

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

## **THESE**

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Filière : Génie des procédés Option : Génie Electrochimique

Par

**ADDALA Abdelhamid**

## **THEME**

**Synthèse et caractérisation de matrice fonctionnelle utilisable dans des  
procédés de purification de biomolécules**

**Soutenue le 08/12/2018 devant le Jury:**

|                               |                   |                                |                           |
|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------|
| <b>Farid NAMOUNE</b>          | <b>Professeur</b> | <b>Univ. F. Abbas Sétif 1</b>  | <b>Président</b>          |
| <b>Nouredine<br/>BELATTAR</b> | <b>Professeur</b> | <b>Univ. F. Abbas Sétif 1</b>  | <b>Directeur de thèse</b> |
| <b>Jamila ABDI</b>            | <b>Professeur</b> | <b>Univ. F. Abbas Sétif 1</b>  | <b>Examinatrice</b>       |
| <b>Emna ZOUAOUI</b>           | <b>Professeur</b> | <b>Univ. 20 Aout 55 Skikda</b> | <b>Examinatrice</b>       |
| <b>Salaheddine LAOUINI</b>    | <b>M.C.A.</b>     | <b>Univ. H. Eloued</b>         | <b>Examinateur</b>        |
| <b>Yougharta BELHOCINE</b>    | <b>M.C.A.</b>     | <b>Univ. 20 Aout 55 Skikda</b> | <b>Examinateur</b>        |

# DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Ma chère défunte mère

Mon cher père,

Mon épouse et mes enfants,

Aïcha, Khadidja et  
Chouaïb,

Mes frères et sœurs,

Toute ma famille.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu sans l'appui de plusieurs personnes que je vais tâcher de remercier ici, en espérant ne pas oublier les autres;

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur N. BELATTAR pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir dirigé au cours de ces années de thèse. Ses conseils et son expérience ont toujours été d'une aide précieuse;

Je tiens aussi à remercier le Professeur F. NAMOUNE pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider le jury. Je le remercie aussi pour ses conseils et discussions scientifiques que j'ai eu la chance d'avoir avec lui;

Je remercie aussi mon enseignante, Pr. J. ABDI, d'avoir accepté d'examiner ce travail;

Je tiens à remercier tout particulièrement le professeur E. ZOUAOUI, Dr. Y. BELHOCINE de l'université 20 Aout 55 de Skikda et Dr. S. LAOUNI de l'université Hama d'Eloued pour leurs déplacements et pour leurs acceptations d'être parmi nous pour examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à ma famille, à mon père, à mon épouse Linda qui a été un soutien pour moi et qui a été toujours présente lorsque j'en ai eu besoin;

Enfin, j'adresse un grand Merci à ma famille professionnelle, mes collègues et tous les travailleurs du département de génie des procédés de l'université de Sétif.

# **TABLE DES MATIERES**

## Table des matières

**Dédicaces**

**Remerciements**

□□□□

**Abstract**

**Résumé**

**Introduction .....1**

### **Etudes bibliographiques**

**Pollution-Dépollution Des Eaux.....4**

**I. Pollution des eaux par les métaux lourds.....4**

I.2. Origine des eaux usées résiduelles.....5

**I.3. Généralités sur les métaux lourds.....6**

**I.3.1.Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé.....7**

I.3.1.1. Effet sur l'environnement.....7

I.3.1.2. Effet sur la santé.....8

**I.3.1.3. Le plomb.....8**

**I.3.3.4. Le Cadmium.....10**

**I.4. Métaux lourds et législation.....12**

I.4.1. Les directives européennes.....12

I.4.2. Métaux lourds et normes.....13

**I.4.3. Normes Algériennes.....15**

**I.5. Procédés conventionnels de traitement des effluents aqueux chargés en ions  
métalliques.....16**

**I.5.1. Précipitation et coprécipitation.....16**

**I.5.2. Électrodéposition et électrocoagulation.....17**

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.5.3. Cémentation.....</b>                                                   | <b>18</b> |
| <b>I.5.4. Séparation membranaires.....</b>                                       | <b>20</b> |
| <b>I.5.5. Extractions par solvant.....</b>                                       | <b>20</b> |
| <b>I.5.6. Echange d'ions.....</b>                                                | <b>21</b> |
| <b>I.5.6.1. Chélation ou complexation.....</b>                                   | <b>26</b> |
| <b>I.5.7. Adsorption .....</b>                                                   | <b>27</b> |
| <b>a. Adsorption physique.....</b>                                               | <b>28</b> |
| <b>b. Adsorption chimique.....</b>                                               | <b>29</b> |
| <b>I.5.8. Biosorption sur des matériaux naturels.....</b>                        | <b>29</b> |
| <b>I.6. Les méthodes d'analyses des métaux lourds.....</b>                       | <b>30</b> |
| <b>II. Isotherme et cinétique d'adsorption.....</b>                              | <b>31</b> |
| <b>II.1. Isothermes d'adsorption.....</b>                                        | <b>31</b> |
| II.1.1. Isotherme de Langmuir.....                                               | 32        |
| II.1.2. Isotherme de Freundlich.....                                             | 34        |
| II.1.3. Modèle d'Elovich.....                                                    | 35        |
| <b>II.2. Cinétique d'adsorption.....</b>                                         | <b>35</b> |
| II.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....                            | 36        |
| II.2.2. Modèle cinétique du deuxième ordre.....                                  | 37        |
| II.2.3. <b>Modèle de diffusion interne ou intra-</b><br><b>particulaire.....</b> | <b>37</b> |

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

|                                      |           |
|--------------------------------------|-----------|
| <b>I. Matériels et méthodes.....</b> | <b>39</b> |
| <b>I.1. Matériel.....</b>            | <b>39</b> |
| <b>I.2. Méthodes.....</b>            | <b>41</b> |

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.2.1. Affinité du ligand IDA vis à vis du Pb et Cd.....</b>                     | <b>41</b> |
| <b>I.2.2. Isothermes d'adsorption.....</b>                                          | <b>42</b> |
| <b>I.2.3. Caractérisation du complexe adsorbant-métal par spectroscopie IR.....</b> | <b>44</b> |
| <b>I.2.4. Dépollution du plomb d'un effluent industriel par colonne.....</b>        | <b>44</b> |
| <b>II. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....</b>                                             | <b>46</b> |
| <b>II.1. Affinité du ligand IDA vis à vis du Pb et Cd.....</b>                      | <b>46</b> |
| <b>II.2. Isotherme d'adsorption.....</b>                                            | <b>49</b> |
| <b>II.3. Etude cinétique d'adsorption.....</b>                                      | <b>54</b> |
| II.3.1. modèle du pseudo premier ordre.....                                         | 55        |
| II.3.2 modèle du deuxième ordre.....                                                | 55        |
| II.3.3. Application du modèle de Morris–Weber (diffusion intra-particulaire).....   | 57        |
| <b>III. Analyse par spectroscopie infrarouge IR.....</b>                            | <b>59</b> |
| <b>IV. Dépollution du plomb d'un effluent industriel par colonne.....</b>           | <b>61</b> |
| <b>Conclusion.....</b>                                                              | <b>63</b> |
| <b>Références Bibliographiques.....</b>                                             | <b>65</b> |

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Au cours des dernières décennies, divers contaminants environnementaux en particulier les polluants de l'eau ont été augmentés en raison du développement des industries et des usines [1]. Les métaux lourds comptent parmi les principaux contaminants dangereux de l'eau, ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants [2, 3]. De nombreux ions de métaux lourds sont toxiques ou cancérigène même à des concentrations relativement faibles [4]. Parmi ces métaux on distingue le plomb et le cadmium qui est largement utilisé dans plusieurs activités du secteur industriel, comme la production de batteries d'accumulateurs [5], fonderies, dans les zones de fort trafic automobiles, en particulier avant l'entrée en vigueur de la législation sur l'essence plombée [6, 7], et les pratiques agricoles (utilisation d'engrais phosphatés riches en Cd et épandages de déchets organiques). En raison de ses nombreuses applications et de son importance industrielle, des quantités considérables de Pb (II) et de Cd(II) sont rejetées dans les eaux usées [8]. Ces eaux contaminées, conduit à l'accumulation des ions métalliques dans divers organismes (plantes, poissons et les animaux) et à leur transfert à l'homme via la chaîne alimentaire. Le plomb est particulièrement considéré comme l'un des métaux les plus dangereux pour la santé humaine, ce qui peut causer des dommages au processus cellulaire. Il peut également endommager le système nerveux central, le cerveau, les reins, le foie, l'hypertension, inhibe la formation de l'hémoglobine et le retard mental. Il a été rapporté qu'une toxicité chronique au plomb (II) de 40 à 60 µg/dL dans le sang peut entraîner le coma et même la mort si elle n'était pas traitée [9].

Le Cd(II) est un polluant dangereux pour la santé et pour l'environnement. Les coûts sociaux élevés de l'exposition au Cd sont liés à son rôle dans diverses maladies. En particulier, il a été démontré que le Cd est associé au cancer, le diabète, les maladies cardiovasculaires, les maladies rénale chronique, l'ostéoporose, le foie, la neurodégénérescence, et autres maladies. Il a été estimé qu'une exposition élevée au Cd augmente la mortalité de 17% [10].

Il est donc indispensable d'éliminer totalement ou de traiter les métaux lourds présents dans les différents effluents industriels avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs, ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets [11, 12].

Ils existent plusieurs méthodes pour l'enlèvement des métaux présents dans les effluents industriels, telles que la précipitation et la coprécipitation, l'électrodéposition et l'électrocoagulation, la cémentation, la séparation par membranes, l'extraction par solvant, l'adsorption et la biosorption [13]. Parmi ces techniques, l'échange d'ions sur lesquelles repose notre étude, ont montré de grande performance et a récemment reçu une attention considérable pour la récupération des métaux divalents des eaux usées comme le plomb et le cadmium. Ils existent toute une gamme de résine échangeuses d'ions sur le marché présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux [14].

L'élimination du plomb et du cadmium des eaux usées industrielles est un sujet très important en ce qui a trait à l'état de l'environnement en général et à la santé de l'être humain en particulier.

Dans ce contexte, s'inscrit cette étude dont l'objectif principal consiste à évaluer et à optimiser l'utilisation d'une technique d'élimination du plomb et du cadmium d'une solution aqueuse sur une résine nommée **Amberlite IRC 748** qui contient un groupement fonctionnel **Iminodiacétate Acide (IDA) -N-(CH<sub>2</sub> COOH)<sub>2</sub>** capable de chélater ou de complexer de ces deux métaux dans une solution artificielle de nitrate de plomb et du cadmium. L'effet des différents temps de contact et différentes concentrations initiales sur la capacité d'adsorption a été aussi établi. La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide.

Le manuscrit se décompose en deux parties essentielles.

- La partie bibliographique concerne les différents aspects de l'approche à savoir :

- La pollution de l'environnement par les métaux lourds liées à différentes activités industrielles et les technologies utilisées pour dépolluer les effluents aqueux chargés en ions métalliques avant leur déchargement dans la nature.
- Dans un deuxième volet de cette partie, le phénomène d'adsorption à l'interface adsorbant-adsorbat sera abordé pour établir le type d'isotherme et la cinétique d'adsorption.
- La partie pratique dans son volet matériels et méthodes consiste à étayer tous les éléments de l'approche scientifique à travers un descriptif détaillé des divers aspects abordés qui concernent l'étude électrochimique par voltamétrie cyclique de l'affinité du ligand utilisé vis-à-vis du Cd et du Pb en phase homogène, la caractérisation par spectroscopie FT-IR, les isothermes d'adsorption et leur cinétique en phase hétérogène de ces deux ions métalliques à l'interface à l'état immobilisé par spectrophotométrie d'adsorption atomique et enfin l'essai d'utilisation de l'adsorbant d'étude dans un procédé d'épuration des eaux chargées en  $Pb^{2+}$  de l'unité de batterie de Sétif (ENPEC) par colonne.

Dans le deuxième volet de la partie expérimentale les résultats et leur discussion seront commentés et discutés. Une conclusion générale dans laquelle seront présentés l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives à donner à ces travaux en vue de leur application dans le contexte de cette étude.

# **ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **I. Pollution-dépollution des eaux**

### **I.1. Pollution des eaux par les métaux lourds**

Le traitement des eaux contaminées est un domaine en pleine expansion dans le monde suite à l'abandon de nombreux sites industriels après des années d'utilisation sans égard à l'environnement. La contamination de ces sites est due au développement technologique et industriel qu'a connu l'humanité au début du vingtième siècle.

Ainsi, plusieurs sites industriels sont contaminés par des composés inorganiques comme les métaux lourds et/ou des composés organiques comme les hydrocarbures. Le principal problème associé à cette contamination anthropogénique est la toxicité de ces contaminants pour les organismes vivants, dont tout particulièrement l'être humain. L'agence pour les substances toxiques et l'enregistrement des maladies du département de la santé publique des États-Unis (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)), considère le plomb comme le polluant le plus problématique sur la liste des priorités. Selon Xintaras [15], le principal problème avec ce métal est celui relié au phénomène du «pica eating» des jeunes enfants. Il s'agit de l'absorption de plomb par les enfants de 2 à 4 ans suite à l'ingestion orale de sols contaminés. Il est aussi important de mettre au point des technologies qui ont pour but de réduire ou d'enlever ces contaminants afin de minimiser les dangers de prise en charge par les plantes et l'accumulation de ces substances dans la chaîne alimentaire, et aussi pour empêcher ces contaminants de se dissoudre et de se disperser via les eaux souterraines et de surface [16, 17]. Des études ont aussi montré que le plomb affecte le système nerveux humain, les vaisseaux sanguins et le foie et causerait également le cancer [18]. Il produit également des effets néfastes sur le développement physique et mental des bébés et des enfants et ce, même à des taux d'exposition très bas [19].

D'autres métaux présents dans les eaux usées peuvent également causer des problèmes tels que le cadmium peut aussi provoquer des dommages importants aux reins [20] et le cuivre qui endommager l'estomac, les intestins, le foie et les reins et conduire à l'anémie [21].

## **I.2. Origine des eaux usées résiduelles**

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, le rendant impropre à l'utilisation normale.

La question du traitement et du devenir des eaux usées a revêtu une importance croissante au début des années 1970, compte tenu de la préoccupation mondiale face au problème de plus en plus important de la pollution de l'environnement humain, de l'atmosphère, des lacs, des rivières, des océans et des eaux souterraines. Les eaux usées sont des eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Ces eaux sont considérées comme polluées et ne peuvent être rejetées dans les eaux réceptrices sans traitement préalable. En effet, les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration, mais cette capacité a pour effet de consommer l'oxygène de la rivière et n'est pas sans conséquences sur la faune et la flore aquatique. Lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'épuration de la rivière, la détérioration de l'environnement peut être durable. Les zones privées d'oxygène par la pollution entraînent la mort de la faune et de la flore ou créent des barrières infranchissables empêchant notamment la migration des poissons. Pour protéger la santé publique et l'environnement, il est nécessaire de connaître (1) les constituants qui composent les eaux usées, (2) les impacts de ces constituants quand les eaux usées sont dispersées dans l'environnement, (3) la transformation et le cheminement (la destination) à long terme de ces constituants dans les processus de traitement, (4) les méthodes de traitement qui peuvent être utilisées pour enlever ou modifier les constituants trouvés dans les eaux usées [22].

Toutes les activités humaines, qu'elles soient domestiques, industrielles, artisanales, agricoles... produisent des eaux usées. On distingue trois grandes catégories d'eaux usées : les eaux domestiques, les eaux industrielles, les eaux pluviales et de ruissellement.

Les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration. Mais cette capacité a pour effet de consommer l'oxygène de la rivière et n'est pas sans conséquences sur la flore et la faune aquatiques. Lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'autoépuration de la rivière, la détérioration de l'environnement peut être durable. Les zones privées d'oxygène par la pollution entraînent la mort de la faune et de la flore ou créent des barrières infranchissables empêchant notamment la migration des poissons. La présence excessive de phosphates favorise le phénomène d'eutrophisation, c'est-à-dire la prolifération d'algues qui nuisent à la faune aquatique, peuvent rendre la baignade dangereuse et perturbent la production d'eau potable [23, 24].

### **I.3. Généralités sur les métaux lourds**

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par  $\text{cm}^3$ . Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces et constituent des marqueurs ou traceurs du passé géologique et de l'activité de l'homme.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds tels que le zinc, tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux tel que l'arsenic.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les

milieux considérés tels que les émissions atmosphériques, les rejets dans l'eau, les règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge [25].

### **I.3.1. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé**

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraîne alors des effets chroniques ou aigus [26].

#### **I.3.1.1. Effet sur l'environnement**

Il est difficile d'analyser et d'anticiper les effets sur l'environnement résultant de l'augmentation de la présence des métaux lourds, particulièrement dans les sédiments qui s'accumulent dans les réservoirs d'eau. La connaissance des menaces résultants de l'accumulation excessive des sédiments dans l'eau n'est pas suffisante [27]. Nous ne pouvons pas prévoir si de grandes quantités de sédiments accumulées au fond des réservoirs naturels et artificiels peuvent, par exemple, par un changement de propriété chimique par réaction avec de l'eau (pluie acide) relâcher des éléments toxiques et devenir des une source secondaire de contamination [28]. Les métaux présents dans l'eau et l'environnement terrestre sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans la transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement a généralement un effet positif et stimule l'activité des organismes vivants. Au-delà d'un seuil maximum, ils inhibent la croissance et le développement et peuvent même être toxique [29]. Des quantités de plus en plus importantes de métaux lourds se retrouvent dans la chaîne alimentaire, dont les plantes sont l'un des maillons. Des quantités excessives de métaux lourds dans les plantes affaiblissent non seulement leurs propriétés alimentaires, mais nuisent aussi à la production agricole. C'est non seulement les concentrations des métaux lourds, mais principalement leur

forme qui affecte leur biodisponibilité et leur toxicité. On sait que les métaux lourds existent dans l'environnement sous différentes formes d'ions libres, liés avec des substances organiques instables, ou complexes stables [30]. Les formes les plus toxiques sont les formes ioniques, les moins toxiques sont les métaux liés aux substances organiques, par exemple avec de l'humus (HS) et les polysaccharides et les polypeptides (PP). La concentration excessive d'ions libres mène à des dérèglements du métabolisme cellulaire [31].

