est de  $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$  en  $\text{SO}_4^{=}$  (soit 300 fois la concentration en Cr (VI)), on obtient un effet beaucoup plus marqué que pour les mêmes concentrations molaires en ions chlorure.

Ces constatations sont à rapprocher des phénomènes observés avec les résines ; l'effet de ralentissement de la diffusion des ions dans le réseau macromoléculaire est d'autant plus sensible que la charge de l'ion est élevée, et la vitesse d'échange est plus faible pour les ions de charge élevée que pour les ions de dimension comparable mais de charge unité.

Si l'on compare les ions  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$  pour des concentrations identiques on peut déduire, d'après les états d'équilibres (figure 6), que l'affinité des ions pour la cellulose greffée  $\text{AE}_2$  va dans le sens suivant :  $\text{HCrO}_4^- > \text{SO}_4^{=} > \text{Cl}^-$ . Pour de fortes concentrations en ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{=}$ , la fixation du Cr (VI) est fortement perturbée. En tenant compte des concentrations, l'échelle d'affinité reste la même.

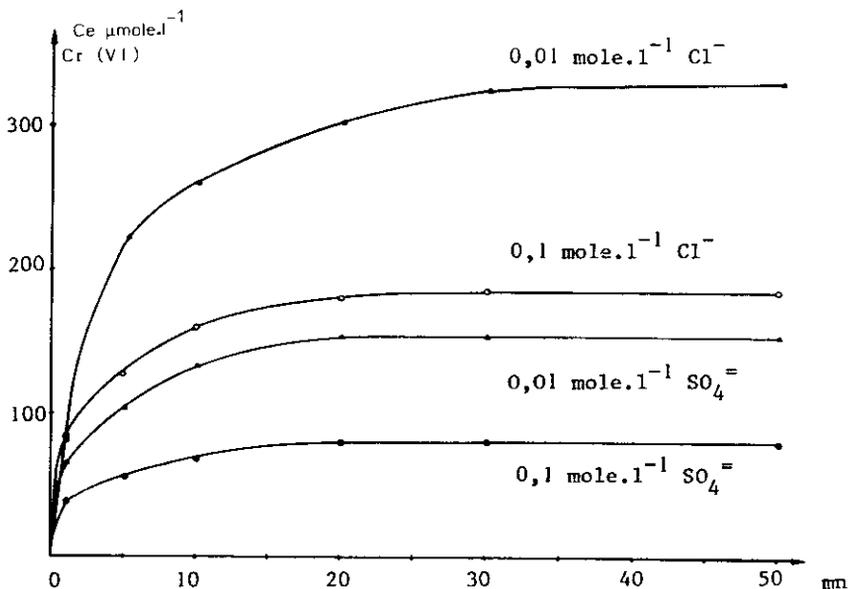


Figure 6.- Etude comparative de l'influence de  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la cinétique d'échange du Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) sur les celluloses greffées  $\text{AE}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = concentration échangée en Cr (VI).

Figure 6.- Comparative study of  $\text{NaCl}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , influence on kinetics Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) exchange on modified celluloses ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = Cr (VI) concentration exchanged.

e. Influence d'un tensioactif anionique sur la fixation du chrome hexavalent sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub>

L'utilisation de tensioactifs dans les bains de chromage permet de réduire l'évaporation du bain et de former une couche mousseuse en surface, qui limite le transport des composants chimiques du bain par les pièces vers la chaîne de rinçage.

Le tensioactif utilisé est le dodécylsulfate de sodium (DSS) de formule : CH<sub>3</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-O-SO<sub>3</sub>Na, c'est un produit commercial MERCK de pureté 99 %.

Nous avons étudié successivement l'influence du DSS à des concentrations de 2 mg.l<sup>-1</sup>, 5 mg.l<sup>-1</sup> et 320 mg.l<sup>-1</sup> sur la fixation des ions Cr (VI) à une température de 20 °C à pH = 5,2 ± 0,1.

On constate d'après les courbes de la figure 7 que le tensioactif n'a pas d'influence sur la qualité totale de Cr (VI) échangée contrairement à ce qui se produit lorsque l'on est en présence d'ions Cl<sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>=</sup>.

