REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat troisième cycle

par :

LALMI Afaf

Thème :

Technologies propres appliquées à l'industrie de fabrication et de récupération de batteries

Spécialité : ***Chimie de l'eau***

Soutenue le ….. /….. / 2019

Devant le jury :

Président :	FERHATI Azedine	Pr.	Université de Batna 1
Rapporteur :	BOUHIDEL Kamel - Eddine	Pr.	Université de Batna 1
Examinateurs :	BENFARHI Saïd	Pr.	Université de Batna 1
	BELLOUM Mohamed	Pr.	Université de Batna 1
	BOUHELASSA Mohamed	Pr.	Université de Constantine 3
	CHIKHI Mustapha	Pr.	Université de Constantine 3

Dédicace

A mon père

A ma chère mère

À mes frères et ma chère sœur

À tous mes amis et collègues

À tous ma famille

Afaf

Remerciement

Cette thèse rassemble des années de recherche effectuée au sein du laboratoire de chimie et chimie de l'environnement. Je souhaite remercier mon encadreur, Monsieur le Professeur **Kamel.Eddine .BOUHIDEL** qui a suivi cette recherche avec rigueur et compétence scientifique. La confiance qu'il m'a accordée dés le début m'a permis de progresser régulièrement.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **Azzedine FEARHATI**, Professeur à l'université de Batna1 de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement Les professeurs **Mohammed BOUHELASSA** et **Mustapha CHIKHI** de l'université Constantine 3, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement Les professeurs **BENFARHI Saïd** et **BELLOUM Mohamed** de l'université Batna1, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir participer à mon jury de thèse

Je remercie chaleureusement tous les doctorants du laboratoire LCCE / « Chimie de l'Eau ».

Je tiens à remercier vivement mon encadreur de master Madame Dr. **Chahrazed AMRANE** et mes camarades **Fatiha BENMAHDI** et Dr. **TAMERSIT Sabrina**, enseignantes-chercheuses an chimie de l'eau.

Je remercie mes amies **SENOUSSI Hasna** ; **CHEMLAL Fatima** et **HAMADOUCHE Salima**.

Je remercie Monsieur **KHETTAF Sami** docteur à l'université de Batna.1

Je n'oublierais pas de remercier Messieurs **Nacer KORRA**, et **Abdessalam SOLTANE** ingénieurs de laboratoire à l'université de Batna-1, Monsieur **Salah BENSLIMANE** docteur à l'université de Constantine-1,

Finalement Je remercie chaleureusement tous ceux qui, de loin ou de prés, m'ont aidée dans ce travail. Je leur exprime ma profonde reconnaissance.

Liste des abréviations

SAA : Spectromètre d'absorption atomique

ABS : absorbance

ASV: Anodic Stripping Voltametry

HAp: Hydroxylapatite

C-Hap: l'hydroxylapatite commerciale

EI : Echange d'ions

EDI : Électrodeionisation

IR : Infrarouge

EP : électropermutation

Ks : Constant de produit de solubilité

T : Température

M : mol/L

Pa : Pascal

R-Ca : Résine cationique sous forme calcium

$[Pb^{++}]_0$: Concentration de plomb initiale

$[Pb^{++}]_{eq}$: Concentration de plomb en équilibre

$[Pb^{++}]_R$: Concentration de plomb dans la résine

$[Pb^{++}]_S$: Concentration de plomb dans la solution

Liste des figures

Chapitre I : L'industrie des batteries au plomb

Figure .I.1. Proportion de différents types de batterie utilisés dans les véhicules électriques en Chine en 2011……..... **8**

Figure .I.2. Constitution de la batterie au plomb…….. **10**

Figure .I.3. Principe de fonctionnement de l'accumulateur au Plomb……. **11**

Figure .I.4. Schéma illustrant les étapes du recyclage d'une batterie…….. **14**

Chapitre II : Chimie du plomb

Figure .II.1. Diagramme E-pH du plomb (10^{-2}M) T=25°C …… **20**

Figure .II.2. Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH……. **22**

Figure .II.3. Courbe de la solubilité de plomb en fonction du pH……... **23**

Figure. II.4. Diagramme d'espèces du plomb en milieu carbonaté …… **24**

Figure .II.5. Courbe intensité-potentiel des ions Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} par l'ASV…….. **30**

Chapitre III : Techniques de traitement

Figure III.1. La solubilité de plomb en fonction du pH en milieu carbonate et phosphate. **36**

Figure III.2. Spectre infrarouge (IR) de l'HAp…… **41**

Figure.III.3. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH…….. **43**

Figure III.4. Schématisation de la pénétration de l'eau dans une résine (sous forme H^+)... **47**

Figure III.5. Résine polystyrène-sulfonate initialement sous forme H^+ au contact NaCl… **48**

Figure III.6. Principe de fonctionnement d'électrodialyse……. **52**

Figure .III.7. Principe de l'électrodeionsation……. **56**

Figure .III.8. Principe de l'électro – permutation…… **60**

Chapitre IV : Elimination du plomb par l'hydroxylapatite

Figure. IV.1. Diagramme schématique des étapes du procédé de préparation de l'hydroxylapatite ou HAp……..... **71**

Figure .IV.2. Spectres infrarouges d'hydroxylapatite synthétique à105°C.…….. **73**

Figure .IV.3. Variation de la quantité éliminée du plomb en fonction de temps……... **75**

Figure .IV.4. Variation de la quantité éliminée de plomb en fonction du pH initial de la solution de plomb…… **76**

Figure. IV.5. Diagramme de répartition des espèces du plomb en fonction du pH…..**.....** **76**

Figure .IV.6. Variation de la quantité de plomb éliminée en fonction de la température….. **77**

Figure .IV.7. Evolution de la quantité de plomb éliminée en fonction de la concentration en plomb à l'équilibre……. **78**

Figure .IV.8. Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration initial de plomb…….**.....** **79**

Chapitre V : Elimination du plomb par le carbonate de calcium

Figure. V.1. Influence du temps de contact sur la quantité de plomb éliminée……. **88**

Figure. V.2. Influence de la température sur le rendement d'élimination de plomb …… **89**

Figure .V.3. Influence du pH sur le rendement d'élimination du plomb à T=20°C…….. **90**

Figure .V.4. Diagramme de répartition des espèces de Pb^{++} en fonction du pH obtenus par le logiciel Hydra - Medusa. Dans le milieu : Pb^{++}-H_2O-CO_3…… **90**

Figure .V.5. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} sur le rendement et la quantité éliminée du plomb à T=20°C, pH= 6…….. **91**

Chapitre VI : Elimination du plomb par résine échangeurs d'ions

Figure VI .1. Schéma du montage expérimental……. **96**

Figure VI.2. La fenêtre du logiciel GPES Manager…… **98**

Figure .VI.3. Courbe d'étalonnage pour différentes concentrations de Pb^{++} sur une électrode de carbone vitreux…… **101**

Figure .VI.4. L'influence du débit sur le rendement d'élimination de Pb^{++}……... **102**

Figure .VI.5. Influence du pH sur le rendement d'élimination de Pb^{++} par une résine Cationique Purolite C100 en colonne…….. **103**

Figure VI.6. Diagrammes de distribution des espèces Pb^{++}……... **104**

Figure .VI.7. Influence de la hauteur du lit de résine sur le rendement d'élimination de Pb^{++}…….. **105**

Figure. VI.8. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} sur la concentration de Pb^{++} fixée par la résine …… **106**

Figure. VI.9. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} dans le mélange (Ca^{++} - Pb^{++}) la concentration de Pb^{++} fixée par la résine……... **107**

Figure .VI.10. L'influence de concentration de $Ca(NO_3)_2$ sur le rendement de régénération de Pb^{++}……. **108**

Chapitre VII : Elimination du plomb par électrodeionisation

Figure .VII.1. La cellule d'électrodeionisation (EDI)…….... **116**

Figure.VII. 2. Schéma de montage expérimental d'EDI……... **116**

Figure.VII.3. Variation de la densité de courant avec le voltage dans le processus EDI d'une solution de Pb $(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L à un débit de 2.5mL/min……..... **118**

Figure.VII.4. La courbe de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu…….. **119**

Figure.VII.5. Variation de la conductivité du diluât en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu EDI de une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L…… **120**

Figure.VII.6. Evolution du rendement d'élimination de Pb^{++} en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu EDI d'une solution de Pb $(NO_3)_2$ …… **121**

Figure.VII.7. Evolution du pH du diluât en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu à débit 2.5 mL/min……. **122**

Figure.VII.8. Variation de la conductivité en plomb dans le diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu EDI d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L…... **123**

Figure.VII.9. Variation de la conductivité en plomb dans le diluât en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu EDI d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L…. **124**

Figure.VII.10. Evolution du rendement d'élimination en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L…….. **125**

Figure .VII.11. Influence du débit sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu à un voltage 5V…….. **126**

Figure .VII.12 . Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu de différentes concentrations de $Pb(NO_3)_2$……. **127**

Figure.VII.13. Variation de la concentration en plomb dans le diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu à un voltage de 5V……... **128**

Figure.VII.14. Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration lors de l'électrodésionisation en continu à un voltage de 5V……. **129**

Figure .VII.15 . Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu de différentes hauteurs……. **130**

Figure.VII.16. Variation de la conductivité dans le diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol /L…… **131**

Figure .VII.17. Evolution de la hauteur sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L…….. **131**

Figure.VII.18. Evolution le rendement d'élimination en fonction de la configuration lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L…….. **132**

Figure .VII.19. Influence de la configuration du lit de résine sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L…….. **133**

Figure.VII.20. Variation de la conductivité du sel en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu……... **134**

Figure.VII.21. Evolution de la nature de sel sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L…….. **135**

Liste des tableaux

Chapitre I : L'industrie des batteries au plomb

Tableau. I.1. L'Histoire et l'évolution des accumulateurs…….. **7**

Tableau I.2. Caractéristiques des principales technologies d'accumulateurs…….. **9**

Chapitre II : Chimie du plomb

Tableau .II.1 . Caractéristiques physico-chimiques du plomb …….. **19**

Tableau. II.2. Les produits de solubilité du plomb dans milieu (sulfures, phosphates et carbonates) à 25°C.……... **24**

Tableau.II.3. Les avantages et les inconvénients de l'adsorption atomique…… **28**

Tableau. II.4. Les avantages et les inconvénients de la voltamétrie à redissolution anodique……. **30**

Chapitre III : Techniques de traitement

Tableau.III.1. Intensité des bandes IR de l'hydroxylapatite…… **40**

Tableau.III.2. Les principales distances interarticulaires et les intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite…….. **41**

Tableau .III.3. Les produits de solubilité des polymorphes du carbonate de calcium…… **43**

Tableau.III.4. Les régénérant les plus utilisés……. **49**

Tableau.III.5. L'évolution de l'électrodeionisation …… **57**

Chapitre VI : Elimination du plomb par résine échangeurs d'ions

Tableau VI.1: Caractéristiques physico-chimiques des résines échangeuses d'ions……... **95**

Tableau VI.2: Produits chimiques et leurs marques…… **96**

Tableau VI.3. L'influence de la concentration initiale en Pb^{++} sur sa fixation sur une résine cationique purolite C100 E …… **106**

Tableau. VI.4. L'influence du rapport Ca^{++} / Pb^{++} sur la fixation de Pb^{++} sur une résine cationique purolite C100 E…… **108**

Chapitre VII : Elimination du plomb par électrodeionisation

Tableau VII.1. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions……. **114**

Tableau VII. 2. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions…… **114**

Tableau .VII.3. Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration lors de l'électrodésionisation en continu…….. **129**

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE…….. 1

Chapitre I : L'industrie des batteries au plomb

I.1.Introduction……. **6**

I.2. Les accumulateurs ou les batteries…….. **7**

I.2.1. Histoire et l'évolution des accumulateurs ……..... **7**

I.2.2. Différents types d'Accumulateurs…….. **7**

I.2.2.1. Accumulateur au Plomb-Acide ……. **7**

I.2.2.2. Accumulateurs au Nickel- cadmium…….. **8**

I.2.2.3. Accumulateurs au lithium …….. **8**

I.3. Les batteries au plomb……. **9**

I.3.1. Composition d'un accumulateur ou batterie au Plomb- Acide…… **9**

I.3.2. Théorie de base des batteries au plomb…… **10**

I.3.3. Recyclage des batteries au plomb…….. **12**

I.3.4. Les problèmes de rejets de l'industrie des batteries sur l'environnement…….. **14**

I.4. Conclusion…… **15**

Références bioligraphiques……. **16**

Chapitre II : Chimie du plomb

II.1. Introduction …… **18**

II.2. Généralité sur le plomb…… **19**

II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du plomb…….. **19**

II.2.2. Les dérivés composés du plomb……. **20**

II.2.2.1.Composés inorganique du plomb…….. **20**

II.2.2.2.Composés organiques du plomb…… **21**

II.2.3. La spéciation du plomb dans la phase aqueuse…….. **21**

II.2.4. La solubilité du plomb dans l'eau …….. **22**

II.2.5. Les sources de la pollution en plomb dans l'environnement……. **24**

II.2.5.1. Les Sources naturelles…… **24**

II.2.5.2. Les Sources anthropiques…….. **25**

II.2.6. Le devenir du plomb dans l'environnement……. **25**

II.2.6.1. Le plomb dans l'atmosphère……..... **25**

II.2.6.2. Le plomb dans les sols …….. **26**

II.2.6.3. Le plomb dans l'eau…….. **26**

II.2.7. Impact du plomb sur l'environnement……..... **26**

II.2.8. Impact du plomb sur la santé humaine……..... **27**

II.2.9. Méthodes d'analyse du plomb…….. **27**

II.2.9.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)…… **27**

II.2.9.1.1. Domaines d'application…….. **28**

II.2.9.1.2. Les avantages et les inconvénients …… **28**

II.2.9.2. Voltamètrie à redissolution anodique……. …….. **29**

II.2.9.2.1. Domaine d'application……... **30**

II.2.9.2.2. Avantages et inconvénients …….. **30**

II.2.10. Règlements et recommandations…… **31**

II.3Conclusion……. **31**

Références bibliographiques…… **32**

Chapitre III : Techniques de traitement

III.1. Introduction…… **35**

III.2. Techniques de traitement des eaux chargées en plomb……. **35**

III.2.1.Techniques chimiques…….... **35**

III.2.1.1. Précipitation chimique……..... **35**

III.2.1.1.1. Application dans le traitement des eaux chargées en plomb……..... **36**

III.2.2.Techniques physico-chimique…… **37**

III.2.2.1. Adsorption…… **37**

III.2.2.1.1. Les adsorbants…….. **37**

III.2.2.1.1.1. Charbon actif ……..... **38**

III.2.2.1.1.2. Les argiles……..... **38**

III.2.2.1.1.3. Les hydroxylapatites (HAp)……. **38**

III.2.2.1.1.3.1. Propriétés physico-chimique de L'hydroxyapatite (HAp)…… **38**

III.2.2.1.1.3.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite……..... **39**

III.2.2.1.1.3.3. Méthode de caractérisation d'HAp…… … **40**

III.2.2.1.1.3.4. Application dans le traitement des eaux usées chargées en plomb……... **41**

III.2.2.1.1.4. Les Carbonate de calcium ($CaCO_3$)……..... **42**

III.2.2.1.1.4.1. Les polymorphes de carbonate de calcium……... **42**

III.2.2.1.1.4.2. Propriétés du carbonate de calcium ……..... **42**

III.2.2.1.1.4.3. Application de $CaCO_3$ dans le traitement des eaux usées chargées en plomb……... **44**

III.2.2.2. Echange d'ions (EI)…….. **44**

III.2.2.2.1. Définition et principe de l'échange d'ions …….. **44**

III.2.2.2.2. Résine échangeuses d'ions ……... **45**

III.2.2.2.3. Types des résines échangeuse d'ions…… **45**

III.2.2.2.4. Propriétés générales des résines échangeurs d'ions……. **46**

III.2.2.2.5. Mécanisme d'échange……... **48**

III.2.2.2.6. Cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions régénérable ……..... **49**

III.2.2.2.7. Avantages et inconvénients de l'échange d'ions…….. **49**

III.2.2.2.8. Application dans le traitement des eaux usées chargées en plomb……... **50**

III.2.3. Techniques membranaire…… **51**

III.2.3.1. La nano-filtration (NF)……..... **51**

III.2.4.Techniques électro-membranaire……. **51**

III.2.4.1. Electrodialysis (ED)……..... **51**

III.2.4.1.1**.** Phénomènes liés à l'électrodialyse…… **52**

III.2.4.1.2. Application dans le traitement des eaux usées chargées en plomb……... **53**

III.2.4.1.3. Avantages et inconvénients de l'électrodialyse…… **53**

III.2.5.Techniques hybrides……. **54**

III.2.5.1. électrodeionisation……... **54**

III.2.5.1.1. Principe de l'électrodeionisation……..... …….. **54**

III.2.5.1.2. L'évolution de l'EDI……. **56**

III.2.5.1.3. Mécanisme d'élimination des ions…… **58**

III.2.5.1.4. Domaine d'application de l'électrodeionisation……..... **58**

III.2.5.1.5. Les avantage de l'électrodeionisation…….. …… **59**

III.2.5.2. Electro - permutation (EP)……... **59**

III.2.5.2.1. Domaine d'application de l'électro – permutation…… **60**

III.3. Conclusion……..... **61**

Références bibliographiques……..... **62**

Chapitre IV : Elimination du plomb par l'hydroxylapatite

IV.1. Introduction……. **69**

IV.2. Matériel et méthodes ……. **70**

IV.2.1. Elaboration de l'hydroxylapatite synthétique (HAp)…….. **70**

IV.2.2. Protocole expérimental de synthèse de l'hydroxylapatite..... **70**

IV.2.3. Préparation des solutions ……. **71**

IV.2.4. Analyse du plomb par spectrométrie d'absorption atomique…….. **71**

IV.2.5. Protocole expérimental de l'élimination du plomb…….. **72**

IV.3. Résultats et discussion…… **72**

IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)…….. **72**

IV.3.2. Influence des différents paramètres sur l'élimination du plomb…….. **74**

IV.3.2.1. Influence du temps de contact entre le plomb et l'hydroxylapatite…….. **74**

IV.3.2.2. Influence du pH initial de la solution….. …… **75**

IV.3.2.3. L'influence de la température du milieu…….…… **77**

IV.3.2.4. Influence de la concentration initiale de plomb…….. **78**

IV.4. Conclusion ……..... **81**

Référence bibioliographique ……..... **83**

Chapitre V : Elimination du plomb par le carbonate de calcium

V.1. Introduction…….. **85**

V.2 Matériels et méthodes …… **86**

V.2.1. Réactifs chimique ……. **86**

V.2.2. Méthodes d'analyses……. **86**

V.2.3. Le protocole expérimental……..... **86**

V.3. Résultats et discussions……... **87**

V.3.1 Calcul de la constante d'équilibre entre le plomb et le carbonate……. **87**

V.3.2. Les paramètres optimaux pour l'élimination du plomb…… **87**

V.3.2.1. Influence du temps de contact …….. **87**

V.3.2.2. Influence de la température ……. **89**

V.3.2.3. Influence du pH sur l'élimination de Pb^{++}…… **89**

V.3.2.4.Influence de la concentration initiale de plomb…….. **91**

V.4. Conclusion …….. **92**

Références bibliographiques……... **93**

Chapitre VI : Elimination du plomb par résine échangeuse d'ions

VI. 1. Introduction ……. **94**

VI.2. Matériel et méthodes…….. **95**

VI.2. 1. Matériaux échangeurs d'ions…… **95**

VI.2.1.1. Résine échangeuse d'ions……. **95**

VI.2. 2. Préparation d'une résine cationique sous la forme ($R\text{-}Ca^{++}$)…… **95**

VI.2. 3. Les produits chimiques…… **95**

VI.2. 4. Montage expérimentale…… **96**

VI.2.5. Méthodes d'analyse……..... **97**

VI.3. Résultats et discussion…….. **99**

VI.3.1. Modèle de Calcul de la constante d'échange K_{ech} de la résine …… **99**

VI.3.2. Analyse du plomb par anodique stripping voltametry…….. **100**

VI.3.3. Influence et optimisation de paramètres physico-chimiques sur la l'élimination du plomb par résine sous forme Ca^{++}…… **101**

VI.3.3.1. Influence du débit sur le rendement d'élimination de Pb^{++}…….. **101**

VI.3.3.2. Influence du pH sur le rendement d'élimination…….. **102**

VI.3.3.3. Influence de la hauteur du lit de résine sur le rendement d'élimination de Pb^{++}……. **104**

VI.3.3.4. Influence de la concentration initiale en Pb^{++} …….. **105**

VI.3.3.5. Influence de la proportion Ca^{++}/Pb^{++}…….. **107**

VI.3.3.6. Régénération de la résine échangeuse de cations ……. **108**

VI.3.3.7.Traitement de l'effluent de régénération par $Ca(OH)_2$…….. **109**

VI.4. Conclusion …….. **110**

Références bibliographiques…… **112**

Chapitre VII: Elimination du plomb par électrodeionisation

VII.1. Introduction…….. **113**

VII.2. Matériel et produits…….. **114**

VII.2.1. Matériaux échangeurs d'ions……. **114**

VII.2.1.1. Membrane échangeuse d'ions……. ……..... **114**

VII.2.1.2. Résine échangeuse d'ions…… **114**

VII.2.2. Les appareils ……. **115**

VII.2.3. Mesure du pH, de la Conductivité et la concentration…… **115**

VII.2.4. Description de la cellule d'EDI ……. **115**

VII.2.5. Montage experimental…… **116**

VII.2.6. Mode opératoire…….. **117**

VII. 3. Résultats et discussion …… **117**

VII.3.1. Influence des paramètres sur l'efficacité de l'EDI…….. **117**

VII.3.1.1. Influence du voltage …… **117**

VII.3.1.1.1. La courbe I-V (détermination du courant limite)…… **117**

VII.3.1.1.2. L'influence du voltage sur la conductivité de l'eau traitée…… **120**

VII.3.1.1.3. Influence du voltage sur le rendement d'élimination…….. **121**

VII.3.1.1.4. Influence du voltage sur le pH du compartiment diluât…… **122**

VII.3.1.2. Influence du débit…… **123**

VII.3.1.2.1. Influence du débit sur la conductivité du compartiment diluât……. **123**

VII.3.1.2.2. Influence du débit sur le rendement d'élimination…… **124**

VII.3.1.2.3. Influence du débit sur le flux de transfert…….. **125**

VII.3.1.3. Influence de la concentration de Pb^{++}…… **126**

VII.3.1.3.1. Influence de la concentration de Pb^{++} sur la courbe I - V ……..... **126**

VII.3.1.3.2. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} dans le compartiment central… **127**

VII.3.1.3. 3. Influence de la concentration de Pb^{++} sur le rendement…… **128**

VII.3.1.4. Influence de la hauteur du lit de résine…….. **129**

VII.3.1.4.1. Influence de la hauteur du lit de résine sur l'intensité…….. **129**

VII.3.1.4.2. Influence de la hauteur du lit de résine sur la conductivité du compartiment diluât…… **130**

VII.3.1.4.3. Influence de la hauteur du lit de résine sur le flux de transfert……. **131**

VII.3.1.5. Influence de la configuration du lit de résine dans la cellule…… **132**

VII.3.1.5.1. Influence de la configuration sur le rendement d'élimination……. **132**

VII.3.1.5.2. Influence de la configuration sur le flux de transport…… **133**

VII.3.1.6. Influence de la nature du sel …….. **133**

VII.3.1.6.1. Influence de la nature du sel sur la conductivité……. **133**

VII.3.1.6.2. Influence de la nature du sel sur le flux de transfert…….. **134**

VII.4. Conclusion…….. **135**

Références bibliographiques……. **136**

CONCLUSION GENERALE……. **137**

Annexe……. **139**

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La séparation, la purification, la valorisation ou l'élimination du plomb des milieux aqueux, objet de cette recherche, n'est pas uniquement un enjeu scientifique ou environnemental; ce problème est aussi fortement lié aux énormes défis énergétiques mondiaux des prochaines décennies où la batterie au plomb pourrait jouer un rôle stratégique, peut être même décisif. Cela donnerait une impulsion sans pareil à la consommation de ce métal lourd, à la fois très utile, mais aussi hautement toxique et fortement polluant. Il est ainsi difficile de parler de l'élimination du plomb Pb^{++} de rejets ou de matrices pollués (eau, sol et air) sans discuter de l'avenir de la batterie au plomb, consommatrice de plus de 80% de ce métal lourd et source majeure de la pollution par Pb. Outre cela et après l'interdiction des carburants, des canalisations et des peintures au plomb, et l'avènement des énergies renouvelables, c'est la batterie au plomb qui se retrouvera à la tête de cette pollution et sera donc pointée à l'index. Elle constituera donc un des principaux défis environnementaux de l'avenir.

