

Rétention des ions plomb (II) en milieu acide par ultrafiltration assistée par les micelles

Removal of divalent lead cation from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration

L. GZARA, A. HAFIANE, M. DHAHBI *

Reçu le 15 octobre 1999, accepté le 3 octobre 2000**.

SUMMARY

The increasing contamination of urban and industrial waste water by toxic metal ions is a worrying environmental problem. These inorganic micro-pollutants are of considerable concern because they are non-biodegradable, highly toxic and in some cases have a probable carcinogenic effect. If directly discharged into the sewage system they may seriously affect the operation of biological treatment systems and render the activated sludge unsuitable for application to agricultural land.

The traditional techniques for the removal of metal ions from aqueous effluents are incapable of reducing concentrations to the levels required by law (reduction or lime precipitation) or prohibitively expensive (ion exchange, activated carbon adsorption or electrolytic removal). The use of membrane separation processes to treat waste water containing toxic metal ions is today an attractive and suitable technique, and it can easily be included in the process, which is the reason why membrane separations are being used more and more frequently. Separations can be carried at room temperature, the modular membrane surface can be easily adjusted to the wastewater flows, and various industrial membranes are now available. In order to retain metallic ions, reverse osmosis (or at least nanofiltration) can be used, due to the size of the ions in aqueous solutions. However, the usual permeate fluxes of reverse osmosis membranes are limited and require high transmembrane pressure, which makes the process expensive.

During the last decade, there has been a constantly increasing level of interest and research efforts in order to improve the performances of surfactant-based separation processes. In the present study an attempt is made to remove lead(II) ions from synthetic aqueous solutions by micellar-enhanced

Laboratoire de physicochimie des interfaces, INRST, BP 95, Hammam-lif 2050, Tunisie.

* Correspondance. E-mail : mahmoud.dhahbi@inrst.nrnt.tn

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

ultrafiltration (MEUF) using the anionic surfactant sodium dodecylsulfate (SDS). The study has been carried out at a temperature of 318 °K and on a laboratory scale.

Ultrafiltration experiments were carried out with a tangential cell system. The inlet flux was held constant (up to $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) and the drop in pressure was varied from 1 to 3 bars by restricting the outlet tube. Polysulfone membranes with a molecular weight cut-off (MWCO) of 10,000 Da and an effective filtration area of 30 cm^2 were used. The influence of the operating parameters on permeate flux and lead rejection was studied. Rejection coefficients of 99% are reached under optimal conditions of pressure, feed concentration in SDS, tangential velocity of the feed, and percent filtered volume.

An ionic exchange model has been used to study the interaction between the lead cation (Pb^{2+}) and sodium dodecylsulfate micelles. The model used to fit the experimental data is an ionic micelle in which the electric double layer is divided into a diffuse outside layer and a Stern layer inside the shear surface. Assuming that divalent cations are strongly attached to the micellar surface and located specifically in the Stern layer of the micelle, it has been found that adsorption in the Stern layer is well described by a Langmuir isotherm. From this isotherm, ion exchange constants for Pb^{2+} with the Na^+ counterion have been determined $K_e (\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}) = 1.39$, and have been compared with those obtained for other cations (Cd^{2+} , Mg^{2+}) in the same media.

In order to determine the performance of the MEUF process in acidic streams, studies were performed at constant cation concentrations and various pH values. The pH variation was obtained by the addition of HClO_4 or H_3PO_4 . Rejection remains higher than 95% provided the pH is maintained higher than 1.8.

Key-words: *lead removal, sodium dodecylsulfate, micelles, membrane process, water treatment, micellar-enhanced ultrafiltration, acidic media.*

RÉSUMÉ

L'ultrafiltration assistée par les micelles (UFAM) a été utilisée pour la récupération des ions plomb (II) en milieu acide (phosphorique et perchlorique) à la température 318K. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) a été choisi comme agent tensioactif. Des taux de rétention de 99 % ont été obtenus dans des conditions optimales de pression, de concentration en SDS, de vitesse de circulation du fluide et de pourcentage du volume filtré. L'équilibre d'échange ionique qui s'effectue entre le contre ion de la micelle et le cation métallique ajouté (Pb^{2+}), a été caractérisé par une constante $K_e(\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}) = 1,39$. Afin d'étudier la performance de l'UFAM dans les milieux acides, l'étude a été effectuée à concentration de Pb(II) constante et en variant le pH. À des pH supérieurs à 1,8 la rétention est supérieure à 95 %.

Mots clés : *rétention du plomb(II), dodécylsulfate de sodium, micelles, procédé membranaire, ultrafiltration assisté par les micelles, traitement des eaux, milieu acide.*

1 – INTRODUCTION

Aujourd'hui, en dépit des progrès incontestables dans le domaine de la dépollution chimique, on constate que le plomb reste encore très dispersé dans l'environnement et que des niveaux de contamination non négligeables sont mis

en évidence dans les eaux, dans les sols et dans l'atmosphère. Au sein des milieux aquatiques et dans les sols, la majorité du plomb est immobilisée par adsorption ou formation de complexe, avec pour conséquence une limitation de la migration vers les organismes vivants. L'acidification des milieux ou la présence de certains complexants pourrait avoir pour conséquence une mobilisation du plomb (CABRIDENC *et al.*, 1994 ; BOIREAU *et al.*, 1997).

Le comportement du plomb, sa mobilité dans des eaux douces naturelles dépend de l'influence de phénomènes concurrents, tels que la précipitation par déplacement des équilibres physicochimiques et la complexation par des ligands organiques ou minéraux. Le plomb forme des complexes essentiellement avec des composés organiques contenant des atomes de soufre, oxygène ou azote.

La solubilité du plomb dépend largement des caractéristiques physicochimiques de l'eau et notamment de son pH, de sa température, ainsi que de sa teneur en phosphate (LEROY, 1993 ; SCHOCK, 1997).

La lutte contre la pollution industrielle a stimulé, ces dernières années, la recherche de technologies propres et particulièrement les procédés utilisant des membranes pour l'élimination de métaux lourds des eaux de rejets industriels. Ces techniques nécessitent moins d'énergie que les méthodes traditionnelles et présentent plusieurs autres avantages : pas de transformation chimique, pas de formation de boues et facilité d'intégration (équipement modulaire).