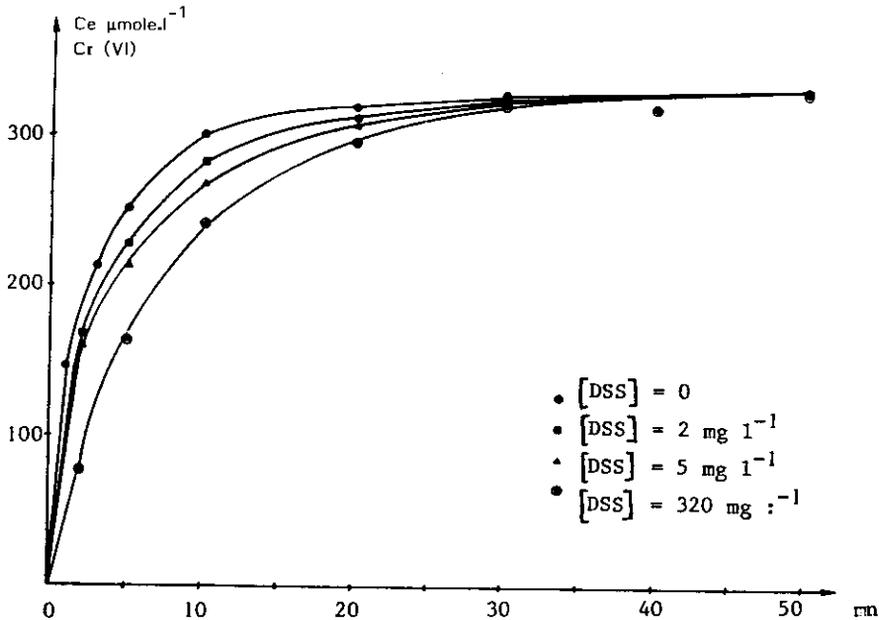


Figure 7.- Influence du DSS sur la cinétique d'échange du Cr (VI) (334 μmole.l<sup>-1</sup>) sur les celluloses greffées AE<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> (10 g.l<sup>-1</sup>)  
Ce = concentration échangée en Cr (VI).

Figure 7.- DSS influence on kinetics Cr (VI) (334 μmole.l<sup>-1</sup>) exchange on modified celluloses AE<sub>2</sub> Cl<sup>-</sup> (10 g.l<sup>-1</sup>)  
Ce = Cr (VI) concentration exchanged.

L'action du tensioactif se traduit par une diminution de la vitesse de fixation des ions chromate acide et bichromate.

Le groupement anionique du tensioactif n'entrerait donc pas en compétition d'échange avec les ions Cr (VI), mais la mobilité des ions métalliques et/ou l'accessibilité de ces ions aux sites actifs des celluloses greffées seraient perturbées par suite d'une modification de la tension superficielle des forces d'adhérences et de l'atténuation du mouillement. L'influence défavorable des tensioactifs anioniques sur les vitesses d'échange des ions Cr (VI) est également constatée lorsque l'étude a été réalisée sur des effluents industriels de chromage.

f. Influence de l'anion accompagnateur ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ) des celluloses greffées sur la cinétique d'échange du Cr (VI)

Les celluloses industrielles lavées puis séchées sont conditionnées sous forme ( $\text{OH}^-$ ) par traitement avec un excès de soude 0,1 N. Après deux heures d'agitation, les papiers sont essorés, puis rincés à l'eau distillée jusqu'à pH constant.

Pour la préparation des celluloses sous forme ( $\text{SO}_4^{=}$ ) le matériau est traité pendant 2 h sous agitation avec une solution de sulfate de sodium 0,1 M en excès, puis essoré et rincé à l'eau distillée jusqu'à pH constant.

□ Cas des celluloses greffées  $\text{AE}_2$  sous la forme  $\text{OH}^-$

L'évolution de la réaction d'échange correspond au tracé de la courbe de la figure 8 pour une température de 20 °C.

La fixation du Cr (VI) est relativement rapide et au bout d'une minute 30 % du Cr (VI) sont échangés sur les celluloses  $\text{AE}_2$  ( $\text{OH}^-$ ). L'équilibre d'échange entre les ions bichromate et les sites de la cellulose  $\text{AE}_2$  ( $\text{OH}^-$ ) s'établit au bout de 15 mn de contact et ne varie plus par la suite.

