



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30, and subsequent amendments.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30, et ses amendements subséquents.


Canada

**ETUDE SUR LA RETENTION D'ARSENIC DE SOLUTIONS
AQUEUSES UTILISANT UN TRAITEMENT AU POLYMERE SUIVI
D'UNE SEPARATION PAR MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION**

Anne S. Legault

Mémoire présenté à l'Ecole des études supérieures et de la recherche
en vue de l'obtention du grade de maître en sciences appliquées (M.Sc.A.)
du Département de génie chimique de l'université d'Ottawa

mai 1994

 Anne S. Legault, Ottawa, Canada, 1994



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

THE AUTHOR HAS GRANTED AN IRREVOCABLE NON-EXCLUSIVE LICENCE ALLOWING THE NATIONAL LIBRARY OF CANADA TO REPRODUCE, LOAN, DISTRIBUTE OR SELL COPIES OF HIS/HER THESIS BY ANY MEANS AND IN ANY FORM OR FORMAT, MAKING THIS THESIS AVAILABLE TO INTERESTED PERSONS.

L'AUTEUR A ACCORDE UNE LICENCE IRREVOCABLE ET NON EXCLUSIVE PERMETTANT A LA BIBLIOTHEQUE NATIONALE DU CANADA DE REPRODUIRE, PRETER, DISTRIBUER OU VENDRE DES COPIES DE SA THESE DE QUELQUE MANIERE ET SOUS QUELQUE FORME QUE CE SOIT POUR METTRE DES EXEMPLAIRES DE CETTE THESE A LA DISPOSITION DES PERSONNE INTERESSEES.

THE AUTHOR RETAINS OWNERSHIP OF THE COPYRIGHT IN HIS/HER THESIS. NEITHER THE THESIS NOR SUBSTANTIAL EXTRACTS FROM IT MAY BE PRINTED OR OTHERWISE REPRODUCED WITHOUT HIS/HER PERMISSION.

L'AUTEUR CONSERVE LA PROPRIETE DU DROIT D'AUTEUR QUI PROTEGE SA THESE. NI LA THESE NI DES EXTRAITS SUBSTANTIELS DE CELLE-CI NE DOIVENT ETRE IMPRIMES OU AUTREMENT REPRODUITS SANS SON AUTORISATION.

ISBN 0-612-00477-5

Canada



UNIVERSITÉ D'OTTAWA
UNIVERSITY OF OTTAWA

SOMMAIRE

L'objet de cette étude consiste à développer une nouvelle méthode hybride visant à réduire la présence d'arsenic dans les eaux de surface.

Cette méthode utilise un traitement au polymère suivi d'une séparation par membrane d'ultrafiltration (UF). Deux types d'exploitation du procédé de séparation par membrane ont été étudiés. Une première série d'expériences a été réalisée à l'aide d'une cellule agitée d'ultrafiltration d'Amicon et de deux polymères: polychlorure diméthylallylammonium et polyéthylèneimine. La seconde éprouve un nouveau procédé continu utilisant soit un système de membrane à plaques et cadres ou soit une cellule agitée d'ultrafiltration d'Amicon. Dans les deux cas, seulement le polymère polyéthylèneimine est utilisé. Toutes les solutions d'arsenic étudiées ont été faites à l'aide de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui représente le degré d'oxydation le plus commun dans les eaux de surface, soit l'As(V). L'analyse a pu être complétée après avoir surmonté certaines difficultés principalement reliées à la toxicité ainsi qu'à la longueur d'onde de l'arsenic (193,7 nm), laquelle est semblable à la lumière visible, causant ainsi une interférence sérieuse lors de l'analyse. L'analyse de ce métalloïde a été obtenue à l'aide du spectrophomètre d'absorption atomique de Perkin Elmer combiné à un générateur d'hydrure.

Ces essais ont permis d'observer l'efficacité de cette nouvelle méthode en tant que traitement principal ou méthode de polissage après précipitation au chlorure ferrique afin de réduire les concentrations d'arsenic dans les eaux. Le taux de succès du traitement

dépend de divers facteurs, tels la concentration du polymère, le pH et la concentration d'anions présents dans le système.

Pour la première série d'essais en présence de NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃, la rétention d'arsenic varie entre 15% à haute concentration de sels et 88% à base concentration de sels. Quant aux deux systèmes continus étudiés, avec ou sans boucle de recirculation, ils se veulent une représentation d'un procédé industriel. Ces systèmes ont permis d'atteindre une séparation d'arsenic maximale excédant 99,9%, même en présence de 1 000 ppm de chlorure de sodium.

Des modélisations par analyse des résultats expérimentaux ont été développées. Ces modèles permettent de prédire les facteurs qui affectent le taux de réussite de rétention de l'arsenic selon les caractéristiques du système.

L'analyse des résultats obtenus a permis de confirmer l'efficacité de cette nouvelle méthode hybride pour le traitement des eaux de surface contaminées par l'arsenic.

ABSTRACT

A new hybrid method incorporating selective polymeric binding and membrane separation was used to remove arsenic from a synthetic solution representing surface water. Two types of exploitation of this process have been investigated. The first series of experiments were performed in an ultrafiltration Amicon stirred cell, and two types of polymers were used: poly-(diallyl dimethyl ammonium chloride) and polyethylenimine. The second was performed with two different continuous processes, either in a thin channel plate and frame module or in the Amicon stirred cell, using only polyethylenimine. All the solutions were made from $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ which represents the most common degree of oxydation of arsenic in surface water, i.e. As(V). The analysis was achieved after overcoming certain difficulties arising from the toxicity and the absorbance wavelength of arsenic (193.7 nm), the latter being close to the visible light causing serious interference during the analysis. The analysis of arsenic was obtained by combining a hybrid generator with the standard atomic absorption equipment.

The evaluations performed to date have demonstrated that the combined method of polymeric binding/ultrafiltration can be used for the removal of arsenic from contaminated water. The proposed technique could be used as a single step method for water treatment or as a post-treatment step after reagent precipitation. Arsenic removal depends on various factors: polymer concentration, pH, anions concentration and types of anions present in the system. The efficiencies obtained during the first series of experiments in presence of salts, NaCl, NaNO_3 , Na_2SO_4 , and Na_2CO_3 , using Amicon stirred cell varied between 15% at high salt concentrations to 88% at low salt

concentrations. The two continuous systems were investigated, feed & bleed and feed only, which represent an industrial process. A maximum efficiency exceeding 99.9% was obtained, even in the presence of 1,000 ppm of sodium chloride.

Models were developed to predict which variables affect the behaviour of the systems depending on the characteristics of the surface water.

The analysis of the results confirm the efficiency of this novel hybrid method to treat arsenic contaminated surface water.

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de recherche, le docteur André Yves Tremblay, pour la confiance, la latitude accordée et la bonne ambiance qu'il a su créer lors de notre collaboration. Merci pour tous les échanges prolifiques ainsi que les judicieux conseils que vous avez bien voulu me donner durant la réalisation de ce travail.

Aussi, je voudrais remercier mes parents et ma famille pour leur support et leur compréhension tout au long de mes études, ainsi qu'un merci tout spécial à mon père pour le soutien apporté au niveau de la rédaction du texte.

Je remercie la Division du génie des urgences d'Environnement Canada pour son appui financier ainsi que la collaboration reçue de tout son personnel. Enfin, je voudrais souligner ma reconnaissance à Douha Felfli pour l'aide apportée lors de la modélisation des résultats expérimentaux et Soumita Bhola pour l'échantillon de membrane d'Osmonics.

LISTE DES SYMBOLES

C_a	Concentration d'arsenic dans l'alimentation (mg/l)
C_p	Concentration d'arsenic dans le perméat (mg/l)
CDDA	Polychlorure diméthylallyl ammonium
Eh	Potentiel standard d'oxydation-réduction (V)
K_i	Constantes d'équilibre pour l'équation i
MF	Microfiltration
UF	Ultrafiltration
PEI	Polyéthylèneimine
ppb	Partie par milliard ($\mu\text{g/l}$)
ppm	Partie par million (mg/l)
RCl	Molécule de CDDA
R_{As}	Rétention d'arsenic par la membrane (%) d'après l'équation (16)
R_p	Rétention du polymère (%)
R^+	Anion de CDDA
V_p	Volume de perméat (ml)
V_c	Volume mort du système (ml)
x_i	Valeur de la rétention d'arsenic (%) obtenue en i
x_1	Représente le pH
x_2	Représente la concentration du polymère (ppm)
y	Représente la rétention d'arsenic (%)
x'	Moyenne des données obtenues (appendice C)
x_1'	La moyenne de pH

x_2'	La moyenne de la concentration du polymère (ppm)
y'	La moyenne de la rétention d'arsenic (%)
n	Nombre de données utilisées pour calculer l'écart type
i	Résultat i
[]	Concentration (mol/l)
β	Niveau d'affiliation du métal avec le polymère (%)
σ	Estimé de l'écart type

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	i
ABSTRACT	iii
REMERCIEMENTS	v
LISTE DES SYMBOLES	vi
TABLE DES MATIERES	viii
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES ANNEXES	xv

CHAPITRE 1 INTRODUCTION ET DEFINITION DU PROBLEME

INTRODUCTION

1.1. Arsenic.....	1
SITUATION DU PROBLEME ET OBJECTIFS POURSUIVIS	4
1.2 Propriétés chimiques de l'arsenic.....	5
1.2.1 Propriétés Redox.....	5
1.2.2 Ionisation	6
1.2.2.1 Acide arsénique As(V).....	6
1.2.2.2 Acide arsénieux As(III).....	7
1.2.3 Autres Complexes	8
1.3 Méthode de récupération de l'arsenic.....	9
1.3.1 Echange Ionique.....	12
1.3.2 Adsorption	12

1.3.3	Précipitation.....	14
1.4	Polymères.....	15
1.4.1	Polyélectrolytes.....	16
1.4.1.1	Polychlorure diméthylallylammonium ou poly(CDDA).....	17
1.4.1.2	Polyéthylèneimine (PEI).....	19
1.4.2	Caractéristiques des polyélectrolytes.....	20
1.4.3	Interactions métal/polymère et sels (NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃)/polymère.....	21
1.5	Membrane.....	25
 CHAPITRE II ASPECT THEORIQUE		26
 CHAPITRE III METHODIQUE		
3.1	PROCEDURE DE SEPARATION	27
3.1.1	Plan d'expérimentation factoriel basé sur trois facteurs (pH, type et concentration du polymère).....	28
3.1.2	Rétention d'arsenic à divers pH.....	28
3.1.3	Plan d'expérimentation factoriel basé sur six facteurs (type et concentration du polymère, concentration de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃).....	29
3.1.4	Rétention d'arsenic en présence de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃	29
3.1.5	Effet de la concentration du polymère sur la rétention d'arsenic en présence de 1 000 ppm de chlorure de sodium.....	30
3.1.6	Systèmes continus.....	30
3.1.6.1	Système continu avec boucle de recirculation.....	30
3.1.6.2	Système continu sans boucle de recirculation.....	31
3.2	METHODE D'ANALYSE	31

3.3	METHODE DE CALCUL.....	33
3.4	PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL A DEUX NIVEAUX.....	34

CHAPITRE IV PRODUITS ET EQUIPEMENTS

4.1	PRODUITS.....	35
4.1.1	Polymères.....	35
4.1.2	Arsenic.....	35
4.1.3	Eau déionisée.....	35
4.2	EQUIPEMENTS.....	36
4.2.1	Cellule agitée d'ultrafiltration.....	36
4.2.2	Systèmes continus d'ultrafiltration.....	36
4.2.2.1	Plaques et cadres.....	36
4.2.2.2	Cellule agitée d'Amicon.....	38
4.2.3	Spectrophotomètre d'absorption atomique.....	38
4.2.4	Générateur d'hydrure.....	39
4.2.5	pH-mètre.....	41
4.2.6	Pompe.....	41

CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION

5.1	Plan d'expérimentation factoriel basé sur trois facteurs (pH, type et concentration du polymère).....	42
5.2	Courbes théoriques.....	44
5.3	Rétention d'arsenic à divers pH.....	46
5.4	Plan d'expérimentation factoriel basé sur six facteurs (type et concentration du polymère, concentration de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃).....	48
5.5	Rétention d'arsenic en présence de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃	50

5.6	Effet de la concentration du polymère sur la rétention d'arsenic en présence de 1 000 ppm de chlorure de sodium.....	51
5.7	Systèmes continus	54
5.7.1	Système continu avec boucle de recirculation	54
5.7.2	Système continu sans boucle de recirculation.....	58
CHAPITRE VI CONCLUSIONS.....		62
CHAPITRE VII RECOMMANDATIONS		64
BIBLIOGRAPHIE.....		65
ANNEXE A RESULTATS EXPERIMENTAUX.....		71
ANNEXE B MODELISATION		92
ANNEXE C ECHANTILLONS DE CALCUL		104

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure du CDDA	18
1.2	Structure du PEI	19
1.3	Densité de charge de deux polyélectrolytes.....	21
1.4	Divers complexes formés entre l'arsenic et le CDDA.....	22
1.5	Divers complexes formés entre l'arsenic et le PEI.....	23
1.6	Divers complexes sels/polymère.....	24
1.7	Système de filtration à écoulement tangentiel.....	25
4.1	Système continu d'ultrafiltration à plaques et cadres.....	37
4.2	Générateur d'hydrure MHS-10	40
5.1	Courbes théoriques démontrant la présence de différentes espèces d'arsenic en fonction du pH utilisant une quantité totale d'arsenic de 30 ppm.....	45
5.2	Rétention d'arsenic à divers pH utilisant 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm.....	47
5.3	Graphique de résidus normalisés obtenus par le plan d'expérimentation factoriel basé sur six facteurs (type et concentration du polymère, concentration de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃) avec l'utilisation du logiciel SAS	49
5.4	Rétention d'arsenic en présence de diverses concentration de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃ variant entre 10 et 1 500 ppm utilisant 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm.....	50

5.5	Rétention d'arsenic lors de l'utilisation du procédé continu avec boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,1 ppm.....	57
5.6	Rétention d'arsenic lors de l'utilisation du procédé continu sans boucle de recirculation, utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et du PEI.....	61

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Critères canadiens de qualité des eaux pour l'arsenic	3
1.2	Potentiel redox d'arsenic dans diverses solutions	5
1.3	Méthodes existantes pour la récupération d'arsenic de solutions aqueuses	11
1.4	Efficacité de divers agents de précipitation pour la récupération d'arsenic.....	14
1.5	Caractéristiques des polymères CDDA et PEI.....	20
3.1	Paramètres opérationnels du système d'hydruure MHS-10	33
5.1	Résultats de la récupération de l'arsenic lors de l'étude du plan d'expérimentation basé sur trois facteurs (pH, type et concentration du polymère) utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm	42
5.2	Modélisation du plan d'expérimentation basé sur trois facteurs (pH, type et concentration du polymère) par une régression linéaire obtenue avec l'aide du système SAS.	44
5.3	Constantes d'équilibre pour diverses équations impliquant l'arsenic dans des solutions aqueuses.....	46
5.4	Résultats de l'effet de la concentration du polymère sur la rétention d'arsenic en présence de 1 000 ppm de NaCl et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	52

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau A-1	Résultats du plan d'expérimentation basé sur trois facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	72
Tableau A-2	Valeurs théoriques calculées afin de démontrer la concentration de différentes espèces d'arsenic en fonction du pH utilisant une concentration totale de 30 ppm d'arsenic.....	73
Tableau A-3	Rétention d'arsenic à divers pH utilisant 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm.....	74
Tableau A-4.1	Résultats du plan d'expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 1 ppm de CDDA.....	75
Tableau A-4.2	Résultats du plan expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 10 ppm de CDDA.....	76
Tableau A-4.3	Résultats du plan expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 1 ppm de PEI.....	77
Tableau A-4.4	Résultats du plan expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 10 ppm de PEI.....	78

Tableau A-5	Résultats de l'étude sur la rétention d'arsenic en présence de NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , et Na ₂ CO ₃ à des concentrations variant entre 10 et 1 500 ppm. Cette étude utilise 3 000 ppm CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm.....	79
Tableau A-6	Procédé continu avec boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,1 ppm.....	80
Tableau A-7	Procédé continu avec boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	81
Tableau A-8.1	Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	82
Tableau A-8.2	Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	84
Tableau A-9.1	Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	86
Tableau A-9.2	Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.....	87
Tableau A-10.1	Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics.....	88
Tableau A-10.2	Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics.....	89

Tableau A-11.1 Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 10 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics.....	90
Tableau A-11.2 Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 10 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics.....	91
ANNEXE B MODELISATION	
Plan d'expérimentation basé sur trois facteurs.....	93
Plan d'expérimentation basé sur six facteurs.....	98
ANNEXE C ECHANTILLONS DE CALCUL.....	104

CHAPITRE 1

INTRODUCTION ET DEFINITION DU PROBLEME

INTRODUCTION

1.1 ARSENIC

L'arsenic constitue un problème environnemental d'importance au Canada, dû à sa nature toxique et à sa présence dans certaines régions de notre environnement. Sa toxicité varie selon son état chimique; ce métalloïde existe en trois états distincts soit métallique As(0), trivalent As(III) et As(-III) ou pentavalent As(V), le trivalent étant le plus toxique des trois.

L'arsenic que l'on retrouve à l'état naturel provient en majeure partie d'émanations volcaniques, de météorites et de la désagrégation de roches [Pascal, 1958]. La teneur moyenne dans l'écorce terrestre est de 0,0005%. Lorsque l'arsenic entre en contact avec l'air, une oxydation lente survient, ce qui permet ainsi à ce métalloïde de se maintenir à l'état naturel. L'arsenic naturel est peu abondant et rarement pur. On le retrouve donc associé sous forme d'alliages avec différents composés tels l'argent, le fer, le bismuth et autres substances présentes dans son environnement. La concentration terrestre globale de cette matière inorganique est en moyenne de 3 mg/l.

Il est donc inévitable de retrouver ce métalloïde dans l'hydrosphère. Dans les eaux naturelles, on le retrouve surtout sous forme minérale et les espèces chimiques présentes dépendent des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, c'est-à-dire le pH, le Eh, la

teneur d'oxygène dissout, etc... L'arsenic marin provient lui aussi du volcanisme, cette fois sous-marin, et des apports fluviaux. La dégradation des sols et des sédiments apporte une contribution annuelle de 45 000 tonnes d'arsenic aux océans, ce qui représente une augmentation annuelle de moins de 0,01 mg/l de l'apport total aux eaux du globe [Waldcott, 1973]. Cette contribution est constituée entre 1 et 10 µg/l pour les eaux douces et atteint parfois 300 µg/l près des dépôts miniers, entre 0,01 et 800 µg/l pour les eaux d'irrigation et entre 120 et 37 500 µg/l pour les eaux minérales naturelles. Les eaux de surface contiennent moins de 10 µg/l d'arsenic obtenu naturellement. Généralement, les eaux d'irrigation atteignent un niveau plus élevé d'arsenic que les eaux de surface, de même que les eaux marines contiennent davantage d'arsenic que les eaux douces.

La principale source de contamination des eaux demeure quand même anthropogénique, c.-à-d. industrielle, domestique et agricole. L'industrie de concassage des minerais tels l'or, l'argent, le cuivre, le zinc et le plomb; les herbicides, pesticides et défoliants utilisés en agriculture ainsi que la combustion de combustibles fossiles constituent les sources primaires de pollution de nos cours d'eau. On estime à 110 000 tonnes la contribution annuelle de ces facteurs à la pollution de notre environnement aquatique [Ferguson et Gravis, 1972].

L'accroissement du niveau d'arsenic dans le milieu aquatique constitue un danger pour les espèces qui s'y trouvent. Les organismes vivant dans ce milieu absorbent une partie de l'arsenic créant ainsi de nombreux problèmes. Chaque espèce réagit différemment aux quantités absorbées lesquelles peuvent s'avérer fatales. Cela cause un déséquilibre et accroît le passage d'arsenic dans notre chaîne alimentaire. Les quantités d'arsenic produites par l'humain semblent être absorbées 2 à 3 fois plus rapidement par le milieu aquatique que l'arsenic provenant de la nature.

La contamination des eaux par l'arsenic provoque une inquiétude croissante au sujet des effets potentiels sur la santé humaine et la salubrité de l'environnement. Le Conseil canadien des ministres de l'environnement a élaboré des critères canadiens de qualité environnementale destinés à instaurer une uniformité dans tous les lieux contaminés. Les limites établies sont présentées dans le Tableau 1.1 [Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1991].

TABLEAU 1.1 Critères canadiens de qualité des eaux pour l'arsenic
[Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1991]

eau douce	irrigation	eau pour bétail	eau potable
50 µg/L	100 µg/L	500-5 000 µg/L	25 µg/L

La présence de l'arsenic dans le milieu aquatique est une réalité qui prend de l'ampleur car le temps de séjour de l'arsenic dans les océans est de 60 000 années [Ferguson et Gravis, 1972] et de 45 années [Kleinn, 1975] dans les lacs. La persistance de l'arsenic dans les cours d'eau est directement affectée par le débit d'eau. Une partie de l'apport d'arsenic est éliminée par l'eau s'écoulant et le reste s'accumule dans les sédiments. Il est donc pressant de réagir afin de réduire et/ou de récupérer l'arsenic de nos plans d'eau.