L'ultrafiltration assistée par les micelles (UFAM) est une méthode performante pour la séparation des molécules organiques et des ions de petite taille en solutions aqueuses diluées (SCAMEMORN *et al.*, 1988, 1994 ; DUNN *et al.*, 1989 ; TOUNISSOU *et al.*, 1992, 1996 ; RUMEAU *et al.*, 1992 ; AZOUG *et al.*, 1997). Elle permet d'avoir des flux de perméat importants par rapport à l'osmose inverse ou à la nanofiltration avec des pressions plus faibles et des taux de rétention de même ordre.

L'UFAM est une technique utilisée pour l'élimination et la récupération des métaux.

Au cours de cette technique un tensioactif anionique, ajouté au milieu aqueux à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC), forme des agrégats de 50 à 150 molécules, hautement chargés négativement, appelés micelles. Les ions métalliques, présents sous forme cationique, s'adsorbent fortement sur les micelles. Les membranes d'ultrafiltration ont des pores de rayon moyen suffisamment faible pour bloquer le passage de ces micelles, et par conséquent les cations adsorbés. L'échange d'ions qui se produit spontanément à la périphérie de la micelle est favorable au piégeage des ions métalliques et la séparation des micelles peut être utilisée à des fins de dépollution et/ou de valorisation.

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude de la rétention du plomb par ultrafiltration assistée par des micelles de dodécylsulfate de sodium (SDS). La première partie est consacrée à l'étude de l'effet de la pression, de la vitesse de circulation du fluide à l'amont de la membrane, du volume de perméat à récupérer et de la concentration en tensioactif (SDS) sur le flux du perméat et la rétention du plomb. Une étude quantitative de l'échange ionique, est présentée dans la seconde partie ainsi que l'effet du pH sur la rétention du plomb dans le cas des acides perchlorique (HClO_4) et phosphorique (H_3PO_4).

2 – PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Réactifs chimiques

Le tensioactif utilisé est le dodécylsulfate de sodium de pureté supérieure à 98 % (Fluka). Les acides utilisés sont l'acide orthophosphorique 85 % (Merck) et l'acide perchlorique HClO_4 70 % (BDH AnalaR). Le nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ est un produit Fluka de qualité analytique. Une eau osmosée désionisée a été utilisée pour la préparation des solutions à filtrer ainsi que pour le nettoyage de la membrane.

2.2 Techniques utilisées et mode opératoire

2.2.1 Ultrafiltration

Un module d'ultrafiltration tangentielle de type Minitan-S (Millipore) a été utilisé. Ce module est équipé d'une pompe péristaltique à vitesse variable qui assure la circulation du fluide. Les membranes d'ultrafiltration sont de type Minitan-S PTGC OMS10 (Millipore), en polysulfone (support en polypropylène) et de seuil de coupure (SC) égal à 10 000 Daltons. Ces membranes sont planes et de surface de filtration effective de 30 cm^2 . Elles peuvent supporter une gamme de pH allant de 1 à 13.

L'étude de la variation du flux en fonction de la pression transmembranaire a été effectuée à l'aide d'un système P28-CM Celfa d'ultrafiltration tangentielle (la cellule Millipore est limitée à 1,5 bars).

Au cours d'une opération d'ultrafiltration, 100 mL (sauf dans certains cas précisés dans le texte) de la solution à traiter circule en circuit fermé pendant 30 minutes, pour atteindre un régime stationnaire caractérisé par une stabilité des flux, puis 25 mL de perméat sont récupérées.

Les opérations d'ultrafiltration ont été effectuées à une température constante égale à 318K. À cette température, toutes les solutions ultrafiltrées ne présentent pas de précipitation.

L'efficacité de la séparation pour les ions Pb^{2+} , est évaluée à partir du taux de rétention R (%) défini par :

$$R = (1 - [\text{Pb}^{2+}]_{\text{per}} / [\text{Pb}^{2+}]_i) * 100 \quad (1)$$

où $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{per}}$ et $[\text{Pb}^{2+}]_i$ représentent respectivement la concentration du plomb dans le perméat et dans la solution d'alimentation. Le seuil de coupure de la membrane utilisée permet de séparer les micelles de leur environnement aqueux. En l'absence de phénomène d'adsorption du plomb sur la membrane et à condition que le rayon de l'ion solvaté (r_s) soit très inférieure au rayon de pore (r_p) (transport non gêné dans la membrane), on peut écrire :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{per}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{aq}} \text{ et } [\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{aq}} + [\text{Pb}^{2+}]_{\text{m}} \quad (2)$$

où $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}}$, $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{aq}}$ et $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{m}}$ représentent respectivement la concentration du plomb dans la solution, dans la phase continue aqueuse et dans la phase dispersée micellaire (ces concentrations sont rapportées à un litre de solution d'alimentation).

2.2.2 Analyse du perméat

Le dosage du plomb a été effectué à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique (ICP) de type PV8490 (Philips) à une longueur d'onde de 220,35 nm. Le dosage de sodium dans le perméat a été réalisé par absorption atomique à l'aide d'un spectromètre PYE UNICAM PU 9000 (Philips). Les concentrations micellaires critiques de SDS en présence de Pb^{2+} , à 318 K et à différents pH, ont été déterminées par mesure de la tension superficielle à l'aide d'un tensiomètre TD 2000 (Prolabo). La méthode d'arrachement utilisant une lame de platine a été choisie. Les mesures de pH dans les milieux micellaires ont été mesurées en suivant les recommandations données dans la littérature (BAHRI et LETELLIER, 1985) à l'aide d'un pH-mètre Metrohm 654 associé à une électrode de verre combinée (Metrohm).

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Influence des paramètres physicochimiques

3.3.1 Effet de la vitesse tangentielle du fluide

Sur la *figure 1*, on a représenté la variation du flux de perméat en fonction de la vitesse tangentielle du fluide à pression constante. Les vitesses de circulation V_c ($m \cdot s^{-1}$) sont déterminées par rapport au débit de recirculation du fluide en amont de la membrane.