Si l'on compare ce résultat avec la vitesse de fixation du Cr (VI) sur les celluloses  $\text{AE}_2$  ( $\text{Cl}^-$ ) (figure 1), jusqu'à un temps  $t = 8$  mn, la vitesse d'échange est sensiblement identique, on observe une légère diminution de la quantité de Cr (VI) échangée de l'ordre de 10 % pour 1 mn et de 5 % pour 3 mn de contact. Ces phénomènes sont inversés après un temps de réaction de 10 mn. Par les celluloses  $\text{AE}_2$  ( $\text{OH}^-$ ) l'équilibre d'échange est très vite atteint en 15 mn, il apparaît qu'au bout de 30 mn pour les celluloses  $\text{AE}_2$  ( $\text{Cl}^-$ ).

Le groupement fonctionnel de type ammonium quaternaire -  $\text{N}^+$  ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> confère aux celluloses des propriétés fortement basiques. Elles échangent très facilement les ions  $\text{OH}^-$  contre les ions bichromate et chromate acide, l'ion  $\text{OH}^-$  étant moins bien fixé ou plus facilement échangé que les ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{SO}_4^{=}$ , ce qui se traduit expérimentalement sur les courbes de la figure 8 où l'on a reporté les courbes cinétiques d'échange des ions Cr (VI) pour les celluloses greffées sous la forme  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{=}$ .

□ Cas des celluloses greffées  $\text{AE}_2$  sous la forme  $\text{SO}_4^{=}$

La courbe (figure 8) obtenue indique que la vitesse de fixation du Cr (VI) sur les celluloses greffées  $\text{AE}_2$  sous la forme  $\text{SO}_4^{=}$  est inférieure

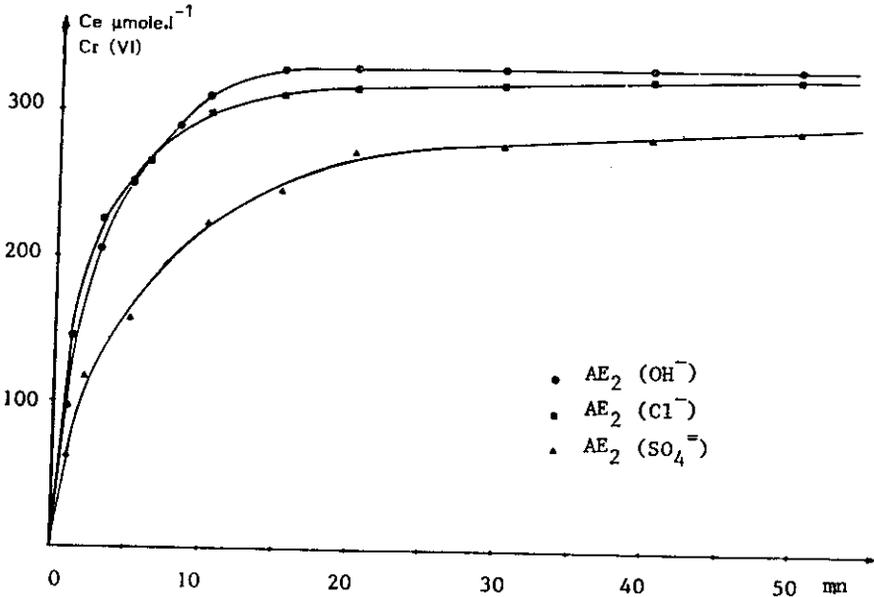


Figure 8.- Influence de l'anion des celluloses  $\text{AE}_2$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ ) sur la cinétique d'échange du Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ )  
 $C_e$  = concentration échangée.

Figure 8.- Influence of modified celluloses species ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ( $10 \text{ g.l}^{-1}$ ) on the kinetics Cr (VI) ( $334 \mu\text{mole.l}^{-1}$ ) exchange  
 $C_e$  = Cr (VI) concentration exchanged.

à celle constatée sur les celluloses  $\text{AE}_2$  sous forme  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  ; ainsi pour 30 mn on a une réduction de 13 % à 16 % de la concentration échangée en Cr (VI).