SITUATION DU PROBLEME ET OBJECTIFS POURSUIVIS

La présence de l'arsenic dans notre hydrosphère est une réalité à laquelle nous devons faire face. Les méthodes de récupération déjà existantes telles l'échange ionique, l'adsorption ainsi que la précipitation ne rencontrent pas les normes environnementales déjà établies par le gouvernement canadien. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles techniques de récupération de l'arsenic afin de respecter les concentrations permises.

L'objet de cette étude est de développer une nouvelle technique afin de récupérer l'arsenic des eaux de surface. Cette méthode combine un traitement au polymère avec une séparation par membranes ultrafiltrantes. Dans un premier temps, le polymère utilisé s'associe avec les espèces d'arsenic présents dans la solution pour ensuite être retenu par la membrane. Seulement les molécules ayant une grosseur moléculaire sous la coupure de seuil de la membrane peuvent la traversées. Les objectifs poursuivis sont les suivants:

- 1) développer une méthode efficace afin de réduire la quantité d'arsenic rejetée dans notre environnement,
- 2) déterminer les facteurs affectant le recouvrement d'arsenic,
- 3) modéliser les résultats expérimentaux afin de déterminer les principaux facteurs affectant le recouvrement d'arsenic de systèmes aqueux,
- 4) optimiser le procédé développé afin d'atteindre les normes environnementales en vigueur,
- 5) développer un procédé industriel afin d'augmenter la viabilité économique de la méthode étudiée.

1.2 PROPRIETES CHIMIQUE DE L'ARSENIC

La section 1.2 portera sur les propriétés chimiques de l'arsenic présent en solution aqueuse. Cette partie se compose de trois sous-groupes dont l'oxydoréduction, l'ionisation et les autres complexes possible dans les eaux de surface.

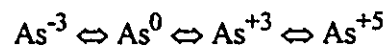
1.2.1 Propriétés Redox

Comme exposé dans la section précédente, l'arsenic se retrouve dans quatre états d'oxydation possible (+V, +III, 0, -III) dans les solutions aqueuses à des conditions Eh normales. Tel que mentionné par Charlot [1957], voici une brève liste de potentiel redox que l'on retrouve dans ces solutions.

Tableau 1.2 Potentiel redox d'arsenic dans diverses solutions [Charlot, 1957].

Réaction:	Eh (V)
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,56
$\text{HAsO}_2 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{As} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,25
$\text{As} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{AsH}_3$	-0,60

Toutefois, l'arsenic apparaît le plus souvent dans son état pentavalent (arséniate) en anions (H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-}) d'acide arsénique et dans son état trivalent (arsénite) comme acide arsénieux et ses anions (H_3AsO_3 et H_2AsO_3^-) [Ferguson et Gravis, 1972]. L'interconvertibilité de l'As(III) et l'As(V) suggère que les espèces arséniates prédominent dans les eaux de surface et autres conditions d'oxydation. Par contre, dans des situations anaérobies telles que les eaux souterraines et autres conditions de réduction, on retrouvera l'arsenic sous forme d'arsénite, As(III). En somme, la suite des réactions d'oxydoréduction de l'arsenic peuvent être abrégées comme suit:



1.2.2 Ionisation

Une fois en solution, la majeure partie des composés de l'arsenic se dissocient causant ainsi l'ionisation. Par ionisation on entend la séparation ou la dissociation d'une molécule en ions de charges électriques opposées couramment désignées par cations et anions. Cette réaction s'effectue spontanément une fois l'arsenic dissout dans l'eau. Afin d'illustrer la dissociation des principales combinaisons d'arsenic présentes dans le milieu aquatique, voici les entités les plus connues de l'arsenic.

1.2.2.1 Acide arsénique As(V)

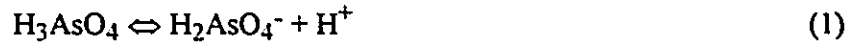
Cette série comprend trois entités chimiques importantes:

acides orthoarsénique H_3AsO_4

acide pyroarsénique $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$

acide métoarsénique HAsO_3

La première entité chimique est du plus grand intérêt pour l'étude de l'arsenic dans l'eau. Voici la chaîne de dissociation s'y rapportant:



La forme d'arsenic (V) existe uniquement en solution sous forme anionique ou neutre. Ceci implique l'utilisation d'un polymère cationique afin d'effectuer un traitement efficace.

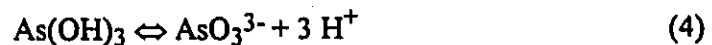
1.2.2.2 Acide arsénieux As(III)

Les propriétés chimiques de l'acide arsénieux dans l'eau se résument en trois catégories de dissociation, soit celles de l'ortho-acide [H_3AsO_3 ou $\text{As}(\text{OH})_3$], le méta-acide [HAsO_2 ou $\text{AsO}(\text{OH})$] et l'hexahydroxo-acide [$\text{H}_3(\text{As}(\text{OH})_6)$]. Chacune de ces catégories sont représentées par les équations suivantes.

ortho-acide

Cette formule correspond à deux types de dissociation:

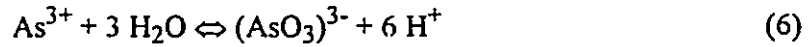
a) à la manière d'un acide



b) à la manière d'une base



Ce qui revient à dire que l'arsenic peut exister dans l'eau sous forme d'ions As^{3+} , mais les sels correspondant aux ions As^{3+} ont une tendance à l'hydrolyse suivant l'équation réversible:



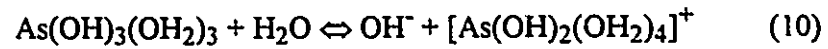
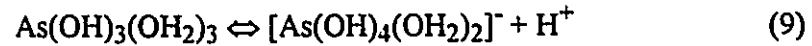
méta-acide

La formule d'équilibre correspond aux équations suivantes:



hexahydroxo-acide

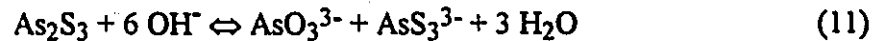
Les équations de dissociation de cet acide sont représentées par:



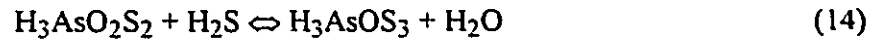
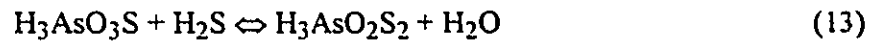
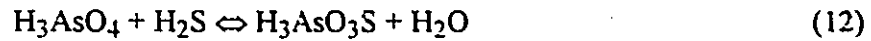
Il est important de mentionner que l'As(III) en solution est soit cationique ou anionique selon la valeur du pH dans le système.

1.2.3 Autres Complexes

Plusieurs complexes arsenicaux existent dans notre environnement, mais lors de leur contact avec l'eau, ils sont décomposés tel est le cas pour les combinaisons halogénées. Certaines autres combinaisons, plus stables, sont dissoutes dans l'eau sans toutefois être décomposées par celle-ci. Les thioarséniates de potassium, de sodium et les métaux alcalino-terreux sont de parfaits exemples comme nous le démontre l'équation suivante:



Il existe certains autres produits d'arsenic qui ne sont présents qu'en solution, tel est le cas des acides oxythioarséniques qui peuvent être représentés par les réactions successives suivantes:



où $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$: acide oxymonothioarsénique

$\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$: acide oxydiothioarsénique

H_3AsOS_3 : acide oxytrithioarsénique

Mais, pratiquement aucune de ces réactions sont présentes dans les eaux contaminées étudiées. Alors, leur effet sur le système est minime et ne sera donc pas considéré dans cet ouvrage.

Puisque l'arsenic, communément appelé "métal", est en faite un métalloïde du groupe d'éléments VA, c.-à-d. de la famille comprenant N, P, As, Sb, Bi [Kirk-Othmer, 1978], il n'est donc pas surprenant de remarquer une similitude chimique entre le phosphore et l'arsenic. En examinant cette analogie, de nouvelles méthodes de séparation sélective de l'arsenic peuvent être développées et appliquées à la récupération des composés d'arsenic présents en solutions aqueuses.

1.3 METHODE DE RECUPERATION DE L'ARSENIC

Les sections précédentes ont identifié la nécessité de réduire la concentration d'arsenic présente dans les eaux du globe. Avec les années, plusieurs méthodes ont été développées afin de récupérer cette matière inorganique des solutions aqueuses. Les principales méthodes existantes se retrouvent dans trois grandes catégories [Krapf, 1983]:

1) échange ionique

[Balint-Ambro, 1974], [Geckeler et al, 1986], [Shen, 1973]

2) adsorption

[Bellack, 1971], [Ferguson et Gavis, 1972], [Grigor'ev et Puskkarev, 1986], [Gulledge et O'Connor, 1973], [La Peintre, 1954], [Patterson, 1975]

3) précipitation

[Patterson, 1975], [Skripach et al, 1970]

Chaque classe regroupe divers agents qui opèrent similairement afin d'obtenir les résultats escomptés. Le tableau 1.3 en trace un bref sommaire.

Certaines autres méthodes telles la filtration et la sédimentation [Shen, 1973], [Clifford et Chieh-Chieh, 1991] peuvent aussi être utilisées pour la récupération de l'arsenic. Cependant, aucun de ces procédés physiques n'atteignent des pourcentages de séparation adéquats pour leur application industrielle. Chacune des méthodes énumérées ci-dessus comporte certains avantages et certains inconvénients qui sont résumés brièvement dans la section suivante.

Tableau 1.3 Méthodes existantes pour la récupération d'arsenic de solutions aqueuses.

METHODE:	AGENT :	REFERENCE:
échange ionique	<ul style="list-style-type: none"> - résine - polymère 	<p>[Slovak et Docekal, 1980]</p> <p>[Kennedy, 1980]</p> <p>[Sandhu et Nelson, 1979]</p> <p>[Balint-Ambro, 1974]</p>
adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - oxyde d'aluminium activé - charbon actif - floculation d'hydroxyde métallique - argile 	<p>[Gupta et Chen, 1978]</p> <p>[Patterson, 1975]</p> <p>[Shen, 1973]</p> <p>[Patterson, 1975]</p>
précipitation	<ul style="list-style-type: none"> - sel de fer ($\text{FeCl}_3, \text{FeSO}_4, \text{FeOH}$) - sulfate d'aluminium - sulfure 	<p>[Patterson, 1975]</p>

1.3.1 Echange Ionique

La méthode utilisant le principe d'échange ionique fût principalement développée pour les résines. Toutefois, l'utilisation de polymères chélatants fût étudiée mais seulement un nombre restreint d'applications ont été développées. Les résines utilisées pour récupérer les composés arsenicaux varient avec l'état de ces derniers. L'échange peut être soit d'origine anionique comme dans le cas de l'As(V) ou encore cationique pour le cas de l'As(III). Le rendement obtenu pour la récupération d'arsenic en solution aqueuse utilisant l'échange ionique peut atteindre 100 % [Christensen et McNeese, 1977] si utilisé avec la résine appropriée.

Toutefois, le principal problème rencontré avec l'utilisation de cette méthode est que la résine n'est pas sélective face aux anions ou cations absorbés [Krapf, 1983]. Par exemple, s'il y a d'autres anions présents dans la solution, la couche de résine les absorbe et perd ainsi sa capacité de retenir l'arsenic en quelques heures, ce qui élève le coût du procédé et le rend inadéquat industriellement.

1.3.2 Adsorption

Le procédé d'adsorption prend place à l'intérieur de colonnes contenant un adsorbant où celui-ci varie selon les besoins du système. Dans le cas de l'arsenic, trois adsorbants se sont illustrés, soit l'oxyde d'aluminium activé, le charbon activé et certains hydroxydes métalliques.

Dans le premier cas, l'oxyde d'aluminium activé s'est avéré efficace afin d'enrayer le problème de l'arsenic avec une récupération de 95% [Patterson, 1975]. Par contre, le

temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant par l'arsenic est de plusieurs jours [Rosenblum et Clifford, 1983]. Un tel procédé ne peut trouver son application dans l'industrie. Lors de la régénération de la colonne, on a aussi remarqué une diminution considérable de la capacité d'adsorption de l'oxyde d'aluminium ainsi qu'une perte de cette matière. Cette perte est provoquée par la formation d'aluminate de sodium lors du procédé de régénération. Cette méthode fût donc abandonnée et considérée comme inadéquate [Mookerjee, 1977].

Dans le cas du charbon activé, celui-ci est aussi efficace que l'oxyde d'aluminium activé pour extraire les composés d'arsenic présents dans l'eau. Cependant, le procédé est irréversible [Patterson, 1975], dû aux transformations chimiques qui surviennent dans la structure du charbon activé. Ainsi, la régénération de l'adsorbant est rendue impossible affectant par le fait même la justification économique du procédé.

Par les caractéristiques qui le rapproche des méthodes conventionnelles de traitement des eaux, l'utilisation d'hydroxyde métallique [Krapf, 1983] a aussi attiré l'attention des chercheurs. On a observé une rétention de 90 % de l'arsenic présent dans la solution. Malgré son rendement, cette méthode pose toujours un problème lors de la régénération de l'adsorbant.

En conclusion, le procédé d'adsorption obtient un rendement pouvant atteindre 95% mais qui, sans une régénération efficace et une diminution du temps de saturation de l'adsorbant, ne peut être appliqué industriellement.

1.3.3 Précipitation

Le traitement des eaux contaminées par précipitation est la méthode la plus répandue dans l'industrie pour la récupération de l'arsenic. Ce procédé est relativement simple puisqu'il consiste à ajouter un agent de précipitation à la solution aqueuse afin de précipiter l'arsenic. Une fois l'arsenic précipité, on peut donc l'extraire et ainsi en diminuer la concentration initiale. Plusieurs agents peuvent ainsi être utilisés afin de précipiter les composés d'arsenic. Le tableau 1.4 résume les différents agents qui sont utilisés ainsi que les pourcentages de récupération obtenus [Christensen et McNeese, 1977]. La concentration initiale d'arsenic varie de 0,30 à 362,00 mg/l.

Tableau 1.4 Efficacité de divers agents de précipitation pour la récupération d'arsenic.

[Christensen et McNeese, 1977]

agent de précipitation	arsenic récupéré (%)	Concentration initiale (mg/l)
sulfate ferrique	80	25,00
	98-99	0,31-0,35
chlorure ferrique	81 - 100	0,58-0,90
hydroxyde ferrique	94 - 96	362,00
alun	85 - 92	0,35
sulfure	80	132,00

Tel que démontré précédemment, l'utilisation de le chlorure ferrique (FeCl_3) a le meilleur rendement quant aux agents étudiés. Par contre, l'hydroxyde ferrique [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] est l'agent le plus efficace et le plus économique pour enrayer le problème d'arsenic dans les eaux contaminées [Krapf, 1983]. La combinaison de cette méthode avec un pré-traitement au chlore permet d'obtenir des résultats supérieurs. Cela est causé par l'oxydation des divers produits arsenicaux présents dans la solution aqueuse.

Bien que la précipitation constitue un procédé permettant un taux élevé de récupération, ce moyen de réduction de l'arsenic est insuffisant puisqu'il ne nous permet pas de respecter les normes environnementales de 50 mg/l d'arsenic pour les eaux de surface établies par le Conseil canadien des ministres de l'environnement.

Bref, l'amélioration des différentes méthodes déjà existantes afin de récupérer l'arsenic des solutions aqueuses ainsi que le développement de nouveaux procédés est indispensable afin d'atténuer le problème toujours grandissant de l'arsenic dans l'eau. Ces procédés devront dorénavant prendre en considération autant le côté environnementaliste qu'économique de la question afin de présenter des alternatives intéressantes.

1.4 POLYMERES

Les polymères sont généralement classés en trois catégories selon leur origine: polymère naturel (biopolymère), polymère naturel modifié chimiquement (semi-synthétique) et polymère synthétique. Il y a 25 ans, les polymères organiques synthétiques étaient rarement utilisés pour le traitement des eaux. Aujourd'hui, l'emploi de ces polymères pour le traitement des eaux industrielles est très répandu.

Vue la large quantité disponible de produits polymérisés, la sélection d'un polymère adéquat pour un système défini est une tâche ardue. Lors de la sélection d'un polymère, il faut considérer trois facteurs: la charge (cationique, anionique, neutre ou amphotérique), l'état (poudre fine ou solution) ainsi que le poids moléculaire (bas, moyen, haut ou très haut) [Mangravite, 1983]. Cette sélection peut-être aussi simplifiée si l'on conçoit bien les interactions ioniques du polymère et leur effets lors de l'ultrafiltration, lesquels sont spécifiques aux conditions chimiques du système dans lequel ils prennent place.

Afin d'atteindre nos objectifs, deux polymères cationiques, synthétiques et solubles dans l'eau ayant une basse densité molaire ont été choisis. Cette section couvrira les caractéristiques de ces deux polymères, leur comportement en solution, leur fonctions dans le traitement des eaux ainsi que les liaisons possibles entre arsenic/polymère et sels (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 et Na_2CO_3)/polymère et leur mécanismes de formation.

1.4.1 Polyélectrolytes

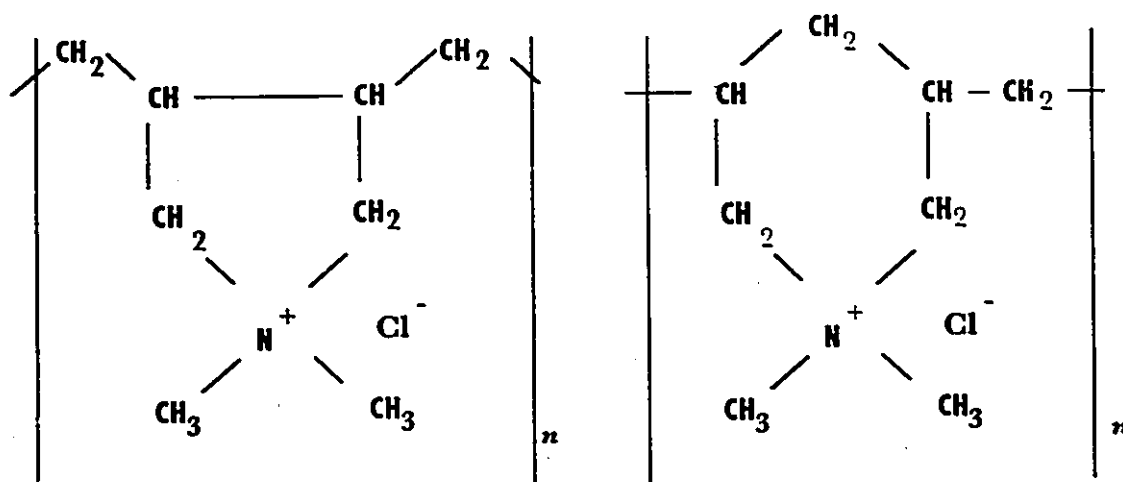
Les polyélectrolytes sont des polymères sur lesquelles différents groupes ionisables sont annexés. Lorsque le polymère est dissout dans l'eau, plusieurs des sites sur le polymère deviennent chargés. Les divers groupes formés peuvent devenir cationiques, anioniques, neutres ou encore amphotériques. Les polyélectrolytes sont généralement utilisés en tant que flocculants servant à joindre ensemble des petites particules afin de former des agglomérats. Lors de l'ajout du polymère aux solutions contaminées, les sites chargés de la molécule entrent en contact avec des particules en suspension. Quand le groupe chargé s'associe à une particule, il perd ainsi sa charge et transporte le solide attaché vers d'autres complexes similaires formant des flocs ou agglomérats.

Dans le traitement des eaux, les polymères sont souvent utilisés avec des coagulants de fer ou d'aluminium afin d'accroître leur efficacité comme flocculants. Ils peuvent être aussi utilisés comme flocculants principaux afin de remplacer, totalement ou partiellement, les coagulants organiques. Etant des agents très efficaces, seulement une petite quantité de polymère est nécessaire afin de traiter les eaux, ce qui permet de réduire la quantité obtenue de boue contaminée. Malgré un coût relativement élevé comparativement aux produits inorganiques, le coût de revient par mètre cube d'eau traitée peut être faible.

Suite à une recherche littéraire approfondie, deux polymères le polychlorure diméthylallyammonium ou poly(CDDA) ainsi que le polyéthylèneimine (PEI), solubles dans l'eau, offrent une affinité accrue pour l'arsenic [Korkish, 1989]. Cette étude se limite à l'utilisation de ces deux polymères. Chacun d'eux réagit différemment lors de son contact avec l'eau. Afin de comprendre leur comportement, il est nécessaire que la structure de chacun soit étudiée.

1.4.1.1 Polychlorure diméthylallyammonium ou poly(CDDA)

Le polychlorure diméthylallyammonium est un polymère soluble dans l'eau de la famille des poly(CDDA). Les poly(CDDA) sont les polymères les plus employés dans le traitement des eaux. Ils sont composés de polyamine quaternaire qui se répète soit en pyrrolidine cyclique (figure 1.1A) ou encore en piperidine cyclique (figure 1.1B) [Lancaster et al, 1976]. Ils sont reconnus comme étant les polymères cationiques les plus résistants au chlorure. Ceci s'explique par la structure relativement linéaire des polymères où l'absence de branchements accroît leur résistance au chlorure.



