

Influence de l'adsorption d'alginate sur les propriétés de membranes organiques d'ultra et de microfiltration

Influence of alginate adsorption on properties
of ultrafiltration and microfiltration organic
membranes

Jean-Pierre MALERIAT*, Pascal JAOUEN, Nathalie ROSSIGNOL,
Jean-Pierre SCHLUMPF, Francis QUEMENEUR

Reçu le 25 août 1999, accepté le 30 juin 2000**.

SUMMARY

Potential applications of microalgae and cyanobacteria for treatment of wastewater effluents using membrane-photobioreactors suffer from limited performance due to fouling effects, mainly attributable to exocellular polysaccharides secreted by these micro-organisms. A membrane photobioreactor is defined as a process associating the culture of photosynthetic micro-organisms with a continuous separation by membrane filtration of the biomass and the water treated. The goal of the present laboratory-scale study was to quantify polysaccharide adsorption effects on organic membranes (ultra and microfiltration) characterised by different materials and surface charges. Sodium alginate was used as the "model adsorbate".

Seven plane organic membranes were tested. The influence of membrane cut-off (or of pore diameters) as well as that of the material polyethersulphone (PES), polyacrylonitrile (PAN), polyvinylidene fluoride (PVDF) and of its properties (hydrophobicity, surface charges...) were assessed. The study consisted of two parts:

- the first part was concerned with the kinetics of alginate adsorption and the influence of contact time and solute concentrations on the reduction of pore diameter (ZEMAN, 1983) or on the increase of hydraulic resistance (MATTHIASSEN, 1983);
- the second part dealt with adsorption equilibrium (formulations of LANGMUIR and FREUNDLICH).

The study constituted the first step of a research program aimed at developing membrane photobioreactors for the treatment of specific industrial effluents.

Laboratoire de génie des procédés (LGP), Institut des substances et organismes de la mer - ISOMer, Centre de recherche et de transfert de technologie, Boulevard de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire, France.

* Correspondance. E-mail : jean.pierre.maleriat@lgp.univ-nantes.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 octobre 2001.

The fluid used to test the membranes was quality II pure water (ISO 3696 norm). Tangential velocities were set to $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, corresponding to a Reynolds number of 2500. To represent exopolysaccharides, we used alginic acid at concentrations of 1, 10 and $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, neutralised with sodium hydroxide at pH 9. New (or clean) membranes were first characterised through pure water flux measurements. J_0 , the flux of pure water for a new membrane, was obtained (flowrate / unit of surface area), and then the membrane was kept in contact, for a definite duration, with the alginate solution. After adsorption and rinsing, the pure water flux was measured again. J_a , the pure water flux, was measured through the membrane after adsorption.

Adsorption model at equilibrium:

The effect of adsorption is quantified under the form of the relative pore size reduction as described by ZEMAN (1983) and included in the relation: $\Delta r / r = 1 - (J_a / J_0)^{1/4}$. A variation of this quantification is that of the MATTHIASON model (1983) applied to the pure water flux, based on Darcy's law expressing the relative value of the hydraulic resistance of the adsorbed layer R_a in relation to the intrinsic resistance of the membrane R_m : $R_a / R_m = (J_0 / J_a) - 1$.

To express adsorption phenomena at the solid/liquid interface of membranes, we used Langmuir's law together with Matthiasson's experimental observation (1983): the relative resistance R_a / R_m due to adsorbed compounds is proportional to the mass "x" of solute adsorbed per unit of membrane surface area, $x = K_x \cdot R_a$. If one assumes that the mass m of a homogeneous plane membrane per unit of membrane surface area is proportional to its adsorbing surface area Ω per unit of membrane surface area ($m = K_m \cdot \Omega$), and if one combines the flux equations expressed by Darcy's and Poiseuille's laws, then the result is $m = K'_m \cdot R_m$ in a homogeneous membrane. Substituting x and m in Langmuir's law results in the equilibrium model $R_a / R_m = (J_0 / J_a) - 1 = a \cdot c / (1 + bc)$ in which c is concentration of adsorbing solute; a and b are coefficients; and R_a is the resistance due to compounds adsorbed at equilibrium.

Kinetic model:

To show the evolution of membrane resistance with time, we suggest the introduction of an empirical exponent j over the time parameter in the AIMAR *et al.* model (1988).

Results:

The effect of changing the alginate concentration reveals that the hydraulic resistance of adsorption, at equilibrium, (MATTHIASON, 1983) evolves according to Langmuir's isotherm. The relative decrease of pore radius $\Delta r / r$ in the presence of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of sodium alginate shows that a quasi-plateau is obtained after two hours using the most hydrophobic membrane.

The curves $\Delta r / r = f(t)$ for five membranes made of different materials, monitored during the transition phase before the plateau with common $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ concentrations, reveal similar adsorption behaviour, characterised by the limiting common value $\Delta r / r = 0.06 \pm 0.005$. However, the uncharged hydrophilic membrane PAN 3038 stands out owing to a much lower $\Delta r / r$ value of 0.009. This peculiar behaviour can also be observed through the influence of the alginate concentration study: hydrophobic and charged hydrophilic membranes display a saturation effect with $\Delta r / r$ little affected by the increase of alginate concentration, whereas the uncharged hydrophilic membrane PAN 3038 displays a $\Delta r / r$ value three to six times lower with great sensitivity to concentration effects at concentrations below $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The model $R_a / R_m = (J_0 / J_a) - 1 = a \cdot c / (1 + bc)$ is in agreement with the experimental results obtained with hydrophobic and hydrophilic membranes.

The proposed kinetic model shows that time dependence of $R(t)$ does not seem to be linked to the nature of membranes. However, compared with

concentration, $R(c)$ is very sensitive to the nature of membranes. A comparative study of ultra and microfiltration membranes shows that the reduction of $\Delta r/r$ values increases with molecular weight cut-off (or pore diameter).

Criteria for the choice of membranes:

A comparative study of three polyacrylonitrile membranes reveals that membrane 3038 PAN (neutral) displays a very interesting, peculiar behaviour: its

adsorption, expressed by $\frac{\Delta r}{r}$ or $\frac{R_{ae}}{R_{ae} + R_m}$ is four to six times weaker than

that of the other two. The surface charge of membranes seems to influence the intensity of adsorption in a significant way.

Wettability also has a strong influence on adsorption. The sum of resistances $R_{ae} + R_m$ of ultrafiltration membrane 3038 PAN is only four times as great as those of hydrophobic microfiltration membranes. Experimentation already showed that, in the presence of microparticles, interactions between the layer of adsorbed alginate and microparticles will increase the likelihood of fouling of microfiltration membranes, increasing their resistance up to the level of very little adsorbing ultrafiltration membrane IRIS 3038 (ROSSIGNOL *et al.*, 1999).