#### **I.3.1.2. Effet sur la santé**

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique). La présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. Il faut alors absolument aider le corps à se désintoxiquer pour prévenir toutes sortes de maladies. Déjà en 1975, l'organisation mondiale de la santé, (OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale. Hartinger [32] classe les eaux polluées par les métaux lourds selon leurs concentrations.

#### **I.3.1.3. Le plomb**

Le plomb est le plus dense (densité 11,34) des métaux communs; il est utilisé dans les arts et l'industrie depuis près de 5000 ans. On connaît environ 160 minerais de plomb; les principaux sont la galène, constituant essentiel des sulfures, la céruse (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Ce métal est si répandu et si utilisé dans l'industrie que les possibilités de pollution sont extrêmement nombreuses et variées.

L'action toxique du plomb, déjà bien connu, est plus sévère chez l'enfant (abaissement du quotient intellectuel et syndrome d'hyperexcitation) que chez l'adulte.

Le plomb qui est connu pour entraver la fabrication de l'hémoglobine et modifier la composition du sang. Il agit également sur le système nerveux central. Son intoxication chronique constitue le saturnisme [33, 34].

Le plomb est un métal toxique à risques cumulatifs car le plomb ingéré n'est pas totalement éliminé par l'organisme humain. Chaque année, du fait de l'extraction et de l'utilisation de trois millions de tonnes de plomb dans le monde, près de 200 000 tonnes de ce métal sont émis dans l'atmosphère, ce qui fait de ce toxique environnemental ubiquitaire une menace permanente pour la santé des populations [35].

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande que la quantité de plomb ne dépasse pas 0,01 mg/ L pour l'eau potable et pour les eaux usées 0.05 mg/L [36]. A l'opposé, la normalisation algérienne fixe une teneur max admissible à 1 mg.L<sup>-1</sup>. Cette teneur doit inciter les pouvoirs publics à revoir ce seuil en harmonie avec les recommandations internationales en matière de santé humaine.

Le plomb présent dans l'environnement pénètre dans l'organisme humain par voie digestive, essentiellement via les aliments et l'eau de boisson, ou aérienne, par inhalation des poussières atmosphériques contaminées. Quelle que soit la voie d'exposition, le plomb diffuse rapidement via la circulation sanguine vers différents organes, comme le cerveau, et vers les tissus fortement calcifiés comme les dents et les os.

Le potentiel cancérogène d'une substance chimique est généralement apprécié par le pouvoir génotoxique de la substance. Chez l'animal, certains sels de plomb, comme l'acétate de plomb, ont montré un pouvoir cancérogène complet (tumeurs du rein et du cerveau). D'autres composés comme l'oxyde de plomb ont également démontré un pouvoir co-cancérogène lorsqu'ils étaient administrés en association avec un cancérogène de référence. Chez l'homme, une conjonction de données indique qu'une exposition professionnelle au plomb à ses composés inorganiques peut être associée à un risque accru de cancer bronchique

ou rénal (pour des expositions de longue durée). Il paraît donc prudent de considérer que le plomb et ses dérivés inorganiques exercent une activité cancérogène en milieu industriel [37].

#### **I.3.3.4. Le Cadmium**

Il est présent dans l'air, l'alimentation et des produits de consommation courante telle la peinture. On lui a reconnu des effets toxiques aigus et chroniques sur les reins, les os et les poumons. Il semble imiter l'action des hormones féminines principales, les œstrogènes. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) l'a classé parmi les cancérogènes humains à surveiller. Pourtant, ses mécanismes d'adsorption et d'action, tout comme l'étendue réelle de sa toxicité, restent méconnus [38].

Le cadmium métal lourd reconnu responsable de la maladie d'itai-itai, apparue dans les années cinquante dans des zones contaminées du Japon. Cette affection, originaire de régions industrielles, cause une fragilité osseuse, apparentée à l'ostéoporose, chez de nombreuses femmes post ménopausées.

Les processus industriels utilisent le cadmium pour divers usages, beaucoup dans les alliages, comme réactif ou stabilisant dans certaines réactions chimiques en métallurgie mais aussi dans la production de pigments. Puisqu'il se retrouve dans l'air et les eaux, il pose un réel problème environnemental. La consommation de certains aliments ainsi que la simple inhalation exposent l'humain au cadmium. Par exemple, les fumeurs courent davantage de risques relativement à la toxicité de cet élément. Une étude de Santé Canada réalisée en 2003 révèle la présence de cadmium dans plusieurs produits alimentaires, dont le céleri, le chou, les pêches ou les repas congelés. Ce métal lourd pose un problème de toxicité pour plusieurs raisons. D'abord, cet élément n'est pratiquement pas éliminé par l'organisme et sa demi-vie chez l'humain varie de 17 à 30 ans. Une fois qu'il a pénétré les tissus, il ne subit qu'une excrétion minime et aucune dégradation métabolique. Ces facteurs expliquent pourquoi le cadmium entraîne des effets toxiques chroniques particulièrement importants. A l'heure

actuelle, on reconnaît que le cadmium ingéré cause des problèmes d'insuffisances rénales et de fragilité osseuse. Le cadmium inhalé a été corrélé avec des maladies comme l'emphysème et le cancer du poumon. Avec, en tête, pour postulat de base que le cadmium pénètre dans l'organisme par deux voies principales, à travers les épithéliums pulmonaires et intestinaux [39]. En effet, pour accéder à la circulation sanguine et aux organes, l'élément toxique doit traverser ces barrières de cellules. Les travaux ont identifié des modes de transport différents selon le tissu, pulmonaire ou intestinal. De plus, la spéciation du métal semble jouer un rôle important dans le transport cellulaire. La spéciation consiste en la forme chimique du métal. Par exemple, le cadmium existe entre autres sous formes ionique  $\text{Cd}^{2+}$ , sous forme de sels comme le chlorure de cadmium ou lié à des molécules organiques présentes dans les aliments. Ainsi, selon cette spéciation, l'efficacité de transport à travers les cellules ainsi que la vitesse varient. Les nombreux facteurs qui influencent l'absorption du cadmium jouent fort probablement un rôle dans sa toxicité éventuelle.

Une fois absorbé, le cadmium constitue un agent toxique pour différents types de cellules, comme les cellules pulmonaires et rénales. Catherine Jumarie croit que le type de transport auquel le cadmium est soumis dans ces cellules influence l'impact ultérieur sur leurs fonctions. Ainsi, elle propose d'explorer le lien entre le transport et les effets toxiques à l'échelle cellulaire. Dans un futur rapproché, elle espère améliorer davantage les connaissances du transport intestinal et pulmonaire du cadmium selon la spéciation, le mode de transport et le phénotype cellulaire, soit le type précis de cellule. Dans la même optique, elle cherchera à comprendre comment le cadmium peut affecter les fonctions des cellules pulmonaires. Effectivement, l'intoxication au cadmium provoque des accumulations de liquide alvéolaire dans les poumons, ce qui diminue l'efficacité des échanges respiratoires [40, 41].

A cause des effets cumulatifs qui provoquent une augmentation constante de la toxicité globale dans l'environnement, les normes de rejets seront de plus en plus restrictives. Le Comité d'experts FAO/OMS a établi (1972) (lue l'exposition de l'homme au cadmium à partir de la nourriture, de l'eau et de l'air ne devrait pas dépasser 400 à 500 ug/semaine. Pour les eaux destinées à la consommation humaine, la directive des Communautés Européennes', l'O.M.S, la réglementation française fixent une valeur limite de 0,005 mg.L<sup>-1</sup> et pour les eaux usées, la valeur de concentration maximale admise est de 0,005 mg / l [42]. Elles pourraient un jour être révisées, comme pour le plomb [43]. Aucune thérapie ne permet d'éliminer le cadmium qui s'accumule dans notre organisme. Il faut donc l'éliminer à la source en gérant nos déchets.

#### **I.4. Métaux lourds et législation**

##### **I.4.1. Les directives européennes**

Si l'Europe ne connaît globalement pas de pénurie en eau, sa gestion reste problématique. Une série de textes juridiques communautaires vise les aspects environnementaux des rejets des substances toxiques dans le milieu aquatique.

La directive 76/464/CEE du 4 mai 1976 concerne la pollution causée par le rejet de certaines substances dangereuses dans le milieu aquatique en dehors des déversements accidentels. Cette directive établit une première liste, dite liste I, comprenant les composés organohalogénés, les composés organophosphoriques, les composés organostanniques, les substances dont il est prouvé qu'elles possèdent un pouvoir cancérogène dans le milieu aquatique ou par l'intermédiaire de celui-ci, le mercure et ses composés, le cadmium et ses composés, les huiles minérales et hydrocarbures persistants d'origine pétrolière, et les matières synthétiques persistantes. Les états membres s'engagent alors à appliquer un régime d'émission zéro aux rejets dans les eaux souterraines des substances relevant de la liste I.

Une liste II comprend des substances ayant sur le milieu aquatique un effet nuisible qui peut cependant être limité à une certaine zone et qui dépend des caractéristiques des eaux de réception. La liste II comprend les éléments métalliques suivants ainsi que leurs composés : zinc, cuivre, nickel, chrome, plomb, sélénium, arsenic, antimoine, molybdène, titane, étain, baryum, béryllium, bore, uranium, vanadium, cobalt, thallium, tellure et argent. La liste II comprend aussi les biocides, les organosiliciés, les composés inorganiques du phosphore et le phosphore élémentaire, les huiles minérales et hydrocarbures non persistants, les cyanures et les fluorures. Concernant les émissions des substances dangereuses de la liste II, chaque état membre est tenu d'établir des programmes nationaux de réduction incluant des objectifs contraignants de qualité de l'eau.

La directive européenne 86/280/CEE du 12 juin 1986 vient consolider la directive 76/464/CEE en fixant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I.

Les contrôles prévus par la directive 76/464/CEE ont été remplacés et approfondis par la directive européenne 2000/60/CEE établissant un cadre pour une politique communautaire dans le traitement des eaux. Cette directive-cadre fixe de nouveaux objectifs qui doivent permettre une gestion durable de la ressource en eau, laquelle devra, à terme, répondre à des normes de qualité renforcées.

Un des points les plus importants est la protection de toutes les eaux, qu'elles soient continentales, côtières ou souterraines afin de garantir leur bon état en 2015 [44].

#### **I.4.2. Métaux lourds et normes**

Les dispositions réglementaires concernant l'environnement, la protection des consommateurs et la protection de la santé se font strictes depuis les années 70 et le seront de plus en plus. Afin de préserver la qualité de la ressource en eau, les pouvoirs publics ont été

amenés à réglementer les émissions de substances chimiques telles que les métaux lourds en fixant des concentrations limites selon les milieux considérés.

Dans le cadre de cette directive (2000/60/CEE), la décision N° 2455/2001/CEE du 20 novembre 2001 établit une liste de 33 substances prioritaires dans le domaine de l'eau dont le cadmium, le plomb, le mercure, le nickel. Cinq directives filles réglementent une série de 18 substances, y compris les rejets de cadmium (83/513/CEE) et de mercure (82/176/CEE et 84/156/CEE) en fixant à l'échelon communautaire des valeurs d'émission limites et des normes de qualité à respecter pour le milieu aquatique. Pour le cadmium par exemple, la valeur limite est une moyenne mensuelle de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  rejetée quel que soit le secteur industriel. Par ailleurs, la concentration totale de cadmium dans les eaux intérieures de surface et les eaux des estuaires affectées par ces rejets ne doit pas excéder  $5 \text{ µg.L}^{-1}$ . La directive 82/176/CEE réglemente les valeurs limites pour les rejets de mercure du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins [45].

En France, en ce qui concerne les rejets industriels dans l'eau, les valeurs limites sont fixées par arrêté préfectoral pour chaque entreprise en fonction de son type d'activité et de ses flux de polluants spécifiques. Cet arrêté d'autorisation fixe le débit maximal journalier du ou des rejets conformément aux dispositions de l'arrêté du 2 janvier 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation. Pour les eaux potables, l'OMS et l'UE ont imposé des concentrations maximales en polluants plus sévères que pour les eaux naturelles. Quelques-unes des valeurs de la directive 91/692/CEE sont présentées dans le Tableau 1.

**Tableau 1.** Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans les rejets industriels [46].

| Métal          | Teneur limites (mg.L <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--------------------------------------|
| <b>Arsenic</b> | 0,020                                |
| <b>Cadmium</b> | 0,06                                 |
| <b>Chrome</b>  | 0,05                                 |
| <b>Nickel</b>  | 0,1                                  |
| <b>Plomb</b>   | 0,15                                 |
| <b>Mercure</b> | 0,01                                 |

#### **I.4.3. Normes Algériennes**

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels [47] fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement (tableau 2).

Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30 °C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5.

**Tableau 2.** Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [47].

| Eléments         | Valeurs maximales (mg.L <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-----------------------------------------|
| Al               | 3                                       |
| Cd               | 0.2                                     |
| Cr <sup>3+</sup> | 3                                       |
| Cr <sup>6+</sup> | 0.1                                     |
| Fe               | 3                                       |
| Mn               | 1                                       |
| Hg               | 0.01                                    |
| Ni               | 0.5                                     |
| Pb               | 0.5                                     |
| Cu               | 0.5                                     |
| Zn               | 3                                       |

## **I.5. Procédés conventionnels de traitement des effluents aqueux chargés en ions métalliques.**

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques

Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation [48] nous aborderons ci-dessous ces techniques.

### **I.5.1. Précipitation et coprécipitation**

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles [49, 50, 51]. Soixante-quinze pour cents des usines d'électroplacage emploient la précipitation entant qu'hydroxydes, carbonates ou sulfures [52].

Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaitable est le traitement à la chaux [53]. Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous formes d'hydroxydes métalliques insolubles.

Dans les cas des effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi d'agents alcalins usuels tels que  $\text{Ca(OH)}_2$  entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) augmentant considérablement la quantité des boues métalliques à gérer [54]. De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en introduisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide/liquide.

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, celui-ci est ajouté sous forme de  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{FeSO}_4$ . Les hydroxydes de fer ainsi formés entraînent par coprécipitation les autres métaux. Les sels d'aluminium peuvent être employés pour la coprécipitation des métaux.

### **I.5.2. Électrodéposition et électrocoagulation**

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallique, de transformation des métaux, d'électronique et électrique pour l'enlèvement des métaux en solution et en effluent. Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes solubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn.

En générale, l'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1% massique. Lorsque l'effluent à épurer contient moins 1%, certaines modifications du procédé doivent avoir lieu au procédé afin de permettre un enlèvement efficace sans nécessiter une consommation excessive d'énergie. Ces modifications consistent à la mise en place d'électrode à grande surface, d'électrode rotative, d'électrodes pour améliorer la cinétique de déposition [55].

L'électrodéposition est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.). En fait, les systèmes de récupération par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Lorsque ces ions et les autres particules chargées de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charge opposée soit positif ou négatif fournis par un système d'électrocoagulation, ceux-ci deviennent déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement très stable. Les spécifications exactes du système sont établies en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée. Ils existent sur le marché diverses configurations d'électrodes (anodes et cathodes) incluant les plaquettes, les sphères, les cylindres, les grillages et les systèmes tubulaires [56]. Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de

divers types d'effluents (effluents d'électro plaquage, drainage minier acide, effluents de procédés de lixiviation, etc.) [57].

Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 mg/L.

### I.5.3. Cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique ( $\text{Fe}^0$ ) en ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$ ). Les conditions thermodynamiques nécessaire à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction [58]. Ainsi, pour chaque réaction :



Le potentiel de réduction est donné par la relation de NERNEST [59]:

$$E = E^0 + 0.06/n \ln[\text{Ox}]/[\text{Red}] \quad (2)$$

Où  $E^0$  est le potentiel de réduction standard du métal « M ».

**Tableau 3.** Potentiel électrique des couples métalliques (Ox/Red) (25 °C, solution à 1N).

| Métal               | Volts |
|---------------------|-------|
| Mg/Mg <sup>2+</sup> | +2,37 |
| Al/Al <sup>3+</sup> | +1,66 |
| Zn/Zn <sup>2+</sup> | +0,76 |
| Fe/Fe <sup>2+</sup> | +0,44 |
| Cd/Cd <sup>2+</sup> | +0,40 |
| Fe/Fe <sup>3+</sup> | +0,36 |
| Ni/Ni <sup>2+</sup> | +0,25 |
| Sn/Sn <sup>2+</sup> | +0,14 |
| Pb/Pb <sup>2+</sup> | +0,13 |
| Cu/Cu <sup>2+</sup> | -0,34 |
| Ag/Ag <sup>2+</sup> | -0,80 |
| Pd/Pd <sup>2+</sup> | -0,99 |
| Pt/Pt <sup>2+</sup> | -1,2  |
| Au/Au <sup>3+</sup> | -1,5  |

Le tableau 3 présente le potentiel électrique des différents couples métalliques impliqués dans les systèmes de cémentation. Le cuivre constitue le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd), aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb, et Sn, peuvent également être récupérés de cette manière. Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg, et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 90% selon les systèmes de traitement des effluents considérés [55].

#### **I.5.4. Séparation membranaires**

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques [60]. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95% et 98% avec une membrane à base d'acétate de cellulose.

En électrodialyse, des membranes (alternance de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'inspirent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques.

Un courant électrique continu fait migrer les ions pour permettre la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné constitue généralement les membranes sélectives aux cations.

Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, et Zn. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane [61].

### **I.5.5. Extractions par solvant**

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), Lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique. Différentes types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. Certaines études ont porté sur les mécanismes de réaction des interactions entre le métal et l'agent organique et sur les conditions d'extraction [62]. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique.

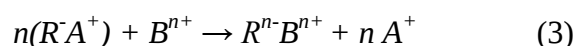
L'enlèvement non sélectif de contaminants métalliques dans des solutions aqueuses peut être obtenu avec toute une gamme de réactifs organiques. D'autre part, l'enlèvement sélectif de certains métaux toxique peut également être accompli avec certains autres produits organiques. Par exemple, le cuivre peut être extrait avec les agents oximes LIX622, LIX63, LIX64 et le KELEX 100. De nouveaux réactifs prometteurs ont également été proposés dernièrement pour l'extraction sélective d'autres métaux, tels que le Cd, Co, Cr et Zn. Notons, à titre l'exemple, l'emploi du DS5846 (bisdithiophosphoramine substitué) pour la récupération sélective du zinc dans des solutions mixtes [63].

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques, permet la récupération non sélective, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une

régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des couts élevés en produits chimiques. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitations sélectives ou d'échange d'ions laissent entrevoir des perspectives intéressantes.