1.1A Polypyrrolidine

1.1B Polypiperidine

Figure 1.1 Structure du CDDA

Dans le cas du poly(CDDA), une dissociation survient entre l'ion de chlore et le polymère, comme le démontre l'équation (15). Les ions d'hydroxyde déplacent les chlorures qui sont initialement attachés au polymère. On remarque donc la formation d'ions R^+ , H^+ , OH^- et Cl^- dans le système. Attendu que la dissociation n'est pas complète, l'on retrouve des molécules de RCl et d' H_2O dans la solution.



1.4.1.2 Polyéthylèneimine (PEI)

Le PEI est le plus connu des homopolymères synthétiques. Considérant que les groupes d'amines sont attachés au polymère, sa structure peut être représentée par la figure suivante:

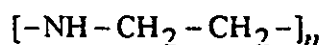
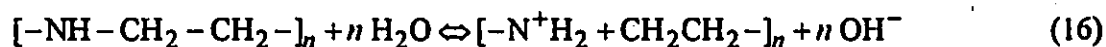


Figure 1.2 Structure du PEI

Ce polymère est reconnu comme étant plus sensible au chlorure que les poly(CDDA) et sa charge cationique varie selon le pH de la solution. Le PEI atteint sa plus forte charge lorsque le pH est inférieur à 6. Cependant, sa charge diminue lorsque le pH s'accroît jusqu'à environ 8-10. Au-delà de 10, seul l'azote quaternaire possède une charge positive. Les polyamines peuvent atteindre une densité de charge plus grande que les poly(CDDA). Ils peuvent aussi entrer en liaison avec l'électron non-apparié de l'atome d'azote. Cette liaison est impossible avec les groupes aminés quaternaires.

Dans le cas du PEI, il n'y a pas de dissociation mais plutôt une protonation. Cela se produit lorsque la molécule d'eau transfère un proton au polymère lequel forme ainsi un composé chargé positivement. On peut représenter cette réaction par l'équation suivante:



Malgré le comportement différent de chacun des polymères utilisés, le résultat escompté est le même. En effet, on retrouve des sites chargés sur la chaîne polymérique qui peuvent capter l'arsenic.

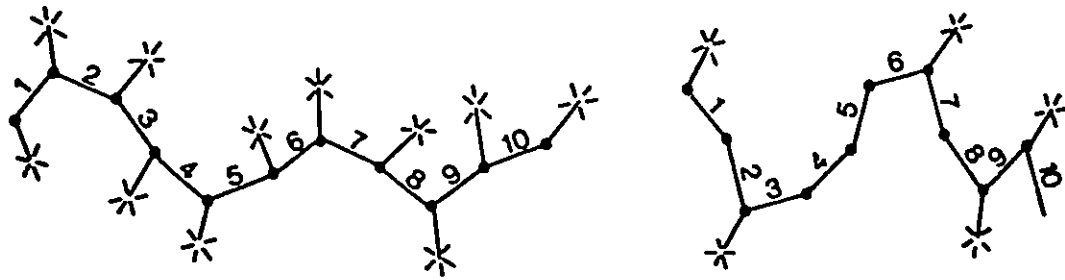
1.4.2 Caractéristiques des polyélectrolytes

Selon le type et la méthode de fabrication du polymère, les polyélectrolytes possèdent des poids moléculaires variant entre 5 000 et 20 000 000. Les sites chargés varient selon leur emplacement sur la molécule et tiennent ainsi des densités de charge différentes tel que le démontre la figure 1.3. Certaines caractéristiques du poly(CDDA) et du PEI sont regroupées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 Caractéristiques des polymères CDDA et PEI

Polymère	Concentration initiale (%) [*]	Densité de charge (Amp/g)	Poids moléculaire
CDDA	10 - 40	161,5	250 000
PEI	15 - 50	varie avec le pH	50 000-60 000

^{*}Concentration initiale du polymère dans la solution mère tel que reçue du manufacturier.



Haute densité de charge
(10 segments, 11 sites actifs)

Base densité de charge
(10 segments, 5 sites actifs)

Figure 1.3 Densité de charge de deux polyélectrolytes. Les étoiles indiquent les sites actifs. [Lockyear et al, 1983]

1.4.3 Interactions métal/polymère et sels/polymère

Dans le but de prédire le comportement des polymères en présence d'ions d'arsenic et d'ions de sels, il est nécessaire de prendre en considération le type et l'intensité des forces covalentes existantes entre les différentes molécules et les groupes moléculaires. La figure 1.4 démontre les mécanismes de formation de différents complexes lorsque le DDCA est utilisé.

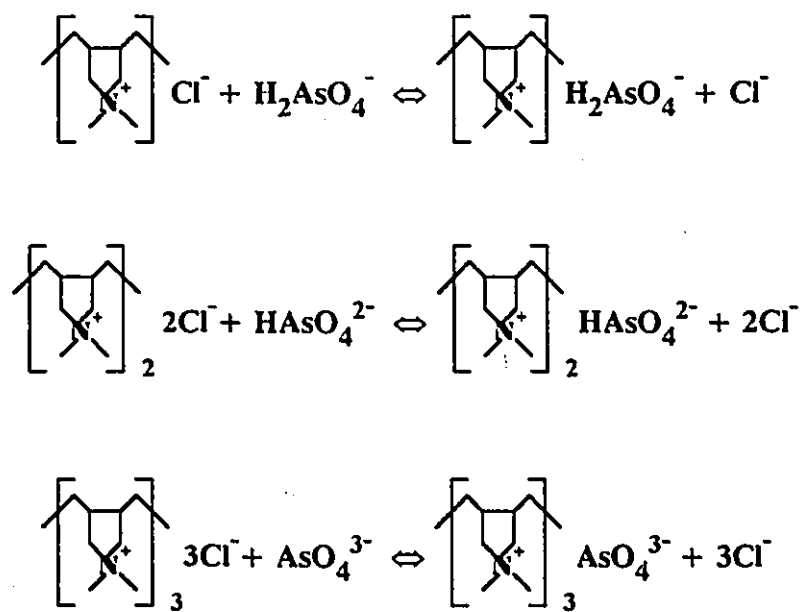


Figure 1.4 Divers complexes formés entre l'arsenic et le CDDA.

On remarque que l'ion de chlore, initialement sur le polymère, peut être déplacé par certains autres anions déjà présents dans la solution. Par contre, dans le cas du PEI, les anions s'attachent directement à l'azote quaternaire comme le démontre la figure 1.5. Les ions ayant la plus grande affinité envers l'azote formeront plus facilement un complexe avec le polymère. On peut s'attendre à retrouver divers complexes sels (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃)/polymère dans les solutions étudiées, ainsi que ceux d'arsenic/polymère illustrés dans la figure 1.6. Ceci implique que chaque complexes arsenic/polymère est formé à partir des différents sels arsenicaux présents dans le système. Tel que mentionné ultérieurement, la présence de différents oxydes d'arsenic est directement affectée par les conditions qui prévalent dans le système, tel que le pH.

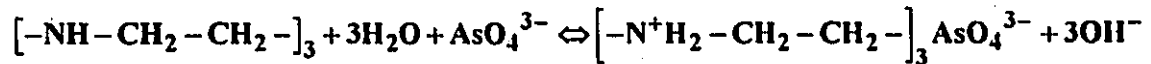
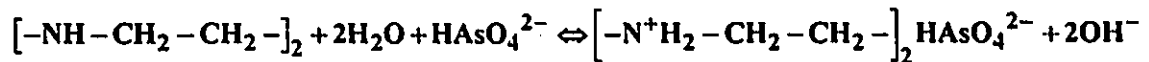
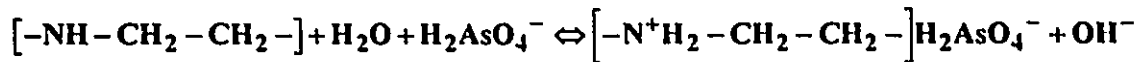


Figure 1.5 Divers complexes formés entre l'arsenic et le PEI

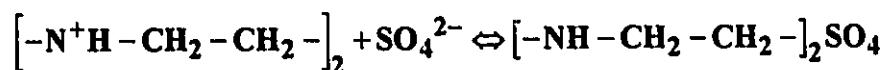
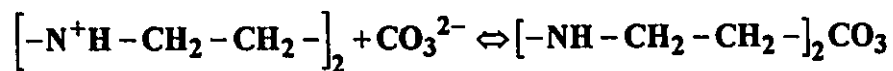
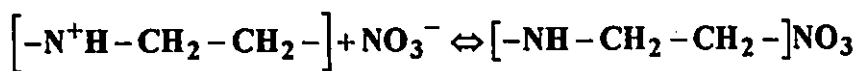
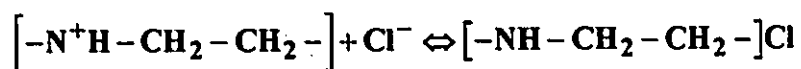
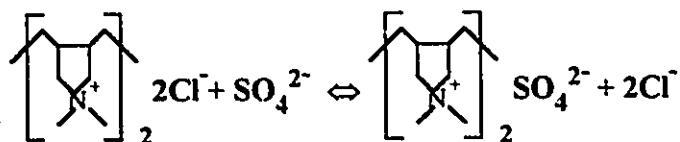
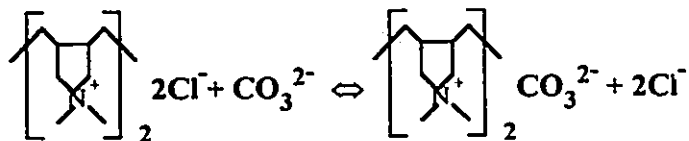
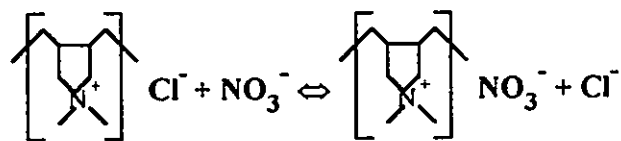


Figure 1.6 Divers complexes sels/polymère

1.5 MEMBRANE

L'ultrafiltration (UF) fonctionne suivant le même principe que la microfiltration (MF) à l'exception que la grosseur des pores et la structure des membranes diffèrent. Dans le cas de l'UF, la grosseur des pores varie entre 0,002 et 10 microns [Taylor et al, 1989] en comparaison avec 0,04 et 20 microns pour le procédé de la MF. Dans le but d'extraire les composés arsenicaux, les membranes d'UF de Bioken (seuil de coupure 10 000 Daltons) et d'Osmonics (seuil de coupure entre 1 000 et 5 000 Daltons) ainsi qu'une pression de 275 kPa sont utilisées. De cette façon, les substances en suspension et les polymères dissouts sont rejetés. La figure 1.7 représente le système standard utilisé pour les séparations par membrane où le principe de filtration à écoulement tangentiel est exploité. Ce principe permet aux fluides de traverser perpendiculairement la membrane pendant que le concentré d'arsenic balai tangentiellement la surface de la membrane pour être ensuite évacué.

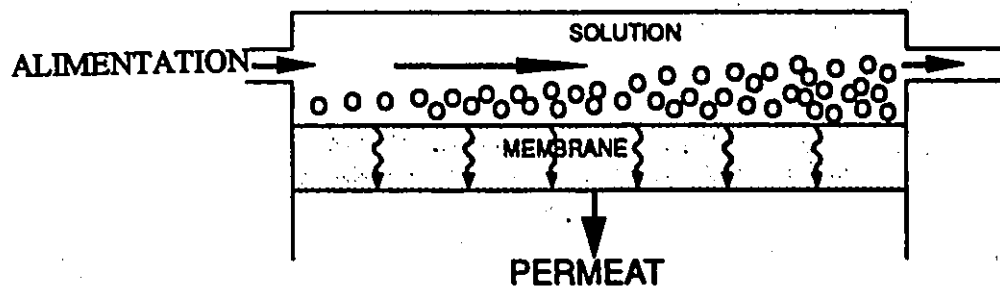


Figure 1.7 Système de filtration à écoulement tangentiel

CHAPITRE II

ASPECT THEORIQUE

Dans les eaux de surface, on retrouve l'arsenic sous forme d'oxyde possédant une charge négative. Suite à une recherche littéraire, une méthode combinant un traitement au polymère suivi d'une séparation par membrane semble être un moyen efficace afin de récupérer l'arsenic des eaux contaminées. Cette méthode a été employée afin de traiter les eaux usées [Le et al, 1989], de concentrer les microcomposantes de solutions salines [Dytnerkii et al, 1990] ainsi que pour fin d'analyse [Buffle et Starb, 1984]. Cette technique ajoute un polymère soluble à l'eau dans une solution aqueuse contaminée. Par la présence de ce polymère, les ions d'arsenic présent dans la solution s'affilient sélectivement au polymère, permettant ainsi leur rétention lors de l'ultrafiltration. Dans le passé, cette méthode a été utilisée afin de séparer certains métaux/métalloïdes tel l'arsenic de solutions aqueuses obtenant une séparation limitée [Buckley et al, 1989]. Sachant que les eaux de surface sont des systèmes multicomposants où plusieurs composants réagissent avec l'agent d'affiliation, on croit que cette technique de rétention d'arsenic peut être améliorée si le polymère utilisé est plus sélectif envers l'arsenic que les autres ions présents dans la solution.

Cette étude est divisée en deux sections: les essais utilisant un procédé conventionnel d'ultrafiltration, et l'autre utilisant un nouveau système en continu représentant un procédé industriel.

CHAPITRE III

METHODIQUE

La procédure de séparation ainsi que la méthode d'analyse pour l'arsenic sont décrites dans cette section. De plus, l'on fait état des divers systèmes polymères/arsenic/sels (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , et Na_2CO_3) employés dans ces expériences.

3.1 PROCEDURE DE SEPARATION

Pour toutes les solutions étudiées, les séparations d'ultrafiltration sont effectuées à la température ambiante (24°C). La cellule est tout d'abord rincée avec de l'eau déionisée et ensuite asséchée. La solution à étudier est introduite dans la cellule et l'appareil est mis en fonctionnement. Une période de 20 minutes est allouée afin d'établir un état d'équilibre. Le perméat recueilli pendant cette période de temps est pesé et remis dans la cellule où la totalité de la solution est agitée jusqu'à homogénéité. Un premier échantillon est alors prélevé de la cellule afin de représenter la solution initiale. Le système est remis en fonctionnement. Le premier volume de 5 ml de perméat obtenu est jeté tandis que le prochain 5 ml sera conservé comme échantillon représentatif du perméat. Une fois terminé, l'appareil est arrêté et l'on procède à l'échantillonnage du concentré. La cellule est de nouveau rincée et asséchée. La séparation complétée, tout les échantillons sont réfrigérés jusqu'à leur analyse. Les caractéristiques de chaque système étudié sont énumérées dans cette section.

3.1.1 PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL BASE SUR TROIS FACTEURS (pH, TYPE ET CONCENTRATION DU POLYMERE)

Ces expériences sont réalisées à l'aide de la cellule agitée d'Amicon. La concentration d'arsenic est fixe à 0,3 ppm et la pression constante à 275 kPa. Les variables étudiées dans cette section sont le pH de la solution (3,5 et 7,0), le type de polymère (CDDA et PEI) ainsi que la concentration du polymère (1,0 ppm et 10,0 ppm). Pour chaque solution, un volume de 60 ml est utilisé et le pH est ajusté soit avec l'aide d'une base (solution d'NaOH de 1,0%) ou encore d'un acide (solution d'HCl 1,5%).

3.1.2 RETENTION D'ARSENIC A DIVERS pH

Le système à plaques et cadres est utilisé afin d'étudier la rétention d'arsenic à divers pH. Une solution initiale de 2,0 litre est produite contenant 30 ppm d'arsenic ainsi que 3 000 ppm de CDDA. Le pH varie entre 4,7 et 9,5 et est ajusté à l'aide d'une solution de NaOH (1%) ou encore d'HCl (1,5%). La pression demeure constante à 275 kPa tout au long de cette étude.

3.1.3 PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL BASE SUR SIX FACTEURS (TYPE ET CONCENTRATION DU POLYMERE, CONCENTRATION DE NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃)

Cette étude est réalisée à l'aide de deux cellules agitées d'Amicon de 50 ml utilisées en parallèle. La concentration d'arsenic est fixe à 0,3 ppm, la pression est maintenue constante à 275 kPa et le pH est ajusté à 7,0 soit avec une solution d'NaOH (1%) ou encore d'HCl (1,5%). Les variables étudiées sont le type de polymère (CDDA et PEI), la concentration du polymère (1,0 ppm et 10,0 ppm) ainsi que les concentrations des quatre sels suivants: chlorure de sodium (NaCl), nitrate de sodium (NaNO₃), carbonate de sodium (Na₂CO₃) et sulfate de sodium (Na₂SO₄) à deux concentrations soit 20,0 ppm et 200,0 ppm. Une solution initiale de 200 ml est constituée pour ensuite être séparée en quatre parties égales.

3.1.4 RETENTION D'ARSENIC EN PRESENCE DE NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃

La cellule agitée d'ultrafiltration est utilisée afin d'obtenir les résultats nécessaires à cette étude. Les solutions initiales sont d'un volume de 60 ml chacune contenant 30 ppm d'arsenic, 3 000 ppm de CDDA ainsi qu'une concentration variable de sel. La rétention d'arsenic est évaluée en présence de quatre différents sels utilisés individuellement: NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃ et Na₂SO₄. La concentration de ceux-ci varie entre 0 ppm et 1 000 ppm, c.-à-d. 0, 50, 100, 300, 500, 1 000 et 2 000 ppm, tandis que la pression est fixe à 275 kPa. Une fois les solutions préparées, le pH de chacune est noté sans toutefois faire d'ajustement.

3.1.5 EFFET DE LA CONCENTRATION DU POLYMERE SUR LA RETENTION D'ARSENIC EN PRESENCE DE 1 000 PPM DE CHLORURE DE SODIUM

Les deux cellules d'Amicon de 50 ml sont utilisées dans ces expériences. Une solution initiale de 200 ml est produite contenant 0,3 ppm d'arsenic, 1 000 ppm de NaCl ainsi que 1 ppm, 1 000 ppm ou 5 000 ppm de CDDA ou PEI. Le pH est ajusté à 7,0 avec l'aide d'une solution de NaOH (1%) ou encore d'HCl (1,5%). La pression demeure constante à 275 kPa tout au long de cette étude.

3.1.6 SYSTEMES CONTINUS

Les systèmes étudiés se veulent une représentation de procédés industriels. Il y en a deux, avec ou sans boucle de recirculation. Chaque système est formé de deux solutions initiales. La première est composée de 0,1 ppm ou 0,3 ppm d'arsenic et de 1 000 ppm d'NaCl qui est ajouté au système à un débit d'alimentation équivalent au débit du perméat. La seconde est composée de 0,3 ppm d'arsenic, 1 000 ppm d'NaCl ainsi que d'une quantité fixe de PEI, variant selon les essais. Aucun ajustement n'est apporté au pH de la solution et la pression demeure fixe à 275 kPa.

3.1.6.1 SYSTEME CONTINU AVEC BOUCLE DE RECIRCULATION

Le système continu avec boucle de recirculation utilise un système de membrane à plaques et cadres. Deux tentatives ont été éprouvés utilisant 0,1 ou 0,3 ppm d'arsenic. Lors de ces essais, la seconde solution initiale contient 1 000 ppm de PEI qui est continuellement recirculée dans le système de membrane.

3.1.6.2 SYSTEME CONTINU SANS BOUCLE DE RECIRCULATION

Lors de l'utilisation de ce deuxième système continu, la solution polymérique est contenue dans la cellule agitée d'Amicon sans toutefois être recirculée. L'alimentation initiale est donc ajoutée régulièrement à la cellule dans laquelle la concentration de polymère est fixe à 1 000 ppm, 5 000 ppm ou encore 10 000 ppm de PEI variant selon les essais. Quatre tentatives ont été éprouvées. La première utilise une concentration de 1 000 ppm de PEI et est effectuée à l'aide d'une membrane Bioken (Norwood, U.S.A.) ayant un seuil de coupure de 10 000 Daltons. Cette première expérience utilise une concentration d'arsenic de 0,3 ppm. La seconde est effectuée à l'aide de la même membrane, à une concentration initiale de 5 000 ppm de PEI, et 0,3 ppm d'arsenic. Les deux autres tentatives utilisent une membrane d'Osmonics (Minnetonka, U.S.A.) ayant un seuil de coupure entre 1 000 et 5 000 Daltons, une concentration initiale de polymère de 5 000 ppm et 10 000 ppm respectivement, ainsi qu'une concentration de 0,3 ppm d'arsenic dans l'alimentation.