A culture system of marine microalgae in a membrane photobioreactor using ultrafiltration membrane IRIS 3038 PAN displayed a stable permeation flux during 6 weeks and an easy regeneration, which meant that adsorption was almost nil. The ability of some microalgae to assimilate ammonia nitrogen, nitrates and phosphates contained in waste water with excellent efficiencies (e.g., *Phormidium bohneri*: SYLVESTRE *et al.*, 1996) allows to consider the use of membrane photobioreactors for the treatment of home or industrial effluents. Other microalgae such as *Chlorella salina* (GARNHAM *et al.*, 1992) are able to fix large amounts of heavy metals (Co, Mn, Zn, etc.); grown in membrane photobioreactors, they could depollute industrial effluents.

Key-words: adsorption, alginate, ultrafiltration, microfiltration, membrane-photobioreactor.

RÉSUMÉ

Les applications potentielles des cultures de microalgues et cyanobactéries en dépollution d'effluents dans des photobioréacteurs à membrane souffrent de performances limitées par un colmatage de l'élément filtrant dû en grande partie aux exopolysaccharides sécrétés par ces micro-organismes. Cette étude du laboratoire quantifie les effets de l'adsorption de ces polysaccharides sur des membranes organiques d'ultra et microfiltration tangentielle de matériaux et charges de surface différents. L'alginate de sodium est utilisé comme adsorbant modèle. Les membranes propres sont d'abord testées par une mesure de flux à l'eau pure, puis mises en contact avec une solution d'alginate durant un temps choisi. Le flux à l'eau pure des membranes après adsorption est ensuite à nouveau mesuré.

La réduction relative du rayon de pore (ZEMAN, 1983) met en évidence l'effet de la mouillabilité et des charges superficielles. L'étude comparée de membranes d'ultra et microfiltration montre que cette réduction relative du rayon de pore augmente avec le seuil de coupure ou le diamètre de pore. L'effet de la concentration révèle aussi que la résistance hydraulique d'adsorption (MATTHIASSEN, 1983) à l'équilibre évolue selon l'isotherme de LANGMUIR. Le modèle cinétique traduisant l'évolution de la résistance d'une membrane d'ultrafiltration proposé par BAKLOUTI *et al.* (1984), amélioré par AIMAR *et al.* (1988) puis discuté par RUIZ-BEVIÁ *et al.* (1997), est complété par un nouvel exposant agissant sur le facteur temps.

La comparaison des résistances à l'écoulement de membranes de microfiltration avec celle d'une membrane d'ultrafiltration hydrophile neutre permet de dégager des critères de choix pour l'optimisation du fonctionnement d'un photobioréacteur à membrane utilisable en dépollution d'effluents.

Mots clés : *adsorption, alginate, ultrafiltration, microfiltration, photobioréacteur à membrane.*

1 - INTRODUCTION - CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Les applications, potentielles ou en cours de développement, des cultures de microalgues et cyanobactéries en dépollution d'effluents — photobioréacteurs à membranes appliqués à l'élimination de l'azote et à la fixation de métaux par exemple — souffrent de performances limitées par un colmatage dû en grande partie aux exopolysaccharides sécrétés par ces micro-organismes. On définit un photobioréacteur à membranes comme un procédé associant la culture de micro-organismes photosynthétiques et une séparation en continu par filtration membranaire de la biomasse et de l'eau traitée.

Le but de cette étude de laboratoire est de quantifier les effets de l'adsorption dus à ces polysaccharides (de poids moléculaire de 10^5 - 10^6 Daltons environ) en vue de mieux connaître leur rôle dans le mécanisme de colmatage de membranes organiques d'ultra- et microfiltration tangentielle. Plusieurs membranes sont mises en œuvre en présence d'alginate de sodium utilisé dans ce travail comme « adsorbat modèle ».

L'étude comporte deux parties :

- dans une première partie on s'intéresse à la cinétique d'adsorption des alginate et à l'influence du temps de contact et de la concentration en solutés sur la réduction du diamètre de pores (ZEMAN, 1983) ou sur l'augmentation de la résistance hydraulique (MATTHIASSEN, 1983) ;
- la seconde partie concerne l'équilibre d'adsorption (formulations de LANGMUIR et FREUNDLICH).

Sept membranes organiques planes sont testées. L'influence du seuil de coupure (ou du diamètre de pores) ainsi que celle du matériau (PES, PAN, PVDF) et de ses propriétés (hydrophobicité, charges de surface...) sont discutées.

Cette étude constitue la première phase d'un programme de recherche visant à la mise en œuvre de photobioréacteurs à membranes (immergées ou à boucle externe), à cellules libres ou immobilisées, pour le traitement d'effluents industriels spécifiques.

Une majorité de microalgues et cyanobactéries synthétisent des exopolysaccharides qui peuvent représenter 1 à 50 % du carbone photo-assimilé (HELLEBUST, 1972). Ces sécrétions sont par ailleurs amplifiées par différentes formes de stress (carences nutritionnelles : HELLEBUST, 1972 ; cisaillement : JAOUEN *et al.*, 1999 ; VANDANJON *et al.*, 1999). La concentration de ces substances, dont les poids moléculaires peuvent atteindre 5.10^6 Dalton (ETESHOLA

et al., 1996), est variable : quelques dizaines de milligrammes à plus d'un gramme par litre de milieu.

SYLVESTRE et al., 1996 mentionnent que la capacité épuratrice de certaines microalgues (*Oocystis*, *Chlorella*...) pourrait être mieux exploitée si la filtration membranaire, ultra- ou microfiltration (ROSSIGNOL et al., 1999), était maîtrisée.

Ainsi les microalgues *Scenedesmus bicellularis* (KAYA et al., 1995), *Phormidium bohneri* (SYLVESTRE et al., 1996), *Spirulina maxima* (CANIZARES et al., 1993), *Chlorella vulgaris* (MALLICK et RAI, 1993) ont la capacité de consommer ou fixer l'azote ammoniacal, les nitrates et les phosphates contenus dans des eaux usées avec d'excellents rendements.

D'autres microalgues comme *Chlorella salina* (GARNHAM et al., 1992), cyanobactéries telles *Anabaena doliulum* (MALLICK et RAI, 1993) ou bactéries comme *Enterobacter sp. 4-2* (WONG et FUNG, 1997) sont également capables de fixer d'importantes quantités de métaux lourds : des ions bichromates, du cuivre, du cobalt, du manganèse, du zinc et du nickel. Certains auteurs (CHRIST et al., 1994 ; TAM et al., 1998) ont cependant mis en évidence que la fixation des métaux lourds se fait préférentiellement par adsorption sur les exomuco-polysaccharides sécrétés plutôt que sur les cellules elles-mêmes.