Malgré son age avancé et ses évidents inconvénients (danger, toxicité, poids…) la batterie au plomb de Planté a encore un bel avenir devant elle grâce à son coût imbattable, à sa fiabilité reconnue et à l'absence d'alternative viable pour ses usages classiques automobiles et automoteurs et grâce aussi aux nouvelles perspectives et stratégies énergétiques mondiales; en effet la batterie, quel qu'en soit le type ou la technologie, sera un acteur incontournable aussi bien pour les besoins en stockage des énergies renouvelables que pour la voiture électrique de demain. Compte tenu des études prospectives et comparatives la part de marché, par ailleurs gigantesque, et les chances de succès de la batterie au plomb sont loin d'être négligeables. Cela augure d'une forte demande et de hautes cadences de production. Cela va augmenter la demande en plomb et renforcer sa position en tant que matériau énergétique incontournable de l'avenir. La batterie au plomb sera donc un acteur omniprésent dans toutes les stratégies énergétiques et automobiles futures des pays développés et des constructeurs automobiles.

Malheureusement il y aura aussi une pollution de plus en plus élevée. Celle-ci sera l'un des obstacles majeurs au succès de la batterie au plomb dont l'avenir sera ainsi intimement lié à la protection de l'environnement et, plus spécifiquement, aux technologies d'élimination du plomb. Beaucoup d'exemples, sur les cinq continents, illustrent cette dichotomie du plomb qui

sont son indispensabilité en tant que matériau énergétique vital et ses méfaits sanitaires et environnementaux reconnus à travers sa très haute toxicité, sa dissémination et du volume des rejets polluants de ses industries et usages qui vont donc constituer une réelle menace pour les trois compartiments de l'environnement et ainsi se répercuter sur la faune, la flore et l'être humain.

Ce problème de la pollution des eaux par le plomb ne se limite pas à cette industrie des batteries; différentes autres fabrications impliquant le plomb contribuent à la pollution par Pb^{++}. Ce métal peut même se retrouver dans les eaux potables et usées domestiques, grâce à une pollution diffuse, en partie due aux batteries usagées non recyclées ou aux eaux résiduaires industrielles encore contaminées.

Il est largement reconnu que la contamination par le plomb est responsable de graves maladies qui touchent le rein, le cerveau, le sang et même le squelette où Pb^{++}, se substituant au calcium, causera de graves maladies.

Le respect des normes de rejet de Pb^{++}, par ailleurs extrêmement sévères (moins de 0.01 mg/L pour l'eau potable et 0.5 mg/L pour les eaux usées) et l'ampleur du volume des rejets polluants, vont donc exiger des technologies de dépollution à la fois efficaces, adaptées mais aussi concurrentielles.

Les traitements actuels des rejets de Pb^{++} s'inspirent fortement de ceux appliqués aux autres métaux lourds, particulièrement dans l'industrie des traitements de surface; la précipitation du métal sous forme d'hydroxyde $M(OH)_n\downarrow$, suivie d'une coagulation – floculation, décantation et filtration, est la plus simple et la plus répandue. Cependant la construction d'ouvrages volumineux, le transfert de la pollution vers la boue précipitée, le non – respect des normes par les eaux traitées et rejetées et l'absence de recyclage en sont les principaux inconvénients qui s'illustrent par la difficile gestion de ces boues toxiques, la nécessité d'un traitement tertiaire des eaux avant rejet et la salinisation des eaux traitées. Cette situation est, malheureusement, très répandue dans les usines algériennes de fabrication de batteries au plomb; en effet ce thème de recherche s'inspire d'une réalité nationale, celle du complexe ENPEC de Sétif (Algérie). Celui – ci utilise un traitement conventionnel de traitement qui présente tous les inconvénients

précédents. Dans le but d'y remédier, cette thèse s'est attelée à appliquer les technologies propres où notre pays accuse un retard considérable; celles ci sont basées sur les principes suivants:

- ✓ L'économie et le recyclage de l'eau; cette usine rejette plus de 300 m^3/jour et ne pratique aucun recyclage;
- ✓ La valorisation des polluants (acide et Pb); actuellement ces polluants ne sont pas récupérés et sont perdus dans les rejets, accentuant la pollution;
- ✓ L'élimination de la pollution au rejet de l'usine; actuellement l'eau rejetée reste polluée (5 – 15 mg/L de Pb^{++}). Outre cela l'usine produit des boues, déchets solides, très toxiques et difficiles à gérer (stockage, transport, devenir).

L'industrie de la batterie, présente dans la majorité des pays du monde pour des raisons évidentes de recyclage, n'a pas bénéficié de ces progrès pour différentes raisons. Elle s'est limitée au traitement de neutralisation de l'acide suivi de la précipitation par la chaux. Le résultat final est une boue toxique et difficile à gérer (déshydratation, transport, entreposage et devenir) et une eau traitée encore polluée par Pb^{++}. La boue est un mélange de $CaSO_4$, $PbSO_4$ et de $Pb(OH)_2$. Malgré un pH optimal de la précipitation la solubilité du plomb reste élevée, ne respectant pas les normes de rejet et nécessitant un traitement tertiaire complémentaire.

La pollution des eaux par le plomb sera ainsi caractérisée par de faibles concentrations (5 – 15 mg/L, solubilité du $PbSO_4$), un faible pH pour les eaux résiduaires industrielles issues des usines de batteries et de plus faibles concentrations pour les eaux potables et usées domestiques avec un pH neutre. Ces faibles concentrations suggèrent l'échange cationique comme traitement idéal. Malheureusement le manque de sélectivité, la très forte affinité de Pb^{++} pour la résine et, ainsi, la difficile et coûteuse régénération accompagnée de précipitations – colmatage, n'ont pas permis l'évolution souhaitée entraînant la recherche d'autres alternatives. Différentes techniques ont été étudiées; cela va du développement de résines chelatantes variées aux procédés membranaires en passant par l'adsorption sur une grande variétés de matériaux plus ou moins sophistiqués, l'électrolyse, l'électrocoagulation…toutes présentent de sérieux inconvénients tels le coût, le colmatage, la difficulté de régénération, le déplacement de la pollution vers des déchets solides, la perte et la dissémination du plomb, des boues toxiques…. Les faibles concentrations et l'acidité pénalisent les techniques électrochimiques.

Cette recherche propose des alternatives de traitement des eaux polluées par le plomb basées sur les hypothéses suivant :

- ✓ Traitement par une résine cationique forte conventionnelle, disponible et largement utilisée, la Purolite C100 E, et s'inspire de l'échelle de sélectivité suivante: Hg^{++} › Pb^{++} › Ba^{++} › Sr^{++} › **$\underline{Ca^{++}}$** › Cu^{++} › Mg^{++} › K^{+} › Na^{+} › H^{+}. Ainsi l'utilisation d'une résine sous forme initiale Ca^{++} va uniquement fixer sélectivement les cations dont l'affinité est supérieure à celle de Ca^{++}(Pb^{++}…), excluant tous les cations communs des eaux naturelles ainsi que les métaux lourds commun (Cu^{++}, Zn^{++}…) transformant une résine ordinaire, la Purolite C100 E, en un échangeur hyper sélectif de Pb^{++} pour les eaux polluées par le plomb. Telle était la première hypothèse de cette recherche; la régénération de la résine saturée en Pb^{++} par une solution concentrée de $Ca(NO_3)_2$ en constitue la deuxième hypothèse ; l'écart modéré des coefficients de sélectivité présage d'une régénération faisable similaire à celle de l'adoucissement.
- ✓ Traitement par l'électrodeionisation, une technique électromembranaire qui combine l'électrodialyse et l'échange d'ions. Cette étude a été réalisée sur un pilote conçu en notre laboratoire.
- ✓ Traitement par l'hydroxylapatite et de carbonate de calcium. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité de fixations des ions métalliques, leur abondance dans la nature et leur faible coût.

Cette thèse de doctorat comporte deux parties.

La première partie concerne une synthèse bibliographique. Elle est subdivisée en trois chapitres :

Chapitre I, généralité sur l'industrie de la batterie au plomb.

Chapitre II, une étude bibliographique approfondie sur la chimie du plomb. Les principaux domaines d'application du plomb et son impact environnemental sont détaillés.

Chapitre III, les différentes techniques de traitement appliquées sur les eaux polluées par le plomb.

La deuxième partie est consacrée à la description des procédures expérimentales, les résultats obtenus et leur interprétation. Elle comporte les chapitres suivants :

Dans **les chapitres IV et V**, nous avons étudié la possibilité d'élimination du plomb sur l'hydroxylapatite et carbonate de calcium. Des essais en batch ont été réalisés pour étudier l'influence du pH, du temps de contact et de la température et la concentration initiale de plomb sur l'efficacité du traitement.

Le **chapitre VI** est consacré à l'étude de la faisabilité de l'élimination du plomb par résine échangeuse d'ion sous forme Ca^{++} et la régénération de la résine saturée en Pb^{++} par une solution concentrée de $Ca(NO_3)_2$.

Enfin, le dernier **chapitre VII,** nous avons appliqué un nouveau procédé, l'électrodéionisation ou EDI, en couplant les deux techniques (électrodialyse et échange d'ion) pour étudier la faisabilité et l'efficacité du traitement les eaux polluées par le plomb.

Chapitre I
L’industrie de la batterie au plomb

I.1.Introduction

Actuellement les batteries jouent un rôle très important dans diverses applications. Elles deviennent un acteur incontournable, car elles peuvent fournir une alimentation immédiate en cas de besoin **(Kadiran, 2012)**.

Malgré les considérables efforts et continus visant à développer de nouvelles sources d'énergie électrochimiques secondaires légères et peu coûteuses, l'ancienne batterie «au plomb», inventée il y a 118 ans, n'a toujours pas été détrônée en tant que système de batterie majeur. Aujourd'hui, des centaines de millions de cellules plomb-acide sont utilisées pour démarrer des automobiles, fournir de l'énergie électrique de secours, pour l'éclairage des wagons et le démarrage des moteurs.

L'avènement et le développement rapide et incontournable des énergies renouvelables va exiger des moyens de stockage de l'énergie considérables; vus son modeste coût et sa grande fiabilité, et malgré ses évidents inconvénients, la batterie au plomb pourrait avoir une place de choix parmi ses autres concurrentes; de ce fait la production de ce métal, par ailleurs très toxique et polluant, ira en augmentant.

La fabrication de batteries représente plus de 85% de la consommation totale du plomb dans le monde, par ailleurs le taux de recyclage des batteries plomb-acide aux États-Unis est d'environ 99% **(Bernardes et al., 2004)**.

Dans ce chapitre on va entamer le principe de fonctionnement d'une batterie au plomb, sa fabrication et les différents processus de recyclage des batteries au plomb usagées ainsi que l'impact des rejets de l'industrie des batteries sur l'environnement.

I.2. Les accumulateurs ou les batteries

Le terme "accumulateur" est utilisé pour un élément rechargeable. Un accumulateur est donc un générateur réversible: il peut stocker (accumuler) de l'énergie, en convertissant l'énergie chimique en forme électrique. En charge, l'énergie électrique est convertie et stockée sous forme d'énergie chimique à travers des réactions d'oxydoréduction. En décharge, l'élément fonctionne en mode générateur. Dans ce cas, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique, et les réactions inverses se produisent aux électrodes **(Kadiran, 2012)**.

I.2.1. Histoire et l'évolution des accumulateurs

L'historique de la découverte de l'accumulateur repose sur quelques dates clés mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau. I.1. L'Histoire et l'évolution des accumulateurs **(Pop et al., 2005)**.

Année	Développement
1800	L'italien Alessandro Volta découvrait le premier accumulateur non rechargeable (pile Volta).
1859	L'invention de la première batterie rechargeable par le physicien français Gaston Planté (batterie au plomb).
1989	Waldemar Junger, invente le premier accumulateur rechargeable nickel-cadmium (NiCd) en utilisant une électrode au nickel, une autre au cadmium et une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte
1990	Au début des années 1990, il apparut des accumulateurs Nickel- hydrure Métallique (NiMH)
1991-2000	Le premier accumulateur à base de lithium a été commercialisé en 1991 par le constructeur Japonais Sony.

I.2.2. Différents types d'Accumulateurs

Il existe plusieurs types d'accumulateurs d'énergie, les principaux sont :

I.2.2.1. Accumulateur au Plomb-Acide

Ce type d'accumulateur inventée en 1859 par Gaston Planté, est la plus utilisée malgré le développement de technologie (Figure I.1) , car elle est peu coûteuse, fiable et disponible **(Caumont, 1997, Newnham, 1994)**.

La croissance du marché mondial des batteries au plomb est passée à 12 milliards d'euros en 2002 ce qui représente 65% de la production totale (**Kubis, 2003)**. Ce chiffre s'explique ainsi ; malgré le développement d'autres types des batteries, la batterie au plomb reste majoritairement employée dans les domaines du démarrage et de la traction **(Tian et al., 2014)**.

I.2.2.2. Accumulateurs au Nickel- cadmium

Les batteries de Nickel- Cadmium ont une structure physique semblable à celles du Plomb-Acide. Dans ce type d'accumulateur l'électrode positive est constituée d'oxoyhydroxyde de nickel NiOOH et l'électrode négative est en cadmium Cd. L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium **(Sauer, 2011)**.

I.2.2.3. Accumulateurs au lithium

Les batteries Li-ion est l'une des batteries rechargeables les plus avancées, au cours des dernières décennies. Elles constituent actuellement la principale source d'énergie mobile pour les appareils électroniques portables, exclusivement utilisées dans les téléphones portables et les ordinateurs portables **(Deng, 2015)**.

Il existe trois grandes familles de batteries au lithium : Lithium métallique, Lithium-ion et Lithium-polymère **(Eddahech, 2013)**.

Le tableau 1.2 résume les principales technologies d'accumulateurs avec quelques unes de leurs spécificités.

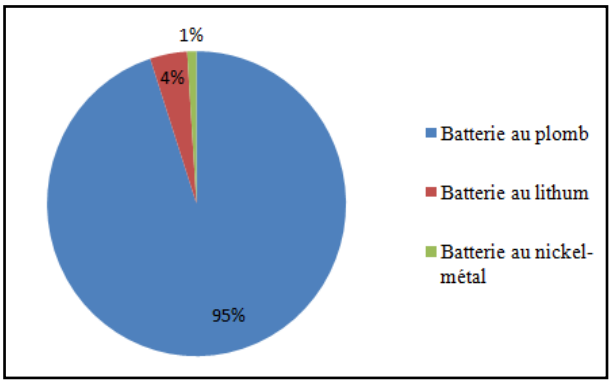


Figure .I.1. Proportion de différents types de batterie utilisés dans les véhicules électriques en Chine en 2011 **(Zhang, 2013)**.

Tableau I.2. Caractéristiques des principales technologies d'accumulateurs **(Ferreira et al., 2013)**.

Accumulateur / Caractéristiques	Pb-acide	Li-ion	Ni-MH	Ni-Cd
Tension nominale	2	3.7	1.2	1.2
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	50-80	200-600	140-435	60-150
Densité d'énergie massique (Wh/Kg)	30-50	75-250	30-110	50-75
Densité de puissance (W/Kg)	75-300	100-5000	250-2000	150-230
Cycle de vie (année)	5-15	5-20	3-15	5-20
Coût ($/kWh)	200-400	600-2500	800-1500	800-1500

I.3. Les batteries au plomb

La batterie au plomb est le type le plus ancien de batterie rechargeable. C'est un dispositif de stockage électrique qui utilise une réaction chimique réversible pour stocker l'énergie **(Kadiran, 2012)**. Il est constitué d'une plaque de plomb spongieux (Pb) et d'une plaque de bioxyde de plomb (PbO_2) plongées dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4).

I.3.1. Composition d'un accumulateur ou batterie au Plomb- Acide

Une batterie au plomb se compose de plusieurs éléments insérés dans un boîtier en plastique ou en ébonite (voir la figure I.2), les principaux constituants d'une batterie sont les suivants : une borne positive et une borne négative en plomb qui fournissent des points de connexion à des dispositifs externes; une série de plaques positives et négatives séparées, soit par des plaques ou par des feuilles poreuses de PVC, de plastique polyéthylène, de microfibres de verre ou de résines phénoliques qui permettent la circulation facile des ions dans l'électrolyte. Les plaques positives sont constituées d'une grille en alliage de plomb (Pb-Sb ou Pb-Ca) recouverte par une pâte de plomb métallique poreuse et les plaques négatives sont constituées d'une grille en alliage de plomb recouverte d'une pâte de dioxyde de plomb.

Le matériel de la grille est un alliage de plomb parce que le plomb pur est un matériau mécaniquement fragile.

Les plaques sont alternées dans la batterie, avec des séparateurs entre elles, qui sont fabriqués d'un matériau poreux qui permet le flux de l'électrolyte. Un groupe de plaques positives et négatives, avec des séparateurs, constituent un "élément". Un élément plongé dans un électrolyte (acide sulfurique) constitue une "cellule" de batterie **(Jolly and Rhin, 1994)**.

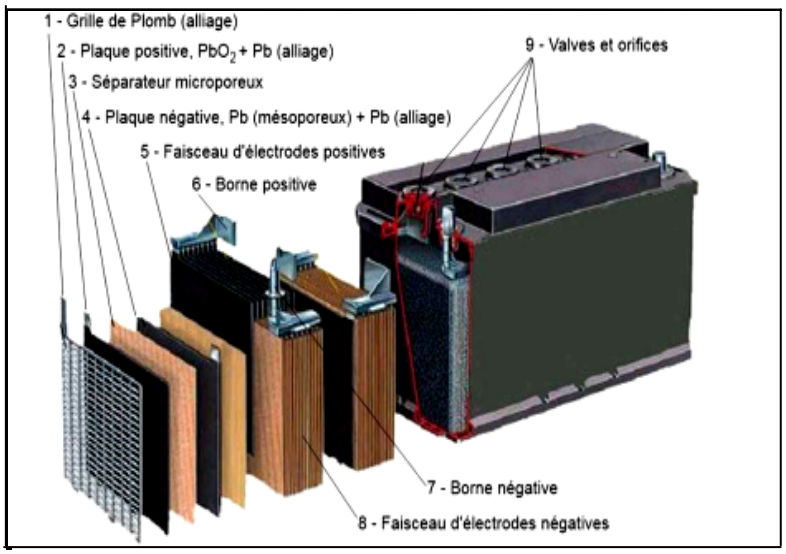


Figure .I.2. Constitution de la batterie au plomb **(Jolly and Rhin, 1994)**.

I.3.2. Théorie de base des batteries au plomb

La première théorie du système plomb / acide (Figure. I.3) a été publiée par Gladstone et Tribe en 1882 **(Garche, 1990)**. Ces auteurs ont déclaré que la batterie au plomb est constituée de deux plaques à base de plomb. La plaque positive contient du dioxyde de plomb PbO_2 et la plaque négative du plomb pur sous forme spongieuse. Lorsqu'elle est immergée dans de l'acide sulfurique dilué à 36%, le potentiel électrique entre les deux plaques est de 2 volts.

Pendant la décharge, la batterie fournit l'énergie électrique générée par plusieurs réactions chimiques qui se produisent en même temps. Une réaction réductrice se produit aux électrodes positives (cathode) lorsque le peroxyde de plomb (PbO_2) se transforme en sulfate de plomb ($PbSO_4$). Par ailleurs, sur les plaques négatives (anode), une réaction oxydante se produit et le plomb métallique se transforme en sulfate de plomb; les ions sulfates de

l'électrolyte réagissent avec Pb^{++} résultant des plaques négatives et positives, formant du sulfate de plomb sur les deux surfaces.

Electrode positive : $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2é \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ (I.1)

Electrode négative : $Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+ + 2é$ (I.2)

Pendant la charge, le courant électrique convertit les plaques revenant à leur état initial (PbO_2 / Pb) et le sulfate en acide sulfurique. La densité de l'électrolyte augmente également à nouveau.

Electrode positive : $PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2é$ (I.3)

Electrode négative : $PbSO_4 + 2H^+ + 2é \rightarrow Pb + H_2SO_4$ (I.4)

Réaction globale (Charge/décharge) : $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{Charge}}{\overset{\text{Décharge}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$ (I.5)

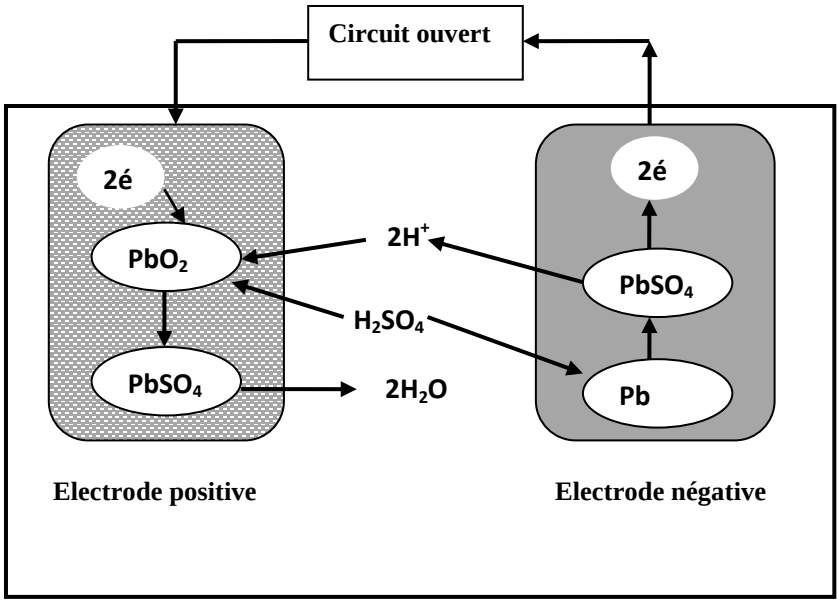


Figure .I.3. Principe de fonctionnement de l'accumulateur au Plomb **(Kiehne, 2003)**.

Ce principe de fonctionnement de la batterie explicite la nature des espèces chimiques mises en jeu ; cela aiderait à mieux cerner la composition des eaux résiduaires issues d'une usine de fabrication de batteries dont les principales activités sont la récupération des batteries usagées, pour récupérer le plomb, et la fabrication de la nouvelle batterie.

I.3.3. Recyclage des batteries au plomb

La batterie au plomb contient des éléments toxiques ayant des effets nocifs sur l'environnement et l'être humain. Pour réduire ces effets, les batteries peuvent être recyclées et réutilisées au lieu d'être déchargées sans contrôle dans la nature. Alors le recyclage des batteries est l'un des processus de recyclage les plus intéressants, en raison de la possibilité de récupérer des quantités importantes de plomb à fin de réduire la dispersion du plomb dans l'environnement. De plus, la récupération des batteries usagées présente l'avantage de consommer moins d'énergie que la production de plomb à partir de minerai (la production de plomb recyclé nécessite de 35 à 40% de l'énergie de la production de plomb à partir de minerai).

Les auteurs **(Tibet and Coruh, 2015, Jolly and Rhin, 1994, Kreusch et al., 2007)** ont mentionné qu'environ de 95 à 99 % des batteries usagées aux États-Unis et en Europe sont recyclées. En Algérie ces statistiques ne sont pas disponibles et une étude sur ce sujet, devenir des piles et des batteries, est de la plus grande urgence.

Le processus de recyclage des batteries au plomb usagées est illustré dans les étapes suivantes **(Jolly and Rhin, 1994)**:

1. Collecte et transport des batteries dans une usine de recyclage : Les batteries au plomb doivent être collectées et transportées pour éviter les effets nocifs sur la santé et la pollution de l'environnement.
2. Séparation des différents composants des batteries : Les batteries sont fragmentées mécaniquement ou manuellement pour retirer l'acide des différents composants.
3. Fusion et affinage des composants en plomb : Les composants en plomb sont envoyés dans un four pour être fondus. Après la fusion, les scories sont retirées et le plomb fondu non affiné peut être versé dans des moules et laissé à refroidir ou bien être immédiatement versé dans un creuset (récipient en fonte) où il reste à l'état fondu avant d'être affiné. L'objectif du procédé d'affinage est de produire du plomb d'une grande pureté ou des alliages (requérant l'ajout d'oligoéléments spécifiques dans la

cuve d'affinage) pouvant être utilisés pour fabriquer une nouvelle batterie au plomb. Le plomb fondu est ensuite versé dans des moules et laissé à refroidir.

4. Nettoyage, puis concassage ou fusion des composants en plastique : Les composants en plastique recyclable sont nettoyés, puis concassés ou broyés et fondus. Le plastique fondu est extrudé en forme de boulettes qui peuvent ensuite être utilisées pour fabriquer d'autres produits en plastique, et notamment des boîtiers de batterie neufs . Dans de nombreuses usines de recyclage de petite taille situées dans les pays à revenu faible et intermédiaire, les boîtiers en plastique des batteries sont rarement recyclés ; ils sont soit jetés, soit brûlés.

5. Purification et traitement de l'électrolyte (acide sulfurique) : Il est possible de récupérer l'électrolyte pour le réutiliser ou de le neutraliser à l'aide d'un alcalin ($NaOH$, $Ca(OH)_2$), puis de le traiter pour éliminer le plomb et les autres contaminants avant de le déverser dans le réseau d'égouts. Il est également possible de purifier la solution et d'extraire le sulfate de sodium pour l'utiliser dans la fabrication de détergents ou d'autres produits. Cette étape comprend les réactions suivantes:

$$PbSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)_{2\downarrow} + CaSO_4 \qquad (I.6)$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \qquad (I.7)$$

C'est ce procédé de neutralisation – précipitation qui est utilisé dans l'usine étudiée, l'ENPEC de Sétif. Le rejet de boues toxiques, le non-recyclage de l'eau et le non respect des normes de rejet caractérisent ce procédé ; en effet les eaux résiduaires rejetées dans l'Oued Bousselem, affluent du barrage de Ain Zada (Sétif), contiennent encore de 3 à 10 mg/L de Pb^{++}.