3.2 METHODE D'ANALYSE

L'analyse de l'arsenic est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, modèle 3100 de Perkin Elmer (Norwalk, U.S.A). Ce modèle peut être utilisé avec différentes techniques d'analyse, soit la spectrophotométrie par flamme, soit l'émission de la flamme ou soit l'absorption atomique du mercure/hydrure. Cette dernière est retenue pour les expériences prévues. Dû aux pourcentage initialement élevé d'erreurs expérimentales lors de l'utilisation de cet appareil pour l'analyse de l'arsenic, un système d'hydrure est annexé à l'appareil déjà existant afin d'améliorer la fiabilité des résultats. Le générateur d'hydrure MHS-10 de Perkin Elmer (Norwalk, U.S.A.) est utilisé afin de

déterminer les concentrations (ppb) d'arsenic présents dans les échantillons. Cette méthode est appliquée aux échantillons provenant de l'eau contaminée en laboratoire ainsi que ceux provenant de l'irrigation des sols contaminés¹. L'utilisation du générateur d'hydrure est nécessaire afin de restreindre les effets d'interférence détectés lors de l'analyse des solutions d'arsenic ainsi que d'atteindre des limites plus basses de détection.

Le système MHS-10 de mercure/hydrure est combiné à l'absorption atomique et opéré manuellement afin d'atteindre une sensibilité plus élevée de l'appareil. Le tableau 3.1 expose les paramètres opérationnels appliqués pendant cette étude.

Le réactif utilisé est de 1,5 % acide chlorhydrique, la concentration de la solution-étalon est 0,1 µg As/ml et la pression d'entrée du gaz inerte utilisé pendant cette étude est de 250 kPa.

¹ échantillons prélevés à Deloro, Ontario (1992).

Tableau 3.1 Paramètres opérationnels du système d'hydruure MHS-10

source lumineuse	lampe EDL
longueur d'onde	193,7 nm
ajustement de l'entrebâillement	SBW = 0,7 nm
gaz inerte	azote
MHS-10 flamme:	air/acétylène; bleue, fine
réducteur:	3% NaBH ₄ dans 1% NaOH
débit des gaz air:	3,0
acétylène:	2,5

3.3 METHODE DE CALCUL

La rétention de l'arsenic (R_{As}) du côté de la membrane ayant la plus haute pression (alimentation) est utilisée afin de calculer l'efficacité du système. Tel que mentionné par Volchek et al [1992], la rétention d'un métal dans le cas d'une affiliation polymérique et d'une séparation par membrane peut être obtenue en multipliant la rétention du polymère (R_p) et le niveau d'affiliation du métal avec le polymère (β). Si le polymère est complètement retenu par la membrane ($R_p=1$), la rétention du métal est simplement égale à son niveau d'affiliation c.-à-d. $R_{As} = \beta$. L'équation suivante est utilisée afin de déterminer l'efficacité(%) du système:

$$R_{As} = 1 - C_p/C_s \quad (17)$$

où C_p et C_s est la concentration d'arsenic dans le perméat et l'alimentation (mg/l) respectivement.

L'équation suivante [Ryan, 1989] est utilisée afin de calculer l'écart type de certains résultats obtenus dans la section 5.6.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x')^2}{(n-1)}} \quad (18)$$

où x_i est la rétention obtenue en i , x' est la moyenne de toutes les données, et n est le nombre de données utilisées pour calculer l'écart type.

3.4 PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL A DEUX NIVEAUX

La conception expérimentale utilisée représente une approche efficace et puissante afin d'évaluer les facteurs qui affectent notre système [Box et al, 1978]. L'utilisation d'une telle méthode permet de déterminer quel paramètre a le plus grand d'impact sur la rétention d'arsenic. En sélectionnant 2 niveaux pour chaque variable, cela nous permet d'évaluer les variables ayant le plus d'effet ainsi que les interactions entre variable, par l'analyse des résultats [Keppel, 1973]. Deux expériences sont basées sur le plan d'expérimentation factoriel à deux niveaux soit un à trois facteurs et l'autre à six facteurs. Les caractéristiques de chaque système ont été énumérées dans les sections 3.1.2 et 3.1.3.

CHAPITRE IV

PRODUITS ET EQUIPEMENTS

4.1 PRODUITS

4.1.1 POLYMERES

Deux polymères solubles dans l'eau sont étudiés individuellement afin de récupérer l'arsenic des solutions aqueuses, soit le polychlorure diméthylallyl ammonium [CDDA] ainsi que le polyéthylèneimine (PEI). Selon les expériences, la concentration de ces polymères dans les solutions sont de 1 ppm, 10 ppm, 1 000 ppm, 3 000 ppm, 5 000 ppm ou 10 000 ppm. Toutes les solutions sont préparées à partir d'une solution mère de 10 000 ppm pour chaque polymère.

4.1.2 ARSENIC

Les solutions d'arsenic sont faites d'arséniate, [As(V)], préparées à l'aide du sel $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les concentrations d'arsenic utilisées lors de cette étude sont de l'ordre de 0,1 ppm, 0,3 ppm ou 30,0 ppm et sont obtenues à partir d'une solutions initiale d'arsenic de 1 000 ppm renouvelée à tous les mois et conservée réfrigérée.

4.1.3 EAU DEIONISEE

Les échantillons d'eaux contaminées sont toutes constituées d'eau déionisée. L'eau est obtenue à partir d'un appareil effectuant un échange ionique fourni par la compagnie

Millipore (Mississauga, Canada). L'eau passe à travers un filtre composé de charbon et ensuite à travers un lit de résines d'où s'effectue l'échange ionique. Par ce procédé, tous les composés organiques ou ioniques sont éliminés de la solution.

4.2 EQUIPEMENTS

4.2.1 CELLULE AGITEE D'ULTRAFILTRATION

Afin d'effectuer les expériences nécessaires pour ce travail, une cellule agitée d'ultrafiltration de 50 ml provenant de la compagnie Amicon (Beverly, U.S.A) est utilisée, représentant une surface totale de 13,4 cm². La cellule d'ultrafiltration repose sur une plaque agitée de la compagnie Corning Inc. (New-York, U.S.A) opérant à une vitesse de 364 rpm.

4.2.2 SYSTEMES CONTINUS D'ULTRAFILTRATION

4.2.2.1 PLAQUES ET CADRES

Un système d'ultrafiltration à plaques et cadres à écoulement tangentiel est utilisé afin de simuler un procédé continu. La figure 4.1 représente ce système ayant une surface totale de 64,52 cm² et opéré à une pression de 275 kPa. Une solution (V_2) contenant le polymère circule dans la boucle à un débit de 3,5 l/min. La solution à traiter (V_1) est alimentée au même rythme que le débit de perméat afin de conserver un volume constant de liquide dans la boucle. Pour en faire la séparation, les membranes d'ultrafiltration en feuilles planes de Bioken sont utilisées.

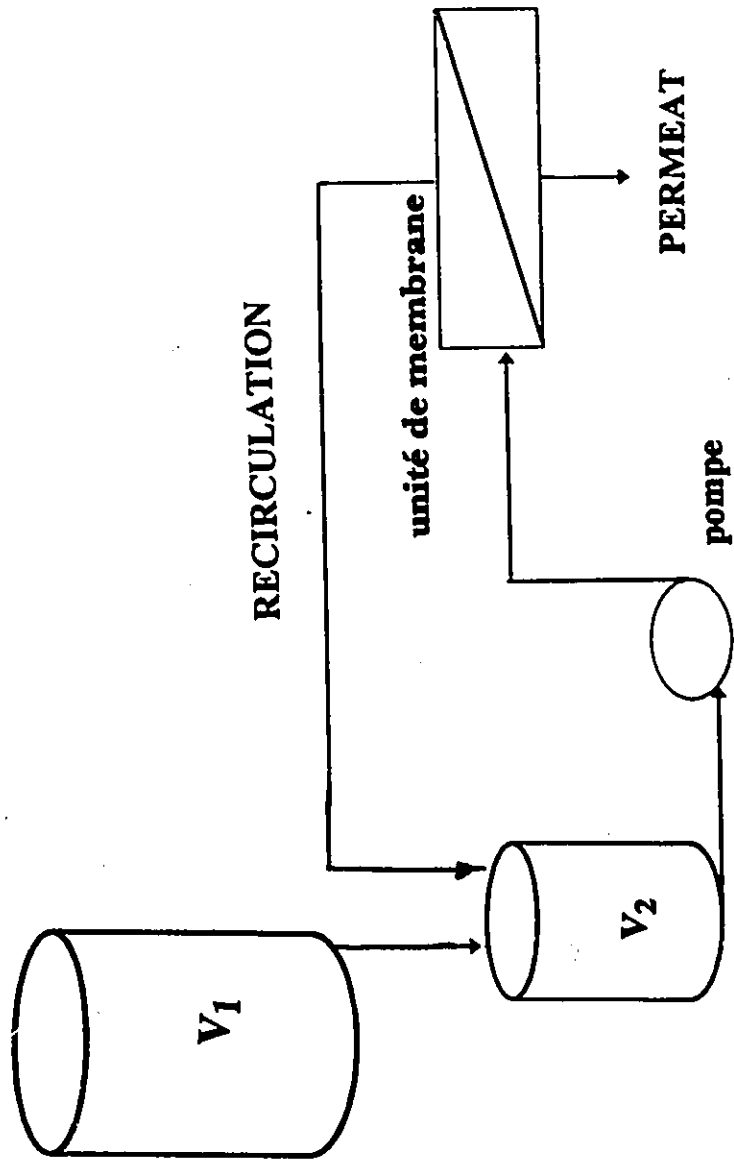


Figure 4.1 Système continu d'ultrafiltration à plaques et cadres.

4.2.2.2 CELLULE AGITEE D'AMICON

La seconde simulation du procédé continu se fait à l'aide d'une cellule agitée de 50 ml provenant d'Amicon (Beverly, U.S.A.). La cellule agitée représente une surface totale de 13,4 cm² et est soumise à une pression de 275 kPa. Ce système utilise aussi deux solutions initiales: la solution V₂ contenant le polymère demeure dans la cellule agitée, et la solution à traiter (V₁) qui est alimentée au même rythme que le débit de perméat afin de conserver un volume constant de liquide dans la cellule. Pour en faire la séparation, deux différentes sortes de membrane en feuilles sont utilisées, soit celle de Bioken (seuil de coupure de 10 000 Daltons) ou celle d'Osmonics (seuil de coupure entre 1 000 et 5 000 Daltons).

4.2.3 SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Le spectrophomètre est un appareil qui permet de déterminer la concentration de divers éléments en utilisant soit le procédé d'absorption atomique ou celui d'émission atomique. Dans cette étude, l'absorption atomique est utilisée afin d'obtenir la concentration d'arsenic (ppm) présente dans chacun des échantillons. Chaque élément possède un nombre fixe d'électrons associés à son noyau. La configuration la plus stable d'un atome est connue comme état initial ou "ground state". Si un atome reçoit une énergie quelconque, cette énergie sera absorbée et un électron extérieur passera à une configuration moins stable connue sous l'appellation d'état d'excitation. Puisque cet état est instable, l'atome retournera rapidement à son état initial, relâchant ainsi une énergie lumineuse. Les atomes à l'état initial absorbent l'énergie lumineuse d'une longueur d'onde spécifique lorsqu'ils entrent dans un état d'excitation. Comme le nombre d'atomes dans le champ lumineux s'accroît, la quantité de lumière absorbée augmente aussi. Tout en mesurant la quantité de lumière absorbée, l'on détermine la quantité de substance analysée.

L'utilisation d'une source lumineuse spéciale et une sélection minutieuse des longueurs d'ondes permettent la détermination spécifique d'un élément.

4.2.4 GÉNÉRATEUR D'HYDRURE

Le générateur d'hydrure MHS-10 est utilisé en combinaison avec un spectrophotomètre d'absorption atomique. L'ajout de cet appareil permet d'obtenir une sensibilité accrue de l'ordre de $\mu\text{g/l}$ lors de l'identification des échantillons d'arsenic. La technique est facile d'utilisation et permet d'accroître les limites de détection. Aussi, cela permet de limiter les interférences obtenues lors de l'utilisation du système conventionnel. Le système d'hydrure est composé d'un ensemble analytique et d'une cellule de quartz qui permettent la dissociation thermique de l'hydrure généré par le procédé. Un sommaire des équations représentant les mécanismes simplifiés de réduction prenant place dans le système sont représentées ci-dessous:



L'hydrure métallique formé est analysé par un spectrophotomètre d'absorption atomique, modèle 3100 de Perkin Elmer (Norwalk, U.S.A). La figure 4.2 représente le générateur d'hydrure MHS-10 utilisé.

1. REDUCTEUR DE PRESSION.
2. PISTON COMPRESSEUR AVEC SOUPAPE A TRAJECTOIRES MULTIPLES
3. SOUPAPE DE CONVERSION AVEC INTERUPTEUR BASCULANT
4. CELLULE DE QUARTZ
5. TUBE D'IMMERSION
6. FLACON DE REACTION
7. RESERVOIR DE REDUCTION
8. ARRET D'ENTREE DE FLAMME
9. SOUPAPE DE SURPRESSION

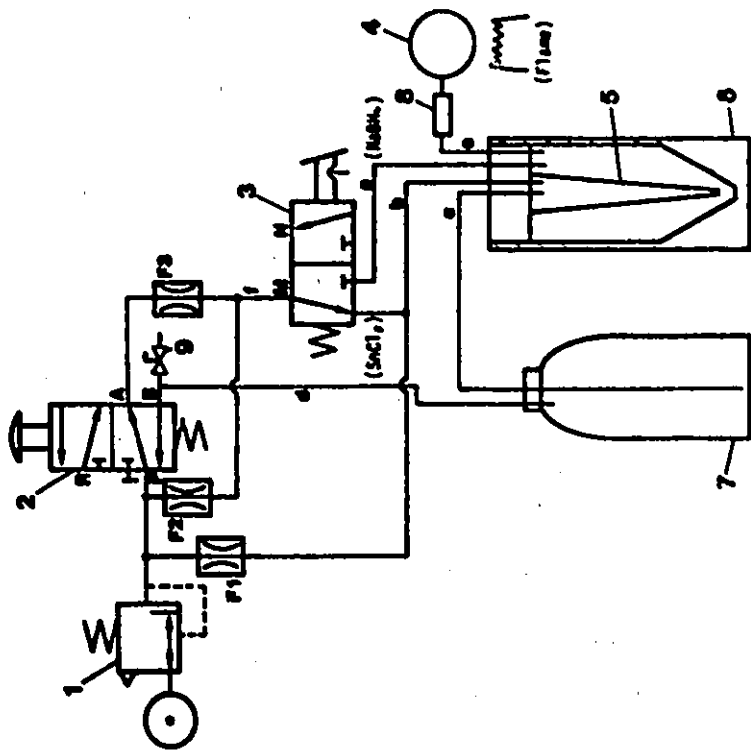


Figure 4.2 Générateur d'hydruure MHS-10

Pour déterminer les éléments qui forment les hydrures volatiles, les échantillons d'arsenic initiaux sont traités afin d'être présents dans une solution d'acide sous forme ionique. L'agent de réduction (NaBH_4) est ensuite dispersé dans la solution où il réagit pour libérer l'hydrogène.

4.2.5 pH-METRE

Le pH-mètre "Digi-Scense" 05985-80 portatif de Cole-Parmer Instrument Co. (Chicago, U.S.A.) ayant résolution de pH: 0,01 et une précision de pH: $\pm 0,01$ ($\pm 0,05\%$) est utilisé afin de déterminer la concentration d'ions d'hydrogène et de chlorure présents dans les solutions. Cet appareil est constitué d'un électrode, d'une sonde et d'un ajustement automatique pour les fluctuations de température. Selon les besoins, la nature de l'électrode peut varier. L'électrode d'hydrogène de Cole-Parmer Instrument Co. est utilisée afin de générer les analyses nécessaires à ce travail.

4.2.6 POMPE

Une pompe de la compagnie Cole & Parmer (Chicago, U.S.A.), modèle 210-5R de 115 Volts et 2,5 Ampère est utilisée afin de simuler le procédé continu.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL BASE SUR TROIS FACTEURS (pH, TYPE ET CONCENTRATION DU POLYMERE)

Un plan d'expérimentation à deux niveaux utilisant trois facteurs (pH, type et concentration du polymère) est l'objet de cette étude. Le tableau 5.1 représente les résultats obtenus lors de cette expérience. On remarque qu'à un pH de 7,0 le CDDA est plus efficace que le PEI pour retenir l'arsenic. Cette observation peut être expliquée par la nature fortement cationique du CDDA, contrairement à une nature faiblement cationique pour le polymère PEI. On retrouve dans la littérature que les résines à caractère fortement cationique possèdent une affinité plus forte envers l'arsenic. Ceci permet d'être des agents de liaison efficace. Les résultats ainsi obtenus confirment cette hypothèse

Tableau 5.1 Résultats de la récupération de l'arsenic lors de l'étude du plan d'expérimentation basé sur trois facteurs (pH, type et concentration du polymère) utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm (voir Tableau A-1).

pH	CDDA		PEI	
	1 ppm	10 ppm	1 ppm	10 ppm
3,5	0,20	0,46	0,43	0,79
7,0	>99,99	>99,99	0,5	0,74

On remarque que pour le CDDA, une diminution du pH provoque aussi une diminution dans la rétention d'arsenic par le système polymère/membrane, alors qu'aucun changement est observé pour le PEI. L'explication reliée à ce phénomène est la suivante: sachant que les eaux de surface sont composées principalement d'arsenic à l'état pentavalent, comme expliqué précédemment dans la section 3.2, lorsque le pH a une valeur supérieure à 4,5 cela rend disponible une quantité plus grande d'arsenic chargée négativement pour affiliation. On déduit donc que le CDDA attire plus fortement l'arsenic bivalent. Contrairement au CDDA, le PEI est capable de s'affiler à l'arsenic même à un pH diminué, dû à son groupe d'ammoniaque chargé positivement. Ceci se produit lorsque la concentration de protons de la solution est suffisamment élevée c.-à-d. à un pH acide. Dans cette région de pH, les espèces monovalentes et bivalentes sont également attirées par le PEI. On conclut donc que le pH influence directement la rétention d'arsenic lorsque le polymère CDDA est utilisé affectant ainsi l'espèce d'arsenic retenue par la membrane.

Par l'analyse des données, on observe que la concentration du polymère PEI utilisée a un effet direct sur les résultats obtenus pour la rétention d'arsenic. Le PEI, étant un polymère faiblement cationique, son affinité pour l'arsenic est moindre, et requiert une quantité supérieure de polymère afin d'obtenir le même rendement qu'avec le CDDA. La modélisation de cette expérience a été effectuée à l'aide d'un ordinateur (voir annexe 2). Le tableau 5.2 présente les valeurs obtenues lors de cette modélisation. Les résultats sont concluants, lors de l'utilisation du CDDA, les résultats sont affectés principalement par la valeur du pH (représenté par x_1) de la solution, tandis que la concentration du polymère (représenté par x_2) a un effet négligeable sur la rétention d'arsenic. Contrairement au CDDA, l'usage du PEI est affecté grandement par la concentration du polymère tandis que le pH a un impact négligeable sur le système étudié.

La rétention d'arsenic moyenne est dénotée par la variable y' tandis que x_1' et x_2' dénotes respectivement la moyenne du pH et la moyenne de la concentration du polymère (ppm).

Tableau 5.2 Modélisation du plan d'expérimentation basé sur trois facteurs (pH, type et concentration du polymère) par une régression linéaire obtenu avec l'aide du système SAS.

Polymère	Equation du modèle	x_1'	x_2'	y'
PEI	$y=0,159*(x_2-x_2')/\sigma + 0,627$	-----	0,627	0,157
CDDA	$y=0,387*(x_1-x_1')/\sigma + 0,665$	5,250	-----	0,665

5.2 COURBES THEORIQUES

L'arsenic dans les eaux de surface prédomine dans l'état pentavalent formant ainsi quatre différentes espèces: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ et AsO_4^{3-} . La présence de chaque espèce dépend du pH de la solution comme le démontre la figure 5.1 où le pH varie de 0 à 12 et la concentration d'arsenic est gardée constante à une valeur de 30 ppm. Les calculs ont été effectués en utilisant les données de Pascal [1958] du tableau 5.3.