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Pilote

Un pilote expérimental est utilisé pour conduire les essais (figure 1). La circulation du fluide est assurée par une pompe à engrenages. Le débit est mesuré par un rotamètre (gamme : 0 - 500 l/h). La pression transmembranaire, contrôlée à l'aide d'une vanne manuelle, est donnée par deux manomètres (0-250 kPa). Le système est thermostaté à 20 °C. Le perméat est recyclé dans le réservoir d'alimentation afin de maintenir constante la concentration en alginate.

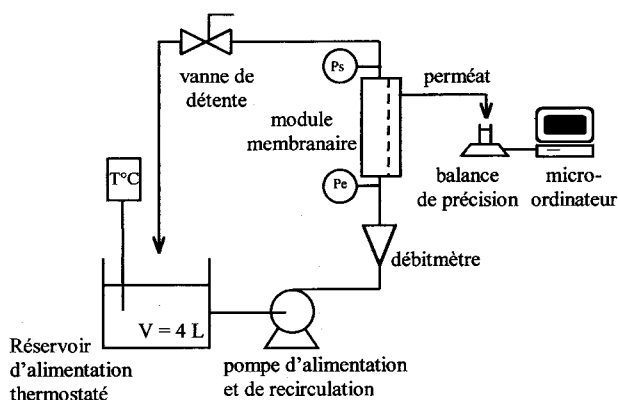


Figure 1 Pilote expérimental.
Experimental set-up.

Le fluide circulant est de l'eau pure de qualité II (norme ISO 3696) obtenue à partir d'eau du réseau osmosée puis déminéralisée.

Les mesures instantanées de flux de perméation sont effectuées sur une balance (METTLER PM 4600) de sensibilité 10 mg reliée à un micro-ordinateur doté d'un logiciel d'acquisition de données.

2.2 Membranes

Les membranes organiques planes de 100 cm² de surface efficace sont montées dans un module d'ultrafiltration Rhodia Pléiade UFP2. La vitesse tangentielle est fixée à 2,5 m·s⁻¹, ce qui correspond à un critère de Reynolds de 2500.

Les caractéristiques des membranes utilisées sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques des membranes (données « fabricant »).

Table 1 Membrane characteristics (data from manufacturer).

+ ↑ Hydrophobie ↓ -	Membranes hydrophobes en polyfluorure de vinylidène - PVDF (UF et MFT)				
	Orelis	IRIS	3065	40 kD	neutre
	Orelis	IRIS	6508	0,8 µm	neutre
	Orelis	IRIS	6515	1,5 µm	neutre
	Membrane hydrophobe en polyéthersulfone - PES (UF)				
	Orelis	IRIS	3028	100 kD	neutre
	Membranes hydrophiles en polyacrylonitrile - PAN (UF)				
	Orelis	IRIS	3042	50 kD	chargée -
	Orelis	IRIS	3050	50 kD	chargée +
	Orelis	IRIS	3038	40 kD	neutre

Le classement par degré d'hydrophobie s'appuie sur les résultats de ZHANG et HALLSTRÖM (1990) et sur ceux de JÖNSSON et JÖNSSON (1995).

2.3 Solution d'alginate de sodium

Pour modéliser les exopolysaccharides sécrétés, nous avons utilisé un acide alginique qui est, lui aussi, un polysaccharide. Insoluble dans l'eau, son sel l'alginate de sodium (forme présente dans les eaux naturelles) est en revanche soluble au-dessus de pH4.

Après avoir mis en solution de l'acide alginique (FLUKA réf. : 05550, Sigma-Aldrich Chimie, Saint-Quentin Fallavier, France) en quantité adéquate pour obtenir des concentrations de 1, 10 et 50 g d'alginate de sodium par litre d'eau pure, on procède à sa neutralisation à pH = 9 avec de la soude. Les solutions d'alginate qui ont servi plusieurs fois (les plus concentrées seulement) sont stabilisées bactériologiquement par 10 ppm d'azoture de sodium (Na₃N₂).

Le choix des concentrations en alginate est guidé par deux facteurs :

- la concentration en exopolysaccharides que peut atteindre un milieu de culture (jusqu'à $4,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ obtenus par FERNANDES *et al.*, 1989) ;
- l'effet de polarisation au niveau de la membrane qui peut multiplier une teneur en polysaccharides à l'origine très faible (de l'ordre du mg par litre).

2.4 Protocole d'adsorption sur les membranes

Après conditionnement des membranes dans l'eau pure (qualité II) durant une nuit, la membrane neuve est testée à l'eau osmosée désionisée pour déterminer son flux de perméation de référence J_o (en $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) à 20°C et 100 kPa.

Ensuite elle est mise à tremper au contact d'une solution d'alginate agitée magnétiquement, la surface active orientée vers l'intérieur du bécher, durant un temps choisi (de 5 min à 20 h).

Elle est ensuite rincée sous un jet d'eau pure puis remise en place dans le module UFP2.

Cette méthode par trempage simple ne met en œuvre que la fixation du soluté par adsorption excluant toute accumulation due à l'effet de polarisation.

2.5 Mesure des effets de l'adsorption

Après un rinçage à eau perdue sans effet de pression avec de l'eau pure durant 15 min, le flux de perméation J_a est mesuré dans les mêmes conditions que pour J_o (méthode utilisée par BAKLOUTI *et al.* (1984) et par MATHIASSEN (1983)).

2.6 Protocole de nettoyage

La régénération des membranes en PVDF et PES est effectuée par trempage en milieu sodique (les alginates de sodium y sont plus solubles) durant 30 min à 50°C dans un bécher agité, contenant d'abord de la soude 0,1 M, puis de l'eau de Javel à 0,5 degré chlorométrique. Avec les membranes en PAN, plus faciles à régénérer, un trempage dans la soude 0,1 M durant 30 min également à 50°C suffit.

Chaque échantillon de membrane sert au moins 3 fois. Il est rejeté, et remplacé par un échantillon neuf, lorsqu'il montre un écart de plus de 15 % par rapport à son flux de référence J_o .