### I.5.6. Echange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.) [64, 65, 66, 67]. La forme générale de l'équation(3) sur laquelle est basé le phénomène d'échange d'ions s'écrit :

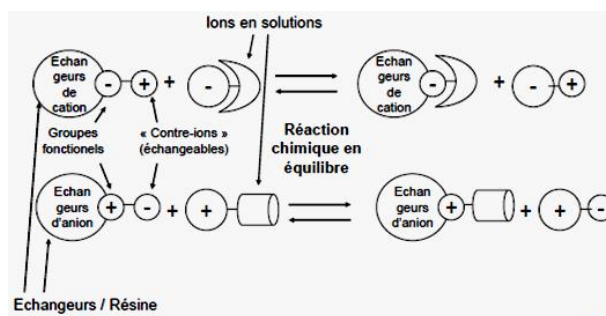


où:  $R^-$  : radical ionique incorporé à la résine échangeuse d'ions

$A^+$  : ion fixé sur la résine neuve

$B^{n+}$  : ions en solution.

Cette figure (1) illustre le principe d'échange d'ions :



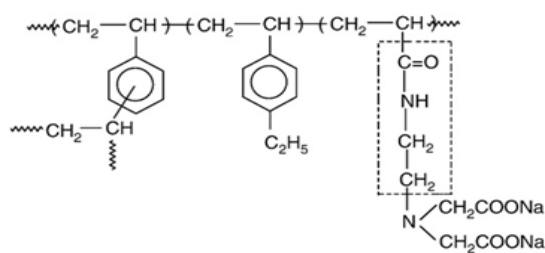
**Figure 1** : le principe d'un échange d'ions [68]

De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'adsorption des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ( $-SO_3^-H^+$ ) d'une résine en

copolymères styrène-divinylbenzène (PS-DVB), ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique acide [69, 70].

Les copolymères styrène-divinylbenzène sont produits par copolymérisation en suspension du styrène et du divinylbenzène, donnant lieu à des particules sphériques. Ils ont été largement développés par la société Rohm et Haas sous l'appellation Amberlite®. Ce sont des supports présentant une grande surface spécifique et une porosité très élevée. Ils sont fortement hydrophobes et sont utilisés principalement pour l'extraction des composés organiques contenus dans les eaux. D'autres résines PS-DVB sont commercialisées par la société Dow Chemical tels que la DOWEX OPTIPORE L493 et V503 avec un diamètre de pores beaucoup plus faible et des surfaces spécifiques supérieures.

Les résines Amberlite, sont beaucoup plus employées que les résines Dowex optipore et font l'objet de nombreux travaux de recherche [71]. De plus, Rohm et Haas a élargi sa gamme de copolymères PS-DVB permettant ainsi de répondre à une demande diverse et accrue. Les différents types de résines utilisables contiennent leurs affinités respectives pour plusieurs métaux. Les résines à échange sélectif d'ion sont caractérisées par des groupes fonctionnels iminodiacétique qui présentent une chélatante élevée, en affinité avec les métaux lourds. Parmi les résines chélatantes, on distingue la résine amberlite IRC748 qui est une résines de haute qualité et d'une grande puissance chélatante, cette résines conviennent parfaitement pour la séquestration et réduction des taux des métaux lourds. La structure de cette résine est schématisée dans cette figure (2).



**Figure 2: Structure de la résine Amberlite IRC 748**

Il existe des systèmes d'échange ionique moins conventionnels. L'un d'eux implique un échange de métaux avec un polyélectrolyte tel que l'acide polygalacturonique ou l'acide polyméthacrylique, avec une régénération acide pour récupérer le métal [72].

Un autre type consiste à l'utilisation de fibres comme des polyamines, du polystyrène, du polyméthacrylate et bien d'autres, pour faire l'échange avec les sites et les ions métalliques de la solution. Le traitement des eaux contaminées par échange d'ions est un procédé ancien et largement répandu. Aux Etats-Unis, la première réalisation industrielle de dénitrification de l'eau potable par cette voie a été mise en application en 1974. En Grande-Bretagne, deux stations réalisées par l'Anglian Water Authority ont démarré en 1976 et en 1978. En France, il a fallu attendre l'agrément des résines anioniques en 1985 [1].

Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des ions métalliques, comme le rapportent Chuah *et al.* [73]. Le tableau 4 présente les capacités de rétention de quelques résines échangeuses d'ions commerciales vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Ces chercheurs montrent que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains absorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, en accentuant par exemple sur la performance de la sciure de bois [74], de la poudre de cellulose [75], modifiées par contact avec l'acide acrylique, de la bagasse de canne à sucre [76] modifiées par contact avec l'urée, et dont les capacités de fixation vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont respectivement 104, 17.2 et 76  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . De plus, ces matériaux modifiés présentent des taux de régénération élevés. Plus précisément, dans le cas de la sciure de bois et de la poudre de cellulose les taux de régénération atteints varient respectivement de 98% à 100%, suite au contact des matériaux pollués avec une solution d'acide chlorhydrique.

**Tableau 4.** Pouvoir de fixation du cuivre sur des résines échangeuses d'ions commerciales [77].

| Résine                   | Groupes fonctionnels actifs  | Capacité de rétention (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------------|
| Dowex 50WX4              | Acide sulfonique             | 74,1                                        |
| Amberlite IRC-86         | Acide carboxylique           | 130                                         |
| Duolite GT-73            | Thiol ou mercaptant          | 61,6                                        |
| <b>Amberlite IRC-718</b> | <b>Iminodiacétique Acide</b> | 127                                         |
| Amberlite 200            | Acide sulfonique             | 89                                          |
| Lewatit TP207            | Acide iminodiacétique        | 85                                          |
| Dowex 50W                | nd                           | 77                                          |

nd : non disponible

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Son avantage majeur, un peu controversé, réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions. Mais le coût élevé des solvants utilisés pour la régénération est dissuasif. En cas d'épuration d'effluents chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la séquestration des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. [78]. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [79]. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption ». Par conséquent, et en raison de la faible quantité de données disponibles sur l'élimination des colorants par des échangeurs d'ions, les données recensées concernent principalement l'épuration des effluents colorés par adsorption. L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements

touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et-pouvant être utilisées pour la purification de différents types d'effluents chargés en métaux.

#### **I.5.6. 1. Chélation ou complexation**

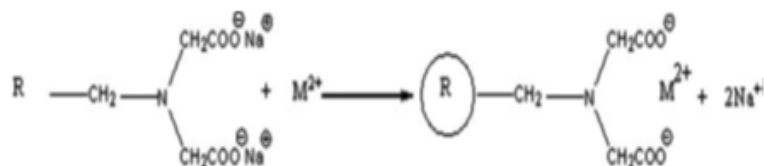
Le support solide doit comporter des groupements fonctionnels (phosphorés, hydroxydes, amines...) capable de former des liaisons de coordination avec l'ion. Ces groupements fonctionnels vont conférer au support sa sélectivité. La molécule portant les sites sièges de la complexation est généralement appelée ligand ou agent chélatant.

Le nombre de liaisons métal-ligand qu'il est possible de former définit le type de coordination. L'atome central est lié aux atomes voisins par au moins deux liaisons en formant une structure annulaire, un cycle chélate. Les cycles chélates les plus stables sont les cycles chélates à 5 et à 6 chaînons. Grâce à cet effet, les chélates sont des complexes plus stables. Il est heureusement possible de stimuler la sortie des ions de métaux lourds en excès par un procédé largement accepté, appelé la chélation. Les chélateurs ont des molécules qui ont une affinité particulière pour les métaux lourds. Introduites dans l'organisme, elles s'accrochent à tous les ions métalliques qu'elles rencontrent dans le flux sanguin et les transportent hors du corps avec les urines et les matières fécales [80].

Les agents chélatants sont des ligands qui peuvent se lier à un métal par plus d'un atome. Ce sont généralement des composés organiques contenant des groupes anioniques et des atomes donneurs d'électrons (caractère basique) qui peuvent se substituer aux molécules d'eau de solvation associés aux ions métalliques, et ainsi former des composés neutres appelés « chélates ». Les agents chélatants les plus souvent utilisés pour l'extraction d'éléments-traces, à partir de milieu aqueux, sont: les  $\beta$ -dicétones, les dithizones (diphénylthiocarbazone), 8-

hydroxyquinoline et les dithiocarbamates. Ces ligands peuvent être polyfonctionnels et occupent une ou plusieurs positions dans la sphère de coordination de l'ion métallique, formant ainsi un composé cyclique contenant généralement cinq ou six chaînons.

Le mécanisme de chélation est illustré dans la réaction suivante :



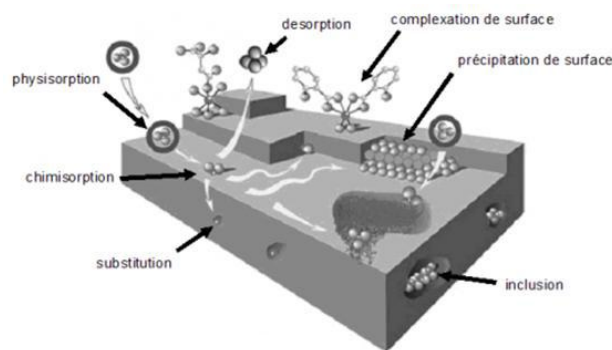
**Figure 3:** réaction de chélation des ions métalliques sur iminodiacétate [81].

### I.5.7. Adsorption

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir de solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. L'utilisation des adsorbants ne permet toutefois pas, dans la plupart des cas, de pouvoir éviter l'emploi d'unités de neutralisation. En effet, la neutralisation des effluents acides doit avoir lieu pour permettre leur rejet au réseau d'égout sanitaire.

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution [82]. Cette technique est intéressante surtout lorsque l'adsorbant est peu onéreux ou réutilisable. C'est le cas de nombreux adsorbants naturels : sables [83], adsorbants à base de cellulose [84], d'écorces de pin [85], ou encore charbon actif [86]. L'adsorbant le plus utilisé pour le traitement des eaux est le charbon actif. Il permet de réaliser à la fois la purification, la décoloration, la désodorisation, et la dépollution métallique.

La Figure 6 illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide.



**Figure 4 :** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

Alavandar et al. [87] ont démontré qu'il est possible d'adsorber du mercure sur du charbon actif en quantité significative. Lorsque le charbon actif a atteint sa capacité maximale d'adsorption, il faut le régénérer. La méthode de régénération dépend des composés adsorbés. Pour le charbon actif utilisé dans le traitement de l'eau, il convient de réaliser un prélavage à l'eau ou à l'acide afin d'éliminer les particules minérales adsorbées, puis une désorption à chaud.

#### **a. Adsorption physique**

L'adsorption physique, appelée physisorption est réversible. Le phénomène inverse est appelé la désorption. La physisorption se produit lorsque l'adsorbat est amené au contact de la surface de l'adsorbant solide sur lequel il se fixe. Elle est assurée par des forces d'interactions très faibles énergie de type Van der Waals. La désorption est possible à cause de cette faible liaison de la particule. En physisorption, les espèces adsorbées peuvent couvrir la surface entière de l'adsorbant. En effet, elles ne sont pas limitées à des sites réactifs spécifiques. Grâce à la faible énergie de liaison, les molécules adsorbées sont mobiles à la surface de l'adsorbant. Lors de la physisorption, l'adsorption peut s'effectuer sur plus d'une couche, on parle alors d'une adsorption multicouche. On atteint rapidement l'équilibre de l'adsorption physique, car la physisorption ne requiert aucune énergie d'activation [88].

## **b. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique est un type d'adsorption où la fixation entre l'adsorbat et l'adsorbant se fait par une liaison covalente. Cette liaison est plus forte que les forces de Van der Waals impliquées dans la physisorption. De ce fait, la chimisorption est alors irréversible. Il n'y a pas vraiment de moyen implacable de différencier la chimisorption de la physisorption. Toutefois, il y a des cas intermédiaires avec par exemple des adsorptions dans lesquels la fixation se fait grâce à des liens hydrogènes très forts ou de faible transfert de charge. Ce type d'adsorption est généralement limité à une seule couche d'adsorbat (mono couche) lié chimiquement à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées sont également plus localisées sur les sites réactifs de la surface que pour la physisorption. En raison de la présence de ce lien chimique, la molécule est moins libre de migrer. La quantité adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant (nombre de sites réactifs) et de l'adsorbat. La chimisorption nécessite une certaine énergie d'activation plus grande que la physisorption. Il a été déterminé que la chimisorption peut succéder à la physisorption (théorie de la physisorption) [89].

### **I.5.8. Biosorption sur des matériaux naturels**

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés telles que les biomasses végétales (écorces d'orange ou de citron) ou microbiennes ((bactéries, levures, moisissures). Ces biomatériaux adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe de ces bioadsorbants. En effet, il a été établie que l'utilisation d'écorce de *citrus* a permis de dépolluer ou de décontaminer des effluents chargés en Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), V(IV,V), Cr(III,VI), Cu(II) et Zn(II) avec une efficacité très élevée [90]. Il ressort que le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de

récupération et de la sélectivité du biosorbant considéré. De plus, les propriétés régénératives et de réutilisation de la biomasse, ainsi que son cout d'acquisition constituent autant de paramètres ou facteurs qui permettent son utilisation effective dans des bioprocédés de dépollution.

#### **I.6. Les méthodes d'analyses des métaux lourds**

Pour évaluer et comprendre la contamination du système aqueux avec des métaux lourds, des techniques d'analyse avec de faibles limites de détection sont nécessaires. Les différentes méthodes adoptées pour mesurer la concentration des ions métalliques sont principalement l'utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) [91]. En effet, la quantification et l'identification des métaux lourds (plomb, chrome, cadmium...etc.) par spectroscopie d'absorption atomique dans les eaux résiduaires comme dans l'eau potable et dans les denrées alimentaires en tant que méthode normalisée est un outil de très grande valeur pour assoir l'effet toxique de ces éléments sur l'environnement et la santé humaine [91].

La spectroscopie dans l'ultra-violet visible (UV-VIS) est aussi une technique qualitative et quantitative pour la détection des métaux tels que le Cd(II), le Cu(II), et le U(VI) au regard de sa sensibilité et spécificité [92].

Le dosage des métaux lourds par émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma couplé à une spectrométrie de masse (ICP-SM) constitue un autre voie d'analyse de ces éléments dans divers domaines d'applications au regard de sa sensibilité et sa sélectivité [93].

Le dosage de ces métaux par voltamétrie, technique électrochimique sélective et quantitatives, est une méthode très puissante pour la mesure de ces éléments traces qui peut détecter des concentrations extrêmement faibles de l'ordre de  $10^{-11}$ - $10^{-13}$  mol L<sup>-1</sup> [94].

## II. Isotherme et cinétique d'adsorption

### II.1. Isothermes d'adsorption

L'accumulation de la matière à l'interface solide-liquide est à la base de la plupart des réactions en surface. L'adsorption est souvent un processus décrit en termes d'isothermes. On porte dans un graphique la quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ), exprimée en mg d'adsorbat par gramme d'adsorbant, en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre ( $C_e$ ) à une température donnée. Les isothermes sont souvent utilisées pour établir la capacité d'adsorption d'un adsorbant.

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

Le taux de sorption est exprimé selon la relation suivante :

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

Où les paramètres suivants représentent :

$Q$  : Quantité d'ion métallique fixée par unité de masse de résine (en mmol.g<sup>-1</sup> ou mg.g<sup>-1</sup>),

$C_0$  et  $C_e$  : Concentrations initiale et résiduelle (à l'équilibre) du métal respectivement (mmol.L<sup>-1</sup> ou mg.L<sup>-1</sup>).

$V$  et  $m$  : Volume de la solution d'ion métallique (L) et masse de la résine (g) respectivement.

La détermination de la capacité de fixation ou d'adsorption d'un substrat donné (métaux pesticides, colorants, protéines.....etc.) se fait dans des conditions expérimentales différentes d'un chercheur à l'autre à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET) [95].

Dans le modèle Langmuir  $Q_m$  est le paramètre retenu en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau est un paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants et des charbons actifs. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. Pour une meilleure compréhension de cet aspect de l'adsorption, nous allons décrire les différents types d'isothermes les plus utilisés et leurs équations.

### II.1.1. Isotherme de Langmuir

D'après Stumm et Morgan [96], la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que les sites d'adsorption « S », à la surface d'un solide deviennent occupé par l'adsorbat de la solution « M ». En supposant une stœchiométrie 1:1, on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :



Où « SM » représente l'adsorbat sur un site d'adsorption. La constante d'équilibre pour la réaction (8) peut être représentée par la relation suivante :

$$[SM]/[S][M] = k = \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (8)$$

Où « K » est la constant d'affinité, exprimée en litre par mole ( $M^{-1}$ ), «  $\Delta G^0$  » est la variation d'énergie libre standard pour la réaction, « R » est la constante des gaz parfait et « T » est la température.

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = \frac{k_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

Le développement linéaire de l'isotherme de Langmuir représenté par l'équation 9, conduit une autre forme qui sont aussi très utilisée :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left( \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{Q_m} \right) \quad (10)$$

$C_e$  : Concentration résiduelle du métal en solution à l'équilibre en ( $mg.L^{-1}$ ),

$Q_e$  : Capacité de rétention à l'équilibre ou (Quantité de métal en mg par gramme de sorbant),

$Q_m$  : Capacité maximum d'adsorption (à la saturation) en  $(\text{mg.g}^{-1})$ ,

$K_L$  : Constante de Langmuir relative à l'intensité d'adsorption exprimée en  $(\text{L.mg}^{-1})$  ou affinité.

Notons que  $(K_L)$  est souvent appelée « b » ou « L ».

Selon l'équation (9) on obtient une relation entre la concentration de l'adsorbat libre  $C_e$ , la constante d'affinité ( $K_{\text{aff}}$ ), et la fraction de surface  $\theta$  :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_a \cdot C_e \quad (11)$$

Avec :

$K_a$  : Constante d'affinité  $(\text{l.mol}^{-1})$ ,

$\theta$  : Taux de recouvrement de surface,

$1-\theta$  : Taux de non recouvrement,

Les conditions pour la validité de cette isotherme d'adsorption sont les suivantes :

- L'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme ;
- L'adsorption d'une molécule à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ;
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent.

Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à des milieux de même force ionique, pH et concentration des ligands. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours pas le cas. Selon l'équation (7), la pente permet de déterminer la constante d'affinité «  $K_a$  ».