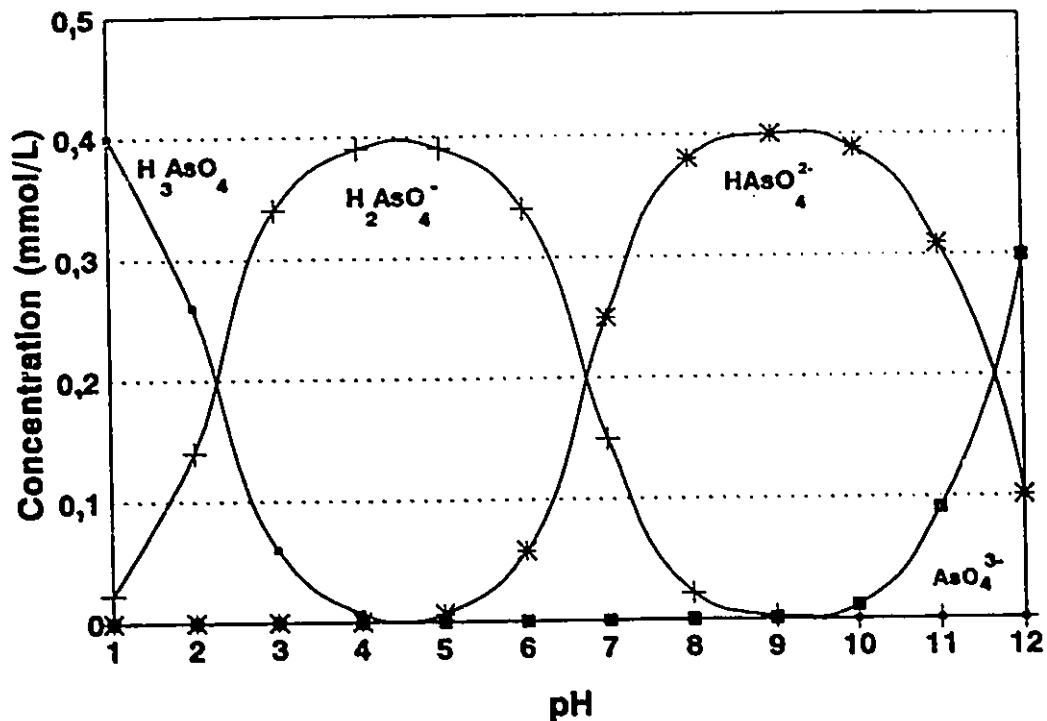


Figure 5.1 Courbes théoriques démontrant la présence de différentes espèces d'arsenic en fonction du pH utilisant une quantité totale d'arsenic de 30 ppm (voir Tableau A-2).

Les anions d'arsenic peuvent réagir avec un groupe chargé positivement attaché à un polyélectrolyte ou à une résine afin de former un composé métal/polymère, tandis que la forme neutre H_3AsO_4 demeure inactive. Dans la figure 5.1, toutes les espèces d'arsenic présentes sont considérées en équilibre chimique. On remarque qu'à un pH inférieur à 4,5 l'équilibre tend à favoriser la formation d'espèces neutres, mais qu'à un pH excédant 4,5 la majeure partie de l'arsenic est accessible pour une affiliation puisque toutes les espèces présentes sont chargées négativement. On constate également que la forme monovalente domine lorsque le $pH \approx 4,5$. L'espèce bivalente obtient sa valeur maximale à un $pH \approx 9,0$ et la trivalente à un pH d'environ 12,0. On peut donc prédire la composition anionique d'une solution en fonction de son pH.

Tableau 5.3 Constantes d'équilibre pour diverses équations impliquant l'arsenic dans des solutions aqueuses [Pascal, 1958].

Equations:	Constantes d'équilibre
$H_3AsO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^-$	$K_1=5,64 \times 10^{-34}$
$H_2AsO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_2=1,7 \times 10^{-7}$
$HAsO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_3=2,95 \times 10^{-12}$

5.3 RETENTION D'ARSENIC A DIVERS pH

Les valeurs obtenus lors de l'étude portant sur la rétention d'arsenic à divers pH sont représentés dans la figure 5.2. On remarque lors de l'accroissement du pH de 4,70 à 9,04, que le pourcentage de rétention d'arsenic s'accroît passant d'une valeur de 4,0 % à 91,6%. Ces données viennent confirmer les résultats obtenus dans la section 5.2 où la présence de chaque espèce dépend du pH qui prévaut dans le système. On constate aussi qu'à un pH variant entre 6,86 et 9,09, le pourcentage de rétention d'arsenic est plus élevé atteignant une valeur maximum de 91,6%. Ce phénomène est attribué à la présence de grande quantité d'arsenic bivalent comme l'a démontré la figure 5.1. L'espèce arsénicale bivalente semble s'affilier plus facilement au polymère comparativement aux autres espèces présentes dans la solution. Il est aussi possible d'observer une légère diminution dans la rétention d'arsenic à un pH excédent 9,10. Cette diminution peut être attribuée à des erreurs de manipulations ou encore des erreurs lors de l'analyse. On peut donc conclure que le pH affecte directement la rétention d'arsenic et qu'afin d'obtenir de

meilleure résultats, le traitement polymérique doit s'effectuer à un pH variant entre 7,50 et 9,00.

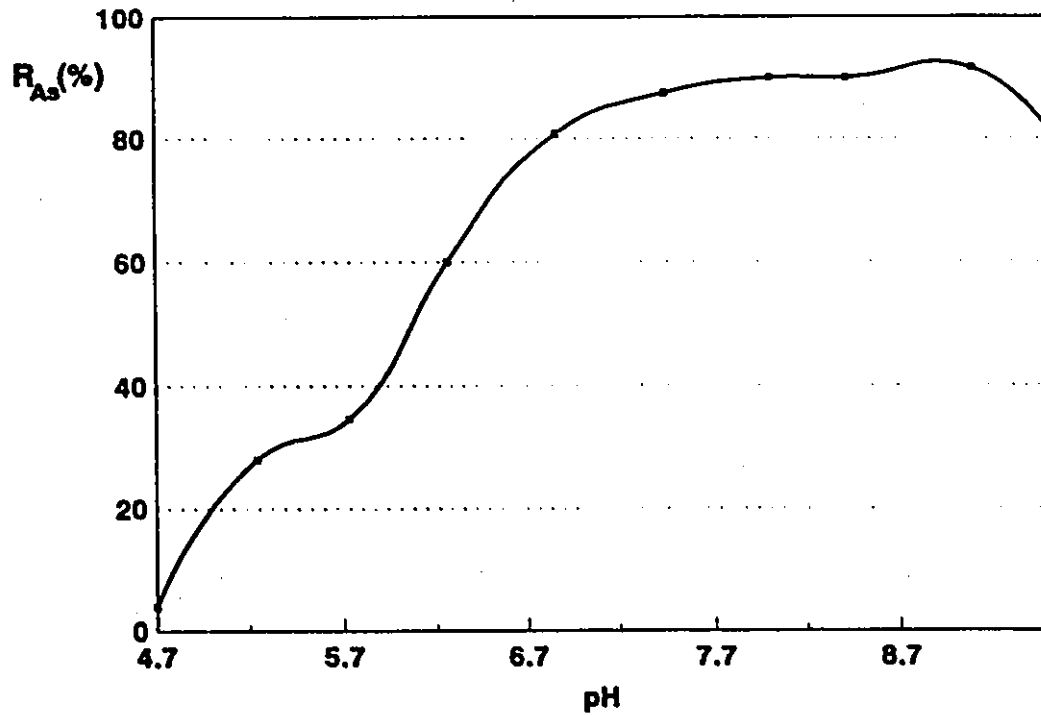


Figure 5.2 Rétention d'arsenic à divers pH utilisant 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm (voir Tableau A-3).

5.4 PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL BASE SUR SIX FACTEURS (TYPE ET CONCENTRATION DU POLYMERE, CONCENTRATION DE NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃)

Un plan d'expérimentation basé sur six facteurs (type et concentration du polymère, concentration de NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃) est l'objet de cette étude. La modélisation de ce plan d'expérimentation factoriel a été obtenue à l'aide du logiciel SAS. Après de nombreux essais, la méthode mathématique de régression linéaire des moindres carrés a été sélectionnée afin de déterminer lesquels des facteurs étudiés ont le plus grand impact sur la rétention d'arsenic. Lors de l'utilisation de cette méthode, le coefficient de corrélation des données obtient une valeur de 0,926. Ceci démontre que la régression linéaire des moindres carrés est une méthode appropriée afin d'analyser les données expérimentales. Les résultats indiquent qu'avec un interval de confiance de 95%, le sulfate de sodium, le bicarbonate de sodium ainsi que le chlorure de sodium sont les variables qui affectent d'une manière significative la rétention d'arsenic. Avec le même interval de confiance, on remarque aussi la présence d'une interaction entre le sulfate de sodium et le nitrate de sodium, ce qui signifie que la présence simultanée de ces deux sels influence significativement la rétention d'arsenic. Lors du procédé d'affiliation, le nitrate et le sulfate de sodium s'influencent mutuellement, tout en affectant leur comportement respectif envers l'agent polymérique. Les changements qui surviennent alors dans leur comportement modifient le processus d'affiliation pour le système étudié, altérant ainsi les résultats anticipés pour la rétention d'arsenic en présence de ces deux sels.

La figure 5.3 représente le graphique des résidus normalisés obtenus lors de la modélisation de ce plan d'expérimentation. Il est à noter que la valeur d'un résidu est la différence entre la valeur mesurée en laboratoire et la valeur prédite par le modèle. Un

résidu normalisé est celui obtenu par le quotient de la valeur du résidu par l'écart type
c.-à-d. $(y-y')/\sigma_y$.

Par l'analyse de cette figure, on remarque que tous les points obtenus sont placés au hasard, sans ordre spécifique. Le système ne contient donc pas de tendance particulière à l'interférence qui se produit entre les variables étudiées.

Les résultats de la modélisation le confirme, seule une interaction entre le nitrate et le sulfate de sodium a été détectée. La modélisation du plan factoriel basé sur six facteurs démontre clairement que les variables qui affectent d'une manière significative la récupération d'arsenic sont le sulfate de sodium, le bicarbonate de soude ainsi que le chlorure de sodium. Il est intéressant de constater que deux de ces sels sont bivalents. Ceci semble proposer une affinité accrue du CDDA ainsi que du PEI envers les espèces bivalentes comparativement aux espèces monovalents présents dans le système.

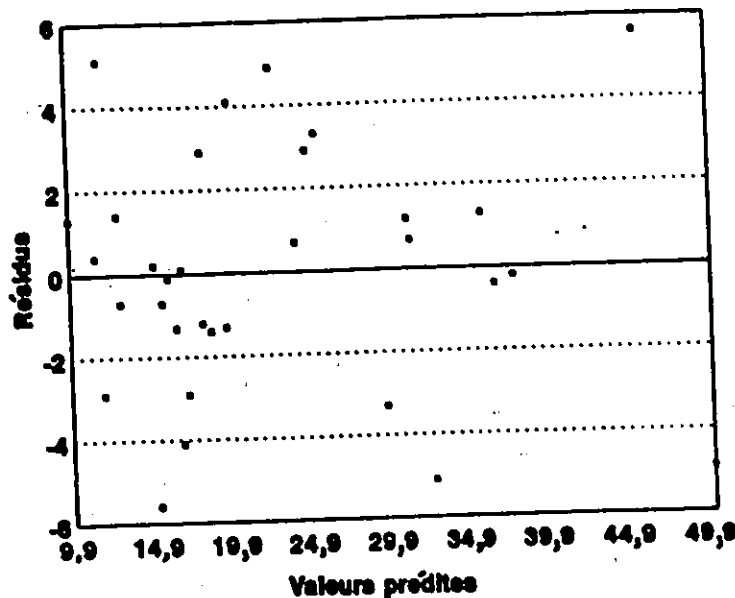


Figure 5.3 Graphique des résidus normalisés obtenus par le plan d'expérimentation factoriel basé sur six facteurs avec l'utilisation du logiciel SAS (voir Annexe B).

5.5 RETENTION D'ARSENIC EN PRESENCE DE NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃

Cette étude détermine l'effet de la concentration de quatre différents sels (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃) sur la rétention d'arsenic. La courbe de la figure 5.4 représente le pourcentage récupéré d'arsenic en fonction de la concentration de sel présente en solution. On constate que la rétention d'arsenic est directement affectée par la concentration de sel présente en solution. Quand la salinité de la solution s'accroît, la rétention de l'arsenic diminue. Chacun des sels étudiés affecte le système membrane/polymère à une magnitude différente selon ses caractéristiques. Ce phénomène peut être expliqué en terme d'affinité entre ions afin de former les liaisons polymère/arsenic et polymère/sel.

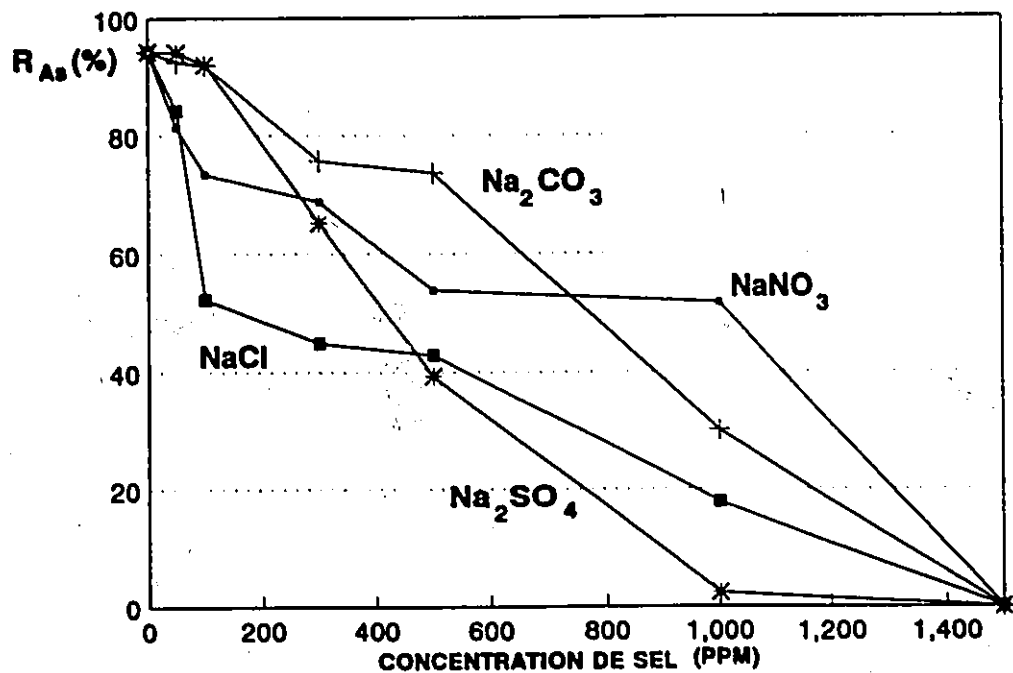


Figure 5.4 Rétention d'arsenic en présence de diverses concentration de sels variant entre 10 et 1 500 ppm utilisant 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm (voir Tableau A-5).

Les eaux de surface naturelles sont composées de constituants multiples où chaque constituant, anions inclus, peut réagir avec le polycation CDDA (voir figure 1.1). Une concentration élevée d'anions augmente la possibilité d'une liaison polymère/sel limitant ainsi le nombre de sites disponibles pour capter l'arsenic. Cela provoque donc une compétition pour ces sites entre les anions provenant du sel et de l'arsenic présents dans le système. On remarque à la figure 5.4 qu'à basse concentration les sels monovalents ont un effet plus prononcé sur la rétention de l'arsenic. Par contre, à une concentration supérieure à 400 ppm de sel, cette distinction entre monovalent et bivalent n'est plus aussi marquée. Il est aussi intéressant de constater qu'à une base concentration de sels, la rétention d'arsenic par la membrane n'est pas substantiellement affectée puisque l'arsenic possède une affinité plus grande pour le polymère que celle des autres sels présents. Mais lorsqu'un anion possédant une affinité moindre que l'arsenic est présent en quantité supérieure, la probabilité qu'un des anions parvienne à occuper un des sites du polymère est plus grande et provoque ainsi une diminution dans la rétention d'arsenic par le système. On peut donc conclure que l'affiliation d'anions avec le polymère démontre clairement l'aspect de compétition existant dans le système étudié.

5.6 EFFET DE LA CONCENTRATION DU POLYMERE SUR LA RETENTION D'ARSENIC EN PRESENCE DE 1 000 PPM DE CHLORURE DE SODIUM

Deux cellules d'ultrafiltration d'Amicon ont été utilisées en parallèle lors de ces expériences. Le tableau 5.4 représente les résultats obtenus tout au long de cette étude portant sur les effets de la concentration du polymère en présence de 1 000 ppm de chlorure de sodium. L'écart type des rétentions d'arsenic est mentionné pour chaque cellule (A et B) ainsi que pour tous les résultats obtenus (cellule A et B) pour une

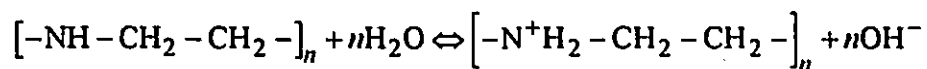
concentration spécifique de polymère. Il est important de mentionner que l'écart type est fortement affecté par l'utilisation de différents échantillons de la membrane Bioken. On remarque donc, lors des calculs fait à partir d'une même cellule que l'écart type est généralement inférieur à 7%, tandis que celle de tous les résultats obtenus pour une quantité fixe de polymère peut atteindre jusqu'à 26% d'écart. Ceci peut s'expliquer par la distribution normale des pores qui diffère d'un échantillon de membrane à l'autre.

Tableau 5.4 Résultats de l'effet de la concentration du polymère sur la rétention d'arsenic en présence de 1 000 ppm de NaCl et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.

POLYMERE	[POLYMERE] (ppm)	$R_{As} \pm \sigma$ (%) cellule A	$R_{As} \pm \sigma$ (%) cellule B	$R_{As} \pm \sigma$ (%) Moyenne
CDDA	1	23,68 \pm 5,20	13,75 \pm 2,42	23,87 \pm 8,90
	1 000	25,65 \pm 0,40	22,13 \pm 5,03	29,18 \pm 7,51
	5 000	47,39 \pm 6,68	36,54 \pm 18,08	46,80 \pm 13,94
PEI	1	14,82 \pm 3,28	6,06 \pm 3,85	10,44 \pm 5,84
	1 000	47,05 \pm 0,42	92,46 \pm 4,23	69,75 \pm 26,33
	5 000	74,45 \pm 5,59	100,00 \pm 0,00	82,97 \pm 15,27

* Calculs basés sur 4 expériences utilisant deux cellules agitées d'Amicon.

Les valeurs obtenues démontrent qu'à base concentration de polymère le rendement du CDDA est de $23,87 \pm 8,90 \%$ et donc supérieur à celui du PEI qui est seulement de $10,44 \pm 5,84 \%$. Le bas pourcentage des résultats obtenus reflète clairement l'aspect de compétition existant dans le système entre les anions de chlore et ceux d'arsenic. Par contre, en augmentant la concentration de polymère à 1 000 ppm, on remarque que l'efficacité du PEI atteint une valeur de $69,75 \pm 26,33 \%$ et rend ce dernier supérieur à celui du CDDA qui, pour sa part, n'obtient que $29,18 \pm 7,51 \%$ de rétention. Ceci confirme l'observation formulée à la section 5.1 laquelle mentionne que la concentration du PEI utilisée a un effet direct sur la rétention d'arsenic. Il est aussi intéressant de constater qu'avec l'utilisation de 5 000 ppm, le PEI est toujours supérieur avec une rétention de $82,97 \pm 15,27 \%$, comparativement à une rétention de $46,80 \pm 13,94 \%$ pour le CDDA. Les résultats ainsi obtenus peuvent être expliqués par le niveau d'équilibre prévalant dans le système. L'état d'équilibre est illustré par l'équation (16) de la section 1.4.1.2 (p.19) qui est la suivante:



Une fois l'état d'équilibre atteint, cette équation démontre qu'avec l'utilisation d'une quantité spécifique de polymère, le nombre de molécules polymériques chargées demeure fixe. Par contre, lorsqu'on augmente la quantité initiale de polymère, la production de cations est favorisée, ce qui accroît le nombre de sites disponibles pour l'affiliation entre l'arsenic et le PEI. On remarque donc que la rétention d'arsenic peut être accrue considérablement en utilisant une concentration plus élevée de PEI. Ceci permet de conclure que le PEI est un agent polymérique plus prometteur que le CDDA pour la rétention de l'arsenic.

5.7 SYSTEMES CONTINUS

Lors de l'étude portant sur les effets de la concentration de polymère sur la rétention d'arsenic, section 5.6, on remarque qu'avec l'utilisation d'une plus grande quantité de PEI on peut significativement accroître la rétention d'arsenic. Par contre, en augmentant la concentration initiale de PEI utilisée, on accroît aussi le coût du traitement. Il est donc nécessaire d'altérer la méthode qui combine le traitement au polymère et la séparation par membrane afin d'obtenir un procédé industriel continu et économiquement viable. A la suite de ces observations, deux systèmes continus ont été développés, soit un avec boucle de recirculation et l'autre sans boucle de recirculation.

5.7.1 SYSTEME CONTINU AVEC BOUCLE DE RECIRCULATION

Un procédé continu avec boucle de recirculation est le premier système étudié. Le système utilise deux solutions initiales: une de 6 litres ou 3,5 litres et l'autre de 300 ml d'eau contaminée. La première solution est composée d'une quantité fixe d'arsenic et de 1 000 ppm de NaCl, tandis que la seconde contient elle aussi une quantité fixe d'arsenic, 1 000 ppm de NaCl ainsi qu'une concentration initiale de 1 000 ppm de PEI. Ce procédé a été éprouvé à deux occasions: la première utilise une concentration d'arsenic de 0,1 ppm et la seconde une concentration de 0,3 ppm d'arsenic. Les valeurs obtenues lors de cette étude sont présentées dans la figure 5.5 sous l'appellation B1000 #1 et B1000 #2. Le graphique est représenté par le quotient du volume de perméat (V_p) et le volume mort du système (V_c) en fonction de la rétention d'arsenic (%). On constate que l'utilisation de ce procédé s'avère efficace et atteint un rendement maximum de 96,0% pour la première épreuve et excède 99,9% pour la seconde.