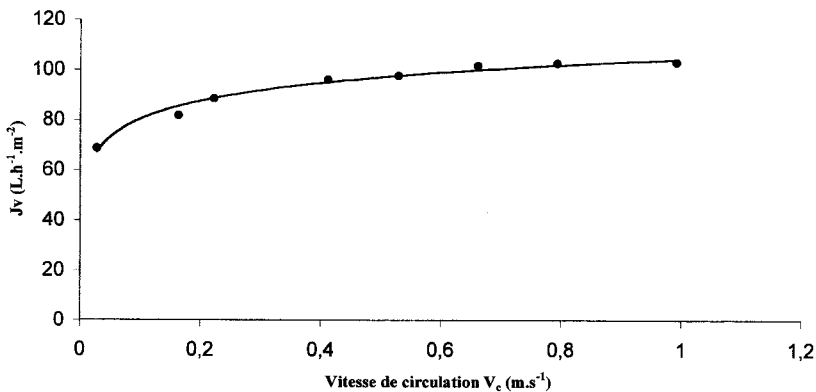


Figure 1 Effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat.
 ($[SDS]_i = 20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$; $pH = 6,5$)

Effect of tangential velocity on permeate flux.
 ($[SDS]_i = 20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$; $pH = 6.5$)

On constate que lorsque la vitesse de circulation du fluide croît de 0 à $0,4 \text{ m} \cdot s^{-1}$, le flux de perméat augmente de $68,7$ à $96,2 \text{ L} \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$. Ceci peut être attribué à une réduction de la couche de polarisation de concentration, prove-

nant de l'accumulation d'espèces à faible mobilité au voisinage de la membrane. Au-delà de $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, l'accroissement du flux de perméat est faible.

L'augmentation de la vitesse tangentielle accroît les forces de cisaillement (AZOUG *et al.*, 1997), à la suite desquelles les effets de polarisation de concentration et de la pression osmotique sont atténués.

Il faut noter également qu'à des faibles vitesses de circulation, l'accumulation du tensioactif à proximité de la membrane, sous l'effet de la pression, a pour conséquence la formation des micelles de structure lamellaire, ayant un effet colmatant beaucoup plus important que les micelles sphériques (MARKELS *et al.*, 1995).

3.1.2 Influence de la pression

La pente de droite $J_v = f(\Delta P)$ représentée sur la *figure 2*, correspond à la perméabilité de la membrane à l'eau ($L_p^0 = 76,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$). En présence de SDS, à une concentration égale à $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, on obtient une perméabilité $L_p = 56,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Cette diminution de la perméabilité, due à l'ajout du sel, est du même ordre de grandeur que celles mentionnées dans la littérature (AZOUG *et al.*, 1997). Ces deux perméabilités ont été prises comme références, aussi bien pour l'efficacité du lavage de la membrane que pour la détection d'un éventuel colmatage.

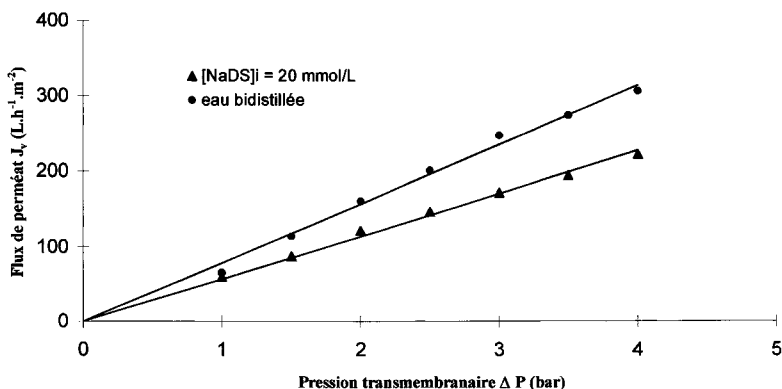


Figure 2 Effet de la pression transmembranaire sur le flux de perméat.
(pH = 6,5)
Effect of transmembrane pressure on permeate flux.
(pH = 6.5)

3.1.3 Effet de la concentration de SDS

Pour des concentrations initiales en SDS allant de 1 à $80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, on a suivi la variation du flux de perméat ainsi que la rétention du plomb.

Lorsque la concentration en SDS augmente, on constate sur la *figure 3* que le flux de perméat décroît alors que le taux de rétention du plomb augmente brusquement et atteint un palier à 99,5 %. Pour des $[\text{SDS}]_i$ supérieures à 40 mM une décroissance de la rétention est observée (voir *tableau 1*).

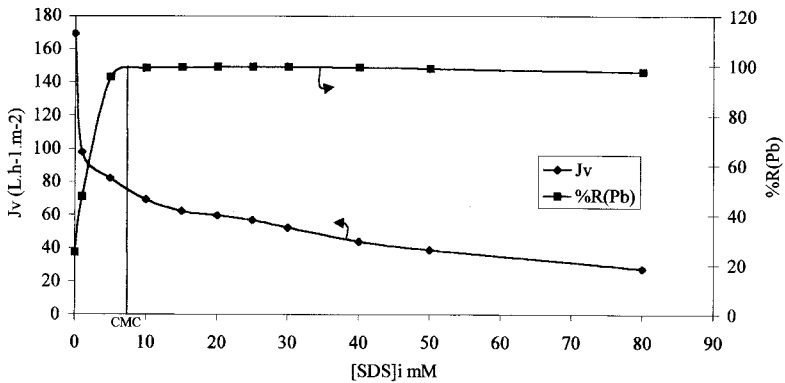


Figure 3 Rejection du plomb et flux de perméat en fonction de la concentration en SDS dans l'alimentation.

([Pb²⁺]_i = 5,10⁻⁴ mM ; ΔP = 1 bar ; V_c = 0,5 m.s⁻¹ ; pH = 6,5)

Lead rejection and permeate flux as a function of SDS feed concentration.

([Pb²⁺]_i = 5.10⁻⁴ mM; ΔP = 1 bar; V_c = 0.5 m.s⁻¹; pH = 6.5)

Tableau 1 Résultats de l'ultrafiltration en fonction de la concentration de SDS dans la solution d'alimentation.

([Pb²⁺]_{ret} = 103,6 mg.L⁻¹ ; ΔP = 1 bar ; T = 318K et V_c = 0,5 m.s⁻¹)

Table 1 Results of ultrafiltration as a function of the concentration of SDS in the feed solution.