### II.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich [97], qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimée par les équations suivantes:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

La linéarisation de l'équation 12. par passage au logarithme conduit à l'équation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + \left( \frac{1}{n_F} \right) \log(C_e) \quad (13)$$

Avec : ( $K_F$ ) une constante qui est relative à la capacité d'adsorption.

$n_F$  est l'intensité d'adsorption. Les valeurs de ( $n$ ) indiquent le type de l'isotherme. Elle est irréversible ( $n_F$  proche de 0), favorable ( $0 < n_F < 1$ ), linéaire ( $n_F = 1$ ), ou défavorable ( $n_F > 1$ ). La forme la plus exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de ( $Q_e$ ) en fonction de  $C_e$  ( $\log Q_e = f(\log C_e)$ ).

### II.1.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (Elovich et Larinov proposé en 1962) [98] est basé sur un développement cinétique sur l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multicouches. Le taux de recouvrement est exprimé par la relation :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{Q_e}{Q_m}\right) \quad (14)$$

Le développement de l'équation 14, conduit à la forme linéaire du tracé de l'isotherme d'Elovich :

$$\log\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{Q_e}{Q_m}\right) + \log(K_E \cdot Q_m) \quad (15)$$

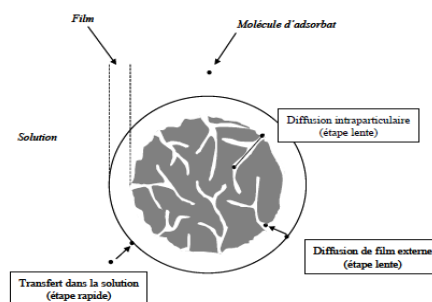
Avec  $K_E$  : Constante d'Elovich en ( $L \cdot mg^{-1}$ ).

Le tracé  $\log(Q_e/C_e) = f(Q_e)$  permet de déduire la constante d'Elovich ( $K_E$ ).

## II.2. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans les opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption, présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser, pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes, qui déterminent la vitesse globale du processus [99], cinétiquement comprend trois étapes importantes (figure 5) si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- Le transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant, « diffusion externe »;
- Le transfert de masse interne, dite « diffusion intra-particulaire », qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption [100].



**Figure 5 :** Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

### II.2.1. Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren

Le modèle de Lagergren (1898) [101] est basé sur la quantité de soluté fixée par le matériau en fonction du temps. L'équation de pseudo 1<sup>ier</sup> ordre s'écrit comme suit, en fonction de la quantité  $Q_t$  d'ion métallique fixée à l'instant  $t$  et de la quantité  $Q_e$  fixée à l'équilibre, par unité de masse de l'adsorbant :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - K_1.t \quad (16)$$

$K_1$  est la constante de vitesse en  $\text{min}^{-1}$ .

Le paramètre ( $K_1$ ) est obtenu en traçant le graphe de  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps de contact  $t$ , qui doit être une droite.

### II.2.2. Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Une expression aussi très utilisée est celle du pseudo-second ordre [102]. En faisant l'hypothèse que le nombre de sites de fixation est égal à celui des ions métalliques, et qu'ils réagissent en formant des complexes 1:1, l'équation de 2<sup>ème</sup> ordre est :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + K_2.t \quad (17)$$

$K_2$  est la constante de vitesse en  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

En portant les valeurs de  $1/(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$ , une droite peut être obtenue dont la pente représente la constante de vitesse ( $K_2$ ).

### II.2.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

1. La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
2. Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
3. Adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La possibilité de diffusion particulaire comme étant l'étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris [103] exprimé par:

$$Q_t = K_i \cdot \sqrt{t} \quad (18)$$

$Q_t$  est la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g) et  $K_i$  est la constante de vitesse de la diffusion intra particulaire ou de diffusion dans les pores. Ces courbes sont généralement initialement courbées dues à la diffusion de l'adsorbant à travers la solution à la surface externe de l'adsorbant - ou la couche limite de diffusion, c'est-à-dire l'adhérence de surface. La portion suivante linéaire de la courbe indique la diffusion particulaire ou diffusion dans les pores.  $K_i$  est obtenue à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe et est la constante de vitesse de la diffusion dans les pores; l'ordonnée à l'origine de la courbe indique l'épaisseur de la couche limite. Plus l'ordonnée à l'origine est grande, plus la contribution à l'adhérence de surface est grande dans l'étape limite de la vitesse.

**Tableau 5.** Principaux modèles d'isothermes

| Isothermes | Expression                                                                         | Forme linéaire                                                                              | Tracé                     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Langmuir   | $\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = \frac{k_a C_e}{1 + k_a C_e}$                           | $\frac{C_e}{Q_e} = \left( \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{Q_m} \right)$ | Ce/Qe vs Ce               |
|            |                                                                                    | $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{Q_m}$               | 1/Qe vs 1/Ce              |
|            |                                                                                    | $Q_e = -\frac{1}{K_L} \cdot \frac{Q_e}{C_e} + Q_m$                                          | Qe vs Qe/Ce               |
|            |                                                                                    | $\frac{\theta}{1 - \theta} = K_a \cdot C_e$                                                 | $\theta/(1-\theta)$ vs Ce |
| Freundlich | $Q_e = K_F C_e^{1/n_F}$                                                            | $\log Q_e = \log K_F + \left( \frac{1}{n_F} \right) \log C_e$                               | logQe vs logCe            |
| Elovich    | $\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{Q_e}{Q_m}\right)$ | $\log\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{Q_e}{Q_m}\right) + \log(K_E \cdot Q_m)$    | log(Qe/Ce) vs Qe          |

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

Cette partie décrit la méthodologie expérimentale concernant les différents compartiments des travaux menés.

La première technique, consiste à établir l'affinité du ligand IDA libre vis-à-vis des métaux lourds par voltamétrie cyclique. La deuxième technique repose sur le dosage par absorption atomique des cations métalliques séquestrés sur une matrice fonctionnalisée par ce ligand (**Amberlite IRC 748** forme sodique  $\text{Na}^+$ ) pour établir les isothermes d'adsorption. La dernière technique consiste à épuré une eau résiduaire chargée en plomb par cette adsorbant sur colonne dans des conditions hydrodynamiques

## I. Matériels et méthodes

### I.1. Matériels

Tous les produits chimiques utilisés au cours de ces travaux ( Nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Nitrate de cadmium  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **Iminodiacétique Acide (IDA)**, Chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ , Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , Acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ ) sont de grade analytique et ont été fournis par diverses firmes étrangères ( SIGMA, FLUKA, PROLABO).

La résine utilisée dans ce travail comme adsorbant vis-à-vis des polluants métalliques est une **Amberlite IRC 748** (Rohm et Haas USA) à base de polystyrène (Figure 6) dont les propriétés physico-chimiques sont rapportées sur le tableau 6.

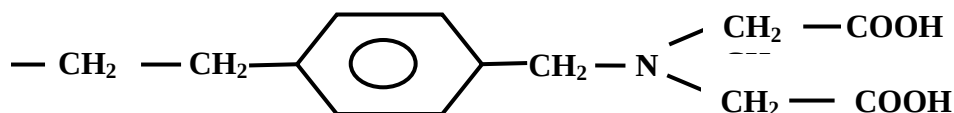
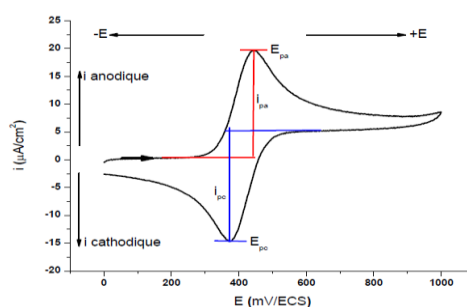


Figure 6 : Structure chimique de l'Amberlite IRC 748

**Tableau 6.** Propriétés physiques et chimiques de la résine Amberlite IRC 748 [104].

| Propriétés                            | Amberlite IRC748             |
|---------------------------------------|------------------------------|
| -Matrice                              | -Styrène-divinylbène         |
| -Groupement fonctionnel               | -Acide IminoDiacétique (AID) |
| -Structure                            | -Macroporeuse                |
| -Forme ionique livrée                 | -H <sup>+</sup>              |
| -Taille de la particule (mm)          | - 0,5-0,65                   |
| -Capacité cationique (meq/ml)         | - 1,1                        |
| -Densité (g/cm <sup>3</sup> )         | - 0,6872                     |
| - pH                                  | - 0-14                       |
| -Température maximale de l'expérience | - 90 °C                      |

Pour établir l'affinité du ligand **IDA** vis à vis du Pb et du Cd par voltamétrie, un Voltalab 21 constitué par un potentiostat – galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201, piloté par un logiciel (Volta Master 4) a été utilisé. La voltamétrie permet de déterminer les différents paramètres électrochimiques et de traiter les données, pour établir les relations entre le potentiel, le courant et le temps lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution (figure 7).



**Figure 7 :** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques

Un spectrophotomètre d'absorption atomique (AAS) de modèle Perkin-Elmer 3110 AAA fonctionnant avec une flamme d'acétylène a été utilisé pour estimer la teneur des métaux (Pb et Cd) en solutions avant et après adsorption sur la résine. La mesure du pH des

solutions métalliques préparées et de l'eau résiduaire de l'unité de batterie été déterminée en utilisant un pH mètre à l'aide d'une électrode de verre (Hanna HI 9321).

Un spectrophotomètre FT-IR (Shimadzu) a été utilisé pour évaluer les spectres caractéristiques des complexes métalliques à l'interface de l'adsorbant. Une colonne plastique (1,14x13 cm) avec un volume de 10ml avec deux filtres poreux et une pompe péristaltique de LKB ont été utilisées pour l'adsorption, la désorption des effluents et la régénération du support.

## I.2. Méthodes

### I.2.1. Affinité du ligand IDA vis à vis du Pb et Cd

Pour établir l'affinité de complexation des deux métaux lourds étudiés (Pb et Cd) vis-à-vis de l'**Iminodiacétique Acide (IDA)** comme ligand libre en solution homogène par voltamétrie cyclique, des solutions synthétiques de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et du  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ont été préalablement préparée dans l'eau déminéralisée de l'ENPEC de Sétif (ALGERIE) ( $20\mu\text{s cm}^{-1}$ ) et leur pH ajusté à 5,10.

Dans un premier temps, une courbe d'étalonnage de ces deux métaux a été établie en faisant varier leurs concentrations de  $0.5 \times 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M. L'intensité du courant du pic de chaque voltamogramme est directement proportionnel à leur concentrations [ $I = f(C)$ ].

La cellule électrochimique thermostatée (Tacussel) est remplie par une solution de NaCl comme électrolyte support qui assure le transport du courant dans la solution avec la solution du métal et le couvercle est muni de trois électrodes :

- ✓ L'électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice), est une plaque de platine de type Radiometer, de forme cylindrique de  $1\text{cm}^2$  de surface.
- ✓ L'électrode de référence de type Radiometer : une électrode au calomel remplie de KCl saturée équipées d'une tête vissable.
- ✓ L'électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode) est une plaque de platine de  $1\text{cm}^2$  de surface. Elle assure le passage du courant électrique dans la cellule.

Ces électrodes sont montées sur la cellule de telle manière qu'elles soient immergées dans la solution. Les électrodes sont alors branchées au potentiostat et le voltalab est mis sous tension. Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans le domaine de potentiel correspond à (-800 mV jusqu'à +1000 mV) par rapport à ECS effectué à une vitesse de 100 mV/s. Le voltamogramme obtenu est exploité pour quantifier ces métaux dans le milieu.

L'eau résiduaire de l'ENPEC est analysée dans les mêmes conditions en absence et en présence du ligand IDA afin d'établir le pourcentage de complexation.

### **I.2.2. Isothermes d'adsorption**

Avant de réaliser les essais d'adsorption des ions métalliques de  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ , la résine (pour une quantité donnée) a été lavée successivement par 10 ml de NaOH 1M, 10 ml de HCl 1M, puis avec 10 ml n-hexane pour éliminer les impuretés organiques et inorganiques. La résine ainsi traitée est lavée trois fois par l'eau déminéralisée (10 ml) puis à l'aide d'une solution de NaCl 10 ml pendant 12 heures. Après séchage dans l'étuve à  $60^{\circ}C$  la résine sous forme sodique est conditionnée dans un tube jusqu'à son utilisation [105].

La capacité d'adsorption du résine pour les ions de plomb et du cadmium a été déterminé en additionnant 0.025g de l'échantillon à 10 ml de la solution aqueuse du nitrate des métaux précédents à  $25^{\circ}C$ . La concentration d'équilibre des ions dans la solution a été atteinte après 360 min de contact, la concentration initiale et d'équilibre des ions dans la solution ont été déterminés par l'absorption atomique spectrophotométrie.

Pour établir les isothermes d'adsorption de cette résine, une étude préliminaire est menée pour établir l'effet du temps de contact (cinétique d'adsorption). Pour cela, une quantité donnée de la résine (0.025g) sous forme sodique a été mise en contact avec 10 ml des solutions de plomb et de cadmium ( $4 \times 10^{-3} M$ ) préalablement ajustées à un pH de 5,10 dans une colonne (2x13cm) en plastique sous un débit 1.6 ml/min (pompe) et à température du laboratoire durant différents temps de contact (90 à 1440 min). Les concentrations résiduelles de ces ions métalliques dans les filtrats obtenus sont déterminées par spectroscopie d'absorption atomique. La teneur des métaux adsorbée est calculée par différence entre la concentration initiale et résiduelle des solutions métalliques avant et après adsorption respectivement. Tous les essais ont été réalisés en duplicata et les résultats sont exprimés sous forme de valeur moyenne.

Les isothermes d'adsorption ont été établis par un procédé sur colonne à un pH de 5,10 et à température du laboratoire en mettant en contact une masse constante de résine (0,025g) avec 10 ml des solutions de plomb et du cadmium à différentes concentrations initiales ( $0.5 \times 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M) durant un temps de contact optimum précédemment établi (360min). La quantité du métal adsorbé sur la résine est estimée indirectement par soustraction de la concentration résiduelle dans le filtrat de la concentration initiale avant adsorption. Les valeurs obtenues représentent la moyenne de deux essais. La capacité d'adsorption exprimée en milligramme (mg) de métal par gramme (g) de résine est calculée selon la relation (5). Les isothermes d'adsorption des deux métaux sont établis en portant en ordonné leurs capacités d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre. Pour examiner la relation entre la capacité d'adsorption ( $Q_e$ ) et la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) du plomb et du cadmium sur la résine **d'amberlite IRC 718**, des modèles de sorption ont été appliqués particulièrement les modèles de Langmuir et de Freundlich qui décrivent cette relation.

### **I.2.3. Caractérisation du complexe adsorbant-métal par spectroscopie IR**

Pour caractériser la nature des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, une étude par spectroscopie FT-IR a été menée sur la résine native et la résine à l'état complexée avec les deux ions métalliques à l'état sec sous forme d'une préparation pulvérulente en présence de KBr comme agent liant dans un domaine spectral compris entre  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ .

### **I.2.4. Dépollution du plomb d'un effluent industriel par colonne**

L'essai de dépollution de l'eau résiduaire de l'unité d'affinage de plomb de l'ENPEC a été réalisé sur une colonne contenant 5 g **d'Amberlite IRC 748** sous forme sodique en utilisant 10 ml de cette eau dont la teneur en plomb a été évaluée à 22 mg/l. Les autres métaux contenus dans cette eau se trouvent à de faibles concentrations qui ne peuvent en aucun interférer dans cette tentative de décontamination (tableau 7). Le procédé consiste à

charger la colonne contenant l'adsorbant par l'eau de l'unité durant 30 et 60 minutes sous reflux à un débit de 1ml/min. La teneur résiduelle en plomb des effluents a été déterminée après chaque cycle par spectroscopie d'absorption atomique. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le seuil en plomb dans les fractions collectées atteigne les limites des exigences internationales.

**Tableau 7.** Paramètres de l'eau résiduaire de l'unité d'affinage de l'ENPC (Sétif).

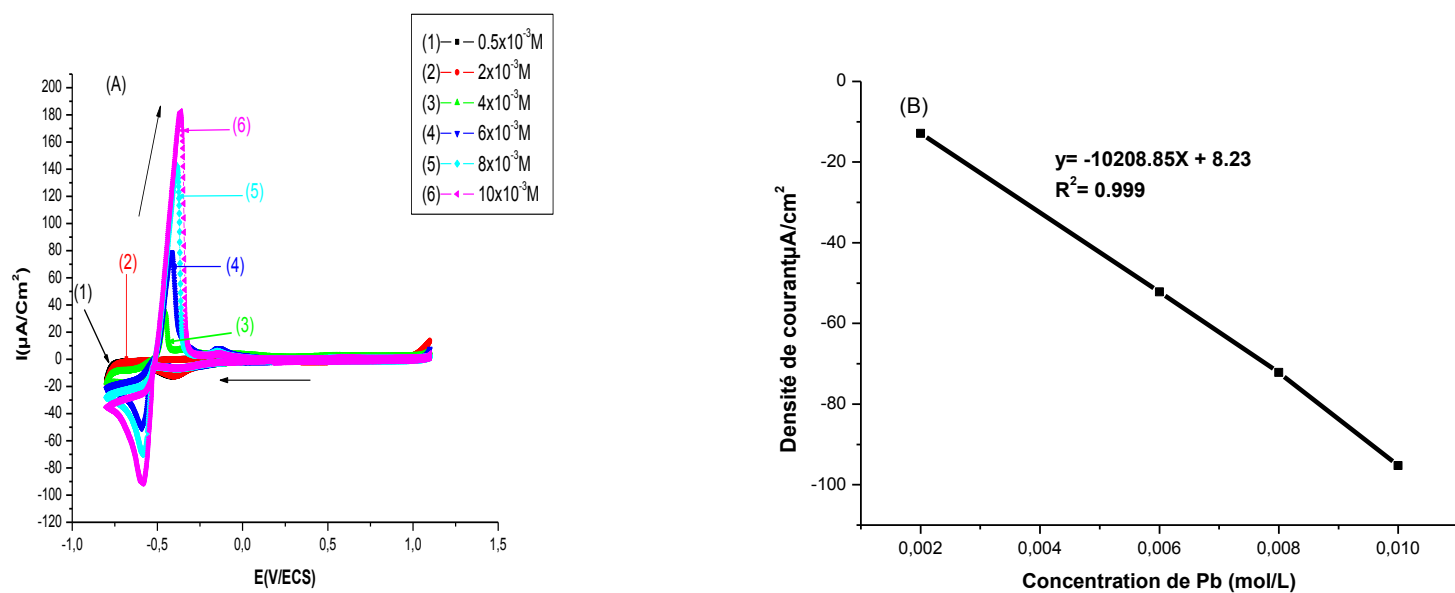
| Analyses     | Résultats |
|--------------|-----------|
| Sb (mg/l)    | 0.001     |
| Etain (mg/l) | Traces    |
| As (mg/l)    | 0.002     |
| Se (mg/l)    | 0.001     |
| Cu (mg/l)    | Traces    |
| Fe (mg/l)    | 0.0015    |
| Ni (mg/l)    | 0.001     |
| Cd (mg/l)    | Traces    |
| Pb (mg/l)    | 22        |

Afin d'évaluer la capacité de réutilisation de la résine chélatante et pour des raisons économiques, un essai de désorption a été réalisé sur la colonne à saturation par régénération dynamique, en utilisant une solution éluante de HCl, 1M sous le même débit. Les fractions éluées recueillies ont été ensuite soumises à une analyse par spectroscopie d'absorption atomique jusqu'à ce que la teneur en plomb atteigne le zéro.