2.7 Éléments de théorie

Pour quantifier l'effet de l'adsorption, le modèle de ZEMAN (1983) est utilisé. Cette formulation de la réduction de rayon de pore par une couche adsorbée dérive de la loi de POISEUILLE :

$$\Delta r / r = 1 - (J_a / J_o)^{1/4} \quad (1)$$

avec : Δr = épaisseur de la couche adsorbée

J_a = flux de solvant pur de la membrane après adsorption (débit/unité de surface)

r = rayon de pore moyen (supposé cylindrique)

J_o = flux de solvant pur pour une membrane neuve (débit/unité de surface)

Une variante de cette quantification est celle du modèle de MATTHIASSEN (1983) appliqué au flux à l'eau pure, basé sur la loi de DARCY (2), qui exprime la valeur relative de la résistance hydraulique de la couche adsorbée R_a , par rapport à la résistance intrinsèque de la membrane R_m (3).

$$J_o = \Delta P / \eta \cdot R_m \quad (2)$$

ΔP : pression transmembranaire

η : viscosité dynamique du solvant

$$R_a / R_m = (J_o / J_a) - 1 \quad (3)$$

Les phénomènes d'adsorption sur les interfaces solide-liquide sont généralement bien modélisés par les lois de LANGMUIR et de FREUNDLICH dans les solutions diluées.

Loi de LANGMUIR :

$$x / m = (a_L \cdot c) / (1 + b_L \cdot c) \quad (4)$$

x = quantité de soluté adsorbé

m = masse de solide adsorbant

c est la concentration du soluté au sein de la solution et a_L et b_L des coefficients.

Quand c est élevé, 1 est négligeable devant $b_L \cdot c$ et la valeur limite d'adsorption est constante. Aux faibles valeurs de c , c'est $b_L \cdot c$ qui peut être négligé devant 1 et la valeur limite d'adsorption est proportionnelle à la concentration. Entre ces deux cas s'applique la loi de FREUNDLICH.

La loi de LANGMUIR ayant une portée plus générale que celle de FREUNDLICH, nous la retiendrons préférentiellement pour la suite de l'étude.

MATTHIASSEN (1983) a établi expérimentalement que la résistance relative due aux composés adsorbés R_a/R_m est proportionnelle à la masse x de soluté adsorbé par unité de surface de la membrane.

En considérant R_m comme une constante, il vient :

$$x = K_x \cdot R_a \quad (5)$$

Par ailleurs, la masse m d'une membrane plane homogène par unité de surface peut être considérée comme proportionnelle à sa surface adsorbante Ω par unité de surface de membrane.

$$\text{Ainsi,} \quad m = K_m \cdot \Omega \quad (6)$$

Les pores sont assimilés à des cylindres et la surface frontale externe est négligée devant la surface interne des pores :

$$\Omega = N \cdot e \cdot 2\pi \cdot r \quad (7)$$

N = nombre de pores / unité de surface

r = rayon de pore

e = épaisseur de la membrane active

De la combinaison des équations du flux J exprimé par les lois de DARCY et de POISEUILLE :

$$J_o = \frac{1}{R_m} \cdot \frac{\Delta P}{\eta} = \frac{N \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P}{e} \quad (8)$$

on obtient :

$$1 / R_m = (N \cdot \pi \cdot r^4) / (8 \cdot e) \quad (9)$$

où R_m est la résistance intrinsèque de la membrane.

La combinaison des relations (7) et (9) conduit à :

$$\Omega = R_m \cdot \pi^2 \cdot N^2 \cdot r^5 / 4 \quad (10)$$

En combinant (6) et (10) dans une membrane homogène :

$$m = K'_m \cdot R_m \quad (11)$$

$K'_m = \text{constante}$

En adoptant l'hypothèse que la mise en contact des membranes avec la solution d'alginate suit la loi de LANGMUIR, la combinaison des relations (4), (5) et (11) donne :

$$x / m = (K_x \cdot R_{ae}) / (K'_m \cdot R_m) = (a_L \cdot c) / (1 + b_L \cdot c) \quad (12)$$

avec R_{ae} : résistance due aux composés adsorbés à l'équilibre.

$$d'où : \quad R_{ae} / R_m = (a \cdot c) / (1 + b \cdot c) \quad (13)$$

$$\text{avec} \quad a = a_L \cdot K'_m / K_x \quad \text{et} \quad b = b_L$$

En rapprochant (13) avec l'équation (3) :

$$R_{ae} / R_m = (J_o / J_a) - 1 = (a \cdot c) / (1 + b \cdot c) \quad (14)$$

Si l'hypothèse d'une loi de LANGMUIR est vérifiée le tracé de la courbe $1/(J_o/J_a - 1)$ ou R_m/R_{ae} en fonction de $1/c$ doit donc être une droite de pente $1/a$ et d'ordonnée à l'origine b/a .

2.8 Modèle cinétique

Pour traduire l'évolution de la résistance d'une membrane d'ultrafiltration BAKLOUTI *et al.* (1984) ont proposé une loi d'évolution de la forme :

$$R(c,t) = R_m \cdot \left[1 + \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c} \left(1 - \exp(-c^i \cdot t) \right) \right] \quad (15)$$

complétée par AIMAR *et al.* (1988) sous la forme :

$$R(c,t) = R_m + R_{ae} \left(1 - \exp(-p \cdot c_w^i \cdot t) \right) \quad (16)$$

p et i sont des coefficients, c_w est la concentration du soluté dans la couche limite.

Pour les conditions expérimentales adoptées $c_w = c$.

Sur la base de cette relation, il est possible d'introduire un exposant empirique j sur le paramètre t pour décrire les variations de la résistance de la couche adsorbée dans le temps

$$\text{soit :} \quad R(c,t) = R_m + R_{ae} \left(1 - \exp(-p \cdot c^i \cdot t^j) \right) \quad (17)$$

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Cinétique d'adsorption

Influence du temps de contact (figure 2)

On évalue, d'après la relation (1), l'influence du temps sur la diminution relative du rayon de pore $\Delta r/r$ en présence de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'alginate de sodium.

L'évolution de la réduction relative du rayon de pore lors d'un contact prolongé de 20 heures d'une membrane hydrophobe en PVDF montre qu'on obtient un quasi-palier au bout de 2 heures avec une limite proche de $\Delta r/r = 0,06$.

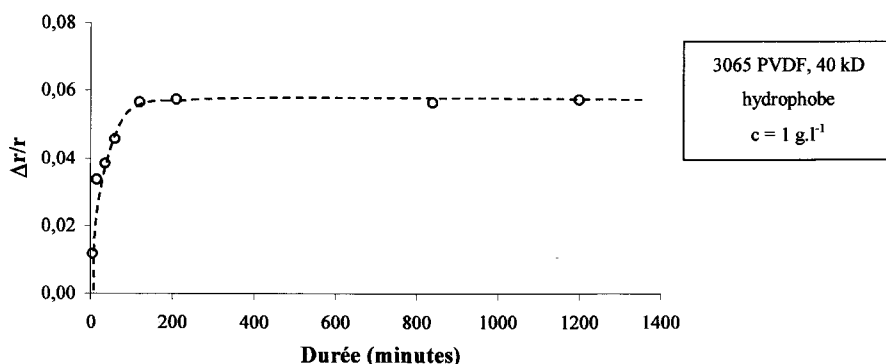


Figure 2 Réduction relative du rayon de pore en présence de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'alginate de sodium en fonction de la durée de l'adsorption.