([Pb²⁺]_{ret} = 103.6 mg.L⁻¹; ΔP = 1bar; T = 318K and V_c = 0.5 m.s⁻¹)

[SDS] _i mM	[Na ⁺] _{per} mM	[DS ⁻] _{per} mM	[Pb ²⁺] _{per} mg.L ⁻¹
1	0,71	0,76	54,64
5	3,47	2,56	4,91
10	4,64	3,66	1,23
15	4,99	4,01	0,73
20	5,51	4,52	0,51
25	7,82	6,83	0,51
30	6,00	5,01	0,51
40	6,63	5,64	0,66
50	6,92	5,94	1,23
80	9,63	8,68	2,52

La diminution du flux de perméat quand la concentration en SDS augmente, est généralement observée lors de l'ultrafiltration des solutions macromoléculaires (BHATTACHARYA, 1997). Ce phénomène, lié à la polarisation de concentration, est bien expliqué par la théorie du film qui montre que le flux de perméat décroît exponentiellement avec la concentration de l'alimentation (AIMAR, SANCHEZ, 1986).

Aux faibles concentrations, le tensioactif est présent en solution sous forme de monomère, il présente peu d'interactions avec le plomb qui passe alors librement à travers la membrane. Lorsque la concentration en tensioactif aug-

mente, il se forme à partir de la CMC ($8 \cdot 10^{-3}$ M) des micelles chargées négativement susceptibles d'échanger les contre ions Na^+ par les cations Pb^{2+} , favorisant ainsi l'augmentation du taux de rétention. Cet échange ionique sera traité d'une façon quantitative dans la deuxième partie de l'article par la détermination de la constante thermodynamique d'échange.

D'autre part, on constate, d'après le *tableau 1*, qu'aux plus fortes concentrations en SDS, il y a une augmentation de la concentration du plomb dans le perméat à partir de 40 mM en SDS. Certains auteurs ont attribué ce comportement au changement de structure des micelles (SCAMEHORN *et al.*, 1994) : les micelles à des concentrations élevées en tensioactif passent d'une structure sphérique à une structure lamellaire et peuvent traverser les pores de la membrane. À cela il faut ajouter l'effet de l'excès des ions Na^+ par rapport aux ions divalents Pb^{2+} (TREINER et MAKAYASSI, 1992).

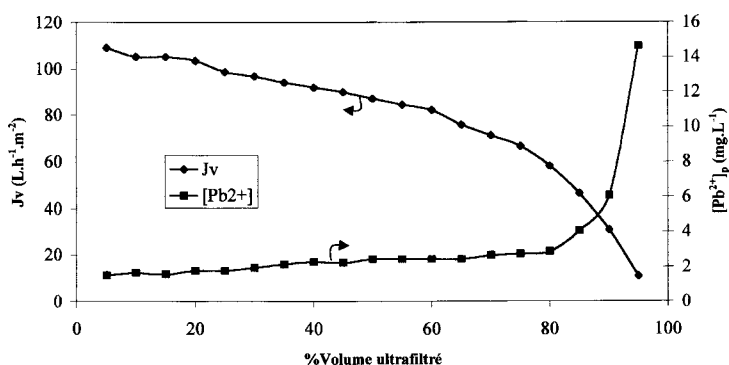


Figure 4 Flux de perméat et concentration en plomb en fonction du pourcentage volumique.

($[\text{SDS}]_i = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}]_i = 10^{-4} \text{ mM}$; $V_i = 500 \text{ mL}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$; $V_c = 0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5$)

Permeate flux and permeate lead concentration as a function of percent volume filtered.

($[\text{SDS}]_i = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}]_i = 10^{-4} \text{ mM}$; $V_i = 500 \text{ mL}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$; $V_c = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{pH} = 6.5$)

La variation du flux de perméat ainsi que celle de la concentration du plomb dans le perméat en fonction du pourcentage de volume de filtrat récupéré est représentée sur la *figure 4*. On constate que plus le pourcentage de volume ultrafiltré est important plus le flux de perméat diminue et tend vers zéro. Cette valeur limite, correspondant au point de gel, est atteinte après récupération de plus de 95 % du volume initial. Ce phénomène est attribué à la concentration de polarisation accompagnée de l'adsorption du tensioactif sur la membrane (TOUNISSOU *et al.*, 1996). Cette diminution du flux du perméat est à lier à l'augmentation de la concentration du SDS dans le rétentat comme il a été mentionné ci dessus (*figure 3*).

La concentration du plomb dans le perméat, reste approximativement constante (environ $10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) jusqu'à 80 % en volume filtré. Il en résulte une augmentation, par un facteur cinq, de la concentration du plomb dans le rétentat. Plusieurs auteurs ont ainsi utilisé l'UFAM comme méthode de concen-

tration pour analyser des ions métalliques présents en solution à de faibles teneurs (PRAMAURO *et al.*, 1992 ; DE LA GUARDIA *et al.*, 1993). Au-delà de 80 %, $[Pb^{2+}]_{per}$ augmente et atteint $7.10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette augmentation est attribuée à l'enrichissement du rétentat en plomb et au changement des micelles de SDS d'une structure sphérique à une structure cylindrique, puis lamellaire (SCAMEHORN *et al.*, 1994).

En tenant compte de la variation de la rétention du plomb et du flux en fonction des paramètres étudiés précédemment, nous fixerons pour la suite de ce travail la concentration en SDS à 20 mM, la pression à 1 bar, le % volume de filtrat récupéré à 25 % et la vitesse de circulation du fluide à $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2 Étude de l'échange ionique

3.2.1 Constante d'échange

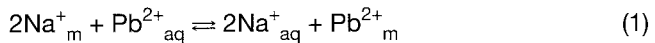
Le modèle de micelle le plus communément accepté, décrit celle-ci comme étant une sphère uniformément chargée et entourée d'une double couche électrique. Cette double couche est généralement composée d'une couche interne, dite couche de Stern, et d'une couche externe, dite couche diffuse. Au niveau de la couche de Stern, il est nécessaire de tenir compte de la nature et de la taille des contre-ions. La théorie de Gouy-Chapman de la couche diffuse néglige la nature des ions et ne prend en compte que l'interaction coulombienne et l'agitation thermique.

À partir de ces considérations, plusieurs auteurs (STIGTER, 1964 ; RATHMAN et SCAMEHORN, 1980) supposent comme étant adsorbés à la surface de la micelle les ions localisés dans la couche de Stern et comme libres les ions appartenant à la couche diffuse.

Puisque la technique d'ultrafiltration permet de séparer les micelles de leur environnement aqueux, nous l'avons utilisée pour l'étude de l'échange ionique qui se produit à l'interface micelle-environnement aqueux.