6. Elimination de la poussière de plomb : A chacune de ces étapes, des vapeurs et de la poussière de plomb s'échappent dans l'air, contaminant les lieux de travail et l'environnement général. L'utilisation de procédés automatisés dans un espace clos et de dispositifs de maîtrise de la pollution permet de réduire ces émissions.

Les étapes du processus de recyclage des batteries sont illustrées dans le schéma suivant (Figure. I.4).

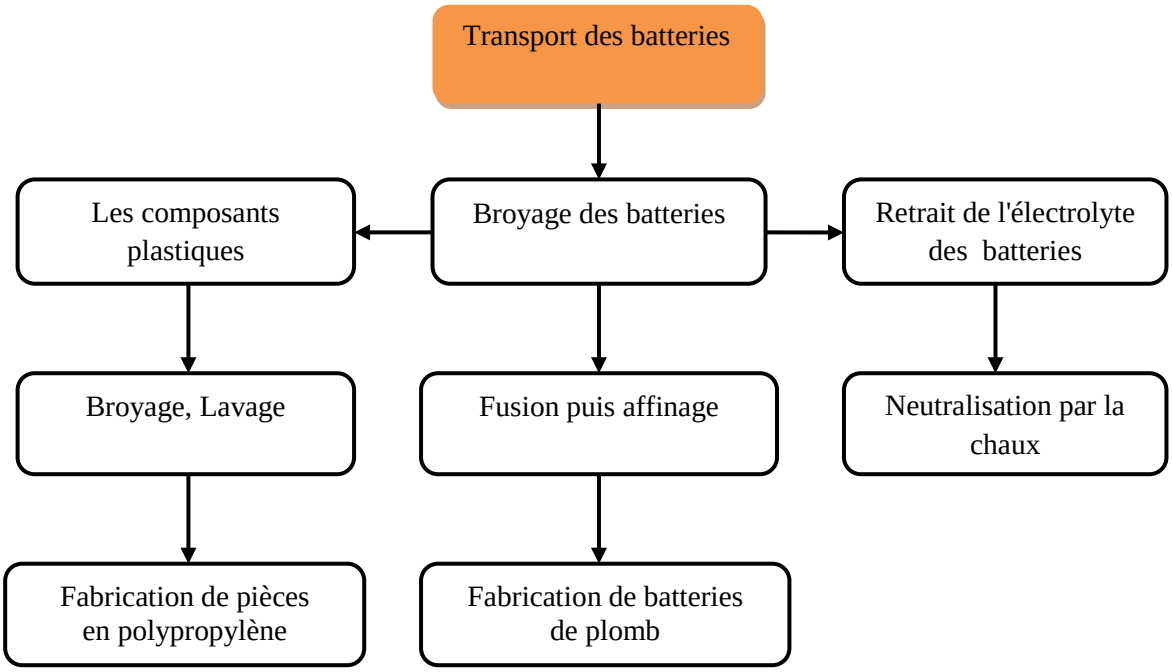


Figure .I.4. Schéma illustrant les étapes du recyclage d'une batterie.

I.3.4. Les problèmes de rejets de l'industrie des batteries sur l'environnement

Les principales voies d'exposition au plomb découlant du recyclage des batteries au plomb usagées sont dues à des émissions dans l'environnement. Celles-ci ont lieu à différentes étapes du processus de recyclage. Les particules et les vapeurs de plomb qui s'échappent dans l'air peuvent être inhalées et se déposent par ailleurs sur le sol, les plans d'eau et d'autres surfaces, et notamment dans les jardins et les maisons. Par ailleurs, les déchets issus de la transformation du plomb risquent de contaminer le sol et les plans d'eau s'ils ne sont pas traités et correctement éliminés. D'autre part l'acide résiduaire contenant une forte teneur en plomb est une autre source de pollution s'il est déversé dans l'environnement sans aucun traitement. Le plomb peut se retrouver dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire d'aliments cultivés dans des sols contaminés, par dépôt direct sur les cultures, par le biais d'animaux destinés à l'alimentation qui se nourrissent dans des zones contaminées et consomment des particules de plomb, et via des poissons et crustacés qui vivent dans des eaux contaminées **(JOST, 2001).**

En revanche le recyclage des batteries n'est pas le seul problème environnemental que pourrait être engendré par l'industrie des batteries. Lors de la fabrication d'une batterie,

certains produits sont générés tels que l'oxyde de plomb, le plomb métal et l'acide sulfurique, reputés comme très toxiques pour l'environnement et la santé humaine.

I.4.Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les principales caractéristiques des accumulateurs au plomb acide, qui est toujours très utilisés malgré les efforts déployés dans le but de mettre au point de nouveaux accumulateur. L'accumulateur au plomb, découvert en 1860 par Planté, reste de nos jours le générateur le plus fiable.

A travers la recherche bibliographique réalisée dans ce chapitre, on peut déclarer que l'industrie de fabrication de batterie est une source de pollution de l'environnement par le plomb et le processus de recyclage de la batterie est la cause principale.

Le but de cette recherche est de proposer des alternatives de traitement des eaux résiduaires basées sur les technologies propres :

- Recyclage et économie de l'eau ;
- Valorisation des sous produits et polluants particulièrement le Pb^{++} dissout ;
- L'élimination de la pollution au rejet par l'introduction de méthodes simples et efficaces).

Références bioligraphiques

Bernardes, A., Espinosa, D. C. R.,Tenório, J. S. 2004. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. Journal of Power Sources, 130, 291-298.

Caumont, O. 1997. Détermination de l'état de charge dune batterie plomb acide en utilisation véhicule électrique. Thése doctorat en Génie électrique, Université Lille 1.

Deng, D. 2015. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. Energy Science & Engineering, 3, 385-418.

Eddahech, A. 2013. Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride. thése de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.

Ferreira, H. L., Garde, R., Fulli, G., Kling, W.,Lopes, J. P. 2013. Characterisation of electrical energy storage technologies. Energy, 53, 288-298.

Garche, J. 1990. On the historical development of the lead/acid battery, especially in Europe. Journal of power sources, 31, 401-406.

Jolly, R.,Rhin, C. 1994. The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene. Resources, Conservation and Recycling, 10, 137-143.

JOST, M. Technical guidelines for the environmentally sound management of lead-acid battery waste. The Basel Convention on the control of Transboudery Movements of Hazardous Wastes and their Disposal, 2001.

Kadiran, M. S. 2012. Charging and discharging methods of lead acid battery. Thése de doctorat, Université de Malaisie Pahang.

Kiehne, H. A. 2003. Battery technology handbook, Second Edition .Wankelstrasse 13, D 71272, Renningen Malsheim, German.

Kreusch, M., Ponte, M., Ponte, H., Kaminari, N., Marino, C.,Mymrin, V. 2007. Technological improvements in automotive battery recycling. Resources, conservation and recycling, 52, 368-380.

Kubis, R. 2003. Market for lead (Pb) batteries in Europe–current situation and prospects. Journal of Power Sources, ELSEVIER, 116.

Newnham, R. 1994. Advantages and disadvantages of valve-regulated, lead/acid batteries. Journal of power sources, 1, 149-153.

Pop, V., Bergveld, H. J., Notten, P.,Regtien, P. P. 2005. State-of-the-art of battery state-of-charge determination. Measurement Science and Technology, 16, R93.

Sauer, D. U. 2011. Electrochemical storage for photovoltaics. Luque, A e Hegedus, A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2nd ed. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons, 896-953.

Tian, X., Gong, Y., Wu, Y., Agyeiwaa, A.,Zuo, T. 2014. Management of used lead acid battery in China: Secondary lead industry progress, policies and problems. Resources, Conservation and Recycling, 93, 75-84.

Tibet, Y.,Coruh, S. Lead release from lead-acid batteries slag using waste materials: Full factorial design analysis. Proceeding of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 2015.

Zhang, Q. 2013. The current status on the recycling of lead-acid batteries in China. Int J Electrochem Sci, 8, 6457-6466.

Chapitre II
Chimie du plomb

II.1. Introduction

Cette thèse avait comme principal objectif l'application des technologies propres pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie de la fabrication de batteries au plomb; l'élimination, la valorisation, la concentration, la purification,…de ce métal hautement toxique va ainsi exiger une excellente connaissance de la chimie de ce métal particulièrement en milieu aqueux. En effet ce métal présente une grande versatilité chimique; il peut participer à une grande variété de réactions allant de l'oxydoréduction en passant par la précipitation, la complexation,…Outre cela il peut interagir avec une grande variété de matériaux utilisés en technologies propres; nous citerons:

- Les matériaux «adsorbants » tels les échangeurs d'ions, le charbon actif, les argiles, l'hydroxyapathite, le calcaire,…
- Les matériaux membranaires d'électrodialyse, d'osmose inverse,…
- Les matériaux d'électrodes très utilisés pour son élimination (électrolyse) ou pour son analyse (ASV par exemple).
- Les matériaux et matrices biologiques vivantes tels le corps humain, la faune et la flore de notre environnement.…

L'activité industrielle génère des effluents aqueux qui posent des problèmes pour l'environnement et pour la santé humaine. En particulier, le plomb (Pb^{++}) est classé comme métal lourd dangereux **(Volesky, 2001)**. Ce métal peut être propagé et se retrouve ainsi dans tous les compartiments de l'environnement (eau, air, sol,).

Ce chapitre est une description générale sur la chimie du plomb. On s'intéresse plus particulièrement aux propriétés physico-chimiques et spéciation dans l'eau. Egalement on va présenter l'impact négatif du plomb sur l'environnement et sur la santé humaine.

Ce chapitre présente ainsi les différentes méthodes conventionnelles d'analyse du plomb, les règlements et les recommandations pour protéger l'homme et l'environnement.

II.2. Généralité sur le plomb

Le plomb est un métal exploité depuis 5000 ans; son utilisation est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles qui sont aujourd'hui à l'origine de sa large diffusion dans l'environnement**(Cecchi, 2008)**.

II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Le plomb est un élément chimique qui appartient au groupe IV b de la classification périodique des éléments chimiques. C'est un métal dur avec une couleur grise bleuâtre, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Sa configuration électronique est Xe $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$ avec deux électrons non appariés sur la dernière couche. Cette configuration électronique autorise les degrés d'oxydation (+II) et (+IV) en plus de la forme métal. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau .II.1 . Caractéristiques physico-chimiques du plomb **(Gilbin, 2001)**.

Symbole	Pb
Numéro atomique	82
Masse volumique	207 g/mol
Point de fusion	327 °C
Point ébullition	1749 °C
Résistivité électrique à 20C°	192 nΩ·m
Valence	0, +II, +IV

Le plomb peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation 0, +II, +IV. Dans l'environnement la forme prédominante est Pb(II). Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. La figure I.1 résume tous les états d'oxydation du plomb en milieu aqueux en fonction du pH (courbe E-pH).

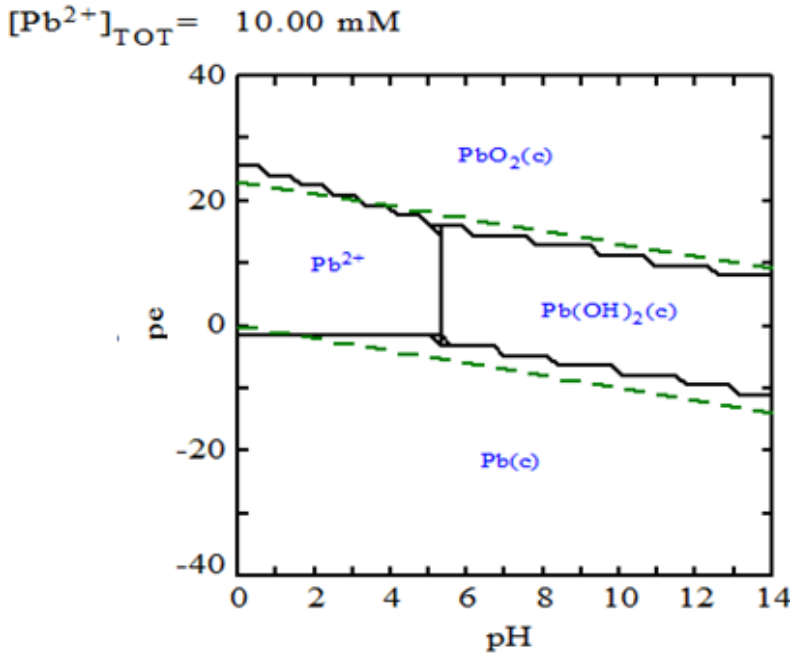


Figure II.1. Diagramme E-pH du plomb (10^{-2}M) T=25°C, obtenues par le logiciel Hydra - Médusa.

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec l'air humide, une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. Lorsque l'eau et l'oxygène sont à la fois présents, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$).

Ainsi, le plomb résiste très bien à l'action des acides sulfuriques, phosphoriques, chromiques et à de nombreux autres produits chimiques industriels. En revanche, sa résistance est faible vis-à-vis de l'acide nitrique, des hydracides et des acides organiques, ainsi que des bases.

II.2.2. Les dérivés composés du plomb

II.2.2.1.Composés inorganique du plomb

Parmi les dérivés du plomb, les oxydes de plomb et certains sels présentent un intérêt dans le cadre des sources d'intoxication **(Chanel et al., 1999)**.

- Monoxyde de plomb (PbO), est rencontré sous forme de cristaux jaunes ou jaunes rougeâtres et préparés industriellement par oxydation à l'air du plomb fondu.
- Le bioxyde de plomb (PbO_2), existe sous forme d'une poudre cristalline noire qui se décompose lentement sous l'effet de la lumière. C'est un produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et soluble à chaud dans les solutions de soude.

- La galène, ou sulfure de plomb (PbS), est une forme naturelle du plomb qui se présente sous la forme d'une poudre noire. Elle est très peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'acide nitrique dilué
- L'anglésite, ou le sulfate de plomb ($PbSO_4$), est rencontré dans la nature sous la forme de cristaux blancs. Il est peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans les acides et les bases concentrés.
- La cérusite**,** le carbonate neutre de plomb ($PbCO_3$) est un composé naturel qui possède l'aspect d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'éthanol, l'ammoniaque mais soluble dans l'acide nitrique et l'acide acétique dilués.
- Le bichlorure de plomb($PbCl_2$), est un produit qui est présent sous la forme de cristaux blancs soluble dans l'eau et très solubles dans les solutions de potasse ou de soude.

II.2.2.2.Composés organiques du plomb

Le plomb a la capacité d'être lié au carbone pour donner des dérivés de composés organiques comme le plomb tétra-éthyle, $Pb(C_2H_5)_4$ et le plomb tétra-méthyle $Pb(CH_3)_4$, utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence et très soluble dans les graisses et les huiles **(Garnier, 2005)**.

II.2.3. La spéciation du plomb dans la phase aqueuse

En phase aqueuse, le plomb se trouve soit sous forme d'ion libre (Pb^{++}) soit sous forme précipitée ou de complexe. Ces formes sont conditionnées par différents facteurs physico-chimiques notamment le pH, le potentiel redox qui peuvent contrôler la solubilisation des espèces de plomb comme les montre la figures II.1. Les diagrammes E_H- pH du plomb montrent que Pb(IV) n'est stable que dans des milieux aqueux très oxydants et alcalins alors que Pb(0) n'est stable que dans des milieux très réducteurs et alcalins.

Dans les eaux naturelles les ions Pb^{++} peuvent être complexés ou précipités par les ions carbonates, parce que les eaux naturelles se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités. D'autre part, dans les eaux acides, le Pb^{++} peut être associé aux sulfates ($PbSO_4$), alors que pour des pH élevés (plus de 8 unités) le Pb^{++} se trouve sous forme d'hydro-complexes Figure (II.2.).

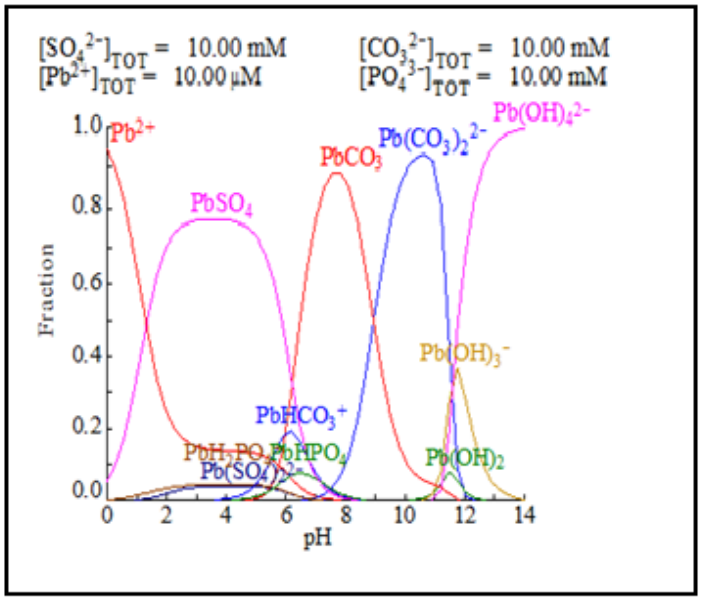


Figure .II.2. Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH, obtenues par le logiciel Hydra Medusa.

II.2.4. La solubilité du plomb dans l'eau (Naylor and Dague, 1975, Schock, 1980)

La solubilité du plomb dans une solution aqueuse est influencée en premier lieu par le pH du milieu. Dans des milieux d'un pH inférieur ou égal à 8 Le plomb se dissout, formant des ions plomb, Dans la plage de pH 8-11, le plomb précipite sous forme d'hydroxyde de plomb. L'hydroxyde de plomb se dissous dans des solutions de pH > 11 pour donner des hydro-complexes (Figure II.3).

$$Pb(OH)_{2\downarrow} + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_3^- + H^+ \qquad K_1 = \frac{[Pb(OH)_3^-][H^+]}{[Pb(OH)_2]} \qquad (II.1)$$

$$Pb(OH)_3^- + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4^{2+} + H^+ \qquad k_2 = \frac{[Pb(OH)_4^{2-}][H^+]}{[Pb(OH)_3^-]} \qquad (II.2)$$

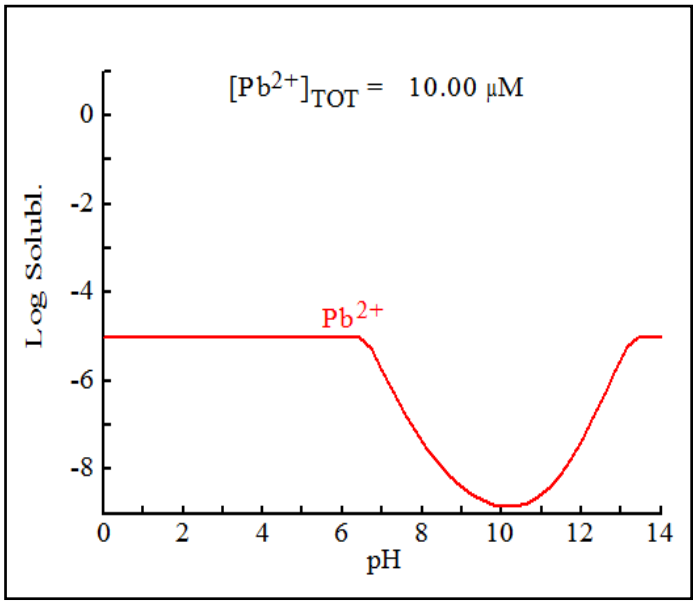


Figure .II.3. Courbe de la solubilité de plomb en fonction du pH, obtenus par le logiciel Hydra Medusa.

Dans le système plomb-dioxyde de carbone-eau, la solubilité du plomb dépend à la fois du pH et de la concentration en ions carbonate. Le plomb peut exister sous forme d'ion dans des solutions de pH <5. Dans l'intervalle de pH compris entre 5 et 8,5, le plomb précipite sous forme de carbonate:

$$Pb^{++} + CO_3^{-} \rightleftarrows PbCO_{3\downarrow} \qquad \text{(II.3)}$$

Entre pH 8,5 et 12,5, le plomb précipite sous forme d'oxyde de plomb ou de carbonate de plomb. Au-delà de pH 12,5, le complexe d'hydroxyde de plomb commence à se former (Figure II.4).

Le tableau II.2 fournit les constantes de produit de solubilité de plomb dans milieu sulfures, carbonates, phosphates **(Blais et al., 2008).**

Tableau. II.2. Les produits de solubilité (pK_s) du plomb dans milieu (sulfures, phosphates et carbonates) à 25°C

	pK_s
$Pb(OH)_{2\downarrow}$	16.1
$PbCO_{3\downarrow}$	13.3
$PbS_{\downarrow}$	27
$Pb_3(PO_4)_{2\downarrow}$	43.5

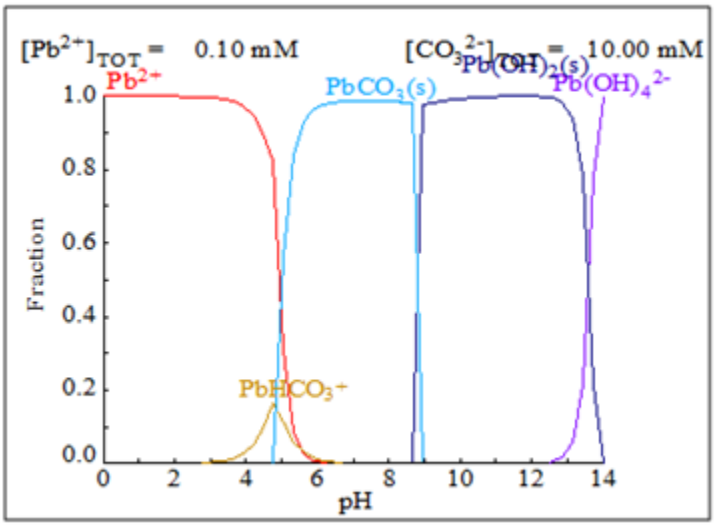


Figure. II.4. Diagramme d'espèces du plomb en milieu carbonaté, obtenues par le logiciel Hydra Medusa.

II.2.5. Les sources de la pollution en plomb dans l'environnement

II.2.5.1. Les Sources naturelles

Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre où sa concentration moyenne est comprise entre 10 et 20 mg/kg. Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérussite (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Dans le minerai, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb. Les principales sources de ces minerais sont les émissions volcaniques. La production de plomb peut aussi résulter de la décomposition radioactive de l'uranium, du thorium et du radon, mais c'est une source naturelle mineure de cet élément**(Nduwayezu, 2010)**.

II.2.5.2. Les sources anthropiques

Les activités de l'homme contribuent d'une grande part à la pollution des matrices environnementales par le Pb. Cette origine anthropique est multiple car les utilisations du passé au présent du plomb sont très nombreuses **(Sirven, 2006)**.

- Activités métallurgiques : Elles comprennent la métallurgie de première fusion lors de laquelle le minerai de plomb subit différents traitements afin d'extraire le plomb et les autres métaux.
- Production d'essence au plomb : Le tétraéthyle de plomb était le principal constituant dans l'essence pour augmenter l'indice d'octane.
- Accumulateurs : Les batteries au plomb sont constituées de 2 électrodes, une positive ($PbO_2/PbSO_4$) et une négative ($Pb/PbSO_4$) immergées dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les batteries restent la principale utilisation du plomb actuellement **(Ruetschi, 1977).**
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie Électronique ;
- cartouches et grenailles de plomb et lest de pêche : Des études ont montré que cette utilisation était responsable du saturnisme des oiseaux **(Baron, 2001)**.
- Peintures, pigments : Le plomb a également été utilisé comme composante de nombreux pigments en peinture. Le Pb_3O_4 est appliqué sous forme d'une couche antirouille sur de l'acier. L'acétate de plomb est souvent ajouté à la peinture ou aux vernis comme dessiccateurs.

II.2.6. Le devenir du plomb dans l'environnement

Le plomb émis, naturellement ou par activité anthropique dans l'environnement, est transféré dans les divers compartiments des écosystèmes atmosphériques, terrestres et aquatiques. Ce transfert est en fonction de la forme physico-chimique du métal et des facteurs environnementaux (pH, dureté, …) **(Cecchi, 2008)**.

II.2.6.1. Le plomb dans l'atmosphère

Le plomb est présent dans l'air du fait des émissions industrielles et l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel du plomb a été créé. Le plomb brulé dans les moteurs de voitures génère des sels de plomb (chlorure). Ces sels pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des pots

d'échappement de voitures. En conséquence, la teneur en plomb de l'air est donc la plus élevée dans les zones industrielles (2.5µg/m^3) urbaines et la plus faible dans les zones rurales (0.5µg/m^3) **(Lovering, 1976)**.

II.2.6.2. Le plomb dans les sols

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle. Elle résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie **(Bourrelier et al., 1998)**.

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation ou formation de complexes ioniques. Le plomb possède une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse et la matière organique. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique. La mobilité et la biodisponibilité du Pb dans les sols dépend de leurs propriétés physico-chimiques, La texture du sol et la teneure de la matière organique **(Cecchi, 2008)**.