Lors du premier essai, le système obtient une rétention d'arsenic initiale de 71,7% qui, par la suite, s'accroît afin d'atteindre une valeur maximale de 96,0%. Les résultats démontrent que la concentration d'arsenic dans le perméat passe de 0,0325 ppm à 0,0050 ppm. Il est donc intéressant de remarquer que la rétention d'arsenic s'est accrue de 24,3% suivant le traitement de 6 litres d'eau contaminée. Lors de la seconde épreuve, le même phénomène est observé. La concentration du perméat passe de 0,020 ppm à moins de 0,001 ppm, ce qui permet d'atteindre une séparation d'arsenic excédant 99,9% suite au traitement de 3,5 litres de solution contaminée. On peut expliquer ce phénomène par le passage à travers la membrane de molécules polymériques ayant une distribution moléculaire inférieure au seuil de coupure de la membrane. Puisque l'arsenic s'affilie au polymère et que la membrane laisse passer les molécules ayant un poids moléculaire inférieur à 10 000 Daltons, il est donc normal de détecter une plus grande quantité d'arsenic dans le perméat au début de l'expérience. Une fois cette étape terminée, les molécules polymériques restantes s'affilient à l'arsenic disponible dans le système, formant ainsi de plus gros complexes lesquels sont retenus par la membrane ultrafiltrante.

Il y a lieu de constater que l'épreuve utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm obtient une meilleure performance que celle utilisant 0,1 ppm d'arsenic. Les résultats indiquent qu'à une concentration initiale d'arsenic de 0,1 ppm le rendement du système obtient un maximum de 96,0% tandis que celle à 0,3 ppm obtient un rendement supérieur à 99,9%. Il semble donc que des séparations d'arsenic plus élevées sont obtenues avec une concentration d'arsenic plus élevée. Cette observation confirme la tendance retrouvée dans la littérature. Lors de la recherche littéraire, on retrouve que très peu de résultats expérimentaux concernant le traitement des eaux contaminées avec de basses concentration d'arsenic.

Dans le respect des contraintes économiques, il est donc possible d'accroître de manière significative le rendement du système en augmentant la concentration initiale de PEI utilisée. On remarque aussi un rendement supérieur lorsqu'une certaine quantité d'eau contaminée a déjà été traitée et lorsque la solution contient une concentration initiale d'arsenic plus élevée.

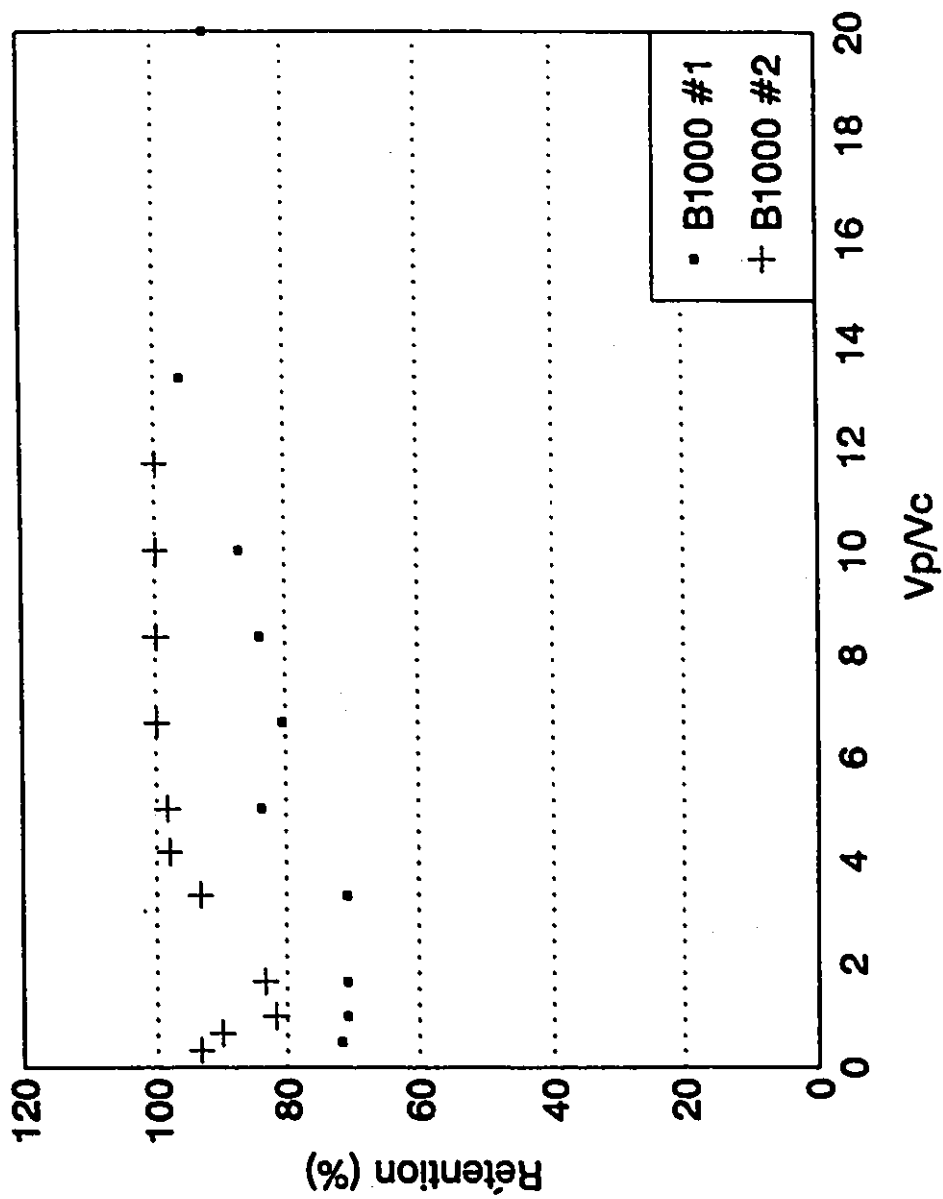


Figure 5.5 Rétention d'arsenic lors de l'utilisation du procédé continu avec boucle de recirculation, utilisant 1 000 ppm de PEI (voir Tableau A-6 et A-7)

5.7.2 SYSTEME CONTINU SANS BOUCLE DE RECIRCULATION

Le second système continu est désigné sous l'appellation de système continu sans boucle de recirculation puisque la solution polymérique est contenue dans la cellule agitée sans toutefois être recirculée à travers le système. Ce procédé utilise aussi deux solutions: une de 4 litres et l'autre de 75,34 ml d'eau contaminée. Deux séries d'expériences comprenant deux épreuves chacune ont été étudiées.

La première série utilise la membrane Bioken d'un seuil de coupure de 10 000 Daltons, et une concentration de polymère (PEI) de 1 000 ppm (S1000 #1) ou de 5 000 ppm (S5000 #2), et les résultats de ces épreuves sont rapportés dans la figure 5.6. La deuxième série utilise la membrane Osmonics ayant un seuil de coupure entre 1 000 et 5 000 Daltons, et une concentration de PEI de 5 000 ppm (S5000 #3) ou de 10 000 ppm (S10000 #4). Il est à noter que toutes ces expériences utilisent 0,3 ppm d'arsenic et une pression de 275 kPa, cette dernière contrôlée par ordinateur.

On observe que l'utilisation de ce deuxième système continu s'avère efficace et atteint des rendements de 57,1%, 86,7%, 87,8% et 91,5% pour les essais utilisant 1 000 ppm, 5 000 ppm, 5 000 ppm et 10 000 ppm de PEI respectivement. Il est intéressant de remarquer qu'en augmentant la concentration initiale de polymère dans ce système continu, on accroît ainsi la rétention d'arsenic. Ceci vient confirmer les observations faites dans la section 5.6 qui concluent que le polymère PEI est un agent prometteur puisque la rétention d'arsenic peut être accrue considérablement en utilisant une concentration plus élevée de PEI.

On remarque aussi que la rétention d'arsenic ne varie pas tellement en modifiant le seuil de coupure de la membrane utilisée. Les deux premières expériences ont été faites à l'aide d'une membrane d'UF ayant un seuil de coupure deux fois plus élevé que les deux dernières. A la même concentration de polymère, peu de différence est notée entre les rendements des deux membranes, atteignant 86,7% pour la membrane à 10 000 Daltons et 87,8% pour la membrane à 1 000-5 000 Daltons lors des essais utilisant 5 000 ppm de PEI. Ces résultats peuvent s'expliquer par la grosseur des molécules polymériques qui excède largement celle des pores de la membrane, provoquant la rétention de la majorité des molécules polymériques utilisées lors de ces expériences. On peut ainsi conclure que la modification du seuil de coupure de la membrane de 10 000 à 1 000 Daltons n'affecte pas significativement la rétention d'arsenic des eaux contaminées.

Lors de l'utilisation du système continu sans boucle de recirculation, il y a aussi lieu de constater que la rétention d'arsenic diminue avec la quantité d'eau traitée. Les résultats obtenus démontrent une diminution passant de 57,1 % à 27,0% pour une concentration de PEI de 1 000 ppm, de 86,7% à 37,8% et de 87,8% à 22,3% pour une concentration de PEI de 5 000 ppm, ainsi que de 91,5% à 7,5% pour une concentration de PEI de 10 000 ppm. Le comportement du procédé sans boucle de recirculation est contraire à celui du procédé continu avec boucle de recirculation comme rapporté dans la section 5.7.2 où la séparation d'arsenic s'accroît avec la quantité de perméat recueillie.

Ce phénomène prend place lors de la recirculation de la solution polymérique. Puisque le système à boucle de recirculation possède trois fois moins de débit de perméat que la cellule agitée, l'effet de la concentration/polarisation serait plus important dans le système avec boucle de recirculation, ce qui forcerait le polymère à s'amonceller à l'interface de la membrane. L'arsenic qui normalement passerait à travers la membrane est

capté par le gel se trouvant à l'interface. Cette épaisseur de polymère contient une forte concentration de PEI qui facilite l'affiliation entre le polymère et les anions d'arsenic, réduisant ainsi la concentration de ce métal qui se retrouve dans le perméat. Par contre, lors de l'utilisation du système sans boucle de recirculation, la solution polymérique demeure dans la cellule et est agitée constamment. L'agitation provoque alors une distribution plus homogène du polymère dans la solution, diminuant ainsi la concentration de polymère qui se retrouve à la surface de la membrane. Cette diminution provoque une rétention d'arsenic inférieure à celle obtenue lors de l'utilisation du système continu avec boucle de recirculation.

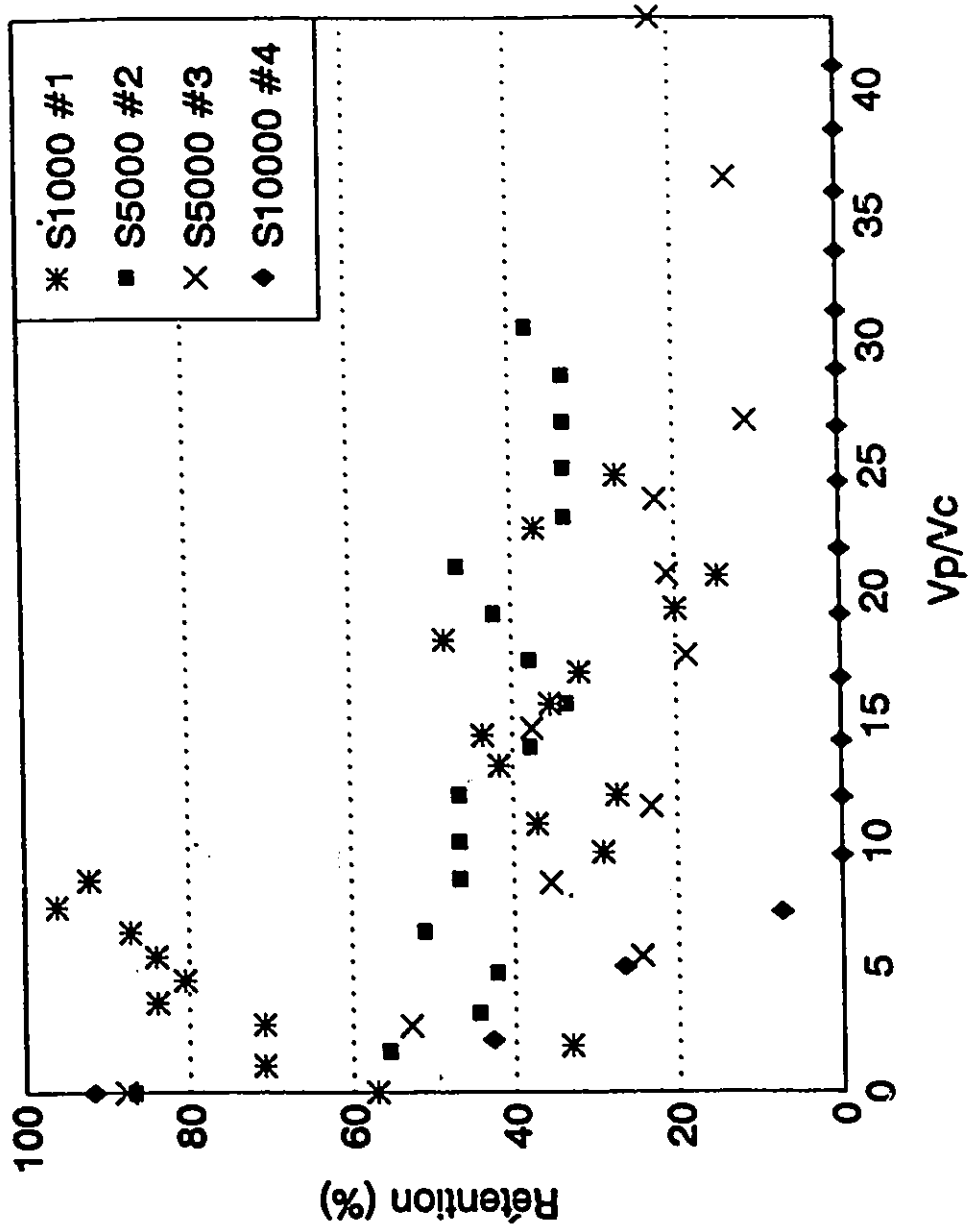


Figure 5.6 Rétention d'arsenic lors de l'utilisation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et du PEI (voir Tableaux A-8.1 à A-11.2)

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

Plusieurs conclusions ont été tirées à la suite de cette étude sur la rétention de l'arsenic des solutions aqueuses. Elles sont énumérées ci-dessous.

- 1) la méthode hybride combinant un traitement au polymère suivi d'une séparation par membrane d'ultrafiltration peut être utilisée afin de réduire les quantités d'arsenic émises,
- 2) dans les eaux de surface, l'affiliation d'arsenic avec le polymère démontre l'aspect de compétition entre les divers anions existant dans le système,
- 3) le PEI est considéré comme un agent polymérique prometteur pour retenir l'arsenic dans les procédés industriels,
- 4) la technique proposée peut être utilisée comme traitement principal ou comme méthode de polissage après précipitation au chlorure ferrique afin de réduire les concentrations d'arsenic dans les eaux,
- 5) l'utilisation du procédé continu avec boucle de recirculation représente une méthode très efficace afin de réduire le contenu d'arsenic dans les eaux de surface, même en présence de grandes quantités de sels (NaCl, NaNO_3 , Na_2SO_4 , et Na_2CO_3),
- 6) l'utilisation d'une plus forte concentration de PEI dans le système continu à boucle de recirculation représente une alternative intéressante afin de rendre ce procédé viable économiquement.

7) les résultats obtenus lors de l'étude de ces deux systèmes continus démontrent l'immense potentiel d'une telle méthode afin de réduire les émissions industrielles d'arsenic dans le milieu aquatique.

CHAPITRE VII

RECOMMANDATIONS

Les recommandations qui ressortent de cette étude sont les suivantes:

- 1) étudier l'efficacité du procédé continu à l'échelle pilote,
- 2) développer de nouveaux polymères plus sélectifs envers l'arsenic,
- 3) améliorer la stabilité du système d'analyse actuel pour l'arsenic en milieu aqueux,
- 4) étudier des membranes dynamiques afin d'accroître la concentration de polymère à l'interface lors de l'utilisation du procédé continu à boucle de recirculation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Balint-Ambro, I., "The Ion-Exchange Behavior of Arsenic (III) on Various Anion-Exchange Resins", *J. Chromatography*, **11**, 102, 457-460 (1974)

- [2] Bellack, E., "Arsenic Removal from Potable Water", *J. Am. Water Works Associ.*, **63**, 454-458 (1971)

- [3] Box, G.E.P., Hunter, W.G. et J.S. Hunter, "Statistics for Experimenters", John Wiley & Sons, Inc., éditeurs, New York (1978)

- [4] Buckley, L.P., Le, V.T., McConeghy, G.J. et J.F. Martin, "Selective Removal of Dissolved Toxic Metals from Surface water by Ultrafiltration in Combination with Chemical Treatment", Atomic Energy of Canada Limited, AECL (rapport) n10030 (1989)

- [5] Buffle, J. et C. Staub, "Measurement of Complexation Properties of Metal Ions in Natural Conditions by Ultrafiltration: Measurement of Equilibrium Constant for Complexation of Zinc by Synthetic and Natural Ligands", *Anal. Chem.*, **56**, 14, 2837-2842 (1984)

- [6] Charlot, G., "Les méthodes de la chimie analytique: analyse qualitative minérale", Masson, éditeur, 4ème édition, Paris (1957)

- [7] Christensen, D.C. et J.A. McNeese, "Removal of Arsenic and Boron from Geothermal Brines", Proc. 32nd Ind. Waste Conf. (1977), pp. 242-251
- [8] Clifford, D. et Lin Chieh-Chieh, "Arsenic(III) and Arsenic(II) Removal from Drinking Water in San Ysidro, New Mexico", Department of Civil and Environmental Engineering, University of Houston, Texas, rapport EPA/600/2-91/01 (1991)
- [9] Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME), "Critères provisoires canadiens de qualité environnementale pour les lieux contaminés", rapport CCME EPC-CS34 (1991)
- [10] Dytner'sky, Yu, Dytner'sky, U., Volchek, K., Tokareva, G.I. et D.A. Topchiev, "Uranium Concentration From Sea Water by Ultrafiltration Combined With Complexing", Soviet J. Water Chem. Technol., 12, 2, 104-107 (1990)
- [11] Ferguson, J.F. et J. Gravis, "A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters", Water Research, 6, 11, 1259-1274 (1972)
- [12] Geckeler, K.E., Bayer, E., Spivakov, B.YA., Shkinev, V.M. et A. Vorob'eva, "Liquid-Phase Polymer Based Retention, A New Method for Separation and Preconcentration of Elements", Anal. Chim. Acta, 189, 2, 285-292 (1986)
- [13] Grigor'ev, Y.O. et V.V. Pushkarev, "Sorption of Antimony and Arsenic from Aqueous Solutions by Inorganic Sorbents", translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, 59, 4, 760-764 (1986)

- [14] Gullledge, J.H, et J.T. O'Connor, "Removal of Arsenic (V) from Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides", J. Am. Water Works Associ., 65, 548-552 (1973)
- [15] Gupta, S.K., and K.Y. Chen, "Arsenic Removal by Adsorption", J. Water Pol. Cont. Fed., 50, 3, 493-506 (1978)
- [16] Kennedy, D.C., "Predicted Sorption of Metals on Ion Exchange Resins", Chem. Eng. J., 87, 12, 106-118 (1980)
- [17] Keppel, G., "Design & Analysis: A Researcher's Handbook", 2ème édition, Prentice-Hall Inc., éditeur, Englewood Cliffs (1973)
- [18] Kirk-Othmer, W., "Arsenic and arsenic alloys", Encyclopedia of Chemical Technology, 3, 3ème édition, Inter-Science Publication, éditeur, New York (1978)
- [19] Kleinn, D.H., "Fluxes, Residence Times, and Sources of Some Elements to Lakes Michigan", Water Air Soil Pollut., 4, 1, 3-8 (1975)
- [20] Korkish, J., "Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry", 6, CRC Press, Boca Raton, Florida (1989)

- [21] Krapf, N.E., "Commercial Scale Removal of Arsenite, Arseniate, and Methane Arsonate from Ground and Surface Water", Arsenic-Industrial, Biochemical, Environmental Perspective: Proceeding of the Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland, W.H. Ledere et Robert J. Fensterheim. éditeurs, New York (1983) pp.269-279
- [22] Lancaster, J.E., Baccei, L. et H.P. Panzer, "The Structure of Poly(Diallyl Dimethyl-Ammonium) Chloride by C-NMR Spectroscopy", J. Polym. Sci., Lett. Ed., 14, 9, 549-554 (1976)
- [23] La Peintre, M., "Solubilization par les eaux naturelles de l'arsenic lié au fer dans les roches sédimentaires", C. R. Hebd. Seance Acad. Sci., 239, 359-360 (1954)
- [24] Le, V.T., Buckley, L.P. et G.M. McConeghy, "Selective Removal of Dissolved Radioactivity from Aqueous Wastes by a Chemical Treatment/Ultrafiltration Technique", Atomic Energy of Canada Limited, AECL (rapport) n9861 (1989)
- [25] Lockyear, C.F., Jackson, P.J. et J.H. Warden, "Polyelectrolyte User Manual", Water Research Centre, Technical Report TR-184 (1983)
- [26] Mangravite, F.J., "Synthesis and Properties of Polymers used in Water Treatment", Am. Water Works Associ. Seminar Proceedings (1983)
- [27] Mookerjee, P., Vineland Chemical Co. Staff, communications personnel (1977)

- [28] Pascal, P., "Nouveau traité de chimie minérale", Tome XI, Masson et Cie, éditeurs, Paris (1958)
- [29] Patterson, J.W., "Waste Water Treatment Technology", Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science Inc., éditeur (1975)
- [30] Ryan, T.P., "Statistical Methods for Quality Improvement", John Willey & Sons, Inc., éditeurs (1989)
- [31] Rosenblum, E. et Dennis Clifford, "The Equilibrium Arsenic Capacity of Activated Alumina", Department of Civil Engineering, University of Houston, Texas, EPA-600/2-83-107 (1983)
- [32] Sandhu, S.S. and P. Nelson, "Concentration and Separation of Arsenic from Polluted Waters by Ion Exchange", *Envir. Sc. Technol.*, **13**, 4, 476-477 (1979)
- [33] Shen, Y.S., "Study of Arsenic Removal from Drinking Water", *J. Am. Water Works Associ.*, **65**, 543-548 (1973)
- [34] Slovak, Z. and Docekal, "Sorption of Arsenic, Antimony and Bismuth on Glycolmethacrylate Gels with Bound Thiol Groups for Direct Sampling in Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry", *Anal. Chim. Acta.*, **117**, 293-300 (1980)

- [35] Skripatch, T., Kagan, V., Romanov, M., Kaimen, L. et A. Semina, "Removal of Fluorine and Arsenic from the Wastewater of the Rare-Earth Industry", Preprint III-34, sommaire de Jenkins, S.H. (Ed), Proc. 5th Int. Conf. on Advances in Water Pollution Research, San Francisco & Hawaii, 2 (1970) pp.III-34/1-7
- [36] Taylor, J.S., Duranceau, S.J., Barrett, W.M. et J.F. Goigel, "Assessment of Potable Water Membrane Applications and Research Needs", American Water Works Association, Denver, CO, décembre (1989) pp.11-13
- [37] Volchek, K., Legault, A.S. et L. Keller, "Reagent Membrane Separation as a Method of Metals Removal from Water: The Case of Competitive Binding", Proc. 9th Techn. Seminar on Chemical Spills, Edmonton (1992) pp.49-51
- [38] Waldbott, G.L., "Health Effects of Environmental Pollutants", The C.V. Mosby Co., éditeur, Saint Louis (1973)

ANNEXE A

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau A-1 Résultats du plan d'expérimentation basé sur trois facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.