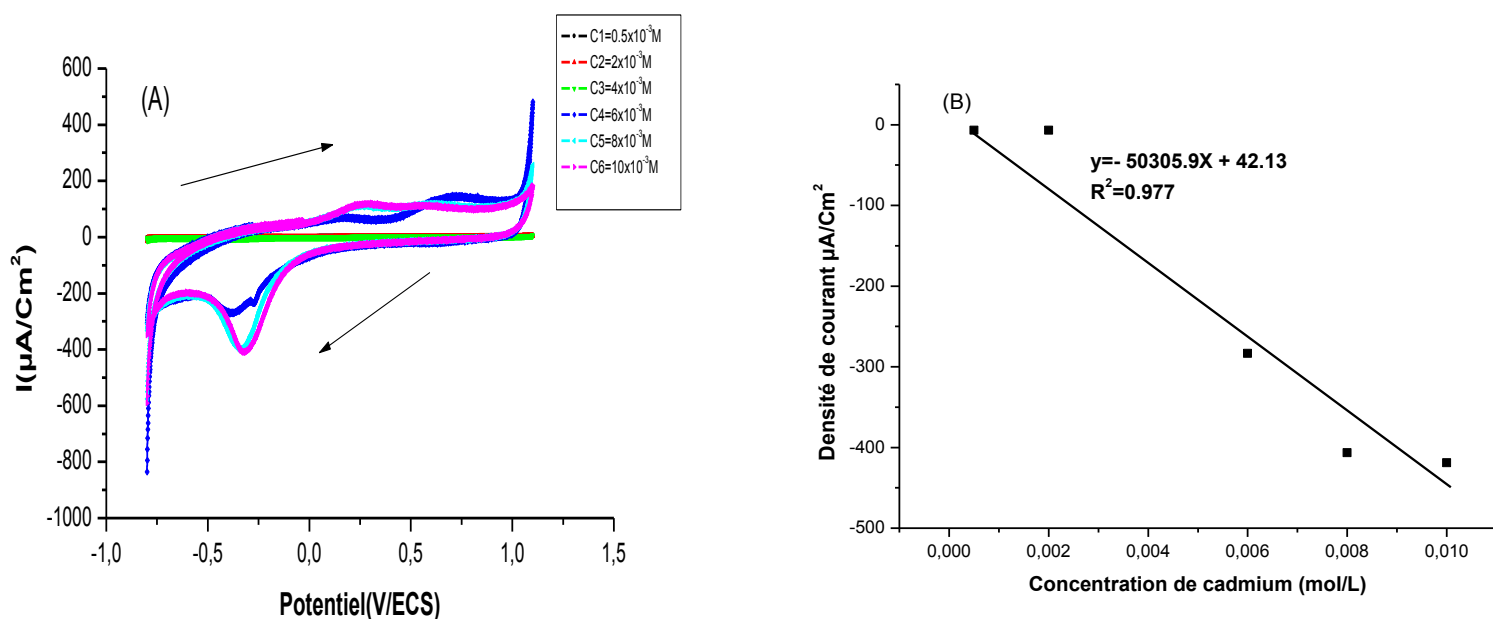
## **RESULTATS ET DISCUSSION**

## II.1. Affinité du ligand IDA vis à vis du Pb et Cd

Pour étudier l'affinité du ligand IDA libre envers le Pb et le Cd, nous avons établi dans un premier temps la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel pour différentes concentrations des solutions de ces deux métaux (Figures 8A et 8B). Des résultats obtenus on observe qu'au fur et à mesure que la concentration de ces deux métaux lourds augmente le courant du pic augmente d'une manière proportionnelle. Les voltamogrammes ainsi obtenus constituent la base d'exploitation de ces données à des fins quantitatives pour établir l'effet dose réponse à travers une droite d'étalonnage liant l'intensité ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) à la concentration (mol/L) (Figure 8B et 9 B).



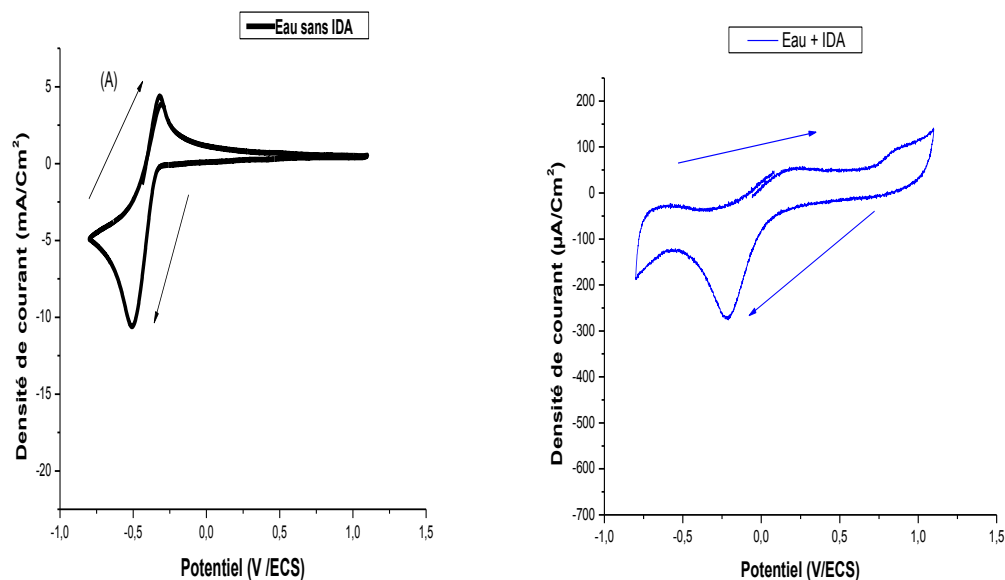
**Figure 8 :** Courbe courant-tension  $i=f(e)$  du Plomb (A), et Courbe d'étalonnage  $i=f(C)$  à 100 mV/s sur une électrode de platine (B).



**Figure 9 :** Courbe courant-tension  $i=f(e)$  du Cadmium (A), et Courbe d'étalonnage  $i=f(C)$  à 100 mV/s sur une électrode de platine (B).

Les équations de régression obtenues à partir des courbes d'étalonnage dans le domaine de concentration étudié sont de :  $y = -10208.85x + 8.23$  et  $y = -50305.9x + 42.13$  pour le Pb et le Cd respectivement avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) respectifs de l'ordre de **0.999** et **0.977**. Ces valeurs confirment une bonne corrélation entre la densité du courant et la variation de la concentration de ces deux métaux dans l'éventualité d'étudier l'effet inhibiteur de l'**IDA** vis-à-vis du plomb de l'eau résiduaire de l'ENPEC.

L'étude électrochimique de l'eau résiduaire de l'unité de batterie de Sétif a permis d'établir à partir du voltamogramme obtenu et en utilisant l'équation de régression du plomb que cette eau est très chargée en ce métal de l'ordre de 0,00185 M. L'ajout du ligand IDA libre à cette eau entraîne une diminution du pic du courant de plomb qui passe de  $-10,65$  à  $-269 \times 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$  (figure 10 A et 10 B) qui reflète la très grande affinité de ce ligand vis-à-vis de cet ion métallique.



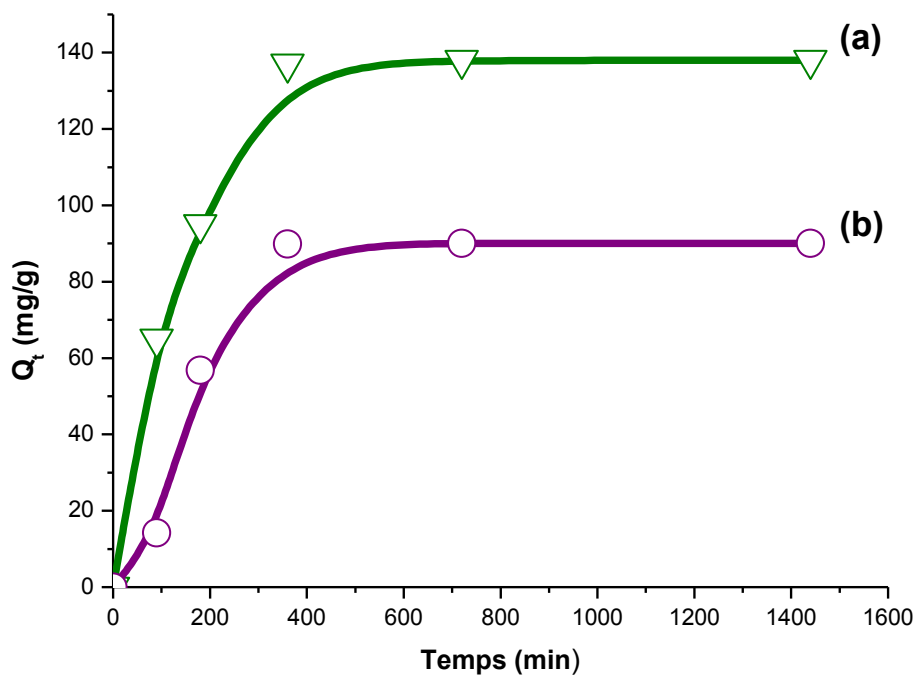
**Figure 10 :**  $i=f(e)$  Eaux de l'ENPEC sans traitement (A) et avec traitement par IDA (B),  
temps de contact=360 min.

A la lumière de ce résultat, il ressort que ce ligand possède une affinité élevée vis-à-vis du plomb via des liaisons de coordinence entre les doublets électroniques libres de l'atome d'azote ou de l'oxygène, donateurs d'électrons, de l'**IDA** et cet ion métallique en tant qu'accepteur d'électrons. Cette affinité est à l'origine du choix de ce ligand pour l'utiliser à l'état immobilisé sur un support polymérique dans un procédé de dépollution de ces eaux résiduelles chargées en plomb. Par ailleurs et sur le même voltamogramme l'absence de pic de potentiel standard caractéristique du cadmium et des autres éléments minéraux démontre que cette eau est totalement dépourvue de ces ions indétectables ou se trouvant à l'état de traces et qui ne peuvent en aucun cas interférer avec cette interaction. Dans ce cas l'affinité de l'**IDA** sera certainement diminuer car l'atome d'azote N est impliqué dans l'immobilisation de l'**IDA** de la matrice polymérique.

## II.2. Isotherme d'adsorption

Les expériences d'« isothermes » d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique en contact avec une masse fixée de la résine pendant un temps correspondant au temps d'équilibre soit 360 min, le pH étant maintenu constant et égal à 5,10 et la température régulée à 25 °C. L'effet du temps de contact rapporté sur la figure 11 démontre que la teneur ou la concentration du métal ion adsorbé sur la résine chélatante augmente avec l'augmentation du temps d'équilibre avec une capacité d'adsorption ( $Q_e$ ) de 137,40 mg / g pour plomb et 90,40 mg / g pour le cadmium avec 360 min. Plusieurs travaux [106, 107, 108] sont effectués sur l'effet du temps de contact en fonction de la capacité du plomb adsorbée. Une augmentation supplémentaire du temps de contact a eu un léger effet sur le processus de sorption et la capacité a augmentée lentement pour les deux métaux jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. Ainsi, le temps de contact de 360 min a été utilisé par la suite dans les expériences de l'équilibre d'absorption de ces deux métaux à l'interface. Il est clair que la résine échangeuse d'ions implique une liaison de coordination entre les ions métalliques et les groupes carboxyliques du ligand **IDA** en plus du processus d'échange d'ions en fonction du pH du milieu qui a un fort effet sur la capacité d'adsorption du plomb et du cadmium. Effectivement, la capacité d'adsorption augmentait avec la valeur du pH jusqu'à ce qu'elle atteigne le point optimal dans la plage de pH entre 5 et 5,5 [107, 109, 110]. A faible pH, les groupements carboxyliques de l'**IDA** immobilisés sur la résine sont légèrement ou faiblement dissociés et l'ion hydrogène en compétition avec les ions métalliques pour les sites de liaison / adsorption en surface induisant une diminution significative des capacités d'adsorption de Pb (II) et Cd (II). A des pH élevés, l'adsorption sur la résine est également affectée par la présence d'ions  $\text{OH}^-$  qui forment un complexe d'hydroxyde métallique insoluble. Dans le domaine de pH (5,0) où nos expériences sont réalisées, cet adsorbant existe sous une forme amphotère avec de l'azote protoné et au moins

un groupe carboxylique déprotoné [111, 112]. Par conséquent, la capacité d'adsorption à l'interface est élevée et elle est due à la liaison de l'oxygène et de l'azote avec des ions métalliques observée dans le spectre FT-IR qui a été établie par plusieurs chercheurs [113, 114].

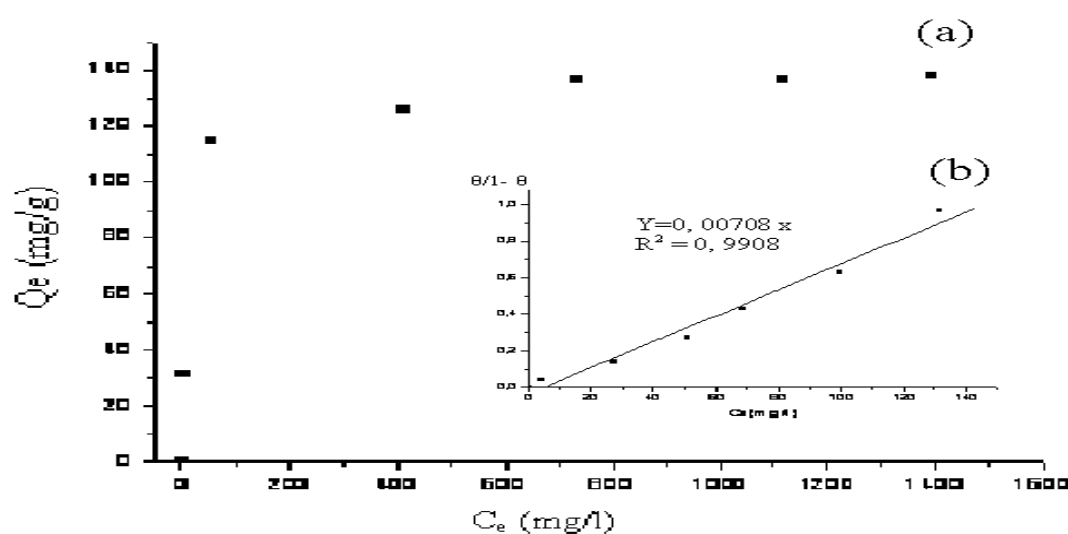


**Figure 11 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption de Pb(II) (a) et Cd(II) (b) sur la résine Amberlite IRC 748 forme sodique ; masse de résine = 0,025g; pH= 5,10; T= 25 °C.

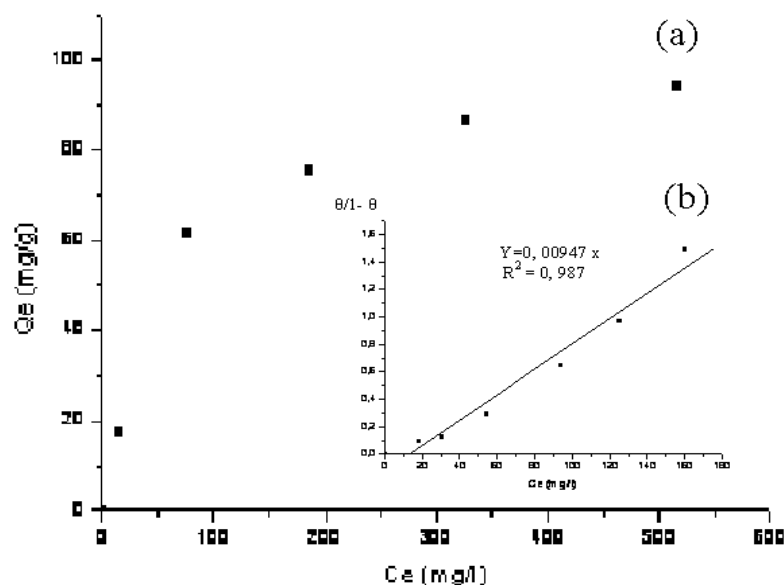
Les isothermes d'adsorption du plomb et des ions cadmium sur la résine sous forme de sodium ont été obtenues en traçant la concentration initiale du métal (mg / L) et l'ion métallique adsorbé par gramme d'adsorbant (mg / g) à l'état d'équilibre (Figure 12 (a) et 13 (a)). Les isothermes de Pb (II) (figure 12 a) et de Cd (figure 13 a) en mode non compétitif reflètent une sorption accrue progressive de ces métaux à l'interface lorsque leurs concentrations initiales dans le milieu augmentent jusqu'à atteindre  $4 \times 10^{-3}$  mol/L pour les deux métaux. Cette valeur représente le plateau de saturation des groupes fonctionnels accessibles de l'IDA sur la résine par rapport aux métaux à l'interface. La capacité d'adsorption maximale du plomb et du cadmium est de l'ordre de 137.40 et 90,40 mg/g avec

un taux de sorption de 96,25 et de 76,20 % respectivement. Ces résultats démontrent une meilleure adsorbalité dans le cas du plomb par rapport au cadmium, due probablement que l'électronégativité du Pb (1.6) > Cd (1.5) [115]. Effectivement, différentes études ont démontré que la capacité d'adsorption des deux métaux sur différents support qui contient un groupement fonctionnel acide Iminodiacétique Acide (IDA) à pH = 4 – 5.5 et température ambiante varie entre 84.96 et 224.5 mg/g pour le plomb et entre 44.96 87.7 mg/g pour le cadmium [116, 117, 118, 119]. En termes d'isotherme d'adsorption qui décrit le comportement d'un métal échangé avec le groupement fonctionnel, deux modèles de Langmuir et Freundlich sont établis.