Relative pore size reduction versus adsorption duration (sodium alginate, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Influence des matériaux en ultrafiltration (figure 3)

Les courbes $\Delta r/r = f(t)$ de cinq membranes de matériaux différents suivies durant la phase transitoire avant palier à concentration commune de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ montrent, pour quatre d'entre elles, un regroupement remarquable dans un canal étroit de largeur inférieure à 0,02. Elles révèlent une similitude de comportement en adsorption, en particulier entre les membranes 3042 PAN, 50 kD chargée – et 3050 PAN, 50 kD chargée +, face à un soluté polymère négatif.

Cette similitude est renforcée par la valeur limite commune : $\Delta r/r = 0,06 \pm 0,005$.

Les mesures de $\Delta r/r$ faites au palier avec la membrane hydrophile PAN 3038 conduisent en revanche à un résultat nettement différent : $\Delta r/r = 0,009$.

Influence de la concentration en solutés (figure 4)

Dans une large gamme de concentrations, de 1 à $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'alginate de sodium, la réduction du rayon de pore de deux membranes hydrophobes (3065 PVDF et 3028 PES) est de même niveau qu'avec la membrane hydrophile modifiée (3050 PAN +).

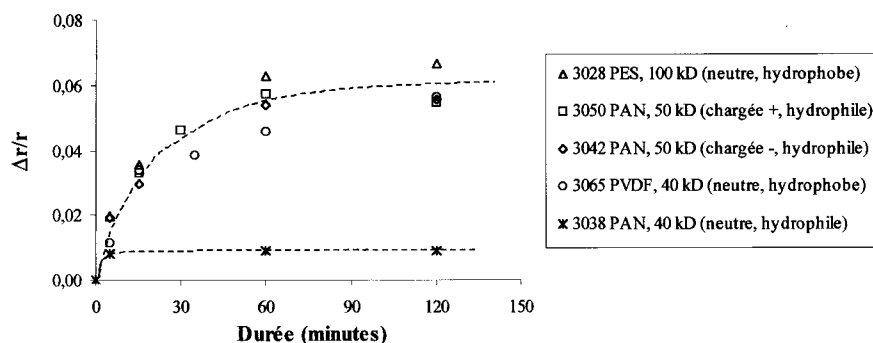


Figure 3 Réduction relative du rayon de pore et influence du matériau en fonction de la durée de l'adsorption ($c = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).
Relative pore size reduction versus adsorption duration, influence of membrane material ($c = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

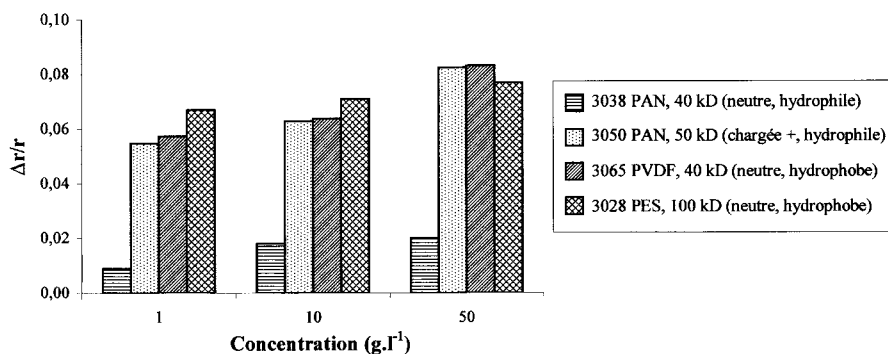


Figure 4 Influence de la concentration au palier d'adsorption, $t = 2 \text{ h}$ pour $c = 1 ; 10 \text{ et } 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
Influence of alginate concentration (adsorption equilibrium, $t = 2 \text{ h}$, $c = 1 ; 10 \text{ et } 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Ici encore, la membrane hydrophile non modifiée (3038 PAN) montre un $\Delta r/r$ 3 à 6 fois plus faible que les précédentes mais avec un effet proportionnellement plus important.

Loi d'adsorption à l'équilibre (figure 5)

Les résultats expérimentaux obtenus avec la membrane hydrophobe 3065 PVDF et la membrane hydrophile 3050 PAN+ confirment le modèle de LANGMUIR : obtention de droites lors du tracé : $R_m / R_{ae} = f(1/c)$, avec des coefficients de régression linéaire respectifs de 0,975 et de 0,996 (méthode des moindres carrés).

Les coefficients a et b de la relation (14) sont regroupés dans le *tableau 2*.

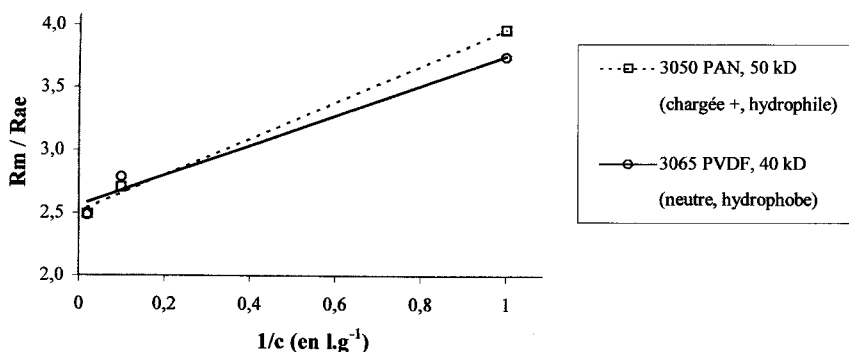


Figure 5 Loi d'adsorption selon LANGMUIR vérifiée avec les membranes 3065 (hydrophobe) et 3050 (hydrophile) en présence d'alginate de sodium.
Adsorption law (LANGMUIR) verified with hydrophobic 3065 and hydrophilic 3050 membranes (solute sodium alginate).

Tableau 2 Détermination expérimentale des coefficients a et b du modèle de LANGMUIR.

Table 2 *Experimental determination of coefficients a and b from LANGMUIR model.*

Membranes	a (l.g ⁻¹)	b (l.g ⁻¹)	$\frac{R_m}{R_{ae}} = \frac{b}{a}$
3065 PVDF neutre	0,84	2,15	2,56
3050 PAN chargée +	0,69	1,73	2,51

Nous pouvons observer ainsi que la résistance R_{ae} attribuée à la couche d'alginate adsorbée représente 40 % de la valeur de la résistance intrinsèque R_m de la membrane tant pour la membrane hydrophobe PVDF que pour la membrane hydrophile modifiée PAN+.