Polymère (ppm)	pH	concentration de l'alimentation (ppm)	concentration du perméat (ppm)	R _{As} (%)
CDDA-1	3,5	0,300	0,240	20,0
CDDA-1	7,0	0,300	<0,001	>99,9
CDDA-10	3,5	0,290	0,156	46,1
CDDA-10	7,0	0,300	<0,001	>99,9
PEI-1	3,5	0,280	0,160	42,9
PEI-1	7,0	0,295	0,147	50,2
PEI-10	3,5	0,305	0,065	78,7
PEI-10	7,0	0,285	0,075	73,7

Tableau A-2 Valeurs théoriques calculées afin de démontrer la concentration de différentes espèces d'arsenic en fonction du pH, utilisant une concentration totale de 30 ppm d'arsenic.

pH	[H ₃ AsO ₄] (mol/l)	[H ₂ AsO ₄ ⁻] (mol/l)	[HAsO ₄ ²⁻] (mol/l)	[AsO ₄ ³⁻] (mol/l)
1	4,00E-04	2,26E-05	3,84E-11	1,13E-21
2	2,56E-04	1,45E-04	2,46E-09	7,25E-19
3	6,03E-05	3,40E-04	5,78E-08	1,71E-16
4	6,96E-06	3,93E-04	6,68E-07	1,97E-14
5	6,96E-07	3,93E-04	6,68E-06	1,97E-12
6	6,07E-08	3,42E-04	5,82E-05	1,72E-10
7	2,63E-09	1,48E-04	2,52E-04	7,44E-09
8	3,95E-11	2,23E-05	3,79E-04	1,12E-07
9	4,13E-13	2,33E-06	3,96E-04	1,17E-06
10	4,04E-15	2,28E-07	3,88E-04	1,15E-05
11	3,22E-17	1,82E-08	3,09E-04	9,13E-05
12	1,05E-19	5,96E-10	1,01E-04	2,99E-04

Tableau A.3 Rétention d'arsenic à divers pH utilisant 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm.

pH	concentration de l'alimentation (ppm)	concentration du perméat (ppm)	rétention d'arsenic (%)
4,70	12,5	12,0	4,0
5,24	12,5	9,0	28,0
5,73	13,0	8,5	34,6
6,26	12,5	5,0	60,0
6,86	13,0	2,5	80,8
7,44	12,0	1,5	87,5
8,00	12,5	1,3	90,0
8,42	12,5	1,3	90,0
9,09	12,0	1,0	91,6
9,50	13,5	2,5	81,5

Tableau A-4.1 Résultats du plan d'expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 1 ppm de CDDA.

[NaCl] (ppm)	[NaNO ₃] (ppm)	[Na ₂ (CO ₃)] (ppm)	[Na ₂ (SO ₄)] (ppm)	R _{AS} (%)
20	20	200	200	8,94
20	200	20	200	15,95
20	200	200	20	15,19
20	20	20	20	51,55
200	20	20	200	12,66
200	200	200	200	27,66
200	200	20	20	37,40
200	20	200	20	226,49

Tableau A-4.2 Résultats du plan d'expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 10 ppm de CDDA.

[NaCl] (ppm)	[NaNO ₃] (ppm)	[Na ₂ (CO ₃)] (ppm)	[Na ₂ (SO ₄)] (ppm)	R _{AS} (%)
20	20	20	200	17,31
20	20	200	20	32,49
20	200	20	20	36,53
20	200	200	200	12,24
200	20	200	200	17,03
200	20	20	20	37,95
200	200	20	200	14,87
200	200	200	20	14,29

Tableau A-4.3 Résultats du plan d'expérimentation basé sur six facteurs utilisant une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm, un pH de 7,0 et 1 ppm de PEI.

[NaCl] (ppm)	[NaNO ₃] (ppm)	[Na ₂ (CO ₃)] (ppm)	[Na ₂ (SO ₄)] (ppm)	R _{AS} (%)
20	20	20	200	20,19
20	200	20	20	27,67
20	200	200	200	15,23
20	20	200	20	24,90
200	20	200	200	11,87
200	200	20	200	16,99
200	20	20	20	32,21
200	200	200	20	14,30

Tableau A-4.4 Résultats du plan d'expérimentation basé sur six facteurs utilisant
une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm,
un pH de 7,0 et 10 ppm de PEI.

[NaCl] (ppm)	[NaNO ₃] (ppm)	[Na ₂ (CO ₃)] (ppm)	[Na ₂ (SO ₄)] (ppm)	R _{AS} (%)
20	20	200	200	18,39
20	200	20	200	28,93
20	20	20	20	45,42
20	200	200	20	24,20
200	200	20	20	27,95
200	20	20	200	11,20
200	20	200	20	17,03
200	200	200	200	9,57

Tableau A-5 Résultats sur la rétention d'arsenic en présence de NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, et Na₂CO₃ à des concentrations variant entre 10 et 1 500 ppm. Cette étude utilise 3 000 ppm de CDDA et une concentration initiale d'arsenic de 30 ppm.

concentration (ppm)	R _{AS} (%) avec NaNO ₃	R _{AS} (%) avec Na ₂ (CO ₃)	R _{AS} (%) avec Na ₂ (SO ₄)	R _{AS} (%) NaCl
10	83,0	94,0	97,0	94,0
50	81,3	92,5	94,1	84,2
100	73,4	91,9	92,0	52,3
300	68,8	75,7	65,2	44,9
500	53,9	73,7	39,3	42,9
1 000	51,7	30,0	24,0	17,8
1 500	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau A-6 Procédé continu avec boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,1 ppm (B1000 #1).

Volume de perméat recueilli (ml)	Temps (hrs)	Concentration dans l'alimentation (ppm)	Concentration dans le perméat (ppm)*	Rétention (%)
150	0:16	0,115	0,0325	71,7
300	0:38	0,077	0,0225	70,8
500	1:08	0,077	0,0225	70,8
1 000	2:29	0,077	0,0225	70,8
1 500	3:42	0,077	0,0125	83,8
2 000	4:59	0,077	0,0150	80,5
2 500	5:38	0,062	0,0100	83,9
3 000	6:54	0,062	0,0080	87,1
4 000	9:03	0,062	0,0025	96,0
6 000	14:20	0,062	0,0050	92,0

* ajusté pour la perte d'arsenic survenue pendant l'expérience, basé sur un facteur de 0,6703 pour les perméats de 300 à 2 000 ml et un facteur de 0,5405 pour les perméats de 2 500 à 6 000 ml.

Tableau A-7 Procédé continu avec boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm (B1000 #2).

Volume de perméat recueilli (ml)	Temps (hrs)	Concentration dans l'alimentation (ppm)	Concentration dans le perméat (ppm)	Rétention (%)
100	0:14	0,03	0,020	93,3
200	0:29	0,37	0,030	90,0
300	0:46	0,37	0,055	81,7
500	1:19	0,37	0,050	83,3
1 000	2:43	0,21	0,020	93,3
1 250	3:22	0,21	0,006	98,0
1 500	3:55	0,26	0,005	98,3
2 000	5:02	0,27	<0,001	>99,9
2 500	6:10	0,27	<0,001	>99,9
3 000	7:26	0,27	<0,001	>99,9
3 500	8:45	0,20	<0,001	>99,9

Tableau A-8.1 Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm (S1000 #1).

Volume de perméat recueilli (ml)	Temps (hrs)	Concentration dans l'alimentation (ppm)	Concentration dans le perméat (ppm)*	Rétention (%)
0	0:00	0,233	0,100	57,1
79	2:25	0,233	0,157	70,8
138	4:50	0,233	0,156	33,0
202	7:15	0,233	0,157	70,8
268	9:40	0,233	0,165	83,8
337	12:05	0,233	0,175	80,5
409	14:30	0,233	0,178	83,9
484	16:55	0,233	0,170	87,1
560	19:20	0,233	0,193	96,0
641	21:45	0,233	0,229	92,0
724	24:10	0,300	0,213	29,0
809	26:35	0,300	0,189	37,0
896	29:00	0,300	0,218	27,3

CONT'N Tableau A-8.1

985	31:25	0,300	0,175	41,7
1076	33:50	0,300	0,169	43,7
1169	36:15	0,300	0,194	35,3
1264	38:40	0,300	0,205	31,7
1364	41:05	0,300	0,155	48,3
1458	43:30	0,300	0,24	20,0
1557	45:55	0,300	0,255	15,0
1699	49:55	0,300	0,189	37,0
1859	52:55	0,300	0,219	27,0

* valeur ajustée pour la perte d'eau survenue par évaporation lors de l'expérience, basée sur les différences de poids des échantillons recueillis.(voir Tableau A-8.2)

Tableau A-8.2 Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 1 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.

Temps (hrs)	Poids (g)		Débit de perméat	
	avant	après	g/25 min	g/min
0:00	30,676	42,700	12,024	0,481
2:25	29,683	43,229	13,546	0,542
4:50	32,772	42,990	10,218	0,409
7:15	29,768	40,841	11,073	0,443
9:40	29,489	40,805	11,316	0,453
12:05	29,862	41,715	11,853	0,474
14:30	29,841	42,269	12,428	0,497
16:55	30,055	42,984	12,929	0,517
19:20	30,291	43,397	13,106	0,524
21:45	31,632	45,525	13,893	0,556
24:10	25,140	39,449	14,309	0,572
26:35	29,326	44,021	14,695	0,588
29:00	29,400	44,401	15,001	0,600

CONT'N Tableau A-8.2

31:25	29,857	45,213	15,356	0,614
33:50	30,848	46,558	15,710	0,628
36:15	30,710	46,697	15,987	0,639
38:40	30,596	46,906	16,310	0,652
41:05	31,729	48,277	16,548	0,662
43:30	30,856	47,708	16,852	0,674
45:55	29,917	46,989	17,072	0,683
49:55	29,857	46,772	16,915	0,677
52:55	32,773	49,800	17,027	0,681

Tableau A-9.1 Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm (S5000 #2).

Volume de perméat recueilli (ml)	Temps (hrs)	Concentration dans l'alimentation (ppm)	Concentration dans le perméat (ppm)	Rétention (%)
0	0:00	0,225	0,030	86,67
123	3:55	0,225	0,100	55,56
238	8:50	0,225	0,125	44,44
359	11:45	0,225	0,130	42,22
486	15:40	0,225	0,110	51,11
619	19:35	0,225	0,120	46,67
757	23:30	0,225	0,120	46,67
897	27:25	0,225	0,120	46,67
1042	31:20	0,225	0,140	37,78
1170	35:15	0,225	0,150	33,33
1303	29:10	0,225	0,140	37,78
1442	43:05	0,225	0,130	42,22
1585	47:00	0,225	0,120	46,67
1733	50:55	0,225	0,150	33,33
1880	54:50	0,225	0,150	33,33
2017	58:45	0,225	0,150	33,33
2156	62:40	0,225	0,150	33,33
2300	66:35	0,225	0,140	37,78

Tableau A-9.2 Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 µpm de PEI et une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm.

Temps (hrs)	Poids (g)		Débit de perméat	
	avant	après	g/25 min	g/min
0:00	29,857	42,889	13,032	0,521
3:55	32,773	45,023	12,250	0,490
7:50	31,632	44,478	12,846	0,514
11:45	29,687	43,174	13,487	0,539
15:40	30,597	44,685	14,088	0,564
19:35	30,289	44,953	14,664	0,587
23:30	30,857	45,715	14,858	0,594
27:25	25,122	40,516	15,394	0,616
31:20	31,729	45,295	13,566	0,543
35:15	29,860	44,037	14,177	0,567
39:10	29,486	44,245	14,759	0,590
43:05	30,847	46,032	15,185	0,607
47:00	30,053	45,739	15,686	0,627
50:55	29,769	45,362	15,593	0,624
54:50	29,327	43,827	14,500	0,580
58:45	30,710	45,488	14,778	0,591
62:40	29,400	44,681	15,281	0,611
66:35	30,676	46,354	15,678	0,627

Tableau A-10.1 Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics (S5000 #3).

Volume de perméat recueilli (ml)	Temps (hrs)	Concentration dans l'alimentation (ppm)	Concentration dans le perméat (ppm)	Rétention (%)
0	0:00	0,229	0,050	87,77
199	3:55	0,229	0,130	52,84
410	8:50	0,229	0,195	24,45
631	11:45	0,229	0,170	35,37
861	15:40	0,229	0,198	23,14
1096	19:35	0,229	0,165	37,55
1318	23:30	0,229	0,208	18,78
1562	27:25	0,229	0,203	20,96
1787	31:20	0,229	0,200	22,27
2020	35:15	0,229	0,225	11,35
2752	47:00	0,229	0,220	13,54
3228	54:50	0,229	0,200	22,27

Tableau A-10.2 Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 5 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics.

Temps (hrs)	Poids (g)		Débit de perméat	
	avant	après	g/25 min	g/min
0:00	29,857	52,910	23,053	0,922
3:55	32,773	53,934	21,161	0,846
7:50	30,861	53,264	22,403	0,896
11:45	29,687	53,145	23,458	0,938
15:40	30,597	55,021	24,424	0,977
19:35	30,289	55,271	24,982	0,999
23:30	30,857	54,412	23,555	0,942
27:25	25,122	51,038	25,958	1,038
31:20	31,729	55,611	23,882	0,955
35:15	29,860	54,616	24,756	0,990
47:00	30,053	56,595	26,542	1,062
54:50	29,327	54,955	25,628	1,025

Tableau A-11.1 Procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 10000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics (S10000#4).

Volume de perméat recueilli (ml)	Temps (hrs)	Concentration dans l'alimentation (ppm)	Concentration dans le perméat (ppm)*	Rétention (%)
0	0:00	0,294	0,026	91,56
156	3:55	0,294	0,170	42,77
378	8:50	0,294	0,216	26,53
543	11:45	0,294	0,272	7,48
713	15:40	0,294	0,316	---
889	19:35	0,294	0,372	---
1057	23:30	0,294	0,360	---
1245	27:25	0,294	0,350	---
1438	31:20	0,294	0,360	---
1636	35:15	0,294	0,344	---
1837	29:10	0,294	0,343	---
2002	43:05	0,286	0,296	---
2173	47:00	0,286	0,385	---
2349	50:55	0,286	0,324	---
2529	54:50	0,286	0,316	---
2708	58:45	0,286	0,322	---
2893	62:40	0,286	0,403	---
3083	66:35	0,286	0,303	---

* valeur ajustées pour la perte d'eau survenue par évaporation lors de l'expérience, basée sur les différences de poids des échantillons recueillis (voir tableau A-11.2)

Tableau A-11.2 Résultats des débits de perméation du procédé continu sans boucle de recirculation utilisant 10 000 ppm de PEI, une concentration initiale d'arsenic de 0,3 ppm et la membrane d'Osmonics.

Temps (hrs)	Poids (g)		Débit de perméat	
	avant	après	g/25 min	g/min
0:00	29,857	45,972	16,115	0,645
3:55	32,773	49,307	16,534	0,661
7:50	30,861	47,915	17,054	0,682
11:45	29,687	47,245	17,558	0,702
15:40	30,597	48,603	18,006	0,720
19:35	30,289	48,985	18,696	0,748
23:30	30,857	48,710	17,853	0,714
27:25	25,122	45,061	19,939	0,798
31:20	31,729	52,217	20,488	0,820
35:15	29,860	50,844	20,984	0,839
39:10	29,486	50,822	21,336	0,853
43:05	30,715	48,235	17,520	0,701
47:00	30,053	48,167	18,114	0,725
50:55	29,769	48,414	18,645	0,746
54:50	29,327	48,395	19,068	0,763
58:45	30,843	49,897	19,054	0,762
62:40	31,638	51,292	19,654	0,786
66:35	30,676	50,896	20,220	0,809
70:30	29,840	50,353	20,513	0,821
74:25	29,884	50,586	20,702	0,828