L'équilibre d'échange apparent est atteint au bout d'un temps de 150 mn et ne varie pas par la suite, comme on a pu le constater au bout de 5 h de contact, ce qui correspond à une concentration en Cr (VI) échangé de  $325 \mu\text{mole.l}^{-1}$ . Ce résultat traduit les effets de compétition entre les différents ions et l'existence des équilibres multiples entre les sites échangeurs et les ions sulfate et chromate. On constate donc que l'affinité des celluloses  $\text{AE}_2$  pour les anions en faible concentration aqueuse augmente avec la valence ou la charge ionique et pour une même charge avec la masse de l'ion selon la séquence :  $\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Cr (VI)} < \text{SO}_4^{2-}$ . Les contre ions  $\text{SO}_4^{2-}$  seraient donc cédés plus faiblement au profit des ions chromates acides, par contre il semblerait que les ions bichromates soient échangés plus facilement avec les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  de la cellulose.

Les vitesses de fixation d'ions sur les celluloses greffées  $\text{AE}_2$  seront plus grandes et les échanges plus importants et surtout favorisés lorsque le contre ion échangé est l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

---

### 3 - CONCLUSION

---

Les celluloses greffées font partie de la grande famille des matériaux échangeurs d'ions obtenus par la technique du greffage et réalisent l'association, sans aucune réticulation, de la cellulose composé macromoléculaire hydrophile insoluble avec un polyélectrolyte.

La cellulose greffée utilisée est une cellulose échangeuse d'anions forte :  $AE_2$  (capacité d'échange : 0,5 à 0,6 méq/g).

L'étude est basée sur l'élimination du chrome hexavalent sous la forme d'ions chromate et bichromate de solutions provenant d'effluents industriels de chromage.

Avant d'envisager une application industrielle des celluloses greffées, il convient d'étudier comme il a été fait dans ce travail, leur aptitude à fixer le chrome (VI) en tenant compte de l'influence de divers facteurs sur la cinétique des échanges : pH, température, salinité du milieu, présence de tensioactifs, différentes formes de celluloses ( $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{=}$ ) ; de définir les conditions de mise en oeuvre et d'analyser le comportement des celluloses vis-à-vis du type de solutions à traiter. Les résultats des essais réalisés au laboratoire sur des solutions synthétiques composées d'électrolytes présents dans les bains de chromage ont montré que les celluloses greffées sous la forme ( $OH^-$ ) étaient plus performantes que les celluloses sous forme  $Cl^-$  et  $SO_4^{=}$  pour enlever le Cr (VI) dans l'eau.

---

### REMERCIEMENTS

---

Nous remercions Messieurs WATTIEZ et CHATELIN (ITF Lyon) ainsi que M. RICHARD (CETIM Paris) pour leur aide.

---

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

COMBES J.F. (1980). Applications des celluloses greffées à l'épuration des eaux : Traitement des effluents de galvanoplastie. Thèse de 3ème cycle, Laboratoire de Génie Sanitaire, Université de Montpellier.

CHATELIN R. (1982). Les celluloses greffées échangeurs d'ions à cinétique rapide. Colloque technologies propres en traitement de surface. Edition Galvano-Organo, 274-278.

CUVELIER G., WATTIEZ D. Procédé de greffage de la cellulose. Brevets Français n°1487391 - 92522 - 1522387. 20-05-1968 ; 13-03-1967.

DELTOMBE E., DE ZOUBOV N., POURBAIX M. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars. Editeur Paris, 258.

GAGNEUX A., WATTIEZ D., (1976). Synthèse et étude des celluloses échangeuses d'ions. Leur emploi dans l'épuration des eaux résiduaires de l'industrie textile (I, II, III). *European Polymer Journal*, Vol. 12, 535-557.

SARRE M.J., RICHARD G. (1982). Premiers résultats dans l'application des celluloses greffées au traitement des eaux résiduaires de galvanoplastie. Colloque technologies propres en traitement de surface. Editions Galvano-Organo, 281-285.

SENGUPTA A.K., CLIFFORD D. (1986). Important process variables in chromate ion exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 20(2): 149-155.

SENGUPTA A.K., CLIFFORD D. et SUBRAMONIAN S. (1986). Chromate ion exchange process at alkaline pH. *Water Res.*, 20(9): 1177-1184.

WATTIEZ D. Nouveau procédé de greffage des polymères en vue de la fabrication de tissus greffés et de membranes échangeuses d'ions. Brevets Français n°7042410 - 7225472. 27-11-1970 ; 13-07-1972.

WATTIEZ D., CHATELIN R. (1981). Le greffage des polymères, application aux celluloses greffées échangeuses d'ions. *Inf. Chimie*, (213): 181-187.