Validation du modèle cinétique

Nous avons choisi pour déterminer les coefficients et exposants p, i et j, d'utiliser le solveur d'Excel 97 (Windows 98) avec la méthode du gradient conjugué de manière à minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales $R = \Delta P / (\eta \cdot J_a)$ et celles corrélées de :

$$R(c, t) = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J_0} \left[1 + \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c} \left(1 - \exp(-p \cdot c^i \cdot t^j) \right) \right]$$

Les résultats sont présentés dans le *tableau 3*.

La dépendance vis-à-vis du temps de $R(c, t)$ ne semble pas liée à la nature des membranes puisque la puissance j est proche de 0,7 dans les deux cas. En revanche, par rapport à la concentration, $R(c, t)$ est très sensible à la nature des membranes : avec p très faible et i proche de 1, la membrane hydrophile atteint rapidement sa saturation tandis que la membrane hydrophobe avec p nettement plus grand mais i plus petit demeure en régime transitoire plus longtemps.

Tableau 3 Détermination des coefficients et exposants du modèle cinétique, calcul du coefficient de régression linéaire entre les valeurs expérimentales (y_i) et les valeurs calculées à partir du modèle (\hat{y}_i) $r^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / (\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/n)$.

Table 3 Determination of coefficients and exponents of kinetic model, calculation of coefficient of linear regression between experimental (y_i) and calculated (\hat{y}_i) values: $r^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / (\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/n)$.

Membranes	p	i	j	r ²
3065 PVDF neutre	0,097	0,15	0,67	0,988
3050 PAN chargée +	0,006	0,95	0,73	0,991

Enfin on peut noter que d'autres auteurs (RUIZ-BEVIÁ *et al.*, 1997) ont également utilisé ce modèle et cherché à l'améliorer.

3.2 Adsorption à l'équilibre

Influence du seuil de coupure et du diamètre de pore (figures 6 et 7)

Les essais d'adsorption sont réalisés à la concentration $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et avec un temps de contact au minimum égal à 2 heures. Les trois membranes utilisées sont en PVDF (une d'ultrafiltration et deux de microfiltration tangentielle).

On remarque que $\Delta r/r$ et Rae/Rm augmentent avec le seuil de coupure ou le diamètre de pore (figure 6).

L'adsorption est donc relativement plus importante en microfiltration tangentielle qu'en ultrafiltration. En revanche la représentation de la somme des résistances $Rae + Rm$ (figure 7) montre clairement que, du fait de la forte perméabilité initiale des membranes de microfiltration tangentielle, les phénomènes d'adsorption, même s'ils sont proportionnellement plus importants qu'en ultrafiltration ont une valeur absolue modeste : les membranes de microfiltration restent très perméables même après adsorption.

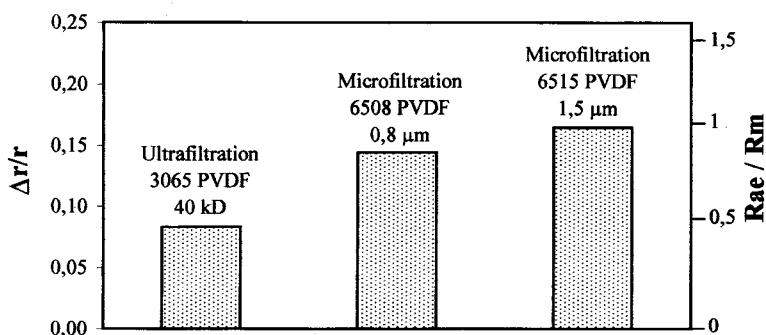


Figure 6 Influence du seuil de coupure et du diamètre de pore sur les effets relatifs de l'adsorption à $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (matériau : PVDF).

Influence of M.W. Cut-Off or pore diameter on $\Delta r / r$ (or Rae / Rm), $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (material: PVDF).

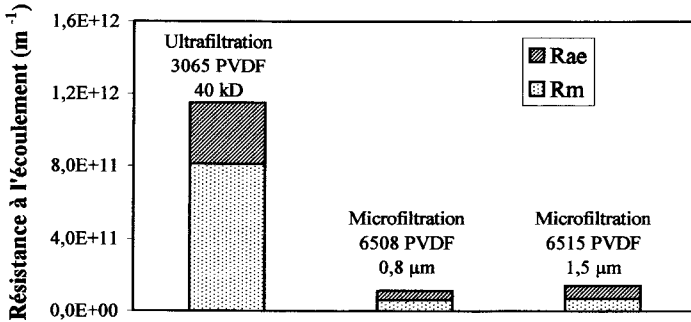


Figure 7 Influence du seuil de coupure et du diamètre de pore sur les résistances à l'écoulement à $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (matériau : PVDF).

Influence of M.W. Cut-Off or pore diameter on resistances-to-flow, $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (material: PVDF).

TREBOUET *et al.* (1998) ont montré que l'abaissement du pH favorise l'adsorption des solutés (sels de polymères carboxyliques) sur membranes organiques. Ce point devra être pris en compte dans la mise en œuvre d'un procédé impliquant des cultures de micro-organismes se développant à différents pH ou dont le pH varie en fonction des conditions de culture et du stade de croissance (HELLEBUST, 1972).

Critères de choix des membranes

Sur la *figure 8* sont regroupés les résultats obtenus avec trois membranes d'ultrafiltration de matériaux identiques et de seuils de coupure (données « constructeur ») très voisins : 40 et 50 kD. Les essais sont conduits à 1 et 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et on porte pour chacune de ces membranes la réduction du rayon de pore due à l'adsorption ($\Delta r/r$) et l'importance relative de la résistance due à l'adsorption sur la résistance globale de la membrane : $R_{ae}/(R_{ae} + R_m)$.

Les résultats de la *figure 8* appellent plusieurs commentaires :

- l'augmentation de la concentration de 1 à 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ n'a qu'une influence modérée sur l'adsorption. Dans le pire des cas $\Delta r/r$ est doublée (membrane 3038) alors que la concentration est décuplée ;
- les valeurs de $R_{ae}/(R_{ae} + R_m)$ à 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sont de l'ordre de 25 % pour les membranes 3042, 3050, et seulement 7 % pour la membrane 3038. À titre de comparaison, JAOUEN (1989) avec ces mêmes trois membranes, mises en contact avec des protéines de poisson à 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ obtient des valeurs pour ce rapport comprises entre 75 et 95 %. L'alginate de sodium a donc assez peu d'affinité pour les membranes organiques testées ;
- la charge de surface des membranes (3042 chargée -, 3050 chargée +, 3038 neutre) semble avoir une influence significative sur l'intensité de l'adsorption indépendamment du signe ;
- les résultats obtenus avec la membrane 3038 sont particulièrement encourageants car ils révèlent un faible taux d'adsorption, ce qui augure d'une facilité de régénération de ce type de membrane mise au contact de suspensions contenant des exopolysaccharides de type alginate de sodium.