ANNEXE B

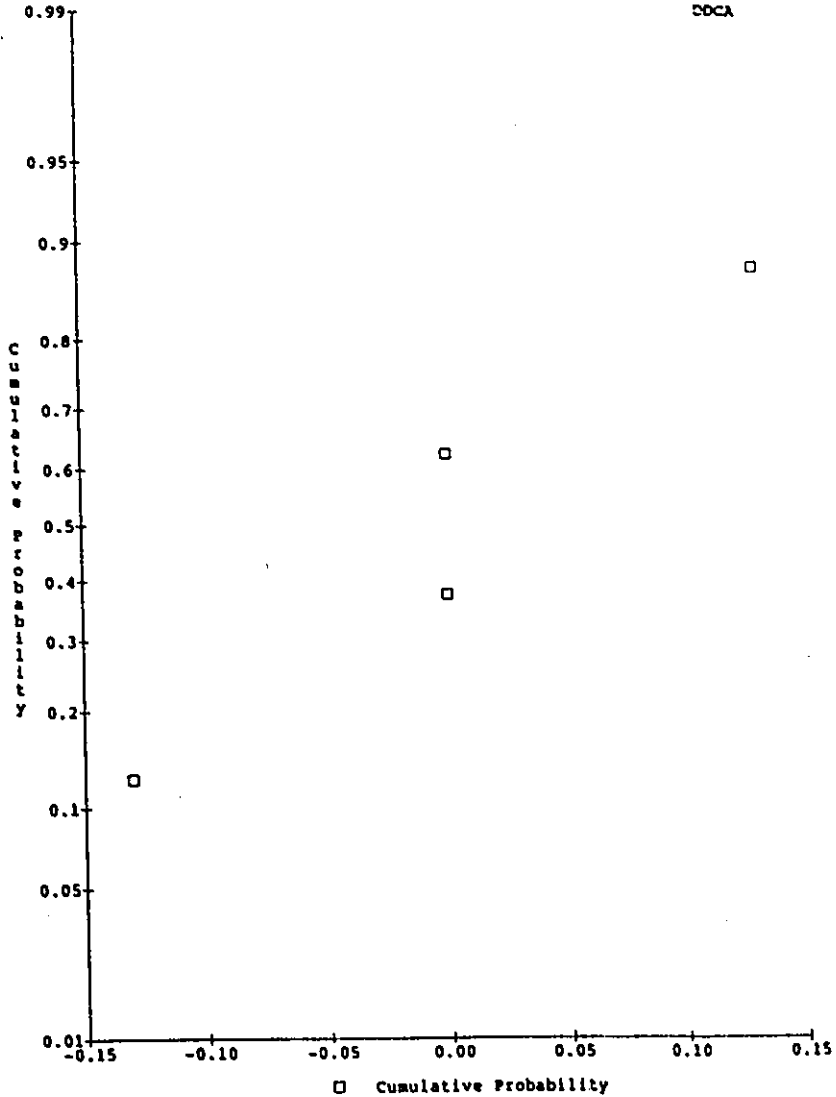
MODELISATION

**PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL A DEUX NIVEAUX
3 FACTEURS**

NORM

06-OCT-92 10:19 Page 1

DDCA

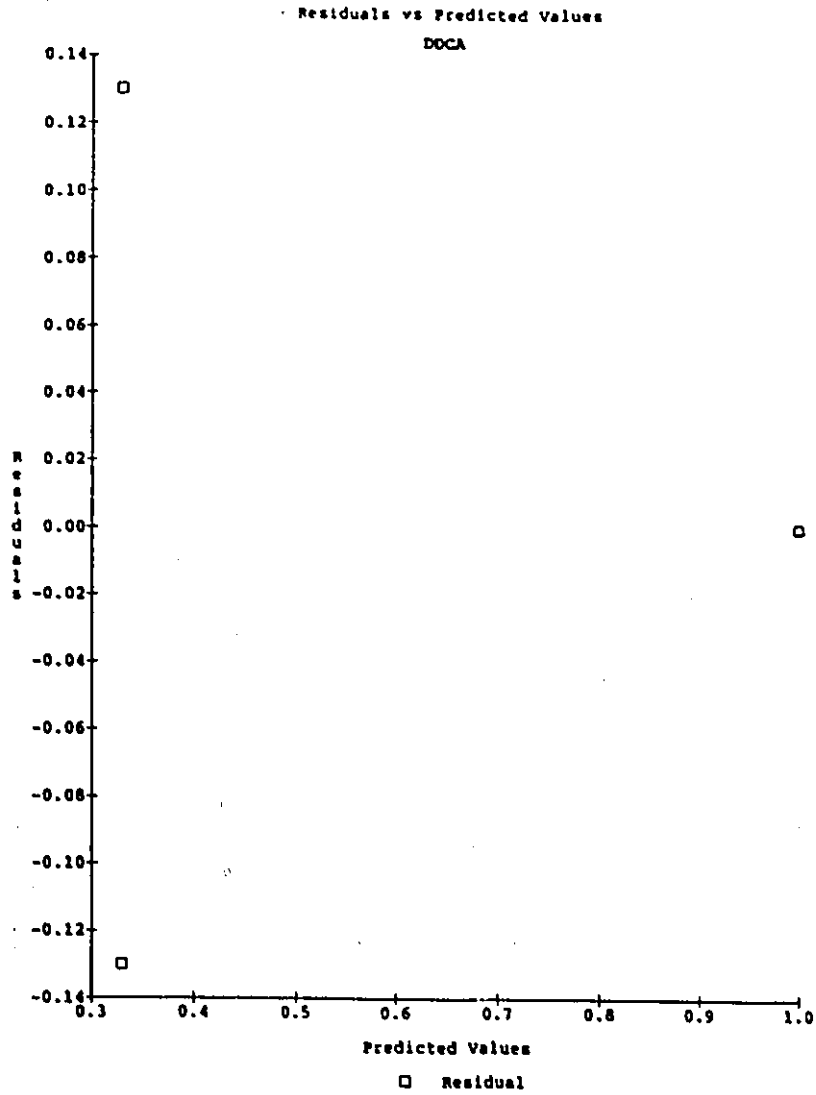


REG1 SR x 5C DDCA

06-OCT-92 10:19 Page 1

Least Squares Regression Coefficients

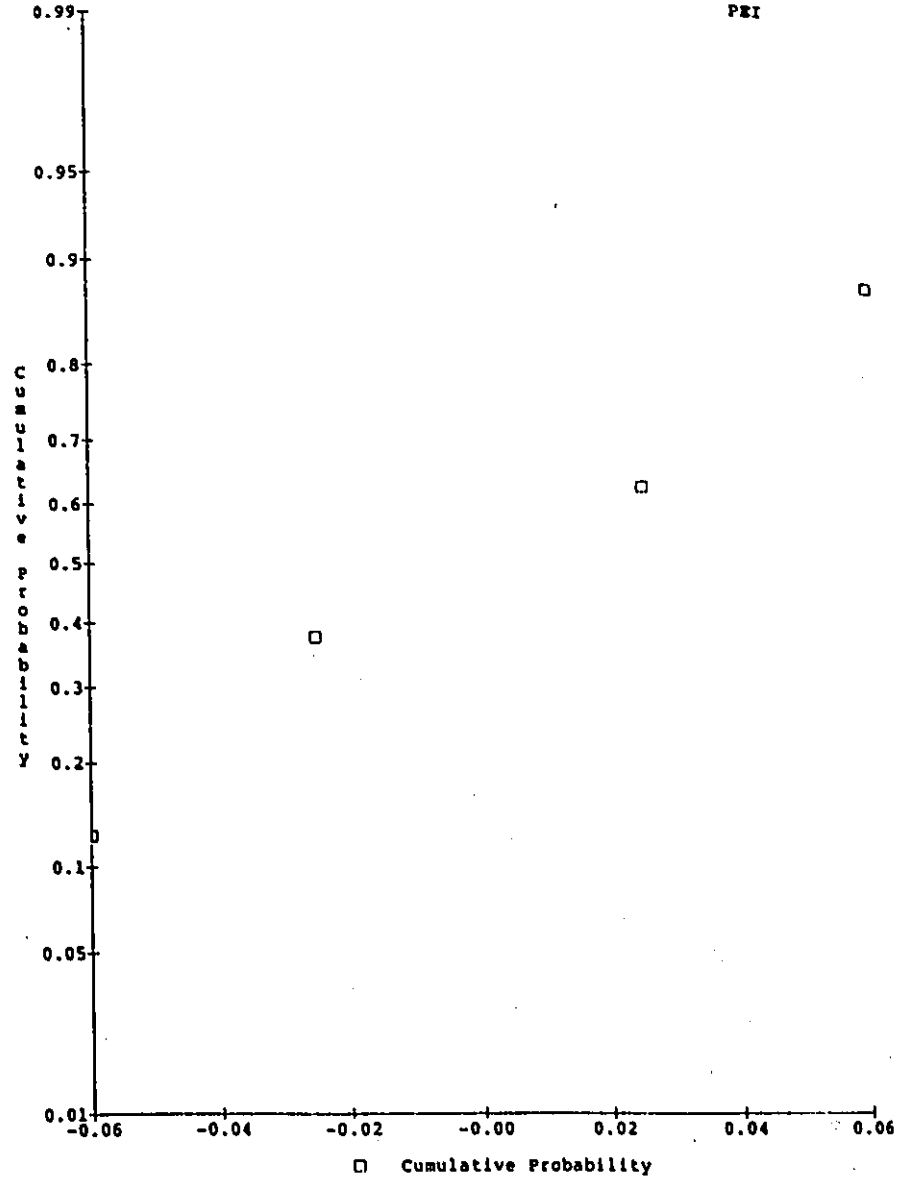
0	1 Term	2 Coefficient	3 Standard error	4 T value	5 Signif. level
1	C	0.665000	0.065000	10.230769	0.009419
2	X1	0.386825	0.075056	5.153846	0.035647
3					
4	Number of data points	4.000000			
5	Std. Dev. of Regr.	0.130000			



Analysis of Variance Table

0	1 Source	2 Sum of Squares	3 df	4 Mean Square	5 F Value	6 Signif. level
1	REGRESSION	0.4489	1	0.4489	26.56213	0.035647
2	ERROR	0.0338	2	0.0169		
3						
4	TOTAL	0.4827	3			

R-Squared = 0.929977
Adjusted R-Squared = 0.894966

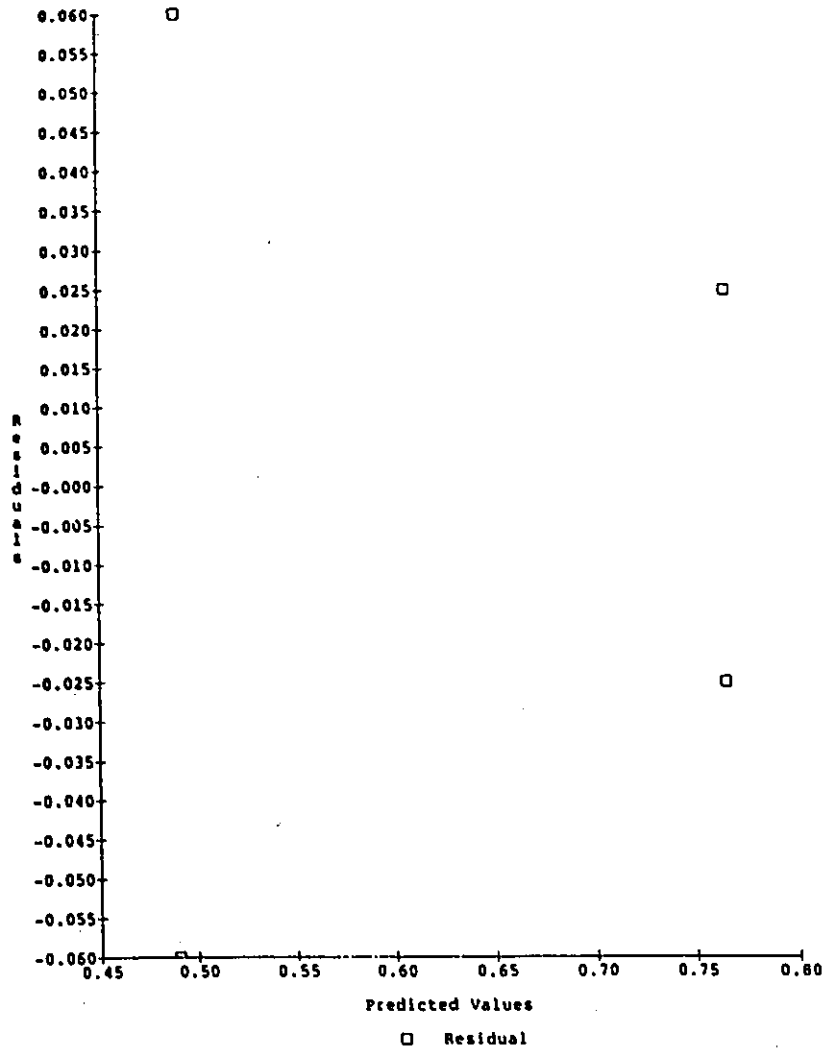


Analysis of Variance Table

1	Source	2 Sum of Squares	3 df	4 Mean Square	5 F Value	6 Signif. level
1	REGRESSION	0.075625	1	0.075625	17.899408	0.051583
2	ERROR	0.008450	2	0.004225		
3						
4	TOTAL	0.084075	3			

R-Squared = 0.899494
Adjusted R-Squared = 0.849242

Residuals vs Predicted Values
PEI



Least Squares Regression Coefficients

0	1 Term	2 Coefficient	3 Standard error	4 T value	5 Signif. level
1	C	0.627500	0.032500	19.307692	0.002672
2	X ²	0.158771	0.037528	4.230769	0.051583
3					
4	Number of data points	4.000000			
5	Std. Dev. of Regr.	0.065000			

**PLAN D'EXPERIMENTATION FACTORIEL A DEUX NIVEAUX
6 FACTEURS**

0 1 polymer 2 chloride 3 nitride 4 carbonate 5 sulfate 6 conc 7 y

1	1	20	20	20	200	1	21.19
2	1	20	200	20	20	1	27.67
3	1	20	200	200	200	1	15.23
4	1	20	20	200	20	1	24.90
5	1	200	20	200	200	1	11.87
6	1	200	200	20	200	1	16.99
7	1	200	20	20	20	1	32.21
8	1	200	200	200	20	1	14.30
9	1	20	20	200	200	10	18.39
10	1	20	200	20	200	10	28.93
11	1	20	20	20	20	10	45.42
12	1	20	200	200	20	10	24.20
13	1	200	200	20	20	10	27.95
14	1	200	20	20	200	10	11.20
15	1	200	20	200	20	10	17.03
16	1	200	200	200	200	10	9.57
17	-1	20	20	200	200	1	8.94
18	-1	20	200	20	200	1	15.95
19	-1	20	200	200	20	1	15.19
20	-1	20	20	20	20	1	51.55
21	-1	200	20	20	200	1	12.66
22	-1	200	200	200	200	1	27.66
23	-1	200	200	20	20	1	37.40
24	-1	200	20	200	20	1	26.49
25	-1	20	20	20	200	10	17.31
26	-1	20	20	200	20	10	32.49
27	-1	20	200	20	20	10	36.53
28	-1	20	200	200	200	10	12.24
29	-1	200	20	200	200	10	17.03
30	-1	200	20	20	20	10	37.95
31	-1	200	200	20	200	10	14.87
32	-1	200	200	200	20	10	14.29

Least Squares Regression Coefficients

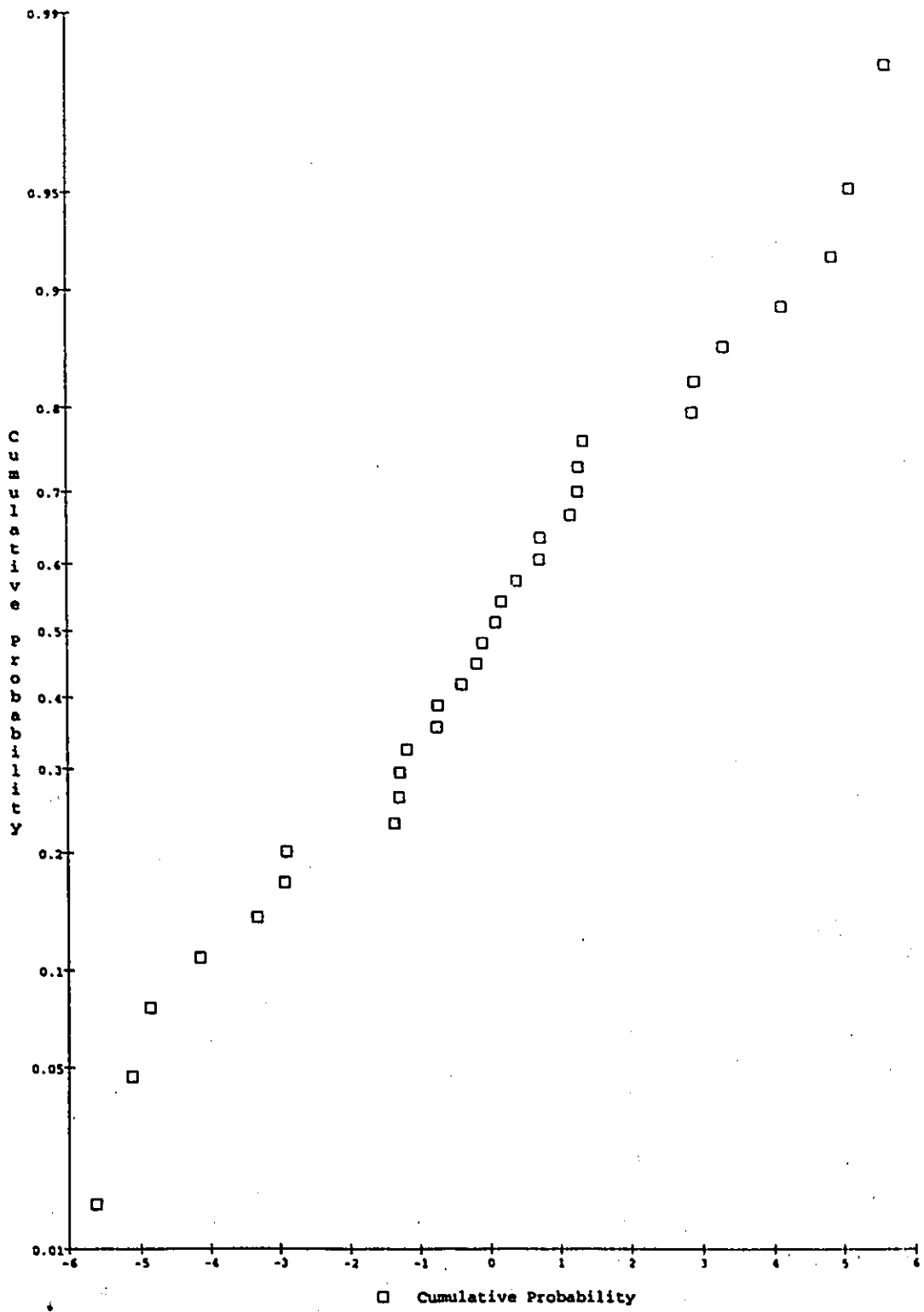
0	1 Term	2 Coefficient	3 Standard error	4 T value	5 Signif. level
1	_C_	22.675000	0.914486	24.795354	2.601829e-10
2	X1	-1.000126	0.929119	-1.076425	0.307021
3	X2	-2.116457	0.929119	-2.277919	0.045948
4	X3	-1.513207	0.929119	-1.628647	0.134444
5	X4	-4.634235	0.929119	-4.987775	0.000547
6	X5	-6.525902	0.929119	-7.023755	0.000036
7	X6	0.165100	0.929119	0.177695	0.862510
8	X1 *X2	-2.030968	0.943985	-2.151482	0.056922
9	X1 *X3	0.416774	0.943985	0.441505	0.668241
10	X1 *X4	-0.199355	0.943985	-0.211184	0.836985
11	X1 *X5	1.449032	0.943985	1.535016	0.155790
12	X1 *X6	1.014839	0.943985	1.075058	0.307603
13	X2 *X3	1.317419	0.943985	1.395593	0.193051
14	X2 *X4	1.289677	0.943985	1.366205	0.201808
15	X2 *X5	1.096774	0.943985	1.161855	0.272274
16	X2 *X6	-2.083226	0.943985	-2.206841	0.051837
17	X3 *X4	-0.040645	0.943985	-0.043057	0.966504
18	X3 *X5	3.011613	0.943985	3.190317	0.009649
19	X3 *X6	-0.284516	0.943985	-0.301399	0.769285
20	X4 *X5	3.536129	0.943985	3.745957	0.003809
21	X4 *X6	-0.125161	0.943985	-0.132588	0.897149
22	X5 *X6	-0.229032	0.943985	-0.242623	0.813202
23					
24	Number of data points	32.000000			
25	Std. Dev. of Regr.	5.173113			

Analysis of Variance Table

0	1 Source	2 Sum of Squares	3 df	4 Mean Square	5 F Value	6 Signif. level
1	REGRESSION	3372.8848	21	160.613562	6.001755	0.002914
2	ERROR	267.6110	10	26.761100		
3						
4	TOTAL	3640.4958	31			

R-Squared = 0.926491

Adjusted R-Squared = 0.772121



Residuals Table

0	1 Observed Y	2 Predicted Y	3 Residual
1	21.19	18.30375	2.88625
2	27.67	32.78125	-5.11125
3	15.23	15.05250	0.17750
4	24.90	24.17250	0.72750
5	11.87	11.47500	0.39500
6	16.99	18.15875	-1.16875
7	32.21	31.46875	0.74125
8	14.30	12.94750	1.35250
9	18.39	19.66125	-1.27125
10	28.93	25.62000	3.31000
11	45.42	50.27500	-4.85500
12	24.20	20.06375	4.13625
13	27.95	25.03500	2.91500
14	11.20	9.91750	1.28250
15	17.03	16.93625	0.09375
16	9.57	15.18125	-5.61125
17	8.94	11.85500	-2.91500
18	15.95	16.04375	-0.09375
19	15.19	16.47250	-1.28250
20	51.55	45.93875	5.61125
21	12.66	16.79625	-4.13625
22	27.66	22.80500	4.85500
23	37.40	36.12875	1.27125
24	26.49	29.80000	-3.31000
25	17.31	18.66250	-1.35250
26	32.49	31.32125	1.16875
27	36.53	36.92500	-0.39500
28	12.24	12.98125	-0.74125
29	17.03	11.91875	5.11125
30	37.95	38.12750	-0.17750
31	14.87	15.59750	-0.72750
32	14.29	17.17625	-2.88625

ANNEXE C

ECHANTILLONS DE CALCUL

C-1 Calcul du pourcentage de rétention d'arsenic

$$R_{As}(\%) = \frac{(C_a - C_p)}{C_a} * 100$$

Utilisant les données du Tableau A-1 à un pH = 9,09, on obtient:

$$R_{As} = (12,0 - 1,0) / 12,0 * 100$$

$$R_{As} = 91,6\%$$

C-2 Calcul de l'écart type

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x')^2}{(n-1)}}$$

Les calculs suivants ont été basés sur les données disponibles dans le Tableau 5.4, pour la cellule A utilisant une concentration initiale de 1 000 ppm de PEI.

$$\sigma = \sqrt{\frac{(46,75 - 47,05)^2 + (47,34 - 47,05)^2}{(2-1)}}$$

$$\sigma = 47,05 \pm 0,42$$

et l'écart type de tous les résultats obtenus (cellule A et B) lors de l'utilisation de la concentration initiale de 1 000 ppm de PEI est la suivante:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(46,75 - 69,75)^2 + (47,34 - 69,75)^2 + (89,97 - 69,75)^2 + (95,45 - 69,75)^2}{(4-1)}}$$

$$\sigma = 69,75 \pm 26,33$$