D'après les figures (12 b, 13b, 14b et 15b) et le tableau 8 on constate une bonne corrélation ( $R^2$ ) 0.990 et 0.987 pour le plomb et le cadmium respectivement.



**Figure 12 :** Adsorption du plomb sur Amberlite IRC 748(a), Isotherme d'adsorption de Langmuir (b).



**Figure13 :** Adsorption du cadmium sur Amberlite IRC748 (a), Isotherme d’adsorption de Langmuir (b).

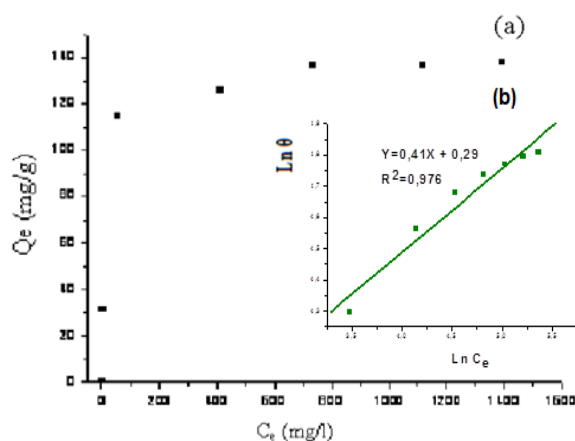
Les isothermes d’adsorption selon Langmuir obtenues sont des droites soit pour le plomb ou le cadmium, ainsi on constate que le modèle de Langmuir est applicable aux résultats expérimentaux, les valeurs des constantes  $K_a$  est donnée par la pente de la droite décrivant la loi précédente, elles sont à l’ordre de  $0.00708 \text{ L.mg}^{-1}$  ( $1.471 \text{ L.mmol}^{-1}$ ) pour le plomb (figure 12 b) et  $0.0058 \text{ L.mg}^{-1}$  ( $0.652 \text{ L.mmol}^{-1}$ ) pour le cadmium (figure 13b).

Ces valeurs ont confirmé notre constatation précédente et sont dans le même ordre que les capacités d'adsorption mentionnées ci-dessus avec une amplitude similaire et reflètent la grande efficacité des groupes fonctionnels **Iminodiacétique Acide (IDA)** greffés sur le polystyrène dans le processus de chimisorption des ions plomb et cadmium (tableau 8).

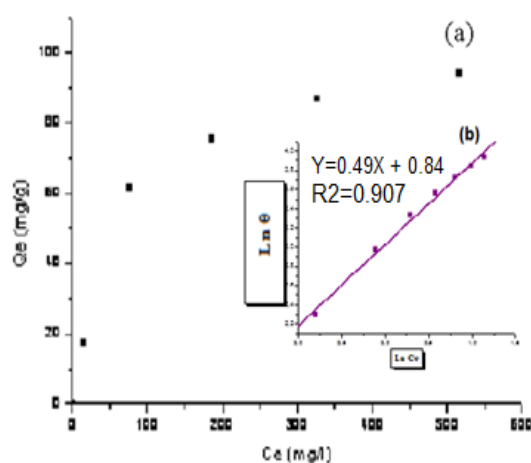
**Tableau 8.** Paramètres calculés des isothermes de Langmuir et de Freundlich

| Métaux | Isotherme de Langmuir |             |        | Isotherme de Freundlich |       |       |
|--------|-----------------------|-------------|--------|-------------------------|-------|-------|
|        | $Q_{\max}$            | $K_L (K_a)$ | $R^2$  | n                       | $K_F$ | $R^2$ |
| Pb(II) | 141.2                 | 0.00708     | 0.9908 | 2.43                    | 1.94  | 0.976 |
| Cd(II) | 105.6                 | 0.0058      | 0.987  | 2.04                    | 6.91  | 0.907 |

D'autre part, le coefficient de corrélation dans le modèle isotherme de Langmuir est plus élevé que celui présenté par Freundlich (figure 14 b et 15 b). Il est évident que l'isotherme de Langmuir (figure 12 b et 13 b) décrit beaucoup mieux le phénomène de sorption que le modèle de Freundlich (tableau 8).



**Figure 14 :** Adsorption du plomb sur Amberlite IRC 748(a), Isotherme d'adsorption de Freundlich(b)



**Figure 15 :** Adsorption du cadmium sur Amberlite IRC 748 (a), Isotherme d'adsorption de Freundlich (b).

### II.3. Etude cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption des ions Pb(II) et Cd(II) par la résine **amberlite IRC 748**, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre.

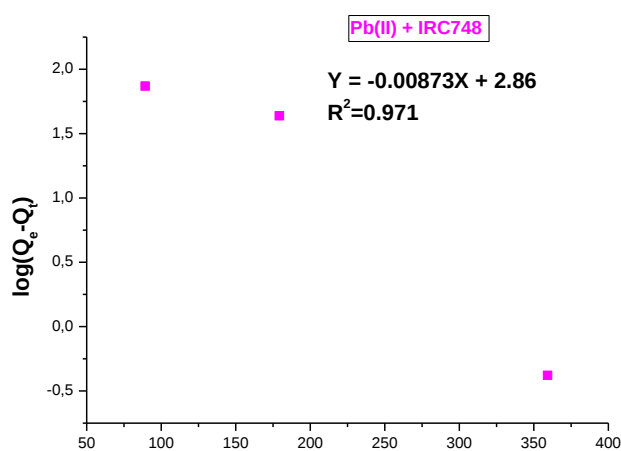
La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation (16).

La forme linéaire du modèle pseudo second ordre est exprimée par l'équation (17).

Le modèle de Morris–Weber prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intra particule. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité de sorption des ions Pb(II) et du Cd(II) ( $Q_t$ ), en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) selon l'équation 18.

#### II.3.1. modèle du pseudo premier ordre

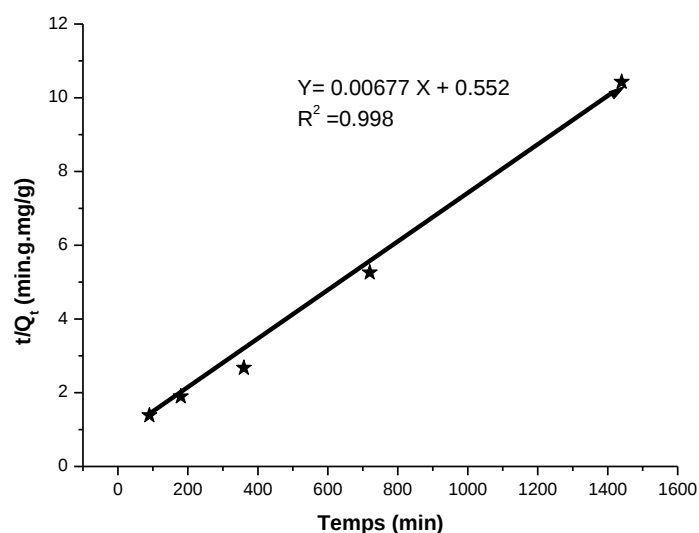
La figure 16 représente le tracé logarithmique du pseudo premier ordre de la cinétique d'adsorption de Pb(II) par la résine chélatrice. On remarque clairement que les données expérimentales diffèrent par rapport aux données théoriques que prévoies le modèle et les coefficients de corrélation (R) sont très faibles (tableau 9). Ce résultat montre que le modèle du pseudo premier ordre (Lagergren) n'est pas applicable.



**Figure 16:** Application du modèle de pseudo premier ordre à la cinétique de sorption des ions Pb(II) par la résine IRC 748.

### II.3.2 modèle du deuxième ordre

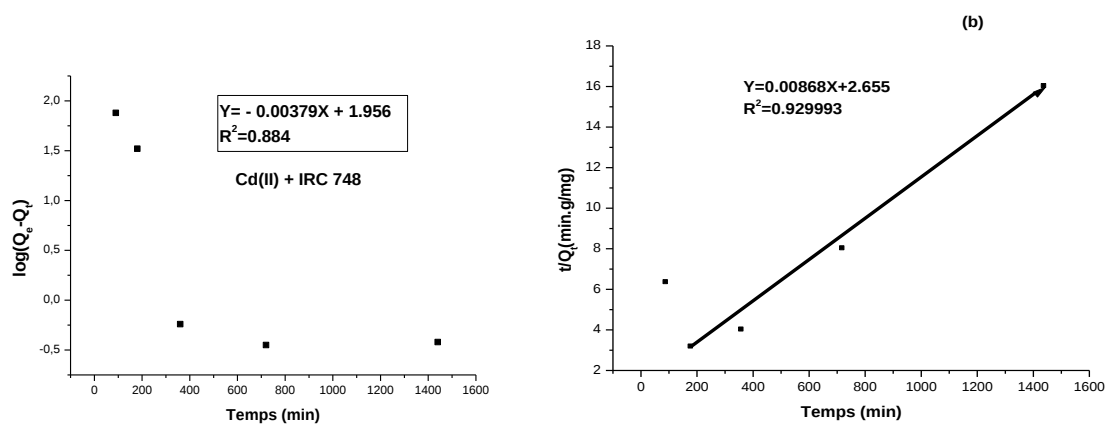
Avec ce modèle (pseudo second ordre) les résultats présentés dans la figure 17, montre clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus. Le coefficient de corrélation ( $R$ ) égal à 0,998. La valeur théorique (calculée) de la capacité de rétention à l'équilibre ( $Q_e$ ) est égale à  $Q_e, \text{calc} = 142.8 \text{ mg/g}$ , cette valeur, aussi sont très proche de ceux trouvée expérimentalement ( $137.41 \text{ mg/g}$ ). Les constantes de vitesse pour ce modèle sont assez élevées indiquant une rétention rapide des ions  $\text{Pb(II)}$  (tableau 9). Donc, et comme conclusion, on peut admettre que la cinétique d'adsorption des ions  $\text{Pb(II)}$  sur la résine chélatrices est représentée par une cinétique du pseudo second ordre.



**Figure 17:** Application du modèle de pseudo-second-ordre de sorption des ions  $\text{Pb(II)}$  par la résine IRC 748.

Pour le cadmium le tableau 8 montre que le coefficient de corrélation du pseudo-deuxième-ordre (0.929) est meilleur par rapport à ceux du pseudo-premier-ordre et second-ordre, pour la sorption du  $\text{Cd(II)}$  sur la résine chélatrice. On peut conclure que le pseudo second-ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des ions  $\text{Cd(II)}$ . Ces

données cinétique nous ramènent à dire que la réaction chimique est l'étape déterminante dans le processus de l'adsorption.

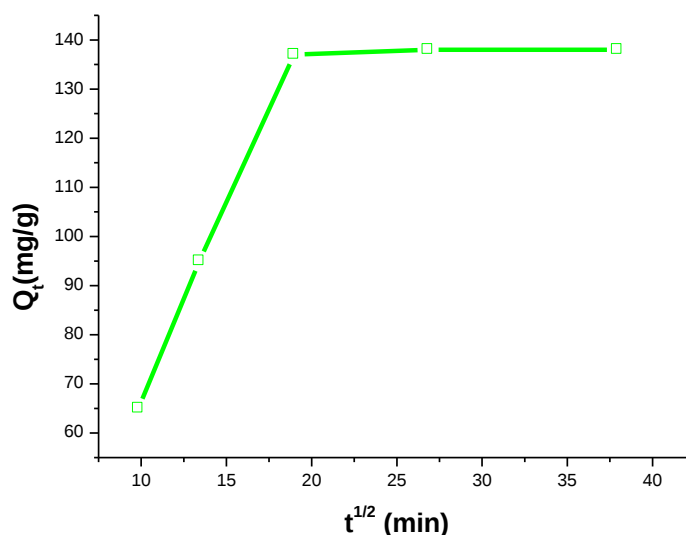


**Figure 18:** Cinétique du Pseudo premier ordre (a), Pseudo du deuxième ordre du Cd(II) (b).

Ce constat est une preuve supplémentaire sur la présence d'un échange cationiques entre les ions Pb(II), Cd(II) et la résine Amberlite IRC 748 sous forme sodique ( $\text{Na}^+$ ), qui est renforcé par la présence des doublets électroniques libres sur les atomes N et O à la surface du polymère [120, 121].

### II.3.3. Application du modèle de Morris–Weber (diffusion intra-particulaire)

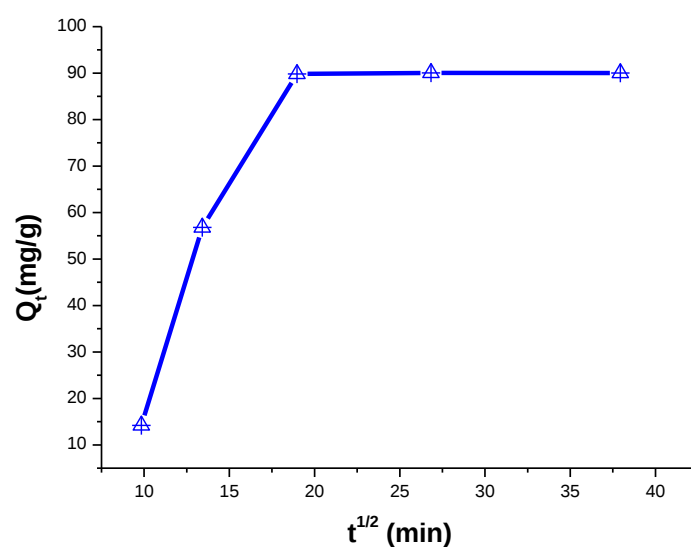
De cette figure (19), on remarque que la courbe ne passe pas par l'origine, en plus les données expérimentales ne répondent pas à la forme linéaire de la diffusion intraparticulaire. Donc on peut dire que la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions Pb(II) par résine. En outre, on constate que la courbe présente deux paliers. Le premier palier (1ère étape) est attribué à une diffusion des ions Pb(II) au sein des macro-pores des polymères, alors que la 2ème étape représente la diffusion des ions dans les micropores des polymères.



**Figure 19 :** La diffusion intra-particulaire des ions Pb(II) par la résine IRC 748, pH = 5.10 ; masse de résine = 0,025 g ; T= 25 °C

Dans le cas du Cd(II), la forme linéaire de ce modèle qui donne la capacité de sorption de Cd(II),  $Q_t$  en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) est représenté dans la figure 20. De la courbe, on peut supposer que la diffusion intra-particulaire des ions de Cd(II) au sein des pores du IRC 748 suit deux étapes. La première étape est attribuée à la diffusion des ions de cadmium au sein des macropores, alors que la deuxième étape représente la diffusion des ions dans les micropores. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de

corrélation ( $K_3$  et  $R$ ) sont présentés dans le tableau 8. Le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus de sorption des ions de Cd(II) sur la résine IRC 748.



**Figure 20 :** La diffusion intra-particulaire des ions Cd(II) par la résine IRC 748, pH = 5.10 ; masse de résine = 0,025 g ; T= 25 °C.

**Tableau 9.** Les données cinétiques de sorption de Pb(II) et Cd(II) par IRC 748

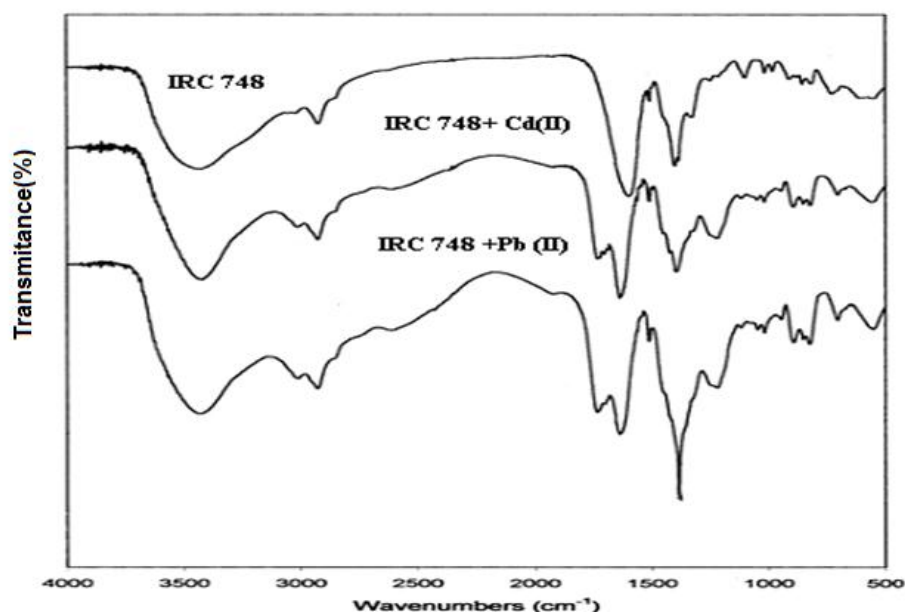
| Métaux | Pseudo premier ordre |        |       | Pseudo second ordre |             |       | Diffusion intra-particule |       |
|--------|----------------------|--------|-------|---------------------|-------------|-------|---------------------------|-------|
|        | $Q_e$ (mg/g)         | $K_1$  | $R^2$ | $Q_e$ (mg/g)        | $K_2$       | $R^2$ | $K_{int}$                 | $R^2$ |
| Pb(II) | 724.43               | 0.0236 | 0.971 | 142.8               | $8.10^{-4}$ | 0.998 | 2.34                      | 0.793 |
| Cd(II) | 90.36                | 0.01   | 0.884 | 115.2               | $3.10^{-4}$ | 0.929 | 2.56                      | 0.759 |

### III. Analyse par spectroscopie infrarouge IR

L'analyse par spectroscopie IR de la résine IRC 748 forme acide ainsi que la résine saturée par le Pb (II) et Cd(II).

Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 21 :

Sous la lumière de ces spectres nous pouvons constater que :



**Figure 21 :** Spectre FTIR de la résine chélatante IRC 748 et ses complexes métalliques avec Pb (II) et Cd (II)

Nous remarquons une bande à  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspond la fonction O-H des groupes carboxyliques, qui confère que cette résine est relativement hydrophile [109, 113]. La bande définie à la fréquence  $1630\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée au groupe carbonyles C=O du groupement carboxylique COOH [122].