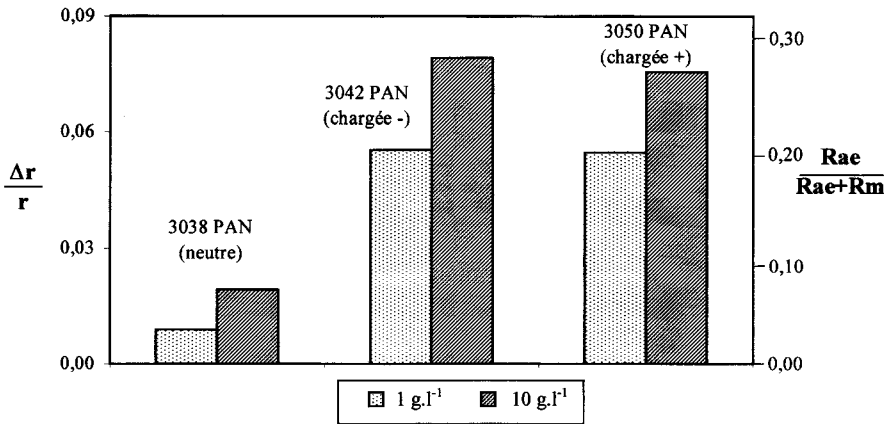


Figure 8 Effets de l'adsorption sur des membranes en polyacrylonitrile (seuils de coupure 40-50 kD).
Adsorption effects on polyacrylonitrile membranes (M.W. Cut-Off: 40-50 kD).

Après avoir constaté que plusieurs des membranes d'ultrafiltration testées ont un comportement assez voisins vis-à-vis de l'adsorption, il est montré (figure 9) que deux membranes d'ultrafiltration (3038 40 kD et 3028 100 kD) sont radicalement différentes.

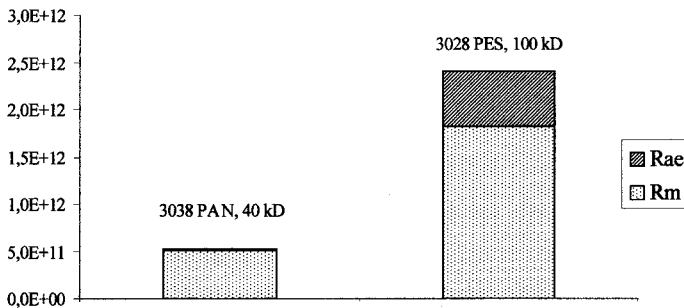


Figure 9 Effet de la mouillabilité du matériau sur l'adsorption, à $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
Effect of material hydrophobicity on adsorption, $c = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

En effet, la membrane 3028 en polyéthersulfone (hydrophobe), qui a pourtant un seuil de coupure élevé, montre une résistance intrinsèque 3,5 fois supérieure à la membrane 3038 en polyacrylonitrile (hydrophile) de seuil de coupure plus bas. La faiblesse des phénomènes d'adsorption est le corollaire de la mouillabilité de cette dernière.

La somme des résistances à l'écoulement de la membrane 3038 (figure 9) est seulement de quatre fois supérieure à celle des membranes de microfiltration, 6508 et 6515 (figure 7). Mais la filtration d'une culture de micro-orga-

nismes peut amener la résistance des membranes de microfiltration à un niveau comparable à celle des membranes d'ultrafiltration sous l'effet des débris d'une fraction de micromètre pouvant adhérer sur la couche d'alginate adsorbé dans les pores micrométriques. Ce nivellement a été observé par ROS-SIGNOL *et al.* (1999) avec la membrane d'ultrafiltration 3038 d'une part et les membranes de microfiltration 6508 et 6515 d'autre part.

On peut donc conclure que, à la fois, la somme des résistances $R_{ae} + R_m$ (permettant le calcul de la perméabilité des membranes après adsorption) et $\Delta r/r$ (révélateur de la facilité de régénération) sont favorables à la membrane 3038. Ces grandeurs méritent d'être considérées lors du choix initial des membranes pour une application en traitement des eaux par photobioréacteur à membranes impliquant des microalgues ou des cyanobactéries.

4 – CONCLUSIONS

4.1 Influence de la charge de la membrane

La comparaison de membranes d'ultrafiltration de même seuil de coupure et de même matériau (PAN) montre une très faible adsorption avec une surface neutre (3038) mais une adsorption significative pour les membranes chargées de même niveau indépendamment du signe de la charge (+ pour la 3050 et – pour la 3042).

4.2 Réduction relative du rayon de pore

L'étude comparative de l'adsorption sur un matériau identique (PVDF) entre des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration fait ressortir les observations suivantes :

- en ultrafiltration, il se forme probablement une adsorption monocouche pour laquelle le modèle de LANGMUIR paraît bien adapté ;
- en microfiltration, il se forme probablement une adsorption multicouches qui pourrait se rapprocher de l'adsorption secondaire observée par MATTHIASSEN (1983).

Compte-tenu du fait que la réduction relative du rayon de pore $\Delta r/r$ est deux fois plus grande en microfiltration qu'en ultrafiltration et que le rapport des rayons de pores est de l'ordre de 10 à 100 (hypothèse d'un rayon de pore de 10 nm en ultrafiltration et de 0,1 μm en microfiltration) on aboutirait à un Δr 20 à 200 fois plus élevé en microfiltration. Malgré cela, la résistance globale à l'écoulement se maintient à des valeurs plus faibles que la plus perméable des membranes d'ultrafiltration étudiées.

4.3 Interactions couche d'alginate adsorbée-microparticules

Dans le cadre d'une application à des cultures de micro-organismes, il convient de tenir compte de la présence de microparticules (débris, fragments

cellulaires) de même ordre de grandeur que le diamètre des pores ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) qui pourraient adhérer sur l'adsorbat d'alginate favorisant ainsi un colmatage rapide.

Les observations précédentes orientent le choix des membranes à intégrer à un photobioréacteur utilisant des cultures de microalgues ou cyanobactéries à des fins de dépollution des eaux. Ces membranes doivent présenter dans la gamme de l'ultrafiltration les caractéristiques suivantes : une surface électriquement neutre et hydrophile et une résistance à l'écoulement modérée.

La membrane IRIS 3038 PAN 40 kD répond à ces critères et peut être retenue pour cet usage.

4.4 Limites de l'étude

L'alginate de sodium utilisé comme polymère modèle dans cette étude est sécrété par certaines microalgues et cyanobactéries mais d'autres variétés de polysaccharides sont également produites.

Les essais sont réalisés en statique et le phénomène d'adsorption peut être accru en régime dynamique qui associe alors une contrainte de pression (perméation de solvant et solutés) et une surconcentration locale à la paroi.

4.5 Poursuite de l'étude

En prolongement de ce travail, nous avons mis en œuvre un système de culture continue de microalgues marines dans un photobioréacteur associé à une unité de filtration tangentielle avec la membrane d'ultrafiltration 3038 PAN préalablement sélectionnée (ROBERT *et al.*, 1999). Ces essais conduits sur 45 jours, malgré la présence de sels, cellules et débris, ont présenté des résultats encourageants : stabilité du flux de perméation et facilité de régénération de la membrane après une filtration continue de 6 semaines traduisant une adsorption quasi-nulle.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Sandrine FOMBERTEAU et Sébastien GIRAUD pour leur contribution à l'étude expérimentale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIMAR P., TADDEI C., LAFAILLE J.P., SANCHEZ V., 1988. Mass transfer limitations during ultrafiltration of cheese whey with inorganic membranes. *J. Membrane Sci.*, 38, 3, 203-221.
- BAKLOUTI S., AIMAR P., SANCHEZ V., 1984. Adsorption et transfert de matière en ultrafiltration. *Le Lait*, 64, 206-216.

- CANIZARES R.O., DOMINGUEZ A.R., RIVAS L., MONTES M.C., TRAVESIO L., BENITEZ F., 1993. Free and immobilized cultures of *Spirulina maxima* for swine waste treatment. *Biotechnol. Lett.*, 15, 3, 321-326.
- CRIST R.H., MARTIN J.R., CARR D., WATSON J.R., CLARKE, H., CRIST D.R., 1994. Interaction of metals and protons with algae. Ion-exchange versus adsorption models and a reassessment of a scatchard plots ; ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 11, 1859-1866.
- ETESHOLA E., GOTTLIEB M., (MALIS) ARAD S., 1996. Dilute solution viscosity of red microalga exopolysaccharide. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 9, 1487-1494.
- FERNANDES H.L., TOME M.M., LUPI F.M., FIALHO A.M., SA-CORREI I., NOVAIS J.M., 1989. Biosynthesis of high concentration of an exopolysaccharide during the cultivation of the microalga *Botryococcus braunii*. *Biotechnol. Lett.*, 1, 6, 433-436.
- GARNHAM G. W., CODD G.A. GADD G.M., 1992. Kinetics of uptake and intracellular location of cobalt, manganese and zinc in the estuarine green alga *Chlorella salina*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 270-276.
- HELLEBUST J.A., 1972. Extracellular products, chapter 30, 838-863. In: « Algal physiology and biochemistry ». W.D.P. STEWART (ed.), Blackwell Scientific publications.
- JAOUEN P., 1989. Etude des techniques de séparation par membrane dans le domaine des pêches et des cultures marines. Thèse de doctorat, Université de Nantes, École Centrale.
- JAOUEN P., VANDANJON L., QUEMENEUR F., 1999. The shear stress of microalgal cell suspensions (*Tetraselmis suecica*) in tangential flow filtration systems: the role of pumps. *Bioresource Technol.*, 68, 149-154.
- JÖNSSON C., JÖNSSON A.S., 1995. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 108, 79-87.
- KAYA V.M., DE LA NOÛE J., PICARD G., 1995. A comparative study of four systems for tertiary wastewater treatment by *Scenedesmus bicellularis* : new technology for immobilization. *J. Appl. Phycol.*, 7, 85-95.
- MALLICK N., RAI L.C., 1993. Influence of culture density, pH, organic acids and divalent cations on the removal of nutrients and metals by immobilized *Anabaena doliolum* and *Chlorella vulgaris*. *World J. Microb. Biot.*, 9, 196-201.
- MATTHIASSEN E., 1983. The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 16, 23-36.
- ROBERT J.M., JAOUEN P., QUEMENEUR F., ROSSIGNOL N., MORANÇAIS M., VANDANJON L., 1999. Photobioréacteur à membrane à cellules circulantes (diatomée *Haslea ostrearia*). Rapport, Région des Pays de Loire et Conseil Général de Vendée, SMIDAP, Nantes.
- ROSSIGNOL N., VANDANJON L., JAOUEN P., QUEMENEUR F., 1999. Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium : compared performances of cross-flow microfiltration and ultrafiltration. *Aquacult. Eng.*, 20, 3, 191-208.
- RUIZ-BEVIÁ R., GOMIS -YAGÜES V., FERNÁNDEZ-SEMPERE J., FERNÁNDEZ-TORRES M. J., 1997. An improved model with time-dependent adsorption for simulating protein ultrafiltration. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 14, 2343-2352.
- SYLVESTRE S., LESSARD P., DE LA NOÛE J., 1996. Performance d'un photobioréacteur utilisant la cyanobactérie *Phormidium bohneri* pour l'enlèvement de l'azote et du phosphore. *Environ. Technol.*, 17, 697-706.
- TAM N.F.Y., WONG Y.S., SIMPSON C.G., 1998. Repeated removal of copper by alginate beads and the enhancement by microalgae. *Biotechnol. Techniques*, 12, 3, 187-190.
- TREBOUET D., SCHLUMPF J.P., JAOUEN P., MALERIAT J.M., QUEMENEUR F., 1999. Effect of operating conditions on the nanofiltration of landfill leachates : pilot-scale studies. *Environ. Technol.*, 20, 587-596.
- VANDANJON L., JAOUEN P., ROSSIGNOL N., QUEMENEUR F., ROBERT J.M., 1999.

- Effects of shear on two microalgae species. Contribution of pumps and valves in tangential flow filtration systems. *Biotechnol. Bioeng.*, 63, 1, 1-9.
- WONG P.K., FUNG K.Y., 1997. Removal and recovery of nickel ion (Ni^{2+}) from aqueous solution by magnetite-immobilized cells of *Enterobacter* sp. 4-2. *Enzyme Microb. Technol.*, 20, 116-121.
- ZEMAN L.J., 1983. Adsorption effects in rejection of macromolecules by ultrafiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 15, 213-230.
- ZHANG W., HALLSTRÖM B., 1990. Membrane characterisation using the contact angle technique. I. Methodology of the captive bubble technique. *Desalination*, 79, 1-12.