II.2.6.3. Le plomb dans l'eau

Dans l'eau, le plomb se trouve sous forme ionique (très mobile), des complexes organiques avec des matériaux d'humus dissous, attachés à des particules colloïdales comme l'oxyde de fer (fortement lié et moins mobile lorsqu'ils sont disponibles sous cette forme que sous forme d'ions libres) ou de particules solides d'argile ou de restes morts d'organismes (mobilité très limitées). La spéciation du plomb diffère dans l'eau douce et l'eau de mer. Dans l'eau douce le plomb existe principalement sous forme de cation divalent (Pb^{++}) dans des conditions acides et forme du $PbCO_3$ et du $Pb(OH)_2$ dans des conditions alcalines. Dans l'eau de mer les espèces dominantes sont les carbonates $PbCO_3$ ou les chlorures $PbCl_2$ et $PbCl^+$ **(Cossa and Lassus, 1989)**.

II.2.7. Impact du plomb sur l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Les sels de plomb pénètrent dans, l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère, une partie de ce plomb retombe sur terre

lorsqu'il pleut. Alors, le cycle du plomb est provoqué par les productions de l'homme ; il est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb **(Flora et al., 2002, FWI, 2001, Chanel et al., 1999, Pattee and Pain, 2003)**.

II.2.8. Impact du plomb sur la santé humaine

Le plomb est un métal lourd qui est toxique à de très faibles niveaux d'exposition ainsi il a des effets aigus et chroniques sur la santé humaine. C'est un système toxique multi-organes qui peut causer des effets neurologiques, cardiovasculaires, rénaux, gastro-intestinaux, hématologiques et reproductifs. Le type et la gravité des effets dépendent du niveau, de la durée et du moment de l'exposition. Le plomb s'accumule dans l'os et peut servir de source d'exposition plus tard dans la vie. Les composés organo-plomb, tels que les composés tri-alkyl-plomb et tétra-alkyl-plomb, sont plus toxiques que les formes inorganiques de plomb. En générale les symptômes d'intoxication par le plomb sont l'anémie, l'insomnie, des maux de tête, des étourdissements, de l'irritabilité, la faiblesse des muscles, des hallucinations et des dommages rénaux **(Garnier, 2005, Papanikolaou et al., 2005)**.

L'exposition aiguë provoque des coliques et des encéphalites accompagnées parfois d'ataxie, de convulsions, de coma et même de décès. L'exposition chronique peut entraîner chez l'enfant une déficience de son développement intellectuel, des problèmes de comportement, une altération de la fonction auditive et une perturbation de la croissance **(Islam, 2008)**.

II.2.9. Méthodes d'analyse du plomb

Plusieurs méthodes ont été rapportées pour analyser et mesurer la tenure du plomb dans la solution, tel que les méthodes colorimétriques, spectrométriques et électrochimiques. Le choix de la méthode d'analyse est basé sur plusieurs paramètres comme le coût, la précision, la limite de détection, la sensibilité et la disponibilité des appareils. Dans notre étude on s'intéresse principalement à l'utilisation des méthodes électrochimique (La voltamétrie anodique inverse) et méthodes spectrométrique (L'absorption atomique).

II.2.9.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet de doser les éléments chimiques même à l'état de traces (quelques ppm) contenus dans un échantillon. Cette analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert : $ABS = \varepsilon.l.C$

Le dosage du plomb par la SAA repose sur le principe qu'un atome soumis à un rayonnement d'énergie E = hυ, peut passer d'un état fondamental à un état excité, caractérisé par des électrons à un niveau d'énergie plus élevé et instable **(Delves, 1970)**.

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, une lampe à cathode creuse du même matériau que l'élément à analyser, un brûleur, un nébuliseur, un monochromateur, un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

II.2.9.1.1. Domaines d'application

Parmi toutes les techniques de spectroscopie atomique, l'absorption atomique, surtout pour l'analyse des ions métalliques, est la plus utilisée à cause de sa simplicité et sa grande sensibilité. On trouve dans la littérature beaucoup d'exemples sur l'application de la SAA soit pour l'analyse des métaux dans l'eau **(Batley and Matousek, 1977, Radulescu et al., 2014)** , dans les aliments et des boissons **(Jorhem and Engman, 2000)**, dans les sols **(Tüzen, 2003)**, et dans les liquides biologiques.

II.2.9.1.2. Les avantages et les inconvénients

Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau. II.3. Les avantages et les inconvénients de l'adsorption atomique.

Avantages	Inconvénients
✓ Une méthode d'analyse qualitative et quantitative, haute sensibilité, grande spécificité. ✓ faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffi) et facilité de préparation des solutions étalons.	✓ Nécessite d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique et un mélange air – acétylène comme carburant est assez dangereux. ✓ Domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc.…) avec des concentrations assez faibles. ✓ Parfois l'existence d'interférences chimiques sévères qui diminuent la précision de l'analyse (exemple calcium / phosphore).

II.2.9.2. Voltamétrie à redissolution anodique (ASV Anodic Stripping Voltametry)

C'est une technique électro-analytique sensible **(Amrane, 2018)**. Elle consiste à utiliser une électrode de travail, qui peut être une électrode à goutte de mercure. Cette méthode d'analyse est principalement utilisée pour la détermination quantitative des traces (10^{-12}-10^{-7}) de cations métalliques qui peuvent former un amalgame avec le mercure **(Locatelli and Torsi, 2000, Batley and Florence, 1974, Florence, 1970)**.

L'analyse par la voltamétrie anodique inverse peut être réalisée en trois étapes :

1. Etape de préparation des électrodes à film métalliques :

Elle est basé sur l'électrodéposition des ions (Hg^{2+},Bi^{3+},Au^{2+}) sur la surface de l'électrode de travail à partir d'une solution métallique (mg/l) sous l'application d'un potentiel constant pendant un temps fixe .

2. Etape d'accumulation (pré -concentration) :

Dans cette étape un potentiel négatif est imposé à l'électrode de mercure ; le métal contenu dans la solution sous agitation est réduit à la surface de la goutte de mercure en produisant un amalgame métal-mercure M(Hg). L'agitation permet de réduire la couche de diffusion autour de la goutte de mercure.

$$M^{n+} + Hg + né \rightarrow M(Hg) \qquad (II.4)$$

3. Etape de redissolution :

Une fois 1a pré-concentration terminée, on laisse reposer la solution quelques instants en arrêtant l'agitation puis on fait un balayage des potentiels vers les potentiels positifs.

$$M(Hg) \rightarrow M^{n+} + Hg + né \qquad (II.5)$$

Les réactions d'oxydation créent un courant spécifique et proportionnel à la concentration des espèces métalliques. L'intensité de ce courant est enregistrée en fonction du potentiel. Par la suite un voltampéro-gramme est obtenu avec en abscisse l'échelle de potentiel et en ordonnée l'intensité du courant. Les pics sont spécifiques de chaque espèce métallique réactive et leur hauteur est proportionnelle à leur concentration initiale (Figure II.5) **(Amrane, 2018)**.

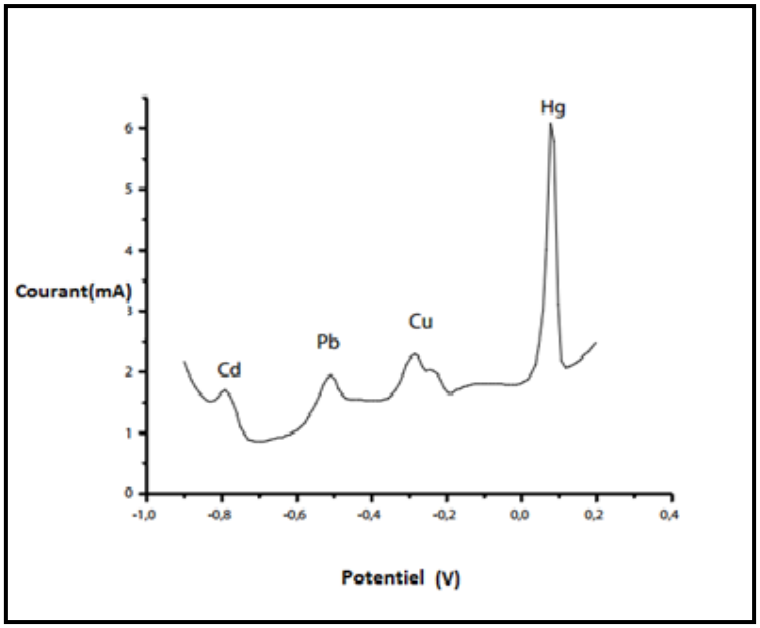


Figure .II.5. Courbe intensité-potentiel des ions Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} par l'ASV**(Amrane, 2018)**.

II.2.9.2.1. Domaine d'application

La voltamétrie anodique stripping, a été appliquée à l'urine **(Huiliang et al., 1987)**, a l'os après calcination , au sang total **(Jagner et al., 1981)**, au eaux usées **(Gardiner and Stiff, 1975)** .

II.2.9.2.2. Avantages et inconvénients (Batley and Gardner, 1977).

Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau. II.4. Les avantages et les inconvénients de la voltamétrie à redissolution anodique.

Avantages	Inconvénients
✓ L'AVS offre une excellente sensibilité (10^{-12}M dans certains cas). ✓ Une bonne reproductibilité et un coût peu onéreux. ✓ La spécificité, efficacité et rapidité. ✓ Possibilité de détecter plusieurs espèces métalliques, en une seule expérience.	✓ La formation de composés intermétalliques tels que Cu - Zn dans le mercure. ✓ Lors de l'analyse d'une solution riche en matière organique, il est indispensable de protéger la surface de l'électrode contre l'adsorption irréversible des constituants organiques à la surface de l'électrode de travail.

II.2.10. Règlements et recommandations

Selon les recommandations de l'OMS (organisation mondiale de la santé) et la législation française, la concentration limite du plomb dans l'eau potable est de 10µg/L. Cette valeur a été reprise dans la directive européenne 98/83 du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine **(Organization, 2009)**. Les normes des rejets industriels en Algérie fixent la concentration admissible de plomb à 0,5 mg/L pour les nouvelles installations et à 1 mg/L pour les anciennes installations.

II.3.Conclusion

Ce chapitre a montré la diversité des réactions que peut produire le plomb:

- La formation de précipités peu solubles tels les sulfates, hydroxydes, carbonates, phosphates,…ces réactions sont à la base de beaucoup de traitements conventionnels ; cette connaissance théorique va être très utile à la compréhension des procédés de traitement objets du prochain paragraphe; outre cette compréhension, on s'en est inspiré pour traiter les eaux polluées par le calcaire et l'hydroxyapathite qui font l'objet de deux chapitres expérimentaux. Ces réactions de précipitation aident aussi à mieux comprendre la pollution des sols et des sédiments aquatiques;
- La formation de complexes variés; cela explique la solubilisation du plomb dans les milieux aquatiques et sa capacité de bio – accumulation et son transfert à travers la chaine alimentaire ;
- Grâce à ses propriétés d'acide de Lewis, le plomb s'hydrolyse pour donner des hydrocomplexes qui sont responsables de la ressolubilisation et de la difficulté à respecter les normes de rejets dans les usines de récupération et de fabrication des batteries au plomb.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les différents procédés de traitement qui peut servir à l'élimination du plomb.

Réferences biliographiques

Amrane, C. 2018 Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels : développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires. Thése de doctorat Université El-Hadj Lakhdar - Batna 1

Baron, p. 2001. Suppression de l'utilisation de la grenaille de plomb de chasse dans les zones humides exposant les oiseaux d'eau au saturnisme. Rapport Inspection Générale de l'Environnement, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

Batley, G.,Florence, T. 1974. An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 55, 23-43.

Batley, G.,Gardner, D. 1977. Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. Water Res, 11, 745-756.

Batley, G. E.,Matousek, J. P. 1977. Determination of heavy metals in sea water by atomic absorption spectrometry after electrodeposition on pyrolytic graphite-coated tubes. Analytical Chemistry, 49, 2031-2035.

Blais, J., Djedidi, Z., Cheikh, R. B., Tyagi, R.,Mercier, G. 2008. Metals precipitation from effluents. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 12, 135-149.

Bourrelier, P.-H., Berthelin, J.,Pédro, G. 1998. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion:[organisé par l'Académie des sciences, 11 mai 1998], Tec & Doc.

Cecchi, M. 2008. Devenir du plomb dans le système sol-plante: Cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du plomb et de deux plantes potagères (Fève et Tomate). Thése de doctorat en agrosystèmes, ecosystèmes et environnement, Institut national polytechnique de Toulouse

Chanel, O., Dollfus, C., Haguenoer, J.-M., Hartemann, P., Huel, G., Larroque, B., Lison, D., Marret, S., Pinon-Lataillade, G.,Prémont, J. 1999. Plomb dans l'environnement: quels risques pour la santé. Institut national de la santé et de la recherche médicale (INSERM).

Cossa, D.,Lassus, P. 1989. Le cadmium en milieu marin: biogéochimie et ecotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER.

Delves, H. 1970. A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry. Analyst, 95, 431-438.

Flora, S. J., Kannan, G. M., Pant, B. P.,Jaiswal, D. K. 2002. Combined administration of oxalic acid, succimer and its analogue for the reversal of gallium arsenide-induced oxidative stress in rats. Archives of toxicology, 76, 269-276.

Florence, T. 1970. Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 27, 273-281.

FWI 2001. Toxic and Hazardous Materials in Electronics: An Environmental Scan of Toxic and Hazardous Materials in IT and Telecom Products and Waste. Environment Canada, National Office of Pollution Prevention and Industry Canada, Computers for Schools Program Ontario, Canada.

Gardiner, J.,Stiff, M. 1975. The determination of cadmium. lead, copper and zinc in ground water, estuarine water, sewage and sewage effluent by anodic stripping voltammetry. Water research, 9, 517-523.

Garnier, R. 2005. Toxicité du plomb et de ses dérivés. EMC-Toxicologie-pathologie, 2, 67-88.

Gilbin, R. 2001. Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires: spéciation, biodisponibilité et toxicité. Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). Thése de doctorat, Université Montpellier I; University of Geneva.

Huiliang, H., Jagner, D.,Renman, L. 1987. Automated determination of lead in urine by means of computerized flow potentiometric stripping analysis with a carbon-fibre electrode. Talanta, 34, 539-542.

Islam, M. 2008. Development of adsorption media for removal of lead and nitrate from water. Thesis of doctoral, National institute of technology ,Rourkela,India.

Jagner, D., Josefson, M., Westerlund, S.,Aaren, K. 1981. Simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood and in serum by computerized potentiometric stripping analysis. Analytical chemistry, 53, 1406-1410.

Jorhem, L.,Engman, J. 2000. Determination of lead, cadmium, zinc, copper, and iron in foods by atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NMKL1 collaborative study. Journal of AOAC International, 83, 1189-1203.

Locatelli, C.,Torsi, G. 2000. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. Microchemical Journal, 65, 293-303.

Lovering, T. 1976. Lead in the environment–summary. Lead in the Environment. US Department of the Interior, US Government Printing Office, Washington, DC, USA, 1-4.

Naylor, L. M.,Dague, R. R. 1975. Simulation of lead removal by chemical treatment. Journal-American Water Works Association, 67, 560-565.

Nduwayezu, I. 2010. Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements. Thése de doctorat, Université du Québec à Montréa.

Organization, W. H. 2009. World health statistics 2009, World Health Organization.

Papanikolaou, N. C., Hatzidaki, E. G., Belivanis, S., Tzanakakis, G. N.,Tsatsakis, A. M. 2005. Lead toxicity update. A brief review. Medical science monitor, 11, RA329-RA336.

Pattee, O. H.,Pain, D. J. 2003. Lead in the environment. Handbook of ecotoxicology, 2, 373-399.

Radulescu, C., Dulama, I., Stihi, C., Ionita, I., Chilian, A., Necula, C.,Chelarescu, E. D. 2014. Determination of heavy metal levels in water and therapeutic mud by atomic absorption spectrometry. Rom. Journ. Phys, 59, 1057.

Ruetschi, P. 1977. Review on the lead—acid battery science and technology. Journal of Power Sources, 2, 3-120.

Schock, M. R. 1980. Response of lead solubility to dissolved carbonate in drinking water. Journal-American Water Works Association, 72, 695-704.

Sirven, J.-B. 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thése de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.

Tüzen, M. 2003. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. Microchemical Journal, 74, 289-297.

Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy, 59, 203-216.

Chapitre III
Techniques de traitements des effluents chargés au plomb

III.1. Introduction

La présence de plomb dans l'environnement peut entraîner des risques à long terme pour la santé des êtres humains et des écosystèmes. Le plomb peut causer des dommages au système nerveux, le rein, le foie et le système reproducteur. Donc, ce métal doit être éliminé pour protéger les personnes et l'environnement. Il y a un effort considérable qui se fait pour développer des technologies efficaces pour éliminer le plomb ou au moins le réduire à des concentrations faibles dans les eaux industrielles ou dans les eaux potables.

Dans ce chapitre, nous ferons une revue sur les diverses techniques d'élimination de plomb dans les eaux telles les techniques chimiques, physicochimies, membranaires, électro-membranaires et combinaisons hybrides.

III.2. Techniques de traitement des eaux chargées en plomb

III.2.1.Techniques chimiques

III.2.1.1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est une technique permettant d'éliminer les ions métalliques dissous dans les eaux polluées de manière à former des substances insolubles qui deviennent alors possibles à séparer. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Cette technique est employée en milieu industriel pour réduire la concentration de matières métalliques dissoutes dans l'eau à cause de sa simplicité et de son faible cout **(Fu and Wang, 2011)**.

En général la précipitation du plomb sous forme d'hydroxydes est la technique la plus couramment utilisée pour la récupération des métaux en solution. Elle permet la neutralisation de l'acidité libre de l'effluent et la précipitation d'hydroxydes de plomb peu solubles selon la réaction .

$$Pb^{++} + 2OH^{-} \rightleftarrows Pb(OH)_{2\downarrow} \qquad \text{(III.1)}$$

Cet équilibre de précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique K_s , appelée produit de solubilité.

$$K_s = \left[Pb^{++}\right]\left[OH^{-}\right]^2 = 10^{-16.1} \qquad \text{(III.2)}$$

La précipitation du plomb par les carbonates ou par les phosphates est une technique alternative efficace au traitement par l'hydroxyle. **(Mayer et al., 1988)** indiquent que plusieurs raisons justifient l'utilisation de la précipitation par les carbonates: 1) la précipitation a lieu à un pH inférieur à celle des hydroxydes (Figure III.1) ; 2) les précipités ainsi formés sont plus denses et ils décantent mieux; 3) les boues produites ont de meilleures caractéristiques ; compte tenu de ces propriétés, ils pourraient être utilisés comme traitement tertiaire en complément aux hydroxyles. En effet les effluents liquides de l'usine étudiée ont une concentration excessive en Pb (5 à 10 mg/l), essentiellement due à la persistance d'hydrocomplexes $Pb(OH)_3^-$,…

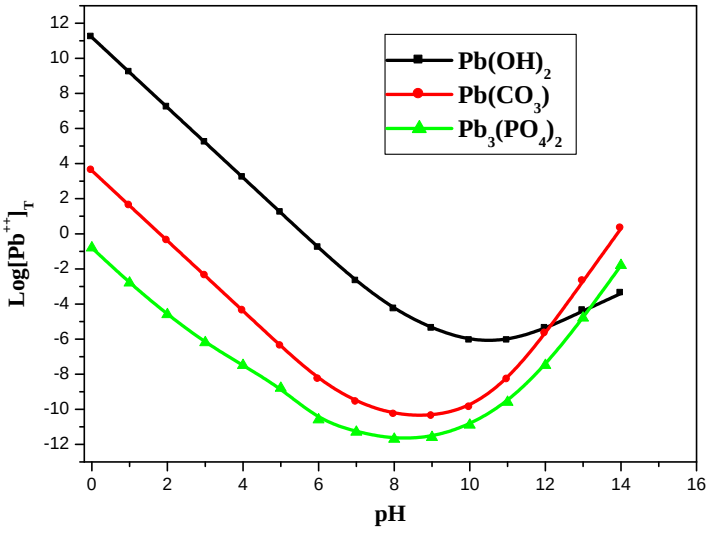


Figure .III.1. La solubilité de plomb en fonction du pH en milieu carbonate et phosphate.

III.2.1.1.1. Application dans le traitement des eaux chargées en plomb

(Karimi, 2017), a utilisé de la chaux comme agent précipitant pour éliminer le plomb des eaux usées synthétiques et réelles. Il conclut que l'efficacité d'élimination du Pb^{++} est fortement influencée par la concentration initiale et le pH. L'efficacité optimale de l'élimination des eaux usées réelles et synthétiques était de pH 9 à 11. Le procédé de précipitation d'hydroxyde s'est avéré efficace pour éliminer les ions Pb^{++} des eaux usées, en particulier dans les eaux usées réelles.

(Rao and Raju, 2010) , comparent l'efficacité de la chaux hydratée et des solutions de NaOH 0,05 M à 1 M pour les eaux usées acides contaminées par le plomb de l'industrie des

batteries plomb-acide en Inde, par rapport à la quantité de boues produites, l'immobilisation du plomb soluble dans les eaux usées acides et les niveaux de TDS (matières dissoutes totales) lors du traitement . Les résultats ont montré que presque toute le plomb est précipité (98,7 à 99,48%) lorsque le pH des eaux usées acides est augmenté à 8,0 avec de la chaux ou une solution de NaOH 1M. Cependant la teneur finale en Pb^{++} reste toujours excessive et ne répond pas aux normes ; cela fait peser une menace certaine sur le milieu aquatique récepteur, les sols, …rappelons que les normes de rejets de Pb^{++} sont très sévères (0.5mg/L). Outre ce non respect des normes, la précipitation chimique des métaux lourds, malgré son faible coût, présente un inconvénient majeur qui est la formation de boues métalliques très polluantes et difficiles à gérer **(Amrane, 2018)**.

III.2.2.Techniques physico-chimiques

III.2.2.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des molécules d'un fluide (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Les processus d'adsorption peuvent être classés en physisorption (adsorption physique) ou chimisorption (adsorption chimique), selon la nature de la force d'interaction entre adsorbat/ adsorbant. L'adsorption est considérée comme une technique alternative de traitement pour l'élimination des métaux lourds. Une très grande variété d'adsorbant a été étudiée ; cela va du charbon actif aux adsorbants les plus divers, tels les déchets agricoles,…

III.2.2.1.1. Les adsorbants

Les adsorbants sont largement utilisés comme moyen de purification de l'eau pour éliminer les polluants inorganiques et organiques de l'eau contaminée. Le matériau adsorbant doit avoir certaines propriétés ; en premier une surface spécifique et une porosité importantes, un prix bas, une sélectivité élevée et l'aptitude à être facilement régénéré. Cette dernière n'est pas toujours facile et constitue un obstacle majeur.

Dans le traitement de l'eau chargée en plomb plusieurs adsorbants ont été étudiés ; on peut citer :

III.2.2.1.1.1. Le charbon actif

Le charbon actif est l'un des moyens les plus efficaces dans le domaine du traitement des eaux usées. En raison de la grande surface interne, la capacité d'adsorption du charbon actif est

très élevée. Plusieurs chercheurs ont étudié l'élimination du plomb par charbon actifs **(Goel et al., 2005, Acharya et al., 2009, Shekinah et al., 2002)**

III.2.2.1.1.2. Les argiles

Les argiles sont des produits naturels, qui sont activés pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

(Eloussaief and Benzina, 2010), ont étudié l'adsorption de Pb^{++} sur une argile tunisienne naturelle et activée. Les résultats ont indiqué que l'adsorption du Pb^{++} est un processus exothermique et que la rétention est maximale à pH 7,0. La comparaison entre des argiles activées avec de l'acide sulfurique, le gel de silice industriel et du charbon actif a montré la supériorité du charbon actif.

III.2.2.1.1.3. Les hydroxylapatites (HAp)

L'hydroxylapatite a été largement utilisée grâce à ses propriétés d'adsorption et d'échange ionique. Elle est capable d'immobiliser différents ions métalliques tels que Pb^{++}, Zn^{++}, Cu^{++}et Cd^{++} **(Xu and Schwartz, 1994).**

L'hydroxyapatite (HAp) de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est un sel de phosphate de calcium stable et le constituant inorganique des tissus durs d'organismes vivants tels que les os et les dents **(Silvester et al., 2014)**. L'hydroxylapatite stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire 1.67, dont le calcium représente 40.3% et 18.4% de phosphate **(Elliott, 2013)**.

III.2.2.1.1.3.1. Propriétés physico-chimique de L'hydroxyapatite (HAp)

Les propriétés physico-chimiques de l'hydroxylapatite dépendent du procédé d'élaboration. Les principales propriétés physico-chimiques de l'hydroxylapatite sont la stabilité chimique et thermique, la solubilité et la surface spécifique.

III.2.2.1.1.3.1.1. Stabilité chimique

La stabilité chimique de l'hydroxlapatite est très grande en milieu neutre ou basique, mais elle est très soluble aux pH acides **(Park, 2008)**.

III.2.2.1.1.3.1.2. Stabilité thermique

L'hydroxylapatite est thermodynamiquement stable, à température élevée l'hydroxylapatite se décompose en phosphate tricalcique ($Ca_3(PO_4)_2$) et phosphate tétracalcique $Ca_4O(PO_4)_2$ **(Sofronia et al., 2014, Tonsuaadu et al., 2011)**.