La bande remarquée à la fréquence  $2930\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration CH, CH<sub>2</sub> de la structure polystyrène. La protonation du groupement carboxylique est identifiée par la bande  $1390\text{ cm}^{-1}$  [109, 113, 123]. Une bande d'intensité à environ  $1100\text{ cm}^{-1}$  est absente, indiquant que l'atome d'azote dans le groupe imino est toujours protoné au pH de travail

[124]. Finalement, les bandes 665 et 570  $\text{cm}^{-1}$  confirme la fixation ses ions métalliques par adsorption chimique ou chemisorption par l'oxygène et le nitrogène qui sont des atomes donneurs d'électrons [113, 125].

#### IV. Dépollution du plomb d'un effluent industriel par colonne

Les essais d'élimination du plomb des effluents industriels visent à déterminer quel volume d'eaux usées peut être traité en conditions dynamiques en corrélation avec la capacité d'adsorption réelle de la résine chélatante.

L'épuration est réalisés durant 3 cycles (tableau 10) montre la grande capacité de la résine à séquestrer totalement cet élément toxique durant les deux premiers cycles. Au troisième cycle, seulement des traces de cet élément sont détectés dans les effluents récupérés qui restent largement inférieur (trois moins) aux normes internationales qui exigent comme seuil de rejets permis de 0.01 mg/l.

**Tableau 10.** Pouvoir épurateur de l'Amberlite IRC 748 vis à vis du plomb des eaux usées de l'unité d'affinage ENPEC de Sétif.

| Temps (min)                        | 30      | 60      |
|------------------------------------|---------|---------|
| 1 <sup>er</sup> cycle [Pb] (mg/l)  | Absence | Absence |
| 2 <sup>eme</sup> cycle [Pb] (mg/l) | Absence | Absence |
| 3 <sup>eme</sup> cycle [Pb] (mg/l) | 0.014   | 0.014   |

L'étude de régénération de la résine chélatante **IRC 748** après trois cycles d'adsorption du plomb utilisant des solutions effluentes identiques de l'usine ENPEC réalisées à l'aide d'une solution d'HCl 1M est présentée à la figure 22. En effet, la totalité du plomb complexé sur l'adsorbant chélatant a été désorbée en traversant le lit de la colonne, au moins 10 volumes d'éluant sous un débit de 60 mL h à température ambiante et pression atmosphérique. Aux mêmes conditions, le cadmium présent en traces dans les effluents industriels étaient

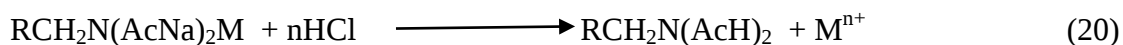
totale­ment absents dans les mêmes fractions éluées. Sur la base de ces résultats, il est affirmé que l'adsorbant chélatant peut être utilisé efficacement au moins pendant trois fois ou trois cycles d'extraction de Pb (II) à partir d'effluents réels avec une récupération complète.

L'adsorption et la régénération se fait par les réactions suivantes :

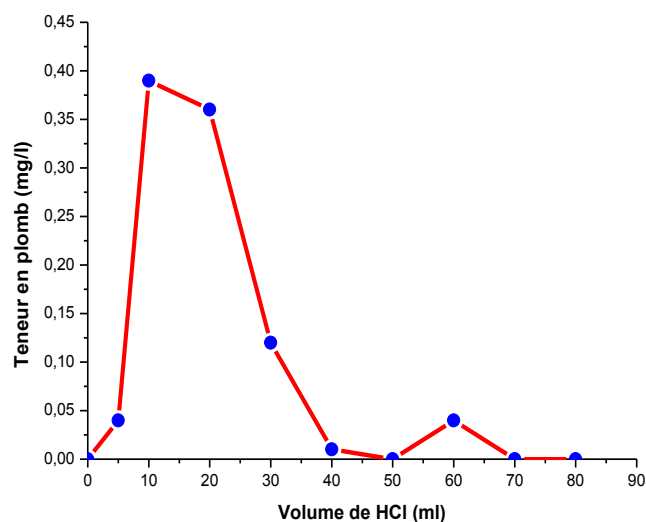
A) Echange : à l'équilibre il ya une échange ou déplacement de Na par di ou trivalent des ions métalliques par les réactions suivantes :



B) Régénération : après l'adsorption des ions métalliques on va faire la régénération par l'acide chlorhydrique HCl :



C) Conversion de Na : cette résine qui contient les protons  $\text{H}^+$  est converté par NaOH suivant la réaction :



**Figure 22 :** Récupération du Pb (II) adsorbé de la résine chélatante par une solution de HCl 1M.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

L'étude électrochimique de l'eau résiduaire de l'unité de batterie de Sétif a permis d'établir à partir du voltamogramme obtenu et en utilisant l'équation de régression du plomb que cette eau est très chargée en ce métal de l'ordre de 0,00185 M et l'absence de pic de potentiel caractéristique du cadmium et des autres éléments minéraux, qui démontre que cette eau est totalement dépourvue de ces ions indétectables ou se trouvant à l'état de traces et qui ne peuvent en aucun cas interférer avec cette interaction. L'ajout du ligand **IDA** libre à cette eau entraîne une diminution du pic du courant qui passe de  $-10,65$  à  $-269 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$  qui reflète la très grande affinité de ce ligand vis-à-vis de cet ion métallique.

Dans un deuxième temps, nous avons étudiés la sorption du plomb et du cadmium à partir de solutions artificielles et des effluents réels de l'unité de fabrication de batteries à l'aide de résines chélatantes fonctionnalisées par **l'iminodiacétique acide (IDA)** forme sodique (Amberlite IRC 748). Les résultats obtenus démontrent que la résine chélatante peut efficacement extraire le Pb (II) et le Cd (II) en 360 min de contact avec des solutions synthétiques contenant différentes concentrations ( $0,5 \times 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M) à température ambiante et pH de 5.10. Cette valeur de pH trouvée dans l'industrie des batteries.

Les isothermes d'adsorption selon Langmuir obtenues sont des droites soit pour le plomb ou le cadmium passe par l'origine, elles sont conformes au modèle de Langmuir donc, le modèle de Langmuir est applicable aux résultats expérimentaux, les valeurs des constantes d'affinité  $K_a$  sont à l'ordre de  $0,00708 \text{ L.mg}^{-1}$  ( $1,471 \text{ L.mmol}^{-1}$ ) pour le plomb et  $0,0058 \text{ L.mg}^{-1}$  ( $0,652 \text{ L.mmol}^{-1}$ ) pour le cadmium. Les coefficients de corrélation sont 0.991 et 0.987 du plomb et du cadmium respectivement.

A l'équilibre, la capacité maximum d'échange d'ion du Pb(II) et du Cd(II) est égale à 137.40 et 90.40 mg.g<sup>-1</sup>, respectivement. Les données d'équilibre s'accordent mieux avec le modèle de pseudo deuxième ordre et l'isotherme de Langmuir.

L'épuration des eaux industrielles est réalisée durant 3 cycles montre la grande capacité de la résine à séquestrer totalement cet élément toxique durant les deux premiers cycles (de 22 mg/L à 0.014 mg/L). Au troisième cycle, seulement des traces de cet élément sont détectés dans les effluents récupérés qui restent largement inférieur (trois moins) aux normes internationales qui exigent comme seuil de rejets permis de 0.5 mg/L. La régénération de la résine chélatante **IRC 748** après trois cycles d'adsorption du plomb des effluents de l'usine ENPEC a été réalisée à l'aide d'une solution d'HCl 1M. En effet, la totalité du plomb complexé sur l'adsorbent chélatant a été désorbée en traversant le lit de la colonne, au moins 10 volumes d'éluant sous un débit de 60 ml/h à température ambiante et pression atmosphérique. Aux mêmes conditions de travail, la détermination et la quantification du plomb et du cadmium par voie électrochimique a été étudié.

Des résultats obtenus, il ressort que la technologie d'épuration des eaux usées chargées en éléments polluants et toxiques selon le principe de l'adsorption par chélation constitue une voie alternative et prometteuse pour faire face aux conséquences désastreuses qui en découlent sur la santé des humains et l'équilibre écologique de la nature.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Pourjavadi A., Abedin-Moghanaki A., Hosseini S. H., Synthesis of poly(amidoamine)-graft-poly(methyl acrylate) magnetic nanocomposite for removal of lead contaminant from aqueous media. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016) 2437–2448.
- [2] Zhen-Zheng Wang, Hong-Dong Duan, Xia Meng, Yi-Fan Zhang, Hui-Min Qi. Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Two Modified Porous Chelating Resins Based on (3-Mercaptopropyl) Trimethoxysilane. *Macromolecular Research.* 24 (2016) 757-766.
- [3] Wei-Qi Zuo, Chen Chen, Hao-Jie Cui, Ming-Lai Fu. Enhanced removal of Cd(II) from aqueous solution using CaCO<sub>3</sub> nanoparticle modified sewage sludge biochar. *RSC Adv.*, 7 (2017) 16238.
- [4] Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu. Sorption of Pb(II) onto a mixture of algae waste biomass and anion exchanger resin in a packed-bed column. *Bioresource Technology.* 129 (2013) 374–380.
- [5] Selghi R, Différentes filières de traitement des eaux, ed Univ IZ Rabat. (2001) 22.
- [6] Paulsrud B., Haraldsen S.,. Experiences with the Norwegian approval system for small waste water treatment plants. *Wat. Sc. Techn.* 28(1993) 25-32.
- [7] Hamid Taouil, Ibn Ahmed S., Hajjaji N., Srhiri A., Evaluation De La Pollution Metallique :Manganese, Fer, Zinc, Cobalt Et Chrome Des Eaux De L'oued Tislit-Talsint (Maroc Oriental). Université Ibn Tofail. Kenitra, Maroc. P.1.
- [8] Blard Sébastien ; «AGENTS CANCÉROGÈNES : Le cadmium et ses composés » ; *CAREX CANADA* ; école de santé environnementales ; mars 2009.
- [9] Gidlow D., Lead toxicity. *Occup Med.* 65 (2015) 348–356.

- [10] Alexey A. Tinkov, Viktor A. Gritsenko, Margarita G. Skalnay, Sergey V. Cherkasov, Jan Aaseth, Anatoly V. Skalny. Gut as a target for cadmium toxicity. *Environmental Pollution*. 235 (2018) 429-434.
- [11] Lacour S., Bollinger J.C., Serpaud B., Chantron P., Arcos R., Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles. *Analytica Chimica Acta*. 428 (2001) 121–132.
- [12] Salma Ehsani Tilami, Seyed Naser Azizi. Methionine templated analcime for enhancing heavy metal adsorption. *ScienceAsia*. 43 (2017) 42–46.
- [13] Fathy El-Saied A., Saeyda Abo-Elenan A. et Fathia El-shinawy H. Removal of Lead and Copper Ions from Polluted Aqueous Solutions using Nano-Sawdust Particles. *Int J Waste Resour*. 7 (2017) 4.
- [14] Lasheen M.R., Iman Y. El-Sherif , Shaimaa T. El-Wakeel a, DinaY. Sabry , El-Shahat M.F. Heavy metals removal from aqueous solution using magnetite Dowex 50WX4 resin nanocomposite. *JMES*, 8 (2017) 503-511.
- [15] Xintaras C., Analysis paper: Impact of lead contaminated soil on public health. U.S.Department of health and human services, Agency for toxic substances and disease registry, Atlanta. (1992) , États-Unis.
- [16] Gornez C., Bosecker K. Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Thiobacillusferrooxidans* or *Thiobacillus thiooxidans*. *Geomicrobiol. J.*, 16 (1999) 233-244.
- [17] McLaughlin M.J., Zarcinas B.A., Stevens D.P. et Cook N. Soil testing for heavy metals. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 31 (2000) 1661-1700.
- [18] Lin S.L., Croos W.H., Chian E.S.K., Lai J.S., Giabbai M. et Rung C.H. Stabilization and solidification of contaminated soils. *J. Haz. Mat*. 48 (1996) 95-110.

- [19] Marino M.A., Brica R.M. et Neale C.N. Heavy metal soil remediation ; the effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. Environ: Prog. 16 (1997) 208-214.
- [20] Hurnenick M.J. et Schnoor J.L. Improving mercury (II) removal by activated carbon. J Environ. Eng. Div. ASCE. 100 (1974) 1249-1262.
- [21] Gardea-Torresdey J.L., Tang L. et Salvador J.M. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. J Haz. Mat. 48 (1996) 191-206.
- [22] François Zaviska, Traitement de Micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduelles par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse, Thèse de philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau, Université du Québec, P 4.
- [23] Dugniolle H., L'assainissement des eaux résiduelles domestiques, CSTC-revue n<sup>o</sup> 3- septembre, (1980) 44-52.
- [24] Glanic R et Benneton J-P. Caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essais de matériels d'assainissement autonome- TSM- L'eau- 84. 11 (1989) 573-584.
- [25] Emilie Bekaert. Gestion des chlorures de métaux lourds : stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifié silicaté. Thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de lille, (2004) 49.
- [26] Arris Sihem. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de Doctorat, 2008, Faculté des Sciences de L'ingénieur département de chimie industrielle. Université de constantine.

- [27] Muhammad Mahmood-ul-Hassan, Vishandas Suthar, Rizwan Ahmad, Munazza Yousra. Biosorption of metal ions on lignocellulosic materials: batch and continuous-flow process studies. *Environ Monit Assess.* 190 (2018) 287.
- [28] Launay J., Gestion des sols et apport des déchets organiques. Rapport conseil scientifique régional de l'environnement (2003).
- [29] Miquel G., Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 2001 (200-261).
- [30] Beauchamp J., les molécules humiques, Université de Picardie Jules Vernes, [http:// www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/humus.htm](http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/humus.htm)
- [31] Filali Naima, Utilisation des composés naturels (Phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Thèse de Doctorat, 2015, Université de Annaba.
- [32] L. Hartinger, Handbuch der Abwasser und Recycling Technik. 2nd Ed. Carl Hanser Verlag. München Wien, 1991.
- [33] Plomb – Wikipédia : Disponible sur <<http://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb>> [en ligne] (Consulté le 04/10/2008).
- [34] Suopajarvi T., Liimatainen H., Karjalainen M., Upola H., Niinimaki J., Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses. *J. Water Process Eng.* 2014.
- [35] Plomb dans l'environnement. Quels risque pour la santé synthèse et recommandations, Janvier 1999.
- [36] Mambo Moyo, Upenyu Guyo, Grace Mawenyiyo, Ngceboyakwethu P. Zinyama, Benias C. Nyamunda. Marula seed husk (*Sclerocarya birrea*) biomass as a low cost biosorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27 (2015) 126–132.

- [37] Roberto Lavecchia, Franco Medici, María Silvina Patterer, Antonio Zuorro. Lead Removal from Water by Adsorption on Spent Coffee Grounds. CET. 47 (2016).
- [38] Gauthier, J. .. Toxicité et bioaccumulation du cadmium chez le saumon Atlantique juvénile (*Salmo salar*) en présence de matière organique dissoute (MOD) synthétique ou naturelle. Mémoire de maîtrise. I NRS-Eau. Université du Québec. 194(1995) 101.
- [39] Catherine Jumarie. Des métaux lourds qui menacent la santé humaine et environnementale, publié dans l'UQAM Sciences Express. 2005.
- [40] Courfla Kéba DIAWARA, Maître ès-Sciences Physiques, , synthèse et caractérisation de complexants spécifiques dérivés de la diéthylènetriamine complexation avec les métaux Cd, Cu, Zn, Hg, Pb Et Ultrafiltration. Université Cheikh ANTA diop. 1995.
- [41] J. Rodif R., Analyse de l'eau: eau naturelle, eau résiduaire et eau de mer. Dunod, 7<sup>e</sup> édition. BORDAS (1984) 290.
- [42] Alexey A. Tinkov, Viktor A. Gritsenko, Margarita G. Skalnaya, Sergey V. Cherkasov, Jan Aaseth, Anatoly V. Skalny. Gut as a target for cadmium toxicity. Environmental Pollution 235 (2018) 429-434.
- [43] Haad Bessbousse. Elaboration et caractérisation de membranes complexantes pour les ions métalliques par la technique des réseaux de polymères semi interpénétrés. Thèse de doctorat. 2009 Université Hassan 1<sup>er</sup>, Maroc.
- [44] www. les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. SENAT. Org. Mai 2006.
- [45] Abdel-Raouf MS., Abdul-Raheim ARM., Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Water by Biomass-Based Materials: A Review. J. Pollut. Eff. Cont 5 (2017) 1.

- [46] Brooks C.S. Metal recovery from industrial wastes. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, États-Unis (1991).
- [47] Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006.
- [48] Osnick Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haitiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, 2009, Université de France.
- [49] Abdel-Halim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. Water Research. 37(2003) 1678-1683.
- [50] Kongsricharoern N., Polprasert C. Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. Water Science and Technology. 34 (1996) 109-116.
- [51] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology. 77 (2001) 247-255.
- [52] Crini G., Badot P.-M., Morin-Crini N., Torri G. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: CRINI G., BADOT P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris, (2007) 15-62.
- [53] Patterson J.W. Wastewater Treatment Technology. Ann Arbor Science. Ann Arbor, Michigan, (1975) 225.
- [54] Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J., Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. J. Wat. Pollut. Control Fed. 49 (1977) 2397-2410.
- [55] Wei I.W. et S. Basu. Role of the solid-liquid separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans: proceedings of the 44<sup>th</sup> industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride. (1990) 631-636.

- [56] Petters R.W., Kuy,. Removal of heavy metals from industrial plating wastewater by sulfide precipitation. "57<sup>th</sup> Industrial Waste Symposium. Water Pollution Control Federation Annual Conference. (1984) 553-568.
- [57] Dean J.G., F.L. Bosqui et K.H. Lanouette Removing heavy metals from waste water. Environ. Sci. Technol. 6(1972) 518-522.
- [58] Blais J.F, S. Dufresne et G. Mercier. Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau. 12(4) (1999) 689-713.
- [59] Naziha Faout. Récupération du chrome contenu dans les eaux usées de tanneries par adsorption sur différents types de boues d'épuration. Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maitre science (M. Sc.), 2006. Université du Québec. Canada.
- [60] Renk R.R. Treatment of hazardous wastewaters by electrocoagulation. Dans "3<sup>rd</sup> Annual conference proceeding". Colorado Hazardous Waste Management Society. 1989.
- [61] Rojo S.A. Apparatus for removing impurities from wastewater. Brevet américain. (1979) 149-953.
- [62] Hayes P.C.. Prcoessus selection in extractive metallurgiy.Hayes Publishing Co. Brisbane, 1985, Australie.
- [63] Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochimie : Principe, méthodes et applications », masson, Paris, New york, Barcelone, Milan, Mexico, Sao paulo, 1983.
- [64] Michaels A.S., Separation technique for the CPI. Chem. Eng. Prog. 64 (1968) 31-34
- [65] Reddad Z. Prcédé d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel-Etude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat,

spécialité Science pour l'ingénieur 2002, Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes. France. 287p.