Dans des travaux antérieurs, l'Ufam a été utilisée pour étudier l'interaction entre des cations métalliques et la surface des micelles anioniques (HAFIANE *et al.*, 1991 ; REILLER *et al.*, 1996 ; GZARA, 1999). Le modèle thermodynamique développé permet de décrire l'équilibre d'échange ionique qui s'effectue entre le contre-ion de la micelle et le cation métallique multivalent ajouté, caractérisé par la constante K_e .

Comme il a été mentionné ci-dessus, au-delà de la CMC, le taux de rétention atteint une valeur maximale, due à l'échange des ions Na^+ de la micelle du dodécylsulfate, par les ions Pb^{2+} . L'équilibre d'échange ionique peut s'écrire comme suit :



Où les indices m et aq représentent respectivement la surface de la micelle et le sein de la solution.

L'équilibre (1) entraîne l'égalité des potentiels électrochimiques de l'espèce M^{n+} (Na^+ ou Pb^{2+}) dans la phase micellaire et la phase aqueuse :

$$\mu^{0,m}(Pb^{2+}) + RT\ln(a_m(Pb^{2+})) + 2F\Phi = \mu^0(Pb^{2+}) + RT\ln(a(Pb^{2+})) \quad (2)$$

$$\mu^{0,m}(Na^+) + RT\ln(a_m(Na^+)) + F\Phi = \mu^0(Na^+) + RT\ln(a(Na^+)) \quad (3)$$

où $a(i)$ et $a_m(i)$ représentent les activités de l'entité i respectivement dans le milieu continu aqueux et le milieu dispersé micellaire. La lettre m désigne la surface de la micelle. Φ est le potentiel électrique au point où se trouve l'ions Pb^{2+} ou Na^+ . Par convention, on prendra $\Phi = 0$ au sein de la phase aqueuse.

Si $\Delta G^0(i) = \mu^{0,m}(i) - \mu^0(i)$ représente l'enthalpie libre standard d'adsorption et $K(i)$ la constante d'équilibre associée, on aura :

$$a_m(Pb^{2+}) = a(Pb^{2+}) \cdot K(Pb^{2+}) \cdot \exp(-2F\Phi/RT) \quad (4)$$

$$a_m(Na^+) = a(Na^+) \cdot K(Na^+) \cdot \exp(-F\Phi/RT) \quad (5)$$

En divisant membres à membres l'équation (4) et l'équation (5) portée à la puissance 2 et en assimilant la surface de la micelle à une phase superficielle idéale pour laquelle les coefficients d'activité sont égaux à l'unité, la fraction de charge micellaire neutralisée par les contre-ions, notée $X(Pb^{2+})$, peut s'exprimer en fonction des activités des ions en solution, $a(Pb^{2+})_{aq}$ et $a(Na^+)_{aq}$, par :

$$\frac{X(Pb^{2+})}{(1 - X(Pb^{2+}))^2} = K_e \frac{a(Pb^{2+})_{aq}}{(a(Na^+)_{aq})^2} \quad (6)$$

où $K_e = K(Pb^{2+})/(K(Na^+))^2$ est la constante d'échange ionique caractérisant l'équilibre (1).

$X(Pb^{2+})$ peut être calculé à partir de données expérimentales :

$$X(Pb^{2+}) = \frac{2[Pb^{2+}]_m}{[DS^-]_i - CMC} = \frac{2([Pb^{2+}]_i - [Pb^{2+}]_{per})}{[DS^-]_i - CMC} \quad (7)$$

où $[DS^-]_i$ et $[Pb^{2+}]_m$ représentent respectivement la concentration initiale en tensioactif dans la solution d'alimentation et la concentration du cation Pb^{2+} adsorbé à la surface de la micelle.

Tableau 2 Concentrations des ions Na^+ , Pb^{2+} , DS^- dans le perméat et taux de rétention de Pb^{2+} en fonction de la concentration du plomb dans le rétentat.

($\Delta P = 1 \text{ bar}$; $T = 318 \text{ K}$; $pH = 6,5$; % volume ultrafiltré = 25 % ; $V_c = 0,5 \text{ ms}^{-1}$)

Table 2 Na^+ , Pb^{2+} , DS^- , concentrations in the permeat and the Pb^{2+} rejection as a function of Pb^{2+} feed concentration.

($\Delta P = 1 \text{ bar}$; $T = 318 \text{ K}$; $pH = 6.5$; % ultrafiltered volume = 25% , $V_c = 0.5 \text{ ms}^{-1}$)

$[Pb^{2+}]_{ret}$ mM	$[Pb^{2+}]_{per}$ mM	$[Na^+]_{per}$ mM	$[DS^-]_{per}$ mM	% R (Pb)
0,1	0,0005	5,13	4,93	99,5
0,2	0,0009	5,22	4,82	99,5
0,5	0,0026	5,71	4,71	99,48
0,8	0,0045	6,01	4,4	99,44
1	0,006	6,01	4,01	99,4
1,5	0,0105	6,66	3,67	99,3
2	0,0164	7,26	3,28	99,18
2,5	0,0238	7,82	2,84	99,05

Dans le *tableau 2* sont regroupés les résultats de l'ultrafiltration des solutions de dodécylsulfate de sodium de concentrations égale à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour différentes concentrations en ions plomb. La concentration en tensioactif dans le perméat $[\text{DS}]_{\text{per}}$ a été déduite de la relation d'électroneutralité, en admettant que le co-ion NO_3^- traverse librement la membrane, sachant que le rayon de l'ion NO_3^- solvaté ($\approx 0,206 \text{ nm}$) [33] est très inférieur devant le rayon moyen des pores de la membrane estimé à 6 nm (NAKAO, 1994 ; MERIN et CHERYAN, 1980).

$$[\text{DS}]_{\text{per}} + [\text{NO}_3]_{\text{per}} = 2 [\text{Pb}^{2+}]_{\text{per}} + [\text{Na}^+]_{\text{per}} \quad (8)$$

On remarque que le taux de rétention du plomb est de l'ordre de 99 %, les ions Pb^{2+} sont bien échangés au niveau de la micelle, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration des ions sodium dans le perméat. La concentration du monomère $[\text{DS}]_{\text{per}}$ assimilable à la CMC, diminue quand la concentration initiale en plomb augmente et tend vers la valeur de celle du dodécylsulfate de plomb $\text{Pb}(\text{DS})_2$ ($\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

La *figure 5* représente la variation de $X(\text{Pb}^{2+}) / (1 - X(\text{Pb}^{2+}))^2$ en fonction de $a(\text{Pb}^{2+}) / (a(\text{Na}^+))^2$. Cette courbe est linéaire et vérifie l'équation 6, dans le domaine de concentration de plomb étudié. La constante d'échange K_e ($\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$) est égale à la pente de cette droite ($K_{e(318K)} = 1,39$).

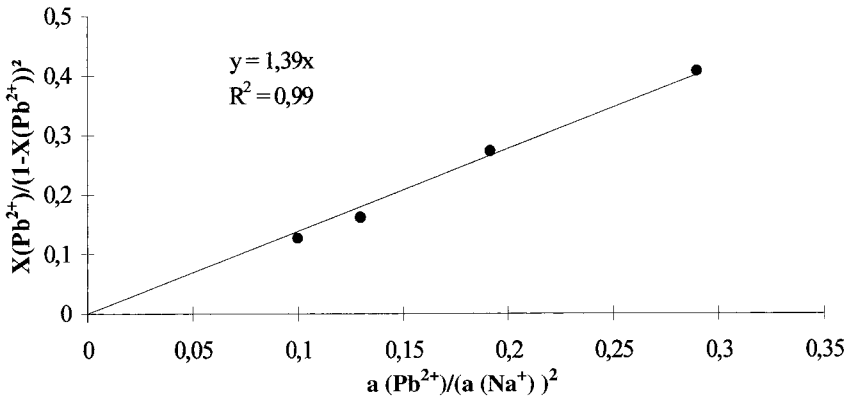


Figure 5 $X(\text{Pb}^{2+}) / (1 - X(\text{Pb}^{2+}))^2$ en fonction du rapport $a(\text{Pb}^{2+})_{\text{per}} / (a(\text{Na}^+)_{\text{per}})^2$.
 ($[\text{SDS}]_i = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$; $V_c = 0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\text{pH} : 6 \text{ to } 6,5$)
 $X(\text{Pb}^{2+}) / (1 - X(\text{Pb}^{2+}))^2$ as a function of the ratio $a(\text{Pb}^{2+})_{\text{per}} / (a(\text{Na}^+)_{\text{per}})^2$.
 ($[\text{SDS}]_i = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$; $V_c = 0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\text{pH} : 6 \text{ to } 6.5$)

La valence du cation est le facteur déterminant de l'efficacité de la séparation : plus le cation est chargé, mieux il est retenu par la micelle. Pour les cations de même valence, en particulier les divalents, il n'y a pas une nette différence entre leur rétention par les micelles de dodécylsulfate de sodium (HAFIANE *et al.*, 1991). Néanmoins, en comparant la constante d'échange $K_e(\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+})$ obtenue dans cette étude avec les constantes $K_e(\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}) = 1,07$ et $K_e(\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}) = 0,86$ déterminées précédemment (GZARA *et al.*, 1999), on obtient l'ordre d'affinité pour les micelles : $\text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Il faut remarquer

Tableau 3 Résultats de l'ultrafiltration en milieu acide.
 ($[Pb^{2+}]_{ret} = 20,72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[SDS]_{ret} = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$ et $T = 318 \text{ K}$)

Table 3 Results of ultrafiltration in acid medium.
 ($[Pb^{2+}]_{ret} = 20.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[SDS]_{ret} = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$ and $T = 318 \text{ K}$)

Ultrafiltration en milieu perchlorique					Ultrafiltration en milieu phosphorique				
$[HClO_4]$ mol·L ⁻¹	pH	$[Pb^{2+}]_{per}$ mg·L ⁻¹	$[DS^-]_{per}$ mM	$[Na^+]_{per}$ mM	$[H_3PO_4]$ mol·L ⁻¹	pH	$[Pb^{2+}]_{per}$ mg·L ⁻¹	$[DS^-]_p$ mM	$[Na^+]_p$ mM
0,0001	4,54	0,11	4,11	4,66	0,0001	4,68	0,24	4,16	4,99
0,001	4,22	0,24	3,81	5,45	0,001	3,39	0,24	3,99	5,24
0,005	3,18	0,24	3,31	—	0,005	2,62	0,45	3,55	8,23
0,01	2,43	0,24	2,51	8,52	0,01	2,44	0,51	3,02	8,13
0,02	1,94	0,52	1,45	12,24	0,02	2,25	0,66	1,99	10,96
0,03	1,68	1,13	1,11	13,61	0,03	2,07	0,66	1,58	11,63
0,05	1,44	2,15	0,77	16,21	0,05	1,79	0,94	1,26	12,41
0,1	1,15	5,48	0,55	17,25	0,1	1,61	1,65	1,01	14,31
0,15	0,99	8,08	0,45	17,61	0,15	1,48	2,44	0,79	15,17
0,2	0,84	10,54	0,41	18,22	0,2	1,39	2,95	0,63	15,58
0,5	0,28	16,66	0,35	18,48	0,4	1,23	5,77	0,51	15,43
1	0,06	17,77	0,31	18,72	1	0,81	9,61	0,41	17,68

que le même ordre d'affinité est obtenu dans le cas d'une résine cationique comportant des groupements sulfoniques (CHARLOT, 1983b). Le même ordre a été également obtenu par HUANG *et al.*, dans le cas de la séparation d'ions métalliques à partir de mélanges par diafiltration en présence de SDS : $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$.

Pour pallier au manque de sélectivité de l'Ufam, on assiste, ces dernières années, au développement de nouvelles méthodes améliorant les performances de l'Ufam. SCAMEHORN *et al.* ont développé la méthode « Ligand Modified-Micellar Enhanced Ultrafiltration » (LM-MEUF) (DMARMANARDANA *et al.*, 1982 ; FILLIPI *et al.*, 1997, 1998), basée sur l'ajout d'un ligand suffisamment soluble dans les micelles, qui complexe d'une manière sélective un des cations. L'utilisation de nouveaux biosurfactants et de polymères solubles formant des complexes avec les cations métalliques a fait l'objet d'études récentes (MONG *et al.*, 1998 ; MÜSLEHIDDINOGLU *et al.*, 1998 ; ULUDAG *et al.*, 1997).

3.2.2 Effet du pH sur la rétention du plomb

Afin d'étudier la performance de l'Ufam en milieu acide, on a choisi deux types d'acides : l'acide perchlorique (acide fort) et l'acide phosphorique (acide faible).

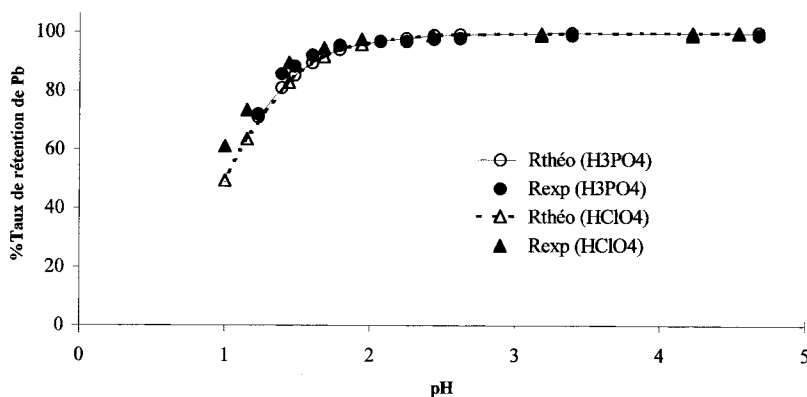


Figure 6

($[SDS]_{ini} = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Pb^{2+}]_{ini} = 10^{-4} \text{ mM}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$)

Rejection of lead as a function of pH. The curves with a solid and a dashed line are calculated using equation (8).

($[SDS]_{ini} = 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Pb^{2+}]_{ini} = 10^{-4} \text{ mM}$; $\Delta P = 1 \text{ bar}$)

Les résultats d'ultrafiltration des solutions de dodécylsulfate de sodium en présence du plomb et en milieu acide sont rassemblés dans le *tableau 3*.

Sur la *figure 6*, est représenté le taux de rétention du plomb en fonction du pH du milieu, dans le cas des deux acides. On note que le taux de rétention du plomb augmente dans le même sens que le pH et peut atteindre une rétention de 94,5 % à pH = 1,7. À des pH supérieurs à 2, on atteint des taux de rétention d'environ 99 %. La faible rétention des ions Pb^{2+} à des pH très acides, s'explique par l'augmentation de la concentration des ions H^+ , qui concurrencent les ions Pb^{2+} , défavorisant ainsi leur adsorption sur les micelles de SDS. On

n'observe pas de différence significative entre les taux de rétention du plomb en présence des deux acides. La rétention du plomb dépend donc de la valeur du pH et non de la nature de l'acide. Le taux de rétention de l'ordre de 50 %, obtenu à pH proche de 1, indique la stabilité de la micelle de SDS à des pH aussi faibles.

D'autre part, il a été montré (HAFIANE *et al.*, 1991 ; REILLER *et al.*, 1994, 1996) que lorsque les contre-ions monovalents sont en large excès par rapport aux ions divalents, la relation (6) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]_m}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{aq}}} = \frac{K_e\{[\text{DS}^-]_i - \text{CMC}\}}{2\{[\text{Na}^+]_{\text{aq}} + [\text{H}^+]_{\text{aq}}\}^2} \quad (9)$$

Le taux de rétention théorique peut être calculé selon :

$$R_{\text{the}} = 10^2 \cdot D / (1 + D) \quad (10)$$

où $D = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_m}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{aq}}}$ représente le coefficient de distribution du plomb entre la

phase dispersée et la phase aqueuse continue.

La détermination du taux de rétention, prévue par le modèle, nécessite la connaissance des valeurs de la CMC pour chaque valeur de pH. Les résultats obtenus par tensiométrie sont représentés sur la *figure 7*. On constate une forte variation de la CMC avec la concentration de l'acide ajouté entre pH 1 et 3. Cette variation est essentiellement due à l'ionisation du milieu lorsque l'on ajoute de l'acide.

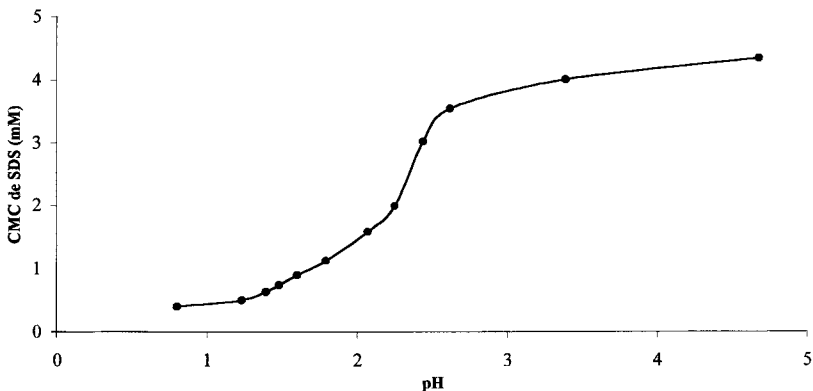


Figure 7 Variation de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS en fonction du pH en milieu acide phosphorique et en présence de 10^{-4} mM de Pb^{2+} à $T = 318$ K.

Variation of the critical micelle concentration (CMC) of SDS as a function of pH in phosphoric acid medium, in the presence of 10^{-4} mM of Pb^{2+} at $T = 318$ K.

Les taux de rétention théoriques sont calculés à partir des relations (10) en utilisant les valeurs des CMC obtenues à partir de la figure 7 et sont représentés sur la figure 6. On note un bon accord entre les valeurs théoriques calculées et les valeurs expérimentales quel que soit le pH.

CONCLUSION

Cette étude, menée à l'échelle du laboratoire, montre que l'application de l'ultrafiltration assistée par les micelles à la récupération du plomb (II) permet d'atteindre des taux de rétention supérieurs à 95 % pour des pH > 1,8. Des taux de 50 % peuvent être obtenus aux pH faibles (environ 0,8). Cette rétention est indépendante de la nature de l'acide comme le prévoit le modèle thermodynamique d'échange utilisé. Le calcul thermodynamique de la constante d'échange du plomb donne la valeur $K_e (Pb^{2+}/Na^+) = 1,39$. Un ordre d'affinité, $Pb^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+}$, a été établi en comparant la constante d'échange du plomb par rapport à celles du Mg^{2+} et du Cd^{2+} calculées précédemment.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIMAR P., SANCHEZ V., 1986. A novel approach to transfert limiting phenomena during ultrafiltration of macromolecules. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(4), 789-798.
- AZOUG C., SADAOUI Z., CHARBIT F., CHARBIT G., 1997. Removal of cadmium from wastewater by enhanced ultrafiltration using surfactants. *The Canadian. J. Chemical Eng.*, 75, 743-750.
- BAHRI H., LETELLIER P., 1985. Propriétés acido-basiques des mélanges eau-dodécylsulfate de sodium-butanol-toluène à 298 K. échelle d'acidité. *J. Chim. Phys.*, 82, 1009-1017.
- BOIREAU A, BENEZET M., RANDON G., CAVARD J., 1997. Limitation de solubilisation du plomb par ajout de produit filmogène. Transposition d'une étude sur pilote à réseau réel. *TMS*, 5, 63-72.
- CABRIDENC R., CARBONNIER F., CORDONNIER J., LEGENTI L., RIZET M., 1994. Le plomb dans l'environnement. *TMS*, 2, 64-69.
- CHARLOT G., 1983. Les réactions chimiques en solution aqueuse. 7^e édition, Masson, (a) : chap. IX, p. 308, (b) : chap. XIV, p. 130.
- DE LA GUARDIA M., PERIS-CARDELLS E., MORALES-RUBIO A., BIANCO-PREVOT A., PRAMAURO E., 1993. Preconcentration of aluminium by micellar-enhanced ultrafiltration. *Anal. Chim. Acta*, 276, 173-179.
- DE S., BHATTACHARYA P.K., 1997. Modeling of ultrafiltration process for a two-component aqueous solution of low and high (gel-forming) molecular weight solutes. *J. Membrane Sci.*, 136, 57-69.
- DHARMAWARDANA U.R., CHRISTIAN S.D., TAYLOR R.W., SCAMEHORN J.F., 1992. An equilibrium model for ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration using a water-insoluble ligand. *Langmuir*, 8, 414-419.
- DUNN R.O., SCAMEHORN J.F., CHRISTIAN S.D., 1989. Simultaneous removal of dissolved organics and divalent metal cations from water using micellar-enhanced ultrafiltration. *Colloids Surf.*, 35, 49-56.
- FILLIPI B.R., SCAMEHORN J.F., CHRISTIAN S.D., TAYLOR R.W., 1998. A comparative economic analysis of copper removal from water ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration and by conventional solvent extraction. *J. Membrane Sci.*, 145, 27-44.
- FILLIPI B.R., SCAMEHORN J.F., CHRISTIAN S.D., TAYLOR R.W., 1997. Selective removal of copper from an aqueous solution using ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration using an alkyl-b-diketone. *Sep. Sci. Technol.*, 32, 2401-2424.
- GZARA L., HAFIANE A., LEMORDANT D., DHAHBI M., 1999. Modélisation de la rétention des ions Cd^{2+} et Mg^{2+} par ultra-

- filtration assistée par les micelles en milieu acide. *Entropie*, 222, 28-33.
- HAFIANE A., ISSID I., LEMORDANT D., 1991. Counterion binding on micelles: an ultrafiltration study. *J. Colloid and Interface Sci.*, 142(1), 167-177.
- HUANG Y.C., BATCHELOR B., KOSEOGLU S.S., 1994. Crossflow surfactant-based ultrafiltration of heavy metals from waste streams. *Sep. Sci. Technol.*, 29, 1979-1998.
- LEROY P., 1993. Lead in drinking water, origins, solubility, treatment. *Aqua*, 42(4), 233-238.
- MARKELS J.H., LYNN S., J. RADKE C., 1995. Cross-flow ultrafiltration of micellar surfactant solutions. *AIChE Journal*, 41(9), 2058-2066.
- PRAMAURO E., BIANCO A., BARNI E., VISCARDI G., HINZE W.L., 1992. Preconcentration and removal of iron (III) from aqueous media using micellar-enhanced ultrafiltration. *Colloids and surfaces*, 63, 291-300.
- RATHMAN J.F., SCAMEHORN J.F., 1984. Counterion binding on mixed micelles. *J. Phys. Chem.*, 88, 5807-5816.
- REILLER P., LEMORDANT D., MOULIN C., BEAUCAIRE C., 1994. Dual use of micellar-enhanced ultrafiltration and time-resolved laser-induced spectrofluorimetry for the study of uranyl exchange at the surface of alkylsulfate micelles. *J. Colloid and Interface Sci.*, 163, 81-86.
- REILLER P., LEMORDANT D., HAFIANE A., MOULIN C., BEAUCAIRE C., 1996. Extraction and release of metal ions by micellar-enhanced ultrafiltration: influence of complexation and pH. *J. Colloid and Interface Sci.*, 177, 519-527.
- RUMEAU M., PERSIN F., SCIERS V., PERSIN M., SARRAZIN J., 1992. Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers. Application for removal or concentration of metallic cations. *J. Membrane Sci.*, 73, 313-322.
- SCAMEHORN J.F., CHRISTIAN S.D., EL-SAYED D.A., UCHIYAMA H., YOUNIS S.S., 1994. Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration. *Sep. Sci. Technol.*, 29(7), 809-830.
- SCAMEHORN J.F., CHRISTIAN S.D., ELLINGTON R.T., 1988. In: Surfactant based separation processes, J.F. Scamehorn, J.H. Harwell (eds), chap.2, Dekker, New York.
- SCHOCK M.R., 1997. Response of lead solubility to dissolved carbonate in drinking water. *JAWWA*, 72(12), 122-127.
- STIGTER D., 1964. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles. *J. Phys. Chem.*, 68, 3603-3611.
- TOUNISSOU P., HEBRANT M., RODEHUSER L., TONDRE C., 1996. Ultrafiltration of micellar solutions in the presence of electrolytes. *J. Colloid and Interface Sci.*, 183, 484-490.
- TOUNISSOU P., HEBRANT M., TONDRE C., 1996. On the behavior of micellar solutions in tangential ultrafiltration using mineral membranes. *J. Colloid and Interface Sci.*, 183, 491-497.
- TREINER C., MAKAYASSI A., 1992. Interactions of cadmium dodecylsulfate micelles with poly(vinylpyrrolidone): a potentiometric investigation. *J. Colloid Interface Sci.*, 150(2), 314-323.