III.2.2.1.1.3.1.3. Solubilité de l'hydroxylapatite

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite est défini par l'équation chimique de dissolution suivante :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightleftarrows 10Ca^{++} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \quad \text{(III.3)}$$

Cet équilibre est régi par le produit de solubilité K_s qui s'exprime ainsi:

$$K_s = (Ca^{++})^{10} \times (PO_4^{3-})^6 \times (OH^-)^2 = 6.62 \times 10^{-126} \quad \text{(III.4)}$$

III.2.2.1.1.3.1.4. Surface de l'hydroxylapatite

L'hydroxylapatite porte à sa surface des sites de nature différente : des groupements phosphate (≡ POH) et hydroxyl (≡ CaOH) qui peuvent accepter ou perdre des protons **(Krestou et al., 2004)**.

III.2.2.1.1.3.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

De nombreux procédés ont été proposés pour préparer efficacement des poudres de HAp. Les méthodes chimiques utilisées peuvent être classées en deux catégories principales, les méthodes sèches et humides.

- ✓ **Méthode par voie sèche**

Dans cette méthode la synthèse consiste à porter à des températures et des pressions élevées le mélange réactionnel composé de divers sels et/ou oxydes solides **(Jinawath and Sujaridworakun, 2002)** ,

- ✓ **Méthode par voie humide**

Elle consiste en la précipitation de solutions composées de phosphates et de calcium.

- **Synthèse par précipitation**

La méthode par précipitation permet d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées.

- **Synthèse par voie sol-gel.**

Cette méthode présente deux étapes essentielles pour la formation d'un gel dont le premier repose sur l'hydrolyse où la solution obtenue est appelée « sol »; Le sol est suivi par une deuxième étape, c'est la condensation, qui forme le gel **(Kojima et al., 1993, Layrolle et al., 1998, Liu et al., 2002, Bogdanoviciene et al., 2006).**

- **Synthèse hydrothermale**

Le principe de la méthode hydrothermale consiste à chauffer au-dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment haute (> 1 atm) **(Ito et al., 2010, Zhang et al., 2005, Liu et al., 2003)** .

III.2.2.1.1.3.3. Méthode de caractérisation d'HAp

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Les deux principales sont ; la spectrométrie infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X (DRX) **(Ślósarczyk et al., 1997)** .

- ✓ **Par la spectrométrie infrarouge (IR)**

C'est une technique qui permet de caractériser la nature des groupements d'un gaz, liquide ou solide **(Pandharipande and Sondawale)**. Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements ioniques de l'hydroxylapatite sont regroupées dans le tableau III.1 et la figure III.2

Tableau.III.1. Intensité des bandes IR de l'hydroxylapatite **(Marchat, 2005, Ramesh et al., 2013)**.

Bandes IR (cm^{-1})	**Intensité**	**Attribution**	
3600-3000	moyenne	H-O-H, H_2O adsorbée	
3580	Epaulement	O-H, vibration de valence symétrique des ions OH	ν_s
1630	Moyenne	H_2O et CO_2 adsorbés	
1350-1500	Faible	C-O des groupes CO_3	ν_3
1020-1120	Fort	P-O, élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-}	ν_3
965-960	Moyenne	P-O, élongation symétrique des ions PO_4^{3-}	ν_1
880-865	Faible	C-O des groupes CO_3	
600-550	Faible	P-O, déformation antisymétrique des ions PO_4^{3-}	ν_4
471	Faible	P-O, déformation symétrique des ions PO_4^{3-}	ν_2

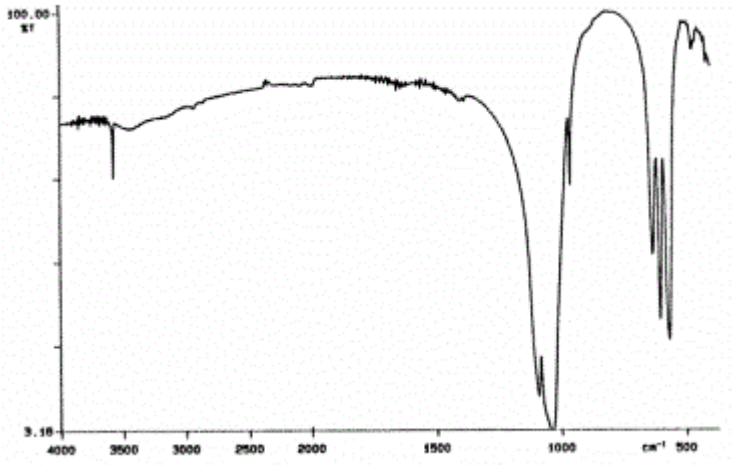


Figure .III.2. Spectre infrarouge (IR) de l'HAp **(Ramesh et al., 2013).**

✓ **Par diffraction des rayons X**

C'est une technique de caractérisation des différentes phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou groupe d'atomes **(Juraida et al., 2011)**. L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau III.2

Tableau.III.2. Les principales distances interarticulaires et les intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite **(Hadioui, 2007)**.

D théorique (Å)	2.81	2.78	2.72	3.44	1.84	1.94	2.63	2.26
I/I_0	100	60	60	40	40	30	25	20
Plan h k l	2 1 1	1 1 2	3 0 0	0 0 2	2 1 3	2 2 2	2 0 2	3 1 0

III.2.2.1.1.3.4. Application dans le traitement des eaux usées chargées en plomb

L'hydroxylapatite est parmi les matériaux les plus utilisés dans l'étude de la récupération d'ions métalliques. L'élimination de Pb par l'HAp a été largement étudiée.

Selon les travaux de **(Suzuki et al., 1981)** sur la fixation de plomb à la surface de l'hydroxylapatite presque tous les ions Ca^{++} de HAp peuvent être remplacés par des ions Pb^{++} conduisant à la formation $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Le taux de sorption maximale est 9.5 mol de Pb^{++}

par mol de l'hydroxylapatite pure. Ces chiffres montrent nettement l'échange stœchiométrique Ca^{++} - Pb^{++} suggérant un effet de solubilisation – précipitation. Outre cela la capacité de fixation de 9.5 mole de Pb^{++} / mole d'HAp est extrêmement élevée excluant tout phénomène d'adsorption conventionnelle du type Freundlich ou Langmuir.

(Bailliez et al., 2004), ont déterminé la capacité de l'hydroxyapatite dans l'élimination du Pb de la solution. Le processus d'immobilisation du plomb sur l'hydroxylpatite était rapide (60 min) et la capacité d'adsorption (q_{max}) est de 320 mg de Pb par gramme de HAp.

(Negrila et al., 2018), ont étudié la possibilité d'élimination du plomb par des nano particules de l'hydroxylapatite commerciale (C-HAp). D'après les résultats expérimentaux qui ont révélé que les poudres de C-HAp avaient un taux d'élimination de 80% pour une concentration initiale en plomb de 20 mg/L.

III.2.2.1.1.4. Le carbonate de calcium ($CaCO_3$)

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) est l'un des matériaux les plus abondants dans la nature et dans les organismes de certains êtres vivants ; il est présent au niveau des roches de la croûte terrestre, des océans, des coquilles, œufs et os de plusieurs espèces animales. Le $CaCO_3$ existe dans différents polymorphes, chacune ayant une stabilité spécifique qui dépend de diverses variables.

Les carbonates de calcium sont utilisés dans la récupération de différents métaux lourds **(Zachara et al., 1991)** à cause de sa disponibilité et de son faible coût ; la calcite naturelle peu coûteuse (environ 3-5 dollars par tonne de minerai de calcite) est répandue dans le monde entier; elle est moins chère par rapport aux autres adsorbants tels que la kaolinite (28-35 dollars par tonne), argiles ($24-39 par tonne de minerai) et de charbon actif (environ10 $ par kg de charbon actif) **(Yavuz et al., 2007)**.

III.2.2.1.1.4.1. Les polymorphes du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six formes différentes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution: la calcite, l'aragonite, la vatérite, le $CaCO_3$ monohydrate, le $CaCO_3$ hexahydrate et le $CaCO_3$ amorphe **(Declet et al., 2016, Tlili, 2002)**.

III.2.2.1.1.4.2. Propriétés du carbonate de calcium

III.2.2.1.1.4.2.1. Constante d'ionisation

Les équilibres chimiques de $CaCO_3$ en solution aqueuse peuvent être décrits comme étant une dissociation de H_2CO_3 pour donner des espèces ioniques H^+, HCO_3^- et CO_3^{2-}. Les constantes de dissociation correspondantes pKa_1 et pKa_2 sont respectivement de 6,35 et 10,32 à 25°C. La figure.III.3 montre la distribution des espèces carbonatées (H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}) en fonction du pH.

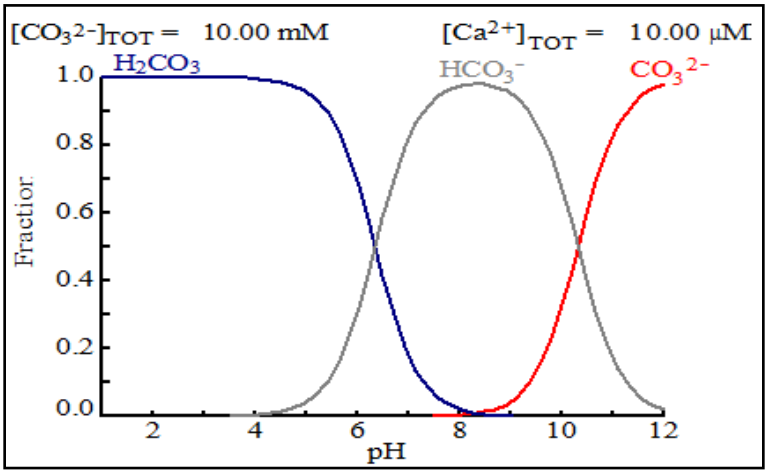


Figure.III.3. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH à 25°C.

III.2.2.1.1.4.2.2. La solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est très faiblement dissocié dans l'eau, mais sa solubilité augmente dans l'eau chargée en CO_2. La présence des hydroxydes alcalins réduit sa solubilité. La solubilité du $CaCO_3$ (conventionnel) dans l'eau est de 16,6 mg / L (25°C, pH 9–9,4), tandis que celle de l'aragonite et de la calcite est de 6,6 mg / L (25°C) et de 11 mg / L (25°C) pour la forme vatérite. Le tableau.III.3 présente les produits de solubilité des polymorphes du carbonate de calcium à 25°C.

Tableau .III.3. Les produits de solubilité des polymorphes du carbonate de calcium.

polymorphes du carbonate de calcium	pK_s	Référence
Carbonate de calcium amorphe (ACC)	6.40	**(Brečević and Nielsen, 1993)**
$CaCO_3.6H_2O$	6.62	**(Biscoff et al., 1993)**
$CaCO_3.H_2O$	7.15	**(Kralj and Brečević, 1995)**
Vatérite	7.91	**(Plummer and Busenberg, 1982)**
Aragonite	8.32	**(Plummer and Busenberg, 1982)**
Calcite	8.48	**(Plummer and Busenberg, 1982)**

III.2.2.1.1.4.3. Application de $CaCO_3$ dans le traitement des eaux usées chargées en plomb

L'adsorption de plomb à l'aide de carbonate de calcium ($CaCO_3$) est une technique efficace pour éliminer le plomb dans les eaux usées. De nombreux chercheurs ont utilisé le $CaCO_3$ pour éliminer les ions de plomb de l'eau contaminée.

(Yavuz et al., 2007), ont étudié l'élimination du cadmium et du plomb des solutions aqueuses. Les résultats montrent que les capacités maximales d'adsorption du cadmium et du plomb sont 18,52 mg/g et 19,92 mg/g respectivement. La calcite a adsorbé le plomb plus que les ions de cadmium parce que la solubilité du plomb est inférieure à celle du cadmium.

(Liu et al., 2014), ont montré que la capacité maximale d'adsorption de plomb sur la calcite avec la morphologie du coton est 3347,02 mg/g avec un temps de contact minimum de 60 min. Comme pour la HAp ces capacités sont très élevées, ce qui suggère un effet de substitution stœchiométrique plutôt qu'une adsorption.

III.2.2.2. Echange d'ions (EI)

Les procédés de traitement par échange d'ion sur résine sont également largement utilisés comme une technologie alternative dans le domaine de la dépollution des eaux usées grâce aux nombreux avantages, telles que la capacité d'échange élevée et la cinétique rapide. Plusieurs études ont été réalisées sur l'élimination de plomb dans des eaux usées par résine échangeuse d'ions.

III.2.2.2.1. Définition et principe de l'échange d'ions

Selon la définition de Helfferich, l'échange d'ion est une opération de transfert de masse dans laquelle un ou plusieurs ions présents dans une solution sont substitués par un ion fixé sur une matrice, constituée d'un solide poreux insoluble sur lequel est fixé un groupe ionisé, associé à un ion mobile échangeable appelé contre -ions. Le phénomène d'échange d'ions a été mis en évidence en 1845 par deux chimistes anglais **(H.S.M Thompson et J.Spence)** qui ont constaté qu'en faisant percoler une solution de sulfate d'ammonium à travers une colonne en verre garnie de terre, la solution obtenue en sortie de colonne était du sulfate de calcium. Dans les années 1950, des analogues synthétiques des argiles échangeuses de cations ont vu le jour sous la forme de « résines échangeuses d'ions » **(Gressier, 2008)**.

III.2.2.2.2. Résine échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont constituées de chaînes polymères réticulées entre elles par des agents spécifiques et greffées sur le squelette polymère afin de rendre le matériau échangeur d'ions. Elles ont pour caractéristique de pouvoir échanger leurs ions mobiles avec des ions de même charge, par l'intermédiaire d'un milieu, généralement l'eau, dans lequel les ions échangeables sont dissous.

Elles se caractérisent par la capacité d'échange. La résine se sature progressivement avec le passage de l'effluent à traiter à travers la résine (mise en œuvre sous forme de média filtrant). Il existe plusieurs types de résine échangeuses d'ion en fonction de leur utilisation et de l'élément à séparer.

III.2.2.2.3. Types des résines échangeuse d'ions

Suivant leurs activités chimiques, les résines sont divisées en deux grandes classes: résines inertes et résines fonctionnalisées.

III.2.2.2.3.1. Résines Inertes

Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs). Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) dépendent du monomère utilisé. Il existe deux types : résine de type gel et résine de type macroporeux.

III.2.2.2.3.2. Résine fonctionnalisée

La plupart des résines échangeuses d'ions sont des polymères constitués d'un squelette hydrocarboné sur le quel sont fixés les groupes actifs qui assurent la permutation des ions, le groupe actif défini alors le type de résine, ce qui permet de définir les résines cationiques et les résines anioniques.

Les résines échangeuses de cations : Dans les résines échangeuses de cations le groupement fonctionnel est anionique par exemple sulfonate ($-SO_3^-$), carboxylate ($-COO^-$) **;** ils peuvent se classer en deux groupes :

- ✓ **Les échangeurs de cations fortement acides** sont des copolymères styrène-divinylbenzène, avec de groupements fonctionnels sulfone (–SOH)
- ✓ **Les échangeurs de cations faiblement acides**. Ces résines sont doté des groupements carboxylique (-COOH).

Les résines échangeuses d'anions : Dans les résines échangeuses la structure de base des échangeurs d'anions basiques est généralement un copolymére styrène-divinyl-benzène, micro ou macroporeux, il apparait deux groupes :

- ✓ **Échangeurs fortement basiques** sont dotés des groupements d'amine quaternaire.
- ✓ **Échangeurs faiblement basiques** sont dotées de groupements fonctionnels de type amine tertiaire ou amine primaire.

III.2.2.2.4. Propriétés générales des résines échangeurs d'ions

III.2.2.2.4.1. Capacité d'échange C_e

La capacité d'échange C_e est égale au nombre d'ions pouvant être échangés par une masse ou volume de résine. Elle est s'exprimée en eq/g de REI sèche ou en eq/L de REI humide **(Robin, 1986)**.

III.2.2.2.4.2. Taux de réticulation

Les résines échangeuses d'ions sont généralement fabriquées par polymérisation de styrène ave un pourcentage divinylbenzène comme agent de réticulation. Donc le taux de réticulation correspond au pourcentage en masse de DVB (divinylbenzène) dans le squelette de la résine. Il a pour rôle de réduire le taux de gonflement de la résine et d'améliorer ses propriétés mécaniques telle la rigidité. Les produits d'échange d'ions disponibles aujourd'hui sont limités à

l'intervalle de 2 à 16% en poids de divinylbenzène. Au-dessous de 2% en poids, le matériau d'échange d'ions fini n'a pas la résistance mécanique suffisante. Au dessus de 16% en poids, la structure de polymère résiste au gonflement, de sorte que la production d'un échangeur d'ions fini devient difficile et coûteuse **(Simon, 1991).**

III.2.2.2.4.3. Gonflement

Les résines échangeuses d'ions sont insolubles dans l'eau mais fortement un réseau macromoléculaire à l'intérieur duquel l'eau pénètre très facilement (Figure III.4). Elle solvate les groupements fonctionnels. Le degré de gonflement ou la quantité de l'eau pénétrée dépend directement de la nature et du nombre de groupements actifs solvates (hydrophiles) attachés à la matrice mais est limité d'autre part, par le degré de réticulation **(Robin, 1986)**. Lorsque le degré de réticulation augmente, la quantité d'eau retenue par l'échangeur d'ions diminue **(Simon, 1991)**. Le gonflement de la résine dans l'eau dépend de deux facteurs :

- ✓ la porosité de la résine,
- ✓ la solvatation des groupements fonctionnels greffés sur la REI et des ions qui y sont fixés

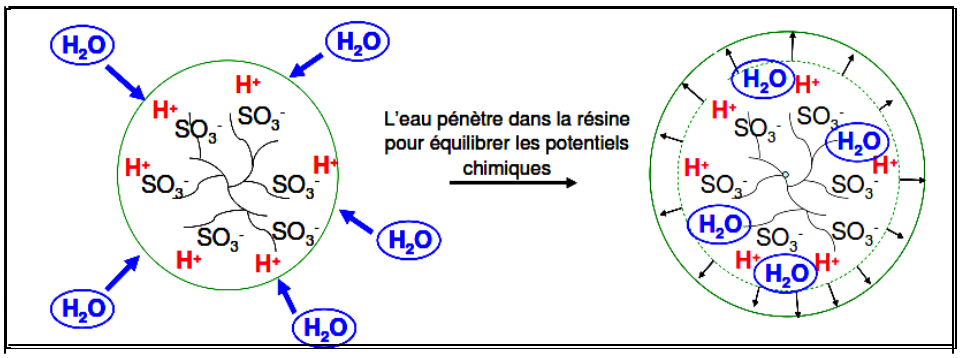


Figure III.4. Schématisation de la pénétration de l'eau dans une résine (sous forme H^+).

III.2.2.2.4.4. La granularité

Les REI se présentent en général sous forme de petites billes (diamètre de 500 à 700 µm) éventuellement broyées (taille de l'ordre de 100 µm).

III.2.2.2.4.5. La densité

Pour un type d'échangeur d'ions donné sous une forme ionique connue, la densité est directement liée au degré de réticulation. La densité des résines se situe généralement entre 1,02

et 1,12 g/cm^3 pour les échangeurs d'anions et entre 1,13 et 1,38 g/cm^3 pour les résines échangeuses de cations.

III.2.2.2.4.6. L'affinité de la résine

L'affinité de la résine pour les ions à fixer doit être plus forte que celle des ions initialement fixés sur la résine (figure III.5).

L'affinité d'une résine pour un ion est d'autant plus grande que :

- ✓ La densité de charge de ce dernier est élevée. Ainsi, l'affinité d'une résine cationique pour un cation augmente avec la charge de celui-ci ($Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$), et entre cations de même charge, l'affinité augmente généralement avec le numéro atomique Z de l'élément ($Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Ag^+ < Tl^+$, $Mg^{2+} < Cu^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$) **(Robin, 1986)**.

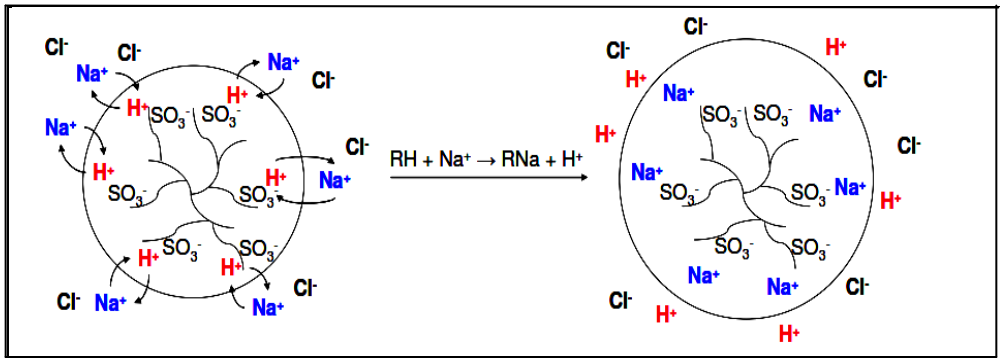


Figure III.5. Résine polystyrène-sulfonate initialement sous forme H^+ au contact d'une solution de NaCl – Echange d'ions.

III.2.2.2.5. Mécanisme d'échange

Lorsqu'on plonge une résine dans une solution contenant des ions, une quantité équivalente d'ions fixés initialement sur la résine passent dans la solution ; nous pouvons représenter ce phénomène réversible, dans le cas d'une résine cationique sous forme acide et d'une solution de chlorure de calcium (par exemple) par l'équation :

$$2R\text{-}H^+ + Ca^{++} \rightleftarrows R_2\text{-}Ca^{++} + 2H^+ \qquad \text{(III.5)}$$

La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est:

$$K_{ech} = \frac{\left[Ca^{2+}\right]_R \cdot \left[H^+\right]^2_S}{\left[Ca^{2+}\right]_S \cdot \left[H^+\right]^2_R} \qquad \text{(III.6)}$$

Plus K est grand , plus la fixation d'ions sur la résine est stable.

Soit un exemple de résine type Amberlite (IR120)

Ions	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
K_{ech}	1	1.25	1.9	2.2	2.5

L'ordre d'affinité est $Ra^{2+} > Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2}$

III.2.2.2.6. Cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions régénérable

Le cycle de fonctionnement d'un échangeur d'ions se déroule en 4 phases :

1. **La saturation :** la solution passe à travers le lit de l'échangeur jusqu'à saturer ce dernier.
2. **Le soulèvement :** cette phase permet d'éliminer les particules qui ont pu se déposer à la surface du lit à l'aide d'un courant d'eau ascendant.
3. **La régénération :** elle se fait par introduction de la solution régénérant par percolation (ascendante dans le cas d'un contre-courant; descendante dans le cas d'un co-courant). Suivant les types d'échangeurs et les ions échangés, le processus de régénération fera appel à une élution ou à un déplacement. Le tableau III.4 donne la liste des produits régénérant les plus utilisés.
4. **Le rinçage :** pendant cette phase, l'excès de régénérant présent dans l'eau est éliminé à faible débit jusqu'à ce que la résine ne contienne plus que de faibles traces de régénérant.

Tableau.III.4. Les régénérant les plus utilisés.

Régénérant	Type de résine	Référence
NaOH	$R\text{-}Na^{+}$	**(Guo et al., 2013)**
HNO_3,CH_3COONH_4, $NaNO_3$	$R\text{-}H^{+}$	**(Khopkar and De, 1960)**
HCl , HNO_3	$R\text{-}H^{+}$	(**Addala and Belattar, 2017)**

III.2.2.2.7. Avantages et inconvénients de l'échange d'ions

Les avantages et Les inconvénients de ce procédé sont les suivants :

- ✓ L'une des technologies les plus appropriées pour éliminer efficacement les ions métalliques ;

- ✓ Réduction du volume de boues produit ;
- ✓ Possibilité de régénérer la résine ;

La régénération de résine par l'acide ou base implique des problèmes tel que :

- ✓ Les rejets sont concentrés en sels ;
- ✓ Une consommation importante en eau de rinçage ;

III.2.2.2.8. Application dans le traitement des eaux usées chargées en plomb

Les applications les plus courantes des échangeurs d'ions sont l'adoucissement de l'eau (éliminer les ions calcium et magnésium), la déminéralisation de l'eau et la décarbonatation (élimination des bicarbonates). Les résine échangeuses de cations peuvent également éliminer la plupart des ions chargés positivement dans l'eau, tels que le fer **(Millar et al., 2015)**, le plomb **(Merganpour et al., 2015)**, le chrome **(Rafati et al., 2010)**, et d'autre ions. Les unités d'échange anionique peuvent éliminer le nitrate, le sulfate et d'autres anions.

Concernant l'élimination du plomb, plusieurs études de traitement des eaux chargées en plomb ont été réalisées.

(Merganpour et al., 2015), ont utilisé la résine cationique Purolite S-930 pour éliminer le plomb de l'eau potable contenant jusqu'à 22 µg/L. Les résultats obtenus ne montent que la résine chélatante capable d'éliminer 96,03% de la concentration en plomb soluble dans l'eau potable.

(Guo et al., 2013), ont étudié l'efficacité de l'élimination du Pb^{++} sur une résine cationique sous forme de sodium (732-CR) dans différentes conditions. Les résultats indiquent que la capacité de sorption maximale peut être atteinte dans les conditions optimales suivantes : 0,5 g/L de résine, pH = 4,0 et temps de contact de 4 h en système batch, ainsi que les tests de colonne montrent la possibilité d'éliminer le Pb^{++} dans les effluents industriels et la régénération de la résine par NaOH.

(Addala and Belattar, 2017),ont étudié la sorption des ions de plomb et de cadmium à partir de solutions synthétiques et des effluents réels de l'industrie de fabrication de batteries en utilisant une résine chélatante (Amberlite IRC748) sous forme de sodium. Les résultats démontrent que la résine peut extraire efficacement le plomb et le cadmium en 6 heures à partir de solutions aqueuses à des concentrations initiales en ions métalliques comprises entre $0{,}5\times 10^{-3}$ et 0,01 mol /L à pH = 5,1.

(Lalmi et al., 2018), ont étudié l'élimination du plomb des eaux polluées à l'aide d'une résine échangeuse de cations Purolite C100E conventionnelle en colonne ; la résine saturée en Pb^{++} a été régénérée avec un nouveau procédé utilisant du Ca $(NO_3)_2$.

III.2.3. Techniques membranaire

La filtration sur membrane a fait l'objet d'une attention considérable pour le traitement des effluents inorganiques. Elle est capable d'éliminer les solides en suspension, les composés organiques et les contaminants inorganiques tels que les métaux lourds. En fonction de la taille de la particule pouvant être retenue, divers techniques membranaire ont été utilisées pour éliminer le plomb dans eaux usées.

III.2.3.1. La nano-filtration (NF)

La nano-filtration (NF) est le procédé intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, caractérisé par une taille de pores de la membrane correspondant à une limite de poids moléculaire d'environ 100 à 1 000 Daltons. La NF élimine la plupart des molécules organiques, presque tous les virus, la plupart des matières organiques naturelles et une gamme de sels. La nano-filtration est considérée comme technologie prometteuse pour le rejet des ions métalliques tel que cuivre, chrome, zinc, plomb et nickel **(Abhanga et al., 2013, Al-Rashdi et al., 2013)**.

(Zhu et al., 2014) , Utilisé Membranes à fibres creuses à nanofiltration (NF) à deux couches de polybenzimidazole/ polyéthersulfone (PBI / PES) pour l'élimination de Cd^{++}, Pb^{++},CrO_7^{2-} des eaux usées. Le taux d'élimination de Cd^{++} et Pb^{++} peuvent atteindre 95% et 93%, respectivement et 98% pour CrO_7^{2-} à pH= 12.

III.2.4.Techniques électro-membranaires

III.2.4.1. Electrodialysis (ED)

L'électrodialyse (ED) est une technique de séparation membranaire dans laquelle les espèces ionisées de la solution passent à travers une membrane échangeuse d'ions permsélective avec l'application d' un potentiel électrique **(Mecibah et al., 2015)**. Lorsqu'une solution contenant des espèces ioniques traverse les compartiments de diluât, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode, en traversant les membranes échangeuses d'anions et de cations **(Oztekin and Altin, 2016)** (Figure III.6).

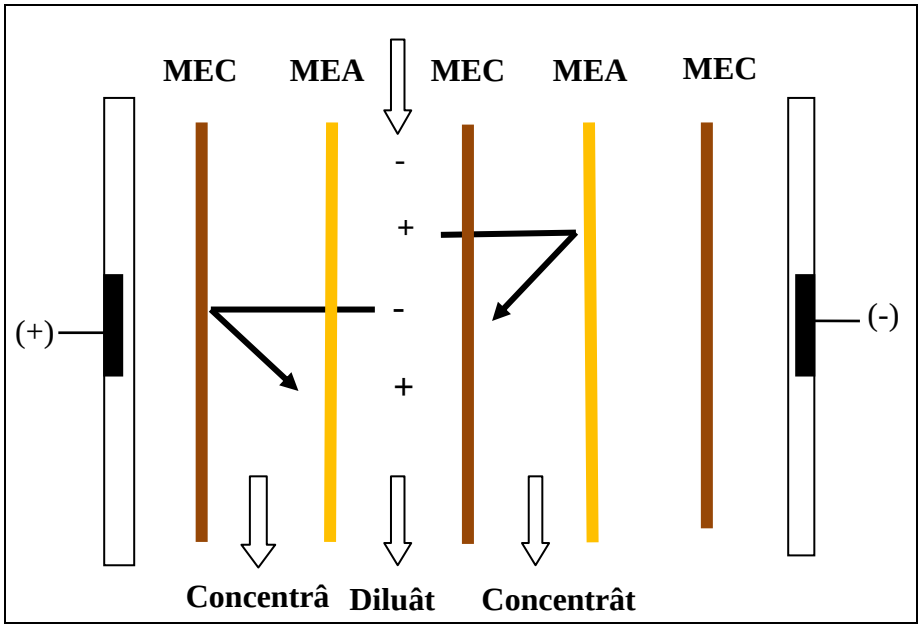


Figure III.6. Principe de fonctionnement d'électrodialyse.

III.2.4.1.1. Phénomènes liés à l'électrodialyse

III.2.4.1.1.1. Polarisation de concentration

Lors du passage du courant dans l'électro- dialyseur, les nombres de transport des ions au sein de la membrane est plus grande que celle dans la solution ; ce passage crée un gradient de concentration à l'interface membrane/solution appelé '' la polarisation de concentration.

III.2.4.1.1.2. Colmatage des membranes

L'un des problèmes les plus importants en l'électrodialyse est le colmatage des membranes. L'électrodialyse en généralement, et plus particulièrement les membranes anioniques est sont colmatées par des espèces organiques, tandis que les membranes cationiques sont colmatées par des espèces inorganiques.

Le dépôt forme une couche qui fait augmenter la résistance électrique du système ; ce qui entraîne une chute de courant et réduit le taux de passage des ions à travers la membrane ainsi que des changements de propriétés des membranes**.**

III.2.4.1.1.3. Densité du courant limite

Le courant limite est un paramètre important dans les procédés électromembranaires ; il est directement lié au phénomène de polarisation de concentration. La densité de courant limite définie comme la valeur particulière pour la quelle la concentration de l'ion à l'interface membrane/diluât tend vers zéro.

III.2.4.1.2. Application dans le traitement des eaux usées chargées en plomb

L'électrodialyse a été développée en tant que procédé de dessalement de l'eau de mer à l'échelle industrielle. Au-delà du domaine de dessalement de nouvelles applications ont ensuite été développées, comme les problèmes liés à la réduction de l'impact des métaux sur l'environnemental. Plusieurs études se font sur le traitement des eaux chargées en plomb par l'électrodialyse ; on peut citer:

(Mohammadi et al., 2004), ont étudié l'extraction des ions Pb^{++} par ED avec différents types de membranes commerciales et sous diverses conditions expérimentales de température. Les résultats montrent que le rendement de séparation diminue avec l'augmentation de débit et de concentration.

Dans une autre étude, **(Gherasim et al., 2014)** ont traité par électrodialyse une solution synthétique contenant des ions de Pb^{++} en régime batch . Les résultats obtenus montrent que la séparation des ions Pb^{++} est presque 100% dans les conditions optimales, le voltage et le débit sont respectivement de 10V et 70 L/h à 25°C).

III.2.4.1.3. Avantages et inconvénients de l'électrodialyse

Les avantages

- ✓ L'électrodialyse permet l'extraction et la reconcentration d'espèces ionisées en même temps ;
- ✓ Cette technologie est plus rentable que l'osmose inverse pour les eaux saumâtres peu concentrées (moins de 3g/L).

Les inconvénients

- ✓ Le problème principale en électrodialyse est le colmatage de membrane ;

- ✓ L'ED ne peut que difficilement être appliquée dans les solutions diluées en raison de leur forte résistance;

III.2.5.Techniques hybrides

III.2.5.1. Eectrodeionisation

L'électrodéionisation (EDI) est un procédé de déminéralisation et de traitement de l'eau relativement nouveau il combine l'électrodialyse et l'échange d'ions conventionnel.

L'échange d'ions a été largement appliqué pour l'élimination des ions métalliques, avec aisance et efficacité. Cependant, les résines échangeuses d'ions doivent être régénérées par des réactifs chimiques (acides et bases) après saturation ; ces effluents de régénération provoquent une pollution secondaire. D'autre part, l'électrodialyse n'est pas économique pour traiter la solution diluée en raison de sa haute résistance électrique et du phénomène de polarisation de concentration qui limite le courant électrique appliqué. Afin de surmonter ces problèmes, des matériaux échangeurs d'ions qui sont trois à quatre fois plus conducteurs que la solution à traiter sont introduits dans les compartiments de dilution d'un empilement d'électrodialyse **(Golubenko et al., 2015)**. Cette mesure réduit d'une manière significative la résistance de l'empilement, et augmente la surface disponible à l'échange d'ions **(Golubenko et al., 2015)**. Il s'agit d'un procédé capable de désioniser efficacement l'eau tout en régénérant les résines échangeuses d'ions en continu sous l'effet d'un courant électrique.

L'EDI est essentiellement utilisée pour la production d'eau ultra-pure pour l'industrie pharmaceutique, celle des semi – conducteurs et pour la production d'énergie (chaudières à très haute pression) **(Wood et al., 2010, Fedorenko, 2004)** ; l'EDI sert pour le polissage final où elle remplace de plus en plus l'échange d'ions à lit mélangé. A coté de cette importante application, l'usage de l'EDI s'est élargi à d'autres domaines tels que, l'élimination des métaux lourds des solutions diluées.

III.2.5.1.1. Principe de l'électrodeionisation

La figure.III.7 présente le principe de fonctionnement de l'électrodeionisation tel qu'il est généralement présent**é** dans la littérature. L'électrodéionisation est une technologie hybride basée sur l'application de deux technologies, l'électrodialyse et échange d'ion. Les synergies dynamiques entre ces deux fonctions servent à réduire les inconvénients inhérents de chacune

(par exemple, les phénomènes de polarisation de concentration et la régénération chimique). La combinaison de ces procédés a abouti à une technologie qui a la capacité de traiter les solutions à faible force ionique de manière beaucoup plus efficace. La configuration d'une cellule EDI implique des membranes cationiques et anioniques qui sont alternativement disposées entre deux électrodes l'anode et la cathode et sépare par un support pour fournir des compartiments dilués et concentrés. Le compartiment central (compartiment de dilution) est rempli par des résines échangeuse d'ions **(Alvarado and Chen, 2014, Arar et al., 2014)**.

Les résines échangeuses d'ions capturent les ions dissous dans l'eau d'alimentation et le courant électrique transversal appliqué au module à l'aide de deux électrodes placées à ses extrémités assure la migration des ions vers leur contre électrode. Les cations sont entraînés à travers une membrane cationique (MC) vers la cathode, tandis que simultanément les anions sont dirigés à travers une membrane anionique (MA), vers l'anode. La progression des ions vers les électrodes est arrêtée par la rencontre d'une membrane sélective incompatible avec leur charge. Ainsi les compartiments de dilution s'appauvrissent en ions, et les compartiments de concentration s'enrichissent progressivement **(Giuffrida et al., 1986)**

Il est généralement admis que les résine sont régénérées électrochimiquement en continu par la dissociation de l'eau dans le compartiment central, aux points de tangence des grains de résine par un effet bipolaire : les OH^- et H^+ produits régénèrent respectivement les résines cationique et anionique dans le lit **(Song et al., 2007, Mahendra et al., 2017, Bouhidel and Lakehal, 2006)** .

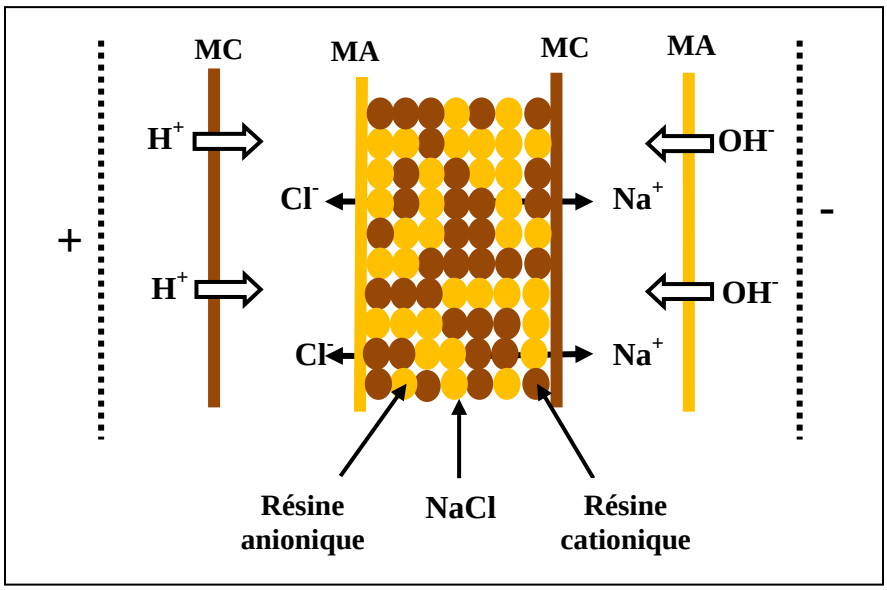


Figure .III.7. Principe de l'électrodeionsation **(Alvarado and Chen, 2014)**.

III.2.5.1.2. L'évolution de l'EDI

Le tableau.III.5 décrit l'évolution historique de la technologie EDI **(Alvarado and Chen, 2014)**. Le procédé EDI a été introduit pour la première fois au milieu des années 1950 et a ensuite été utilisé pour produire de l'eau de haute pureté en 1971**(Matějka, 1971)**. Après cela, diverses nouvelles membranes et d'autres procédés tels que les UV ont été introduits dans le système EDI. Le premier procédé EDI commercial sous forme de cellule mince a été produit par la société Millipore en 1986. De nos jours, le développement du procédé EDI continue de croître. La principale application comprend l'élimination et la récupération des métaux lourds, les acides organiques, la production d'eau pure, et ainsi de suite **(Wang et al., 2000, Arar et al., 2014) .**

La conception des modules modernes n'est plus similaire à l'électrodialyse classique, avec un empilement à membranes parallèles, mais plutôt un « design » de type osmose inverse, à conception spirale **(Liang et al., 1994)**.

L'évolution de ce procédé a été aussi marquée par des divergences sur d'autres aspects de la conception :

- Quelle est l'épaisseur optimale de la cellule élémentaire ? faut-il des cellules minces ou épaisses ?

- Quel doit être la meilleure configuration du lit de résine ? c'est-à-dire faut-il un lit mélangé classique ou ordonné, une résine cationique seule, une résine anionique seule,… ?
- Quel doit être le régime d'écoulement, laminaire ou turbulent ?

Ce chapitre s'intéressera donc à ces aspects ; nos études antérieures **(Bouhidel and Lakehal, 2006)** ,ont traité ces aspects de manière détaillée, mais l'étude s'était limitée aux sels alcalins, NaCl, LiCl et KCl ; la présente recherche se penche sur le comportement d'un sel de métaux lourds, $Pb(NO_3)_2$

Tableau.III.5. L'évolution de l'électrodeionisation **(Alvarado and Chen, 2014)** .

Année	Chercheurs	Développement
1955	**(Walters et al., 1955)**	Electrodéionisation: concentration de déchets radioactifs.
1971	**(Matějka, 1971)**	EDI pour la production continue d'eau de haute pureté.
1986	**(Giuffrida et al., 1986)**	Appareil pilote d'électrodéionisation.
1989	**(Parsi, 1989)**	EDI avec membranes bipolaires pour l'élimination des solides dissous.
1991	**(Katz et al., 1991)**	Appareil et procédé de polarité inverse d'électrodéionisation
1992	**(White, 1992)**	EDI et lumière ultraviolette pour la purification de l'eau
1999	**(DiMascio and Ganzi, 1999)**	Appareil et procédé d'électrodeionisation
2005	**(Avijit and Hugh, 2005)**	EDI continu.
2008	**(Barber, 2008)**	La distribution du courant dans les systèmes d'électrodésionisation.
2012	**(Riviello, 2012)**	Enlèvement simultanée des anions et des cations dans un EDI continu.
2015	**(Lu et al., 2015)**	Récupération de Ni^{2+} des eaux usées et rinçage de l'électrodéposition de nickel par d'électrodésionisation en deux étapes.
2017	**(Wardani et al., 2017)**	Combin l'électrodeionistion par d'ultrafiltration pour la production d'eau de haute pureté.

III.2.5.1.3. Mécanisme d'élimination des ions

Il existe deux régimes d'exploitation distincts pour les dispositifs EDI: transfert des ions (élimination des ions) et électrorégénération (Figure .III.7).

Dans le régime de transfert des ions , la résine est plus conductrice que la solution et agit comme un moyen de transport des ions à travers les compartiments jusqu'à la surface des membranes échangeuses d'ions **(Wood et al., 2010)**.

Le régime d'électro - régénération est caractérisé par la régénération continue des résines par des ions hydrogène et hydroxyde provenant de la dissociation électriquement induite de l'eau. Cette dissociation se produit préférentiellement aux interfaces bipolaires dans le compartiment central (résine / résine et résine / membrane) **(Simons, 1984, Ganzi et al., 1997)**.

III.2.5.1.4. Domaine d'application de l'électrodeionisation

Le procédé d'EDI est aujourd'hui principalement commercialisé dans le but d'obtenir de l'eau ultra pure **(Matejka, 1971, Alvarado and Chen, 2014, Fedorenko, 2003)**.

L'életrodeionsation permet d'obtenir couramment de l'eau ultra-pure ayant une résistivité de 18 MΩ.cm, soit une conductivité inférieure à 0.06 µs/cm **(Alvarado and Chen, 2014, Hernon et al., 1994)**.

A l'échelle industrielle le procédé connaît une application surtout dans les domaines de la pharmacie, de l'électronique, et de la production d'énergie électrique. Ces industries ont choisi ce procédé parce qu'il répond aux exigences de production de qualité avec une maintenance quasi-inexistante **(Alvarado and Chen, 2014)**.

L'EDI permet de récupérer les ions de métaux dans les effluents. Les métaux étudies sont : Ni(II) **(Spoor et al., 2002, Dzyazko, 2006, Lu et al., 2015)**, Cu(II) **(Feng et al., 2008)**,Cr(VI) **(Alvarado et al., 2009, Xing et al., 2009, Zhang et al., 2014)**, Co(II) **(Yeon and Moon, 2003)**, Zn(II)**(Dermentzis et al., 2011)**.

L'EDI permet de produire des acides organiques (acide citrique) **(Widiasa et al., 2004)** et les acides inorganiques (acide phosphorique).

L'EDI est aussi utilisée dans la synthèse pharmaceutique **(Ganzi and Parise, 1990)** ou agro-alimentaire.

III.2.5.1.5. Les avantages de l'électrodeionisation (Alvarado and Chen, 2014, Fu et al., 2009)

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- ✓ La régénération des résines par voie électrique remplace la régénération par voie chimique.
- ✓ La phase de régénération est donc supprimée ce qui évite l'emploi et la manutention de réactifs chimiques agressifs ainsi que le rejet de grands volumes d'effluents salins concentrés.
- ✓ La perte d'efficacité de l'électrodialyse en solution diluée est compensée par la présence des résines qui conduisent beaucoup mieux l'électricité que les solutions diluées.

III.2.5.2. Electro - permutation (EP)

La technique d'électropermutation, appelée aussi électro - régénération ou encore électro-extraction continue, a été utilisé en 1980 par Strathmann et Kock, pour traiter un effluent contenant du plomb **(Strathmann and Kock, 1980)**. Ce procédé est représenté schématiquement sur la figure III.8.

La résine échangeuse de cations est placée dans le compartiment central de l'électrodialyseur entre deux membranes de même type et les deux compartiments des électrodes contiennent un acide. Dans un premier temps l'ion à éliminer M^+ est fixé sur la résine (initialement sous forme H^+) par échange avec les protons. Le courant électrique appliqué induit une migration des protons à travers la première membrane échangeuse de cations (MEC). Ces protons déplacent les ions M^{n+} fixés, qui migrent ensuite à travers la deuxième MEC, vers la cathode où ils peuvent soit se déposer, soit se concentrer selon la nature du cation M^{n+}**(Smara et al., 2007)**. L'avantage du procédé d'EP est de pouvoir simultanément extraire et re-concentrer les ions.

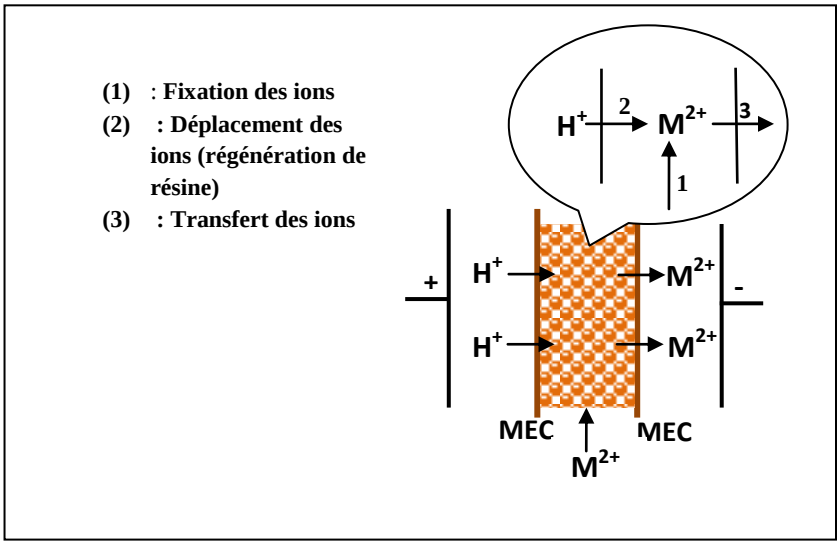


Figure .III.8. Principe de l'électro – permutation.

III.2.5.2.1. Domaine d'application de l'électro – permutation

L'électropermutation (EP) est bien connue et de nombreuses études décrites dans la littérature ont montré son efficacité pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

(Smara et al., 2005), ont étudié l'électroextraction de certains cations métalliques (Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) des solutions diluées par EP sur résine échangeuse de cations forte. Les auteurs ont conclu que le procédé d'EP apparaît particulièrement favorable pour l'élimination et la récupération des ions métalliques indésirables présents en trace dans les effluents industriels.

Dans une autre étude, **(Smara et al., 2007)** ont appliqué l'EP pour l'élimination des métaux lourds contenus en mélange dans des solutions diluées et à différents rapports de concentrations. Les résultats montrent que la séquence d'élimination et de transfert des métaux est comme suit: Pb(II) >> Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) et que l'affinité de la résine est élevée pour les ions Pb(II), comparée à celles pour les autres ions métalliques.

(Mahendra et al., 2013), ont appliqué l'EP sur une résine cationique macroporeuse (AMP-PAN) pour la séparation des ions Cs^+.

III.3. Conclusion

Cette revue bibliographique a présenté les principales techniques de traitement des eaux polluées par Pb^{++}; ces effluents sont d'origine industrielle, essentiellement la fabrication et le recyclage des batteries au plomb, minière tels les exhaures acides de mines, environnementales telle la contamination des eaux naturelles et, ainsi, les eaux potables. Le développement des techniques de stockage de l'énergie est une condition nécessaire pour la réussite des énergies renouvelables; différents types de moyens de stockage sont en progrès et en concurrence. Grâce à son prix et à sa fiabilité, la batterie au plomb aura certainement une place importante dans le panorama des outils de stockage de l'énergie renouvelable, de la voiture électrique et, tout simplement, du démarrage des véhicules conventionnelles. Cela va faire augmenter la production et l'utilisation du plomb. La protection de l'environnement et l'élimination du plomb des rejets est une autre condition incontournable et sine qua none pour la réussite de la batterie au plomb.

La conception de nouvelles technologies, propres et efficaces, doit accompagner cette production et utilisation massives du plomb; c'est l'un des principaux buts de cette thèse. Cette conclusion partielle va donc résumer les inconvénients des techniques actuelles présentées dans ce chapitre.

En premier nous discuterons de l'échange d'ions; il est reconnu que l'échange de cations est une des techniques de choix pour l'élimination propre des cations métalliques ; malheureusement elle est difficilement applicable pour Pb^{++}. En effet la régénération du plomb, très bien fixé sur la résine, est extrêmement difficile; les autres solutions sont basées sur l'utilisation de résines chélatantes, coûteuses et peu sélectives; pour remédier à cela cette thèse propose une alternative qui permettrait une régénération aisée et même un recyclage du régénérant, le $Ca(NO_3)_2$.

Aussi l'électrodéionisation est proposée comme seconde alternative ; dans ce cas la régénération se ferait au courant électrique.

La fixation sur des matériaux inorganiques, carbonate de calcium et hydroxylapatite, est une technique simple, élégante et peu coûteuse; cependant les mécanismes proposés par la littérature spécialisée, essentiellement basés sur la théorie des isothermes d'adsorption, nous semblent peu convaincants ; nous proposons une approche différente basée sur la solubilisation – précipitation.

Références bibliographiques

Abhanga, R., Wanib, K., Patilc, V., Pangarkara, B.,Parjanea, S. 2013. Nanofiltration for Recovery of Heavy Metal Ions from Waste Water-A Review. International Journal of Research in Environmental Science and Technology, 1, 29-34.

Acharya, J., Sahu, J., Mohanty, C.,Meikap, B. 2009. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. Chemical Engineering Journal, 149, 249-262.

Addala, A.,Belattar, N. 2017. Adsorption of Cd and Pb metal ions onto chelating resin and their application in removal of lead from battery factory wastewaters. Indian Journal of Chemical Technology, 24, 601-607.

Al-Rashdi, B., Johnson, D.,Hilal, N. 2013. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. Desalination, 315, 2-17.

Alvarado, L.,Chen, A. 2014. Electrodeionization: principles, strategies and applications. Electrochimica Acta, 132, 583-597.

Alvarado, L., Ramírez, A.,Rodríguez-Torres, I. 2009. Cr (VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies. Desalination, 249, 423-428.

Amrane, C. 2018 Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels : développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires. Thése de doctorat Université El-Hadj Lakhdar - Batna 1

Arar, Ö., Yüksel, Ü., Kabay, N.,Yüksel, M. 2014. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review. Desalination, 342, 16-22.

Avijit, D.,Hugh, T. G. 2005. Apparatus and method for continuous electrodeionization. Chemitreat PTE LTD, Singapore,US 6,929,748 B2

Bailliez, S., Nzihou, A., Beche, E.,Flamant, G. 2004. Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent. Process Safety and environmental protection, 82, 175-180.

Barber, J. 2008. Method and apparatus for shifting current distribution in electrodeionization systems. General Electric Company, Schenectady, NY (US) 7427342

Biscoff, J., Fitzpatrick, J.,Rosenbauer, R. 1993. The solubility and stabilization of ikaite CaCO3· 6H2O from 0 to 25° C: environmental and paleoclimatic implications for thinolite tufa J. Geol, 101, 21-33.

Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.-J.,Kareiva, A. 2006. Calcium hydroxyapatite, Ca10(PO4)6(OH)2 ceramics prepared by aqueous sol–gel processing. Materials Research Bulletin, 41, 1754-1762.

Bouhidel, K.-E.,Lakehal, A. 2006. Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency. Desalination, 193, 411-421.

Brečević, L.,Nielsen, A. 1993. Solubility of calcium carbonate hexahydrate. Acta Chemica Scandinavica, 47, 668-673.

Declet, A., Reyes, E.,Suárez, O. 2016. Calcium carbonate precipitation: A review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites. Reviews on Advanced Materials Science, 44.

Dermentzis, K., Christoforidis, A.,Valsamidou, E. 2011. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. Int. J. Environ. Sci, 1, 697-710.

DiMascio, F.,Ganzi, G. C. 1999. Electrodeionization apparatus and method. United States Filter Corporation, US5858191.

Dzyazko, Y. S. 2006. Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization. Desalination, 198, 47-55.

Elliott, J. C. 2013. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier.

Eloussaief, M.,Benzina, M. 2010. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. Journal of hazardous materials, 178, 753-757.

Fedorenko, V. 2003. Ultrapure water production using continuous electrodeionization. Pharmaceutical Chemistry Journal, 37, 157-160.

Fedorenko, V. 2004. Ultrapure water production by continuous electrodeionization method: technology and economy. Pharmaceutical Chemistry Journal, 38, 35-40.

Feng, X., Gao, J.-s.,Wu, Z.-c. 2008. Removal of copper ions from electroplating rinse water using electrodeionization. Journal of Zhejiang University-Science A, 9, 1283-1287.

Fu, F.,Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management, 92, 407-418.

Fu, L., Wang, J.,Su, Y. 2009. Removal of low concentrations of hardness ions from aqueous solutions using electrodeionization process. Separation and Purification Technology, 68, 390-396.

Ganzi, G., Jha, A., DiMascio, F.,Wood, J. 1997. Theory and practice of continuous electrodeionization. Ultrapure Water, 14, 64-69.

Ganzi, G. C.,Parise, P. L. 1990. The production of pharmaceutical grades of water using continuous deionization post-reverse osmosis. PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology, 44, 231-241.

Gherasim, C.-V., Křivčík, J.,Mikulášek, P. 2014. Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 256, 324-334.

Giuffrida, A. J., Jha, A. D.,Ganzi, G. C. 1986. Electrodeionization apparatus. Millipore Corporation.US4632745A.

Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C.,Garg, V. K. 2005. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. Journal of hazardous materials, 125, 211-220.

Golubenko, D., Křivčík, J.,Yaroslavtsev, A. 2015. Evaluating the effectiveness of ion exchangers for the electrodeionization process. Petroleum Chemistry, 55, 769-775.

Gressier, F. 2008. Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression. thése de doctorat en Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Guo, H., Ren, Y., Sun, X., Xu, Y., Li, X., Zhang, T., Kang, J.,Liu, D. 2013. Removal of Pb2+ from aqueous solutions by a high-efficiency resin. Applied Surface Science, 283, 660-667.

Hadioui, M. 2007. Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thése de doctorat, Université de Toulouse II-Paul Sabatier.

Hernon, B. P., Zanapalidou, R. H., Zhang, L., Siwak, L. R.,Schoepke, E. Application of electrodeionization in ultrapure water production: performance and theory. Proceedings, 55th Annual Meeting International Water Conference, Pittsburg, PA, 1994. 76-78.

Ito, N., Kamitakahara, M., Murakami, S., Watanabe, N.,Ioku, K. 2010. Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite from octacalcium phosphate. Journal of the Ceramic Society of Japan, 118, 762-766.

Jinawath, S.,Sujaridworakun, P. 2002. Fabrication of porous calcium phosphates. Materials Science and Engineering: C, 22, 41-46.

Juraida, J., Sontang, M., Ghapur, E.,Isa, M. 2011. Preparation and characterization of hydroxyapatite from fishbone. Journal Empowering Science Technology and Innovation Towards a Better Tomorrow.

Karimi, H. 2017. Effect of pH and initial Pb(II) concentration on the lead removal efficiency from industrial wastewater using $Ca(OH)_2$. Int. J. Water Wastewater Treat, 3, 1-4.

Katz, W. E., Elyanow, I. D.,Sims, K. J. 1991. Electrodeionization polarity reversal apparatus and process. Ionics, Incorporated, Watertown,Mass.5,026,465

Khopkar, S. M.,De, A. K. 1960. Cation-exchange studies of leadII on dowex 50w-x8: Separation from mixtures. Talanta, 7, 7-11.

Kojima, Y., Shiraishi, A., Ishii, K., Yasue, T.,Arai, Y. 1993. Hydroxyapatite Coating on Alumina Substrate by Sol-Gel Technique. Phosphorus Research Bulletin, 3, 79-84.

Kralj, D.,Brečević, L. 1995. Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 96, 287-293.

Krestou, A., Xenidis, A.,Panias, D. 2004. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite. Minerals Engineering, 17, 373-381.

Lalmi, A., Bouhidel, K.-E., Sahraoui, B.,el Houda Anfif, C. 2018. Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca (NO3) 2 for elution. Hydrometallurgy, 178, 287-293.

Layrolle, P., Ito, A.,Tateishi, T. 1998. Sol-gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics. Journal of the American Ceramic Society, 81, 1421-1428.

Liang, L.-S., Ganzi, G. C.,Wilkins, F. 1994. Modules for electrodeionization apparatus. Google Patents.

Liu, D.-M., Troczynski, T.,Tseng, W. J. 2002. Aging effect on the phase evolution of water-based sol–gel hydroxyapatite. Biomaterials, 23, 1227-1236.

Liu, J., Ye, X., Wang, H., Zhu, M., Wang, B.,Yan, H. 2003. The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method. Ceramics international, 29, 629-633.

Liu, Z., Shen, Q., Zhang, Q., Bian, L., Liu, Y., Yuan, B., Pan, X.,Jiang, F. 2014. The removal of lead ions of the aqueous solution by calcite with cotton morphology. Journal of materials science, 49, 5334-5344.

Lu, H., Wang, Y.,Wang, J. 2015. Recovery of Ni2+ and pure water from electroplating rinse wastewater by an integrated two-stage electrodeionization process. Journal of Cleaner Production, 92, 257-266.

Mahendra, C., Bera, S., Babu, C. A.,Rajan, K. 2013. Separation of cesium by electro dialysis ion exchange using AMP-PAN. Separation Science and Technology, 48, 2473-2478.

Mahendra, C., Sai, P. S., Babu, C. A.,Rajan, K. 2017. Transport phenomena in the electrodeionization of cesium from AMP-PAN. Separation Science and Technology, 52, 1468-1476.

Marchat, D. 2005. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique: étude cinétique et thermodynamique. Thése de doctorat, Université de Limoges.

Matějka, Z. 1971. Continuous production of high-purity water by electro-deionisation. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 21, 117-120.

Mayer, L., McFadden, L. D.,Harden, J. W. 1988. Distribution of calcium carbonate in desert soils: A model. Geology, 16, 303-306.

Mecibah, W., Delimi, R.,Gabli, M. 2015. Elimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse. Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie, 24, 84-90.

Merganpour, A. M., Nekuonam, G., Alipour Tomaj, O., Kor, Y., Safari, H., Karimi, K.,Kheirabadi, V. 2015. Efficiency of lead removal from drinking water using cationic resin Purolite. Environmental Health Engineering and Management Journal, 2, 41-45.

Millar, G. J., Schot, A., Couperthwaite, S. J., Shilling, A., Nuttall, K.,de Bruyn, M. 2015. Equilibrium and column studies of iron exchange with strong acid cation resin. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 373-385.

Mohammadi, T., Razmi, A.,Sadrzadeh, M. 2004. Effect of operating parameters on Pb2+ separation from wastewater using electrodialysis. Desalination, 167, 379-385.

Negrila, C., Iconaru, S., Motelica-Heino, M., Guegan, R., Predoi, G., Barbuceanu, F., Ghita, R., Petre, C., Jiga, G.,Badea, M. Commercial hydroxyapatite powders for lead removal from aqueous solution. AIP Conference Proceedings, 2018. AIP Publishing, 020121.

Oztekin, E.,Altin, S. 2016. Wastewater treatment by electrodialysis system and fouling problems. TOJSAT, 6, 91-99.

Pandharipande, S. L.,Sondawale, S. S. Review on the characterization methods of Hydroxyapatite and its Bio-composites. International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR) Volume, 5.

Parsi, E. J. 1989. Apparatus for the removal of dissolved solids from liquids using bipolar membranes. Ionics, Incorporated, Watertown,Mass.4,871,431

Plummer, L. N.,Busenberg, E. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90 C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O. Geochimica et cosmochimica acta, 46, 1011-1040.

Rafati, L., Mahvi, A., Asgari, A.,Hosseini, S. 2010. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. International Journal of Environmental Science & Technology, 7, 147-156.

Ramesh, S., Rameshbabu, N., Gandhimathi, R., Kumar, M. S.,Nidheesh, P. 2013. Adsorptive removal of Pb (II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. Applied Water Science, 3, 105-113.

Rao, S. M.,Raju, G. 2010. Comparison of alkaline treatment of lead contaminated wastewater using lime and sodium hydroxide. Journal of Water Resource and Protection, 2, 282.

Riviello, J. M. 2012. Method of simultaneous anion and cation suppression in a continuous electrodeionization apparatus. Trovion Singapore Pte. Ltd., Co., US 8,129,194 B2

Robin, J. 1986. Abrégé de chimie analytique. II. Méthodes de séparation, 2de édn.: G. Mahuzier et M. Hamon, Masson, Paris,(ISBN 2-225-80880-2), pp. x+ 262. Price 116 FF. Elsevier.

Shekinah, P., Kadirvelu, K., Kanmani, P., Senthilkumar, P.,Subburam, V. 2002. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 77, 458-464.

Silvester, L., Lamonier, J.-F., Vannier, R.-N., Lamonier, C., Capron, M., Mamede, A.-S., Pourpoint, F., Gervasini, A.,Dumeignil, F. 2014. Structural, textural and acid–base properties of carbonate-containing hydroxyapatites. Journal of Materials Chemistry A, 2, 11073-11090.

Simon, G. P. 1991. Ion exchange training manual, Book ,Springer.

Simons, R. 1984. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. Electrochimica Acta, 29, 151-158.

Ślósarczyk, A., Paluszkiewicz, C., Gawlicki, M.,Paszkiewicz, Z. 1997. The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different CaP ratios. Ceramics International, 23, 297-304.

Smara, A., Delimi, R., Chainet, E.,Sandeaux, J. 2007. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. Separation and Purification Technology, 57, 103-110.

Smara, A., Delimi, R., Poinsignon, C.,Sandeaux, J. 2005. Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes. Separation and Purification Technology, 44, 271-277.

Sofronia, A. M., Baies, R., Anghel, E. M., Marinescu, C. A.,Tanasescu, S. 2014. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. Materials Science and Engineering: C, 43, 153-163.

Song, J.-H., Yeon, K.-H.,Moon, S.-H. 2007. Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI). Journal of Membrane Science, 291, 165-171.

Spoor, P., Koene, L., Ter Veen, W.,Janssen, L. 2002. Continuous deionization of a dilute nickel solution. Chemical Engineering Journal, 85, 127-135.

Strathmann, H.,Kock, K. Effluent free regeneration of a PB-charged ion-exchange resin by electrodialysis. Abstracts of papers of the american chemical society, 1980. amer chemical soc 1155 16th st, nw, washington, dc 20036, 139-poly.

Suzuki, T., Hatsushika, T.,Hayakawa, Y. 1981. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 77, 1059-1062.

Tlili, M. M. 2002. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thése de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université de Sfax-Tunisie.

Tonsuaadu, K., Gross, K. A., Plūduma, L.,Veiderma, M. 2011. A review on the thermal stability of calcium apatites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 110, 647-659.

Walters, W., Weiser, D.,Marek, L. 1955. Concentration of radioactive aqueous wastes. Electromigration through ion-exchange membranes. Industrial & Engineering Chemistry, 47, 61-67.

Wang, J., Wang, S.,Jin, M. 2000. A study of the electrodeionization process—high-purity water production with a RO/EDI system. Desalination, 132, 349-352.

Wardani, A. K., Hakim, A. N.,Wenten, I. G. 2017. Combined ultrafiltration-electrodeionization technique for production of high purity water. Water Science and Technology, 75, 2891-2899.

White, J. 1992. Electrodeionization and ultraviolet light treatment method for purifying water. EMD Millipore Corp,US07/404,728.

Widiasa, I., Sutrisna, P.,Wenten, I. 2004. Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery. Separation and purification technology, 39, 89-97.

Wood, J., Gifford, J., Arba, J.,Shaw, M. 2010. Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. Desalination, 250, 973-976.

Xing, Y., Chen, X., Yao, P.,Wang, D. 2009. Continuous electrodeionization for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater. Separation and Purification Technology, 67, 123-126.

Xu, Y.,Schwartz, F. W. 1994. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. Journal of Contaminant Hydrology, 15, 187-206.

Yavuz, Ö., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I.,Ziyadanogullari, R. 2007. Removal of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Calcite. Polish Journal of Environmental Studies, 16.

Yeon, K.-H.,Moon, S.-H. 2003. A study on removal of cobalt from a primary coolant by continuous electrodeionization with various conducting spacers. Separation science and technology, 38, 2347-2371.

Zachara, J., Cowan, C.,Resch, C. 1991. Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et cosmochimica acta, 55, 1549-1562.

Zhang, H. G., Zhu, Q.,Xie, Z. H. 2005. Mechanochemical–hydrothermal synthesis and characterization of fluoridated hydroxyapatite. Materials research bulletin, 40, 1326-1334.

Zhang, Z., Liba, D., Alvarado, L.,Chen, A. 2014. Separation and recovery of Cr (III) and Cr (VI) using electrodeionization as an efficient approach. Separation and Purification Technology, 137, 86-93.

Zhu, W.-P., Sun, S.-P., Gao, J., Fu, F.-J.,Chung, T.-S. 2014. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. Journal of Membrane Science, 456, 117-127.

Chapitre IV

Elimination du plomb par L'hydroxylapatite

IV.1. Introduction

L'hydroxylapatite (HAp) est parmi les matériaux les plus utilisés pour l'élimination d'ions métalliques en raison de sa stabilité thermique, chimique (peu soluble), de son grand pouvoir échangeur d'ions et sa grande capacité d'élimination des ions de métaux lourds divalents; elle a ainsi été utilisée pour le traitement des eaux usées **(Xu and Schwartz, 1994)**. De nombreuses études et recherches ont été réalisées dans le but d'éliminer le plomb dans les solutions aqueuses, en raison de sa toxicité élevée.

Les mécanismes de l'immobilisation de Pb^{++} par l'hydroxylapatite ne sont pas clairs. Il y a trois types de réactions qui pourraient contrôler l'immobilisation de Pb^{++} par l'hydroxylapatite: différentes hypothèses sont suggérées par la littérature spécialisée: adsorption sur la surface, substitution de cations ou précipitation **(Ma et al., 1993)** .

Selon ces auteurs **(Takeuchi et al., 1988, Mavropoulos et al., 2002)**, Les ions Pb^{++} sont tout d'abord adsorbés à la surface de l'HAp , puis suit une substitution de cations (échange Pb^{++} avec Ca^{++}).

Tandis que **(Ma et al., 1994, Lower et al., 1998, Xu and Schwartz, 1994)** montrent que la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la précipitation de la pyromorphite est le mécanisme responsable de la réduction de la concentration de Pb en dessous des limites réglementaires.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'efficacité d'élimination du plomb par une hydroxylapatite, synthétisée au laboratoire. Nous avons examiné l'influence du temps de contacte, du pH initial de la solution, et de la teneur initiale en Pb sur la quantité de plomb éliminée, modéliser les données expérimentales avec les équations de Langmuir et de Freundlich et aussi vérifier les autres options d'explications qui sont la précipitation et l'échange d'ions.

IV.2. Matériel et méthodes

IV.2.1. Elaboration de l'hydroxyapatite synthétique (HAp)

Les nombreuses voies de synthèse référencées dans la littérature **(Pham Minh et al., 2013, Minh et al., 2013)** , se classent en deux catégories : la voie sèche et la voie humide, notre choix s'est orienté vers une synthèse en voie humide (par précipitation).

Cette méthode de synthèse la plus utilisée en raison de la facilité de manipulation, et ne faisant pas intervenir de hautes températures.

En général, l'hydroxyapatite se prépare à partir du $Ca(NO_3)_2$; dans cette étude on utilise le carbonate du calcium ($CaCO_3$) à la place de $Ca(NO_3)_2$. L'avantage de l'utilisation de $CaCO_3$ est de ne pas contaminer le produit final par les nitrates qui se transforment aussi en oxyde d'azote au cours de la calcination ; ainsi le carbonate de calcium est disponible à moindre coût, sous forme pure et non hydratée.

Dans ce travail, nous rapportons la formation de l'hydroxyapatite stœchiométrique par réaction de neutralisation entre une solution de calcium obtenue à partir du carbonate de calcium et une solution de phosphate obtenue à partir d'acide phosphorique suivant l'équation théorique .

$$10CaCO_3 + 6H_3PO_4 \rightleftarrows Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20CO_2 + 8H_2O \qquad \text{(IV.1)}$$

IV.2.2. Protocole expérimental de synthèse de l'hydroxyapatite

200 mL d'eau et 2 moles de carbonate de calcium ont été introduits dans le réacteur sous agitation (400 tr/min). Lorsque le pH de la suspension était stable, 1.2 moles d'acide orthophosphorique (volume 20 mL) a été ajouté dans la suspension de carbonate de calcium à raison de 2 mL /min. Le pH de la solution est suivi en continu avec une acquisition toutes les 5 secondes à l'aide du pH-mètre. Le mélange est agité à une vitesse de 350 tours par minute pendant 48 h. La suspension résultante est filtrée en fin de synthèse (filtre 0,45µm) puis rincée à l'eau déminéralisée. Le solide collecté est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h puis réduit en poudre, par un léger broyage au mortier **(Minh et al., 2014)**. Les étapes de synthèse de l'hydroxyapatite sont représentées dans le diagramme suivant (Figure .IV.1).

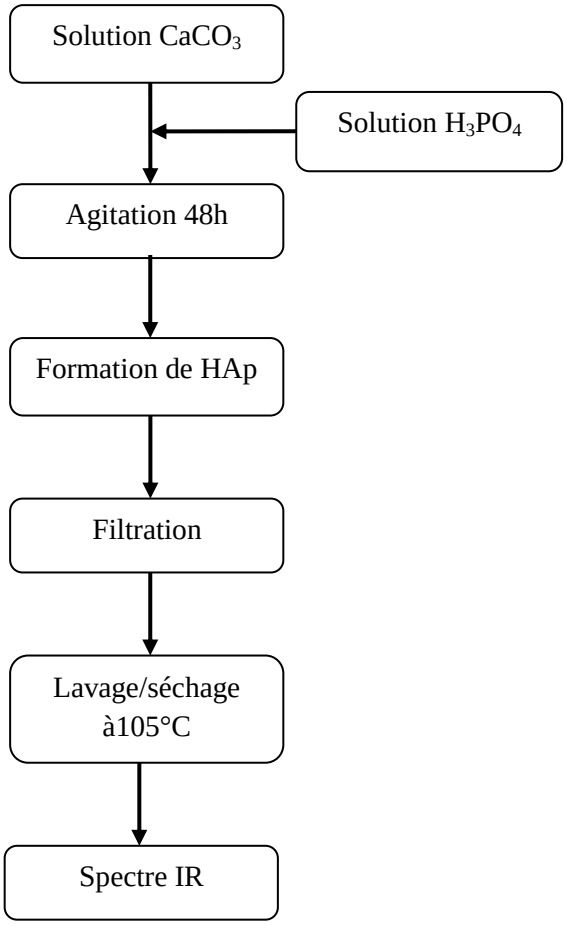


Figure .IV.1. Diagramme schématique des étapes du procédé de préparation de l'hydroxylapatite .

IV.2.3. Préparation des solutions

Une solution mère de Pb^{++} (1 g/L) a été préparée par dissolution de 1.6g de $Pb(NO_3)_2$ dans 1L d'eau déminéralisée. A partir de cette solution nous préparons des solutions filles à différentes concentrations (10, 20, 50,75 et 100 ppm) par dilution.

L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions d'acide nitrique ou de soude 0.1M.

IV.2.4. Analyse du plomb par spectrométrie d'absorption atomique

L'analyse du plomb est effectuée à l'aide d'une spectrométrie d'absorption atomique SHIMADZU AA-6800 à longueur d'ondeλ =283.3 nm, correspondant au maximum d'absorption des ions Pb^{2+}. La concentration de Pb^{++} est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage A=f(C).

IV.2.5. Protocole expérimental de l'élimination du plomb

Les expériences d'élimination du plomb par l'hydroxylapatite ont été réalisées en réacteur discontinu fermé, contenant 0.1g d' hydroxylapatite et 100 mL de solution de Pb^{++} à différentes concentrations (10-20-50-75-100 ppm), des pH de 2 à 8 et des températures de 20, 40, 60 et 80°C) . Le mélange a été agité à une vitesse de 350 tours/min pendant 1heure puis filtré à 0.45µm; la concentration de Pb^{++} dans le filtrat a été analysée à l'aide de la SAA.

L'efficacité d'élimination du plomb (en %) a été calculée à partir de l'équation suivante:

$$R=\frac{C_0-C_e}{C_0}\times 100 \qquad \text{(IV.2)}$$

La quantité de plomb éliminée est déterminée par l'équation :

$$q=\frac{(C_0-C_e)\times V}{m} \qquad \text{(IV.3)}$$

Où : q : quantité de plomb éliminée (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

m: masse de l'hydroxylaptite (g) ;

C_0 : concentration initiale de plomb (mg/L) ;

C_e : concentration de plomb après équilibre (mg/L) ;

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

Cette technique de caractérisation peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. Elle consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau dans le domaine spectral infrarouge de nombre d'ondes 400 à 4000cm^{-1}, lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière.

Le spectre infrarouge de l'échantillon d'hydroxyapatite, a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre IR (JASCO, FT/IR-4100). Nous préparons le mélange de poudre à analyser en broyant finement quelques milligrammes de l'échantillon en présence de poudre de KBr sec,

dans un mortier. Le mélange est ensuite comprimé dans une presse, sous une pression de 2 à 6.10^4 Pa.

Le spectre FTIR de l'échantillon de l'hydroxyapatite est représenté sur la figure. IV.2. Nous retrouvons différentes bandes d'absorption, ce qui indique la présence de différents groupes fonctionnels sur la surface de l'hydroxyapatite. Les bandes dans les domaines 1127,996 cm^{-1}correspondent au mode vibrationnel v_3, v_1 respectivement aux PO_4^{-3}.et une bande de faible intensité à 470 cm^{-1} correspond au mode de vibration v_2 des groupements phosphate de l'hydroxylapatite. En outre, nous observons une large bande entre 2900 et 3200 cm^{-1} et une autre de faible intensité à 1651 cm^{-1}, caractéristiques des fréquences de vibration des OH^- de la molécule d'eau. Et aussi une bande 1500 et 854 cm^{-1} caractéristique des fréquences de vibration des ions CO_3^{2-}.

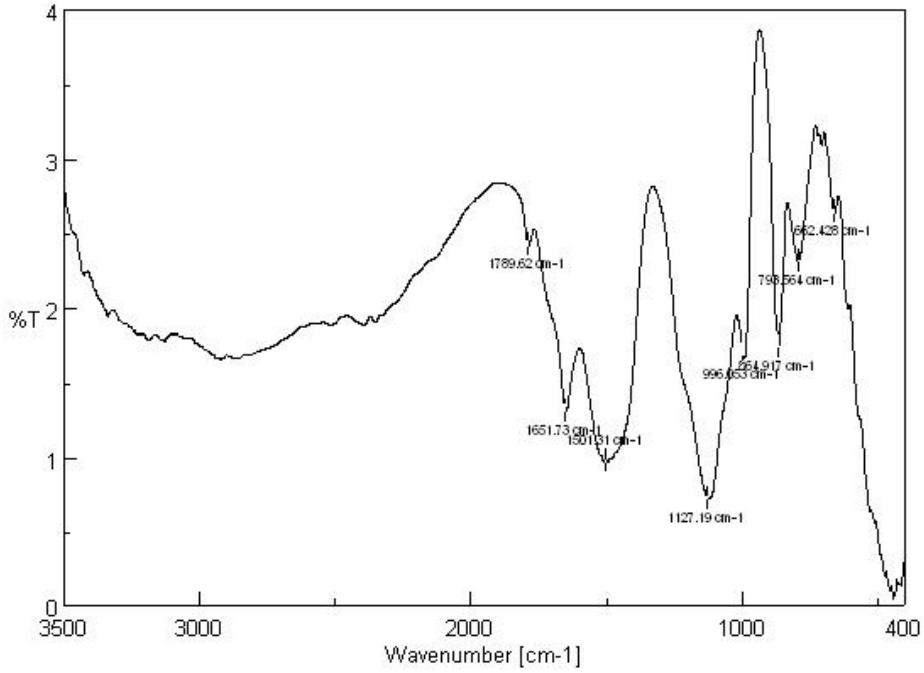


Figure V.2. Spectres infrarouges d'hydroxyapatite synthétique à105°C.

IV.3.2. Influence des différents paramètres sur l'élimination du plomb

L'étude de la rétention des ions de plomb sur l'hydroxylapatite est conditionnée par plusieurs paramètres à savoir le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale du plomb.

IV.3.2.1. Influence du temps de contact entre le plomb et l'hydroxylapatite

L'influence du temps de contact sur la quantité éliminée de Pb^{++} a été étudiée pendant deux heures pour une concentration initiale en plomb de 10 mg/L et une quantité de 0.1g d'hydroxylapatite.

La Figure. IV.3 montre que l'élimination du plomb sur l'hydroxylaptite se déroule en deux étapes cinétiques:

Au début, la cinétique d'élimination du Pb^{++} est rapide (20 minutes). Cette montée rapide qui pourrait être expliquée par la grande spontanéité de la réaction Pb^{++} - PO_4^{3-}, mais aussi par la grande surface spécifique de l'hydroxylapathite, directement exposée à la solution de Pb^{++}.

Cette étape est suivie par une seconde étape plus lente, caractérisée par une montée asymptotique, plus lente, vers une valeur limite d'environ 9.2 mg/g. cette seconde étape pourrait être interprétée par une pénétration, plus difficile, de Pb^{++} dans les interstices du matériau solide; parallèlement les Ca^{++} quittent les sites de l'intérieur pour diffuser vers l'extérieur du matériau solide en direction de la solution.

En bref, outre la cinétique chimique propre (précipitation, substitution ou échange), la cinétique physique et ses paramètres (surface spécifique, agitation - hydrodynamique,…) va jouer un rôle important dans la cinétique globale.

La très faible efficacité réelle (9.2 mg/g) est négligeable devant les capacités théoriques prévisionnelles de l'hydroxylapatite qui pourraient dépasser les 2000 mg/g si on respectait la stœchiométrie de la réaction :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10Pb^{++} \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_4(OH)_2 + 10Ca^{++} \qquad (IV.4)$$

Les 2 formules précédentes montrent qu'il y a une structure similaire des deux composés si on considérait les deux formules brutes.

Ces formules suggèrent aussi d'autres possibilités; outre l'hydroxylapatite, il est aussi possible d'obtenir des composés, existant réellement, du type $Ca_3(PO_4)_2$ ou $Pb_3(PO_4)_2$. On

pourrait imaginer l'hydroxylapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est constituée de $3\times Ca_3(PO_4)_2$, c'est-à-dire $Ca_9(PO_4)_6$ et d'un $Ca(OH)_2$ dont la formule brute s'écrirait $Ca_9(PO_4)_6Ca(OH)_2$. Bien sur cette discussion est uniquement basée sur des hypothèses fictives; une étude plus approfondie, bibliographique et expérimentale, sur les propriétés thermodynamiques (K_s et solubilité) et chimiques réelles de l'hydroxylapatite et son interaction fine avec Pb^{++} serait ainsi une perspective de la plus grande importance.

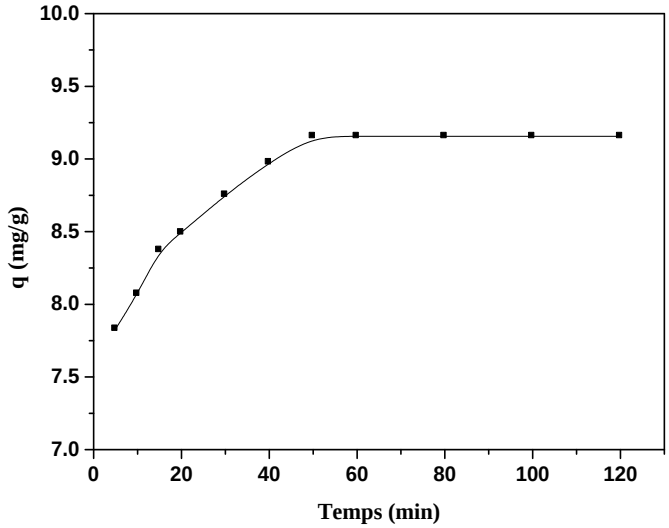


Figure .IV.3. Variation de la quantité éliminée du plomb en fonction de temps. Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 10 mg/L , 0.1 g de l'HAp et T=25°C.

IV.3.2.2. Influence du pH initial de la solution

Le pH est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur le processus de la fixation de Pb^{++} sur l'HAp ; le pH contrôle aussi la chimie de la solution et la spéciation du plomb.

Pour l'étude de l'influence du pH sur la quantité de plomb éliminée par l'hydroxylapatite, le même protocole expérimental a été suivi que dans les études précédentes, où le pH de la solution varie entre 4 à 8. Après une heure de contact, on mesure la concentration de plomb résiduel. La Figure. IV.4 représente la variation de la quantité éliminée du plomb en fonction du pH initial.

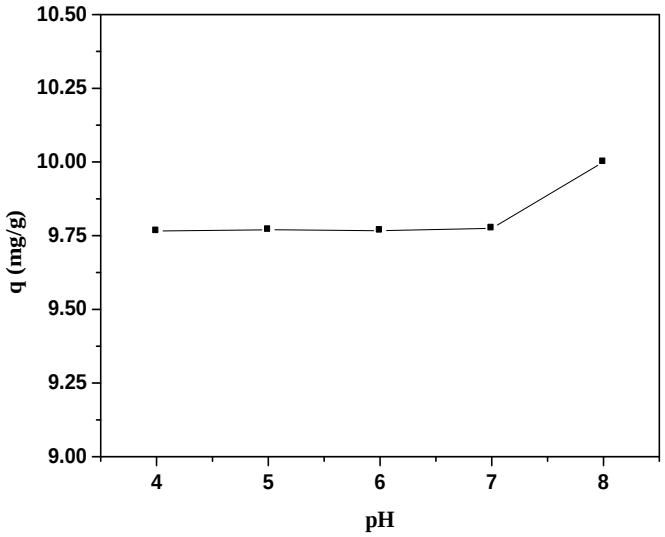


Figure .IV.4. Variation de la quantité éliminée de plomb en fonction du pH initial de la solution de plomb. Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 10 mg/L , 0.1 g de l'HAp et T=25°C.

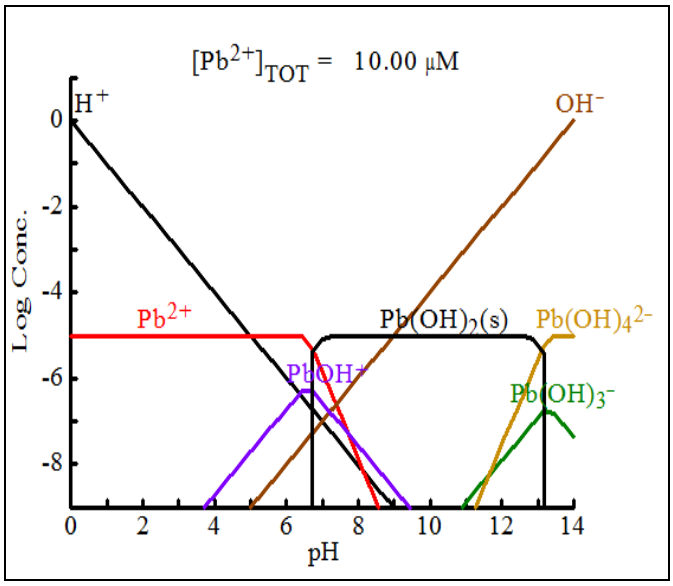


Figure. IV.5. Diagramme de répartition des espèces du plomb en fonction du pH.

D'après les figures IV.4 et IV.5 on peut déduire que, dans la plage de pH initiale, 4 à 7, le plomb est éliminé de la solution sous forme de Pb^{++}et $PbOH^{+}$, la quantité de plomb éliminée par l'hydroxylapatite ne dépend pas du pH dans la gamme 4-7. A pH=8 la quantité de plomb éliminée augmente parce que à ce pH le plomb peut être éliminé aussi sous forme de $Pb(OH)_2$.

C'est pourquoi nous nous sommes limités aux pH entre 4 et 8. Ces résultats sont similaires à ceux de l'étude de **(Valsami-Jones et al., 1998, Smičiklas et al., 2008)**.

Nous avons fixé le pH à 6, pour éviter la précipitation des hydroxydes de plomb et la dissolution de l'hydroxylapatite et d'autres part pour avoir un milieu similaire à celui des rejets de l' industrie des batteries **(Addala and Belattar, 2017)**.

IV.3.2.3. L'influence de la température du milieu

Pour l'étude de l'effet de la température sur l'élimination de Pb^{++} par l'hydroxylapatite, nous avons sélectionné les températures suivantes **:** 20**,** 40**,** 60 et 80 °C. La figure .IV.6 illustre la relation entre la température et la quantité de Pb^{++} éliminée ; on montre une petite variation de la quantité éliminée de Pb^{++} sur l'hydroxylapatite avec l'augmentation de la température. L'effet de la température est généralement d'ordre thermodynamique puisqu'il influe directement sur ΔG_0, et ainsi sur les constantes K_s des deux précipités (K_s). Selon la figure précédente la solubilité de Pb^{++} augmenterait avec la température. (K_S=2,2.10^{-117}à 25°C, K_S=5,5.10^{-118} à 37°C et $K_s = 1.76\times10^{-152}$ à 52°C) **(Cabanes, 2006)**.

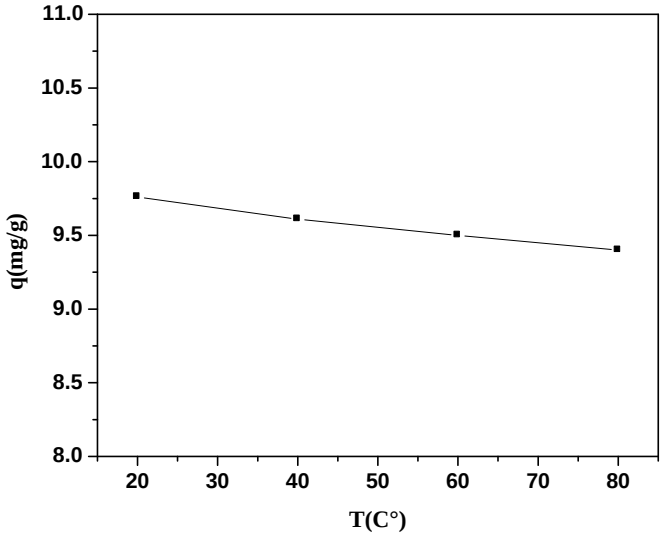


Figure .IV.6. Variation de la quantité de plomb éliminée en fonction de la température. Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 10 mg/L , 0.1 g de l'HAp et pH=6 .

IV.3.2.4. Influence de la concentration initiale de plomb

L'influence de la concentration initiale de Pb^{++} a été étudiée à différentes concentrations initiales de Pb^{++} dans l'intervalle de 10 à 100 mg /L dans des conditions optimisées (pH= 6, T = 25°C, la masse de l'hydroxylapatite 0.1g et un volume de solution de 100 mL). Les résultats sont présentés sur les Figures .IV.7 et 8.

La figure .IV.7 montre la relation entre la quantité de plomb éliminée par unité de masse de HAp et la concentration à l'équilibre des ions de plomb à température ambiante. Les résultats de la figure.V.11 indiquent que les concentrations de Pb^{++} à l'équilibre étaient presque les mêmes pour différentes concentrations initiales du plomb, ce qui indique un mécanisme de précipitation.

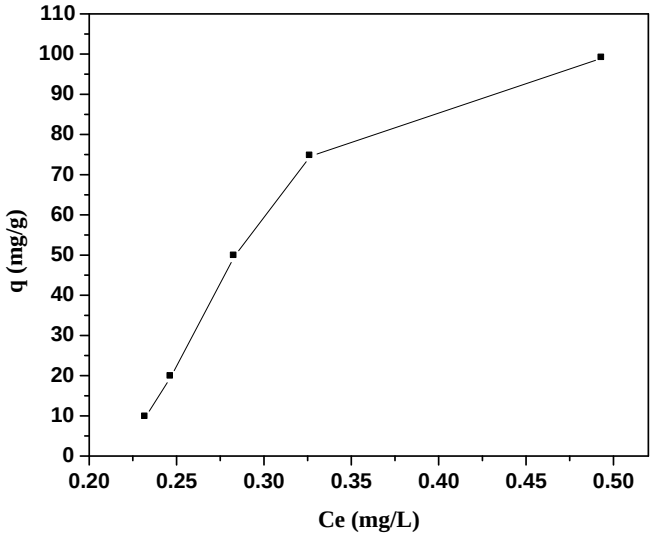


Figure .IV.7. Evolution de la quantité de plomb éliminée en fonction de la concentration en plomb à l'équilibre. Essai effectué à 0.1 g de l'HAp, pH=6 et T=25°C.

La figure .IV.8 indique que le rendement d'élimination du plomb par l'hydroxylapatite dans la gamme de concentration étudiée était presque total (≅ 99% de plomb précipité ou éliminée et 1% de plomb reste soluble dans la solution) . La gamme de concentration étudiée s'est limitée à 100 mg/L, concentration supposée maximale des rejets industriels.

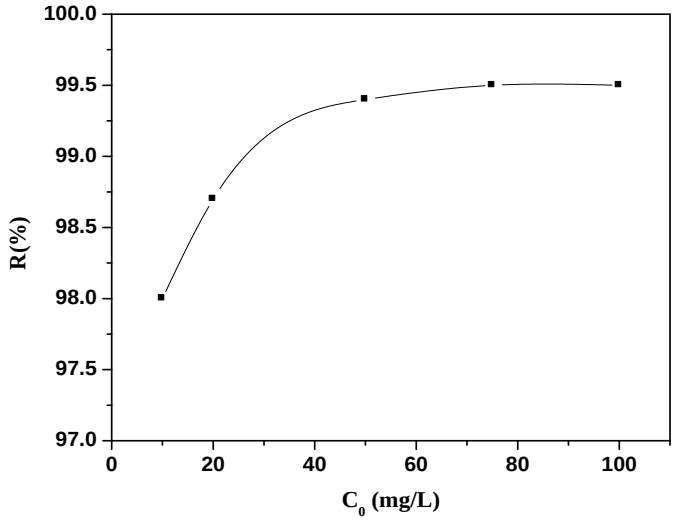


Figure .IV.8. Evolution du rendement d'élimination de plomb en fonction de la concentration initial de plomb.

L'hypothèse d'une précipitation de Pb^{++} par substitution à Ca^{++}, selon la réaction (IV.4), le mécanisme le plus cohérent; la spontanéité et la quantitativité thermodynamiques de la réaction précédente constituent l'argument fondamental et essentiel. Notons que la réaction précédente est, en réalité, la somme de deux réactions de précipitation ou, plus exactement, un effet de solubilisation de $Ca_{10}(PO_4)_6\,(OH)_2\downarrow$ par l'effet de précipitation de $Ca_{10}(PO_4)_6\,(OH)_2\downarrow$ faisant basculer la réaction vers la droite selon le principe de Le Chatelier. Les deux réactions successives seraient alors :

- Solubilisation :

$$Ca_{10}(PO_4)_6\,(OH)_2\downarrow + 14H^+ \rightarrow 10Ca^{++} + 6H_2\,PO_4^- + 2H_2O \quad K_{s1}=6.62\times10^{-126} \qquad (IV.5)$$

- Précipitation:

$$10Pb^{++} + 6H_2PO_4^- + 2H_2O \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow + 14H^+ \qquad K_{s2}=3.98\times10^{-153} \qquad (IV.6)$$

- Résultante:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10Pb^{++} \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_4(OH)_2 + 10Ca^{++} \qquad K=1.66\times10^{27} \qquad (IV.7)$$

La valeur élevée de $K = K_{s1}/ K_{s2} = 1.66\times10^{27}$ confirme ainsi l'argument thermodynamique avancé précédemment. Plus que cela, cette approche prédit des rendements remarquables aussi bien sur le plan qualitatif que quantitatif. Ainsi, 1 mole de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow$ serait, théoriquement et stoechiométriquement, capable de fixer 10 moles de Pb^{++}; cela donnerait un rendement massique très élevé (plus de 2064 mg/g), largement supérieur aux rendements présentés jusqu'à présent. L'utilisation d'une plus large gamme de concentration se justifie. Ces prévisions de rendements très élevés ont été confirmés par des capacités théoriques prévisionnelles de l'HAp qui pourraient dépassant les 2000 mg/g si on respectait la stoechimétrie. D'autres paramètres pourraient aider à l'optimisation du procédé; une diminution du pH favoriserait une plus grande solubilisation du phosphate de calcium, tout en maintenant une bonne précipitation du phosphate de plomb (pH=3, R=90%). Une superposition des diagrammes solubilité pH des deux espces pourrait aider à une meilleure optimisation et visualisation graphique (Figure IV.9).

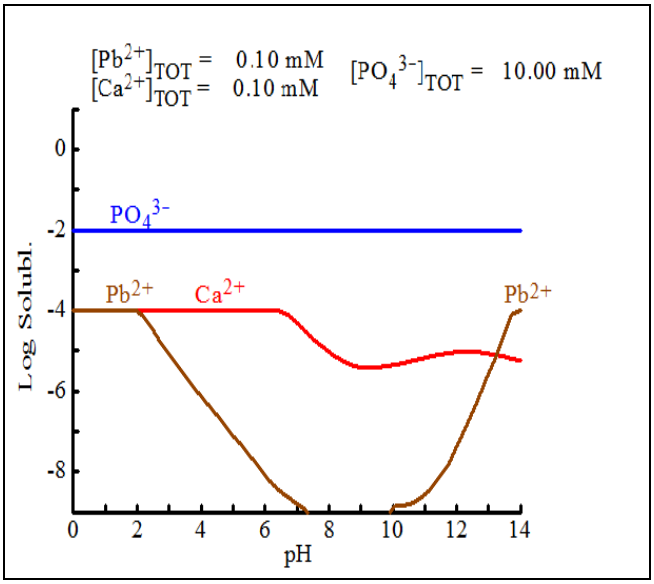


Figure. V.9. Diagramme de solubilité de plomb et calcium dans milieu phosphate en fonction du pH.

IV.4. Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier l'efficacité de l'élimination de Pb^{2+} de la solution aqueuse par une hydroxylapatite synthétique, préparée au laboratoire.

Dans la premiére partie , nous avons préparé l'hydroxylapatite par la méthode de précipitation, conformément aux protocoles de la littérature; le produit obtenu a été caractérisé par la spectroscopie d'absorption infrarouge(FTIR).

Dans la deuxiéme partie, nous avons évalué l'efficacité de l'hydroxylapatite pour l'élimination du plomb en solutions aqueuses par l'étude de l'influence de certains paramètres (temps de contact , pH initial de la solution, la témpérature et la concentration initiale de plomb).Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ La cinétique d'élimination du plomb par l'hydroxylapatite était très rapide (20 min).
- ✓ La capacité d'élimination du plomb par l'hydroxylapatite ne dépend pas du pH, nous avons choisi le pH = 6 pour les autre expériences, pour éviter la précipitation des hydroxydes de plomb et de la dissolution de l'hydroxylapatite et d'autres part pour avoir un milieu similaire à celui les rejets de l'industrie des batteries au plomb.
- ✓ L'analyse théorique du mécanisme de fixation du plomb sur l'hydroxylapathite montre:
  - Que la capacité d'élimination de Pb^{++} est presque « illimitée », la littérature donne des rendements qui pourrait dépasser les 2000 mg/g ; ce rendement exceptionnel est difficilement explicable par un pur mécanisme d'adsorption ;
  - Nos résultats atteignent les 100 mg/g ; mais nos concentrations initiales ont été limitées à 100 mg/L. la prospection de concentrations plus élevées en Pb^{++} aurait donné de biens meilleurs résultats ;
  - La fixation du plomb est automatiquement accompagnée d'un relargage de Ca^{++} dans la solution; cela suggère un effet de substitution : Pb^{++} remplace Ca^{++} dans la matrice solide de l'hydroxylapatite, suggérant un échange ionique Ca^{++} - Pb^{++}. Un examen plus approfondi montre que cet échange est

réel mais pas au sens classique. En effet la force motrice de cette substitution est plutôt une solubilisation (de Ca^{++}) – précipitation (de Pb^{++}). Ce mécanisme est clairement justifié par les données thermodynamiques illustrées par les deux K_s.

- Le mécanisme que nous proposons est ainsi basé sur cette réaction, justifiable par sa grande cohérence thermodynamique :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10Pb^{++} \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_4(OH)_2 + 10Ca^{++}$$

- En effet la constante d'équilibre de cette réaction montre une grande spontanéité et quantitative mesurée directement par le rapport des K_s.

Référence bibioliographique

Addala, A.,Belattar, N. 2017. Adsorption of Cd and Pb metal ions onto chelating resin and their application in removal of lead from battery factory wastewaters. Indian Journal of Chemical Technology, 24, 601-607.

Cabanes, F. 2006. Déphosphatation des effluents: Précipitation et valorisation du phosphore. Thése de doctorat en Science Génie des matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Lower, S. K., Maurice, P. A.,Traina, S. J. 1998. Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: Direct evidence of homogeneous nucleation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 1773-1780.

Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T. J.,Ryan, J. A. 1993. In situ lead immobilization by apatite. Environmental Science & Technology, 27, 1803-1810.

Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T. J.,Ryan, J. A. 1994. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. Environmental science & technology, 28, 1219-1228.

Mavropoulos, E., Rossi, A. M., Costa, A. M., Perez, C. A. C., Moreira, J. C.,Saldanha, M. 2002. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. Environmental science & technology, 36, 1625-1629.

Minh, D. P., Tran, N. D., Nzihou, A.,Sharrock, P. 2013. Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb2+ ions from aqueous solution. Chemical engineering journal, 232, 128-138.

Minh, D. P., Tran, N. D., Nzihou, A.,Sharrock, P. 2014. Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid for the removal of lead (II) from an aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 243, 280-288.

Pham Minh, D., Tran, N. D., Nzihou, A.,Sharrock, P. 2013. One-step synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and orthophosphoric acid under moderate conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 1439-1447.

Smičiklas, I., Onjia, A., Raičević, S., Janaćković, Đ.,Mitrić, M. 2008. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. Journal of Hazardous Materials, 152, 876-884.

Takeuchi, Y., Suzuki, T.,Arai, H. 1988. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite. Journal of Chemical Engineering of japan, 21, 98-100.

Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir, K., Putnis, A., Bosbach, D., Kemp, A.,Cressey, G. 1998. The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. Chemical Geology, 151, 215-233.

Xu, Y.,Schwartz, F. W. 1994. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. Journal of Contaminant Hydrology, 15, 187-206.

Chapitre V

Elimination du plomb par carbonate de calcium

V.1. Introduction

Comme mentionné dans le chapitre I, dans l'industrie des batteries au plomb les eaux usées chargées en plomb sont traitées par précipitation à la chaux. Cependant, ce procédé présente plusieurs inconvénients telles que la formation de boues contenant $Pb(OH)_2$,$PbSO_4$ et $CaSO_4$ et des eaux usées traitées contenant encore du Pb soluble de concentration 5-15 mg/L **(Macchi et al., 1993)** .

Le carbonate de calcium est un matériau peu cher et abondant dans la nature; il est très efficace dans le traitement de l'eau **(Zachara et al., 1991)**, particulièrement pour l'élimination des métaux lourds dont les carbonates sont moins solubles que $CaCO_3$. L'interaction du carbonate de calcium avec les métaux toxiques a fait l'objet de nombreuses études expérimentales au cours des