[66] Bailar. Jr. J.C. The chemistry of the coordination compounds; Reinhold, New-York, (1956) 834.

[67] Dalton R.F., Quan P.M.. Novel solvent extraction reagents for recovery of zinc from sulphate leach solutions. Dans "Hydrometallurgy -94". Institution of Mining and Metallurgy and the Society of chemical industry (editeurs). Chapman and Hall. Londres, compte-rendu international hydrometallurgy symp. Cambridge, Angleterre, (1994) 601-611.

[68] Zamzov M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R., Shanks D.E. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites Sep. Sci. Technol., (25) 1990, 1555-1569.

[69] Eydet H.. Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents. "Proceeding of the EPD Congres 1993", TMS-AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, 1993 383-392.

[70] Kesraouis., Cheesemanc.R., Perryr. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals effluents. Tech. Biotechnol. 59(1994) 121-126.

[71] Lenoble V. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de doctorat, (2003) université de Limoge. France. P43.

[72] Hayes P.C.,. Process selection in extractive metallurgy, Hayes Publishing Co., Brisbane, 1985, Australie.

[73] Chuah T. G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175 (2005) 305-316.

- [74] Gaey M., Marchetti V., Clement A., Loubinoux B., Gerardin P. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. *Journal of Woods Science*, 46 (2000) 331-333.
- [75] Guclu G., Gurdag G., Ozgumus S. Competitive removal of heavy metals ions by cellulose graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 90 (2003) 2034-2039.
- [76] Orlando U. S., Baes A., Nishijima W., Okada M. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chemistry*. 4 (2002) 555-557.
- [77] Osnick Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (2009), L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [78] Reddad Z., Gérente C., Andrès Yves, Ralet M.-C., Thibault J.-F., Le Cloirec P. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*. 49 (2002) 23-31.
- [79] Gupta V. K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*. (2009)1-30.
- [80] Theo Henry Dietrich The removal of heavy metals from dilute aqueous streams by the use of ion exchange resins. (1998), Theses & Dissertations. Cape Peninsula University of Technology Digital Knowledge. Cape Technikon
- [81] Calamri D., Gaggino G.F. et Pacchetti G. Toxicokinetics of low levels of Cd, Cr, Ni and their mixture in long-term treatment on *Salmo gairdneri* Rich. *Chemosphere*. (1982).

- [82] M.A. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, 2002, Université de Neuchâtel, Suisse,.
- [83] C.H. Lai. S.L. Lo. H.L. Chiang. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. *Chemosphere* 41 (2000) 1249–1255.
- [84] Okieimen F.E., Sogbaike C.E., Ebhoaye J.E.. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers. *Separation and Purification Technology* 44 (2005) 85–89.
- [85] Al-Asheh, Z. Duvnjak. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials* 56 (1997) 35–51.
- [86] Rangel-Mendez J.R., Streat M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research* 36 (2002) 1244–1252.
- [87] Alavandar A., Sari P.S., Helmig F.G., Treatment of mercury contaminated wastewater from a pharmaceutical facility. *Proceedings of the 52<sup>nd</sup> industrial waste conferences*. Purdue University. West Lafayette. Indiana (1998) 77.
- [88] Bénard, P., R. Chahine. Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scripta Materialia*. 56(10) (2007) 803-808.
- [89] Mohamed Traoré. Conception d'une matrice de nanofibres par électrofilage et étude de son pouvoir adsorbant. Thèse de doctorat, 2014, Université du Québec, Canada.
- [90] Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens. Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Wastewaters by Ion-exchange Method. *E, Chemos*, 56(2004) 91.

- [91] Nicolas H. Bings, Annemie Bogaerts, José A. C. Broekaert. Atomic Spectroscopy. Anal. Chem. 85 (2) (2013) 670–704.
- [92] Ferrah Nacer M. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III) . Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. Algérie. 2013.
- [93] Tanimizu M., Sohrin Y., Hirata T. Heavy element stable isotope ratios: analytical approaches and applications. Anal. Bioanal. Chem. 405 (2013) 2771.
- [94] Herzog G., Beni V. Stripping voltammetry at micro-interface arrays: a review. Anal Chim Acta. (769)26 (2013) 10-21.
- [95] Faust S.D., Aly O.M Chemistry of water treatment. Lewis, 2<sup>e</sup> édition, Floride, États-Unis, (1999) 579.
- [96] Stumm W., Morgan J.J., Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters. Schnoor J.L. et A ; Zehnder (Editeur), John Wiley and Sons, New York, NY, (1996) 519-526.
- [97] Li Q., Zhai J., Zhang W., Wang M., Zhou J. Kinetic studies of adsorption of Pb(II). Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 163–167.
- [98] Purna Chandra Rao G., Satyaveni S., Ramesh A., Sessaiah K., Murthy K.S.N., Choudary N.V., Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. Journal of Environmental Management 81 (2006) 265–272.
- [99] Vater C, Enders R., Feudel M., Bolz R., Jekel M. Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. Vom Wasser. 75(1990) 47-58.

- [100] Robert L. Opération unitaire adsorption. *Technique de l'ingénieur*, j2730 a-9, (2000).
- [101] Ahmad Hosseini-Bandegharai, Mohammad Saeid Hosseini, Masoud Sarw-Ghadi, Somayye Zowghi, Esmat Hosseini, Horiyye Hosseini-Bandegharai. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue oimpregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI). *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 190–198.
- [102] Navarro R., Gallardo V., Saucedo I., Guibal E. Extraction of Fe (III) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 resin impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921). *Hydrometallurgy*. 98 (2009) 257–266.
- [103] Geneviève Rivard. Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines. comme exigence partielle de la maîtrise en sciences des pâtes et papiers. mémoire présenté à l'université du québec à trois-rivières. Canada. Novembre 2011.
- [104] Zaimawati Zainol, Michael J. Nicol. Ion exchange equilibrium of Ni (II), Co (II), Mn (II) and Mg (II) with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*. 99(2009) 175-180.
- [105] Eccles H., Greenwood H. Chelate ion-exchangers: the past and future application, a user's view. *Solvent extraction. Ion-exchange* 10(1992) 713-727.
- [106] Maria Valentina Dinu, Ecaterina Stela Dragan, Andrzej W. Trochimczuk. Sorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by iminodiacetic acid chelating resins in non competitive and competitive conditions. *Desalination*. 249 (2009) 374-379.
- [107] Fuqiang Liu, Lanjuan Li, Papan Ling, Xiaosheng Jing, Chenhui Li, Aimin Li, Xiaozeng You. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms; thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 106-114.

- [108] Fuqiang Liu, Lanjuan Li, Papan Ling, Xiaosheng Jing, Chenhui Li, Aimin Li, Xiaozeng You. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms; thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 173 (2011) 106-114.
- [109] Panpan Ling, Fuqiang Liu, Lanjuan Li, Xiaosheng Jing, Baorui Yin, Kaibo Chen, Amin Li. Adsorption of divalent metal ions onto IDA-chelating resins: Simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms. *Talanta*. 81(2010) 424-432.
- [110] Chuh-Yean Chen, Chen Li Chiang, Po-Chen Huang. Adsorption of heavy metal ion by magnetic chelating resin containing hydroxy and iminodiacetate groups. *Separation and Purification Technology*. 50 (2006) 15-21.
- [111] Rudnicki P., Kołodyńska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. *Chemical Engineering Journal*. 252 (2014) 362-373.
- [112] El-Shahat M. E., Moawed E.A., Burham N. Preparation, characterization and applications of novel iminodiacetic polyurethane foam (IDA-PUF) for determination and removal of some alkali metal ions from water. *Journal of Hazardous Materials*. 160 (2008) 629-633.
- [113] Ecaterina Stela Dragan, Maria Valentina Dinu, Gabriela Lisa, Andrzej W. Trochimczuk. Study of metal complexes of chelating resins bearing iminodiacetic acid groups. *European Polymer Journal*. 45 (2009) 2119-2130.
- [114] Benhima H., Chibane M., Sinana F., Seta P., Persin M. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions by adsorption on to microparticles of dry plants. *Colloids and Surfaces B – Biointerfaces*. 61 (2008) 10-16.
- [115] C.A. Cristophi, L. Axe. Competition of Cd, Cu, and Pb Adsorption on Goethite. *J. Environ. Eng.* 126 (2000) 66.

- [116] Didier Letourneur. Polymeres fonctionnels phosphoryles. interactions biospecifiques avec des proteines humaines : anticorps anti-adn, antiphospholides et facteurs de transcription. *thèse de doctorat*, 1988, université paris-nord. France.
- [117] Chuh-Yean Chen, Chen Li Chiang, Po-Chen Huang. Adsorption of heavy metal ion by magnetic chelating resin containing hydroxy and iminodiacetate groups. *Separation and Purification Technology*. 50 (2006) 15-21.
- [118] Eveliina Repo, Jolant K. Warchol, Amit Bhatnagar, Ackmez Mudhoo, Mika Sillanpää. Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water. *Water research*. 47 (2013) 4812-4832.
- [119] Wang, C. C., Chang, C.Y., Chen, C.Y. Study on metal ion adsorption of bifunctional chelating/ion-exchange resins. *Macromol. Chem. Phys*. 202 (2001) 882-890.
- [120] E.A. El-Sofany, Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. *Journal of Hazardous Materials*. 153 (2008) 948-954.
- [121] Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat. *Water Res*. 34 (3) (2000) 735–742.
- [122] Sylverstein R.M., Clayton Bassler G., Morrill T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. fifth ed., Wiley, New York. 1991.
- [123] Malla M.E., Alvarez M.B., Batistoni D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC 718 iminodiacetate chelating ion exchanger. *Talanta*. 57 (2002) 277-287.
- [124] Rivas B. L., Maureira A. E., Mondaca M. A. Aminodiacetic water-soluble polymer–metal ion interactions. *Eur. Polym. J*. 44 (2008) 2330.

[125] Mohamed GG., Structural chemistry of some new azo complexes. *Spectrochim Acta Part A* 57 (3) (2001) 411-417.

## ملخص

الرصاوص هو واحد من أكثر المعادن استخدامًا في المصانع المختلفة. أصبح تلوث التربة والماء بالمعادن السامة مشكلة حقيقية أو رئيسية تتعلق بالبيئة والصحة العامة.

لذلك، فإن إزالة هذا المعدن السام من مياه الصرف الصحي يمثل تحديًا كبيرًا لحماية البيئة والناس. في عملنا استخدمنا دراسة كهروكيميائية لتحديد كمية شوارد  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  في النفايات السائلة وقد تبين أن نسبة شوارد الرصاص مرتفعة جدًا بينما نسبة شوارد الكاديوم منخفضة تمامًا، بعد ذلك قمنا بدراسة خاصة انجذاب معدن الرصاص الموجود في هذه النفايات بواسطة حمض إيمينو ثنائي الأستيك وذلك عن طريق قياس الفولطي الدوري. في الخطوة الثانية، تم استخدام مادة البوليمر IRC 748 تحتوي على مجموعة حمض إيمينو ثنائي الأستيك كمادة مازة لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم من محلول مائي باستخدام الإمتزاز عن طريق العمود (Colonne adsorption mode). تقوم هذه الدراسة عن طريق تغيير تراكيز هذه المعادن في أوقات تلامس مختلفة. من أجل تفعيل جودة الإمتزاز تم دراسة الجانب الحركي من الدرجة الأولى والثانية والجانب الانتشاري بقدرة الإمتزاز عند التوازن هي 137.40 مغ/غ بالنسبة للرصاص و 90.40 مغ/غ بالنسبة للكاديوم في مدة زمنية قدرها 360 دقيقة عند درجة حرارة تساوي 25°م ودرجة حموضة تقدر بـ 5.1. فضلًا عن ذلك فإن حركية الإمتزاز لأيونات الرصاص والكاديوم على هذه المادة المازة تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية بشكل أفضل في درجة حرارة ثابتة وتراكيز مختلفة. إن ثوابت موديل لانكماير وفرندلج المبنية على النتائج التجريبية لعملية الإمتزاز لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم وجد منها معامل الارتباط التي أوضحت بأن موديل لانكماير هو الأفضل مقارنة مع موديل فرندلج وأكثر ملائمة. تم استخدام هذه المادة النازعة في حالة ديناميكية في العمود لإزالة الرصاص خاصة من النفايات السائلة من وحدة الصناعات والمنتجات الكهروكيميائية (NPEC). في الدورة الثالثة محتوى الرصاص في الماء قد انخفض من 22 مغ/لتر إلى 0.014 مغ/لتر. في النهاية تم تجديد هذه المادة عن طريق 1 مول/ل من حمض الهيدروكلوريك وذلك لإمكانية إعادة استعماله مرة أخرى، كذلك أوضحت أن إمتزاز  $Pb^{2+}$  على IRC 748 هو كيميائي. هذه النتائج تدل بوضوح على فعالية هذا الجاذب في إزالة الرصاص من الفضلات السائلة لهذا المصنع وإمكانية إعادة استخدامه في العديد من الدورات بعد مرحلة التجديد.

**الكلمات الدالة:** كهروكيمياء، ادمزاز شوارد الرصاص والكاديوم، المياه الصناعية والمستعملة، إزالة المعادن السامة، مادة مازة

## Abstract

The lead is one of the most used metals in a various factory activities. The contamination of soil and water with the metal has become a real or major environmental and public health problems or concern. Therefore, removal this toxic metal from wastewaters is a great challenge to protect environment and people. In our work we used an electrochemical study by cyclic voltammetry of the affinity of a ligand iminodiacetic acid in the free state with  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ . In the second step, the study to assess adsorbing properties of a chelating ion exchange functionalized by iminodiacetic acid group toward Pb and Cd by varying the concentration of these metals at different contact times and at a given pH. The adsorption data was analyzed using pseudo-first, pseudo-second-order kinetic, diffusional and models of Langmuir and Freundlich isotherms. The sorbent was characterized by FTIR. This adsorbent support was used in dynamic condition on column for removal Pb particularly from effluents from an industrial unit ENPEC. Finally, the exchange material, packed in bed, was regenerated in order to establish its reusability and efficiency in removing process. The adsorption rate of Pb and Cd onto the chelating adsorbent increase as the initial content and time contact increase and the maximum adsorption capacity was found to be 137.40 and 90.40 mg/g at the plateau of saturation respectively. The kinetic model of pseudo second-order is the best in the description of the evolution of removing lead and cadmium ions. The adsorption system lead and cadmium ions of the chelating resin better studied confirms Langmuir model. In column, the adsorbing support or material reduce totally the concentration of loaded Pb in effluents during the two first cycles. At the third cycle, the removal power is still great and the content of Pb in the washing was reduced from 22 mg/l to 0.014mg/l which is lower than the law's discharge levels. The regeneration of the support was achieved by 10 volume bed of 1 M HCl during thirty minutes at least, wich illustrates that the adsorption of  $Pb^{2+}$  onto adsorbent was controlled by chemisorption. These results demonstrate clearly the effectiveness of the chelating adsorbent in removing of lead from the effluents of this factory and its reusability in numerous cycles after a regeneration stage.

**Keys words:** Cyclic voltammetry, chelating sorbent; Industrial wastewaters; Lead and Cadmium adsorption; Adsorption isotherm; Lead removal.

## Résumé

Le plomb est largement utilisé dans plusieurs activités du secteur industriel. La contamination des eaux par ce métal, est un problème majeur pour l'environnement en général et la santé humaine en particulier. De ce fait, l'élimination du plomb des eaux usées est un sujet très important en ce qui a trait à l'état de l'environnement l'être humain. Dans notre travail nous avons utilisé une étude électrochimique par voltamétrie cyclique de l'affinité d'un ligand d'acide iminodiacétique à l'état libre vis-à-vis du  $Cd^{2+}$  et du  $Pb^{2+}$ . Dans la deuxième étape, une résine nommée Amberlite IRC 748 qui contient un groupement fonctionnel acide iminodiacétique capable de chélater ou de complexer le plomb et le cadmium dans une solution artificielle. L'effet des différents temps de contact et différentes concentrations initiales sur la capacité d'adsorption a été aussi établi. L'étude cinétique des modèles pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et diffusionnelle ont été étudiés. Cette résine est utilisée en condition dynamique dans une colonne pour l'élimination du Pb(II) notamment d'une unité industrielle ENPEC de Sétif. Enfin, la régénération de la résine chélatante IRC 748 après trois cycles d'adsorption du plomb utilisant des solutions effluents identiques de l'unité ENPEC est réalisées à l'aide d'une solution d'HCl 1M. L'analyse de surnageant est effectué par absorption atomique. A l'équilibre le temps maximum de contact à température de 25°C et pH= 5.1 est de l'ordre de 360 minutes et la capacité maximum d'échange d'ion du Pb(II) et du Cd(II) est égale à 137.40 et 90.40 mg.g<sup>-1</sup>, respectivement.

L'équilibre adsorbant-adsorbat a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre à différentes concentrations. Le phénomène d'adsorption des ions de plomb et de cadmium sur la résine étudiée confirme mieux le modèle de Langmuir. L'épuration des eaux industrielles est réalisés durant 3 cycles montre la grande capacité de la résine à séquestrer totalement cet élément toxique durant les deux premiers cycles (de 22 mg/L à 0.014 mg/L). Au troisième cycle, seulement des traces de cet élément sont détectés dans les effluents récupérés qui restent largement inférieur (trois moins) aux normes internationales qui exigent comme seuil de rejets permis de 0.5 mg/l. Aux mêmes conditions, le cadmium présent en traces dans les effluents industriels, Il a également montré que l'adsorption de  $Pb^{2+}$  sur IRC 748 est chimique. Ces résultats démontrent clairement l'efficacité de l'adsorbant chélatant à éliminer le plomb des effluents de l'usine et sa réutilisabilité dans de nombreux cycles après l'étape de régénération.

**Mots clés :** voltampérométrie cyclique, dépollution et protection de l'environnement, eaux industrielles, adsorption de plomb et de cadmium, Amberlite IRC 718, isotherme d'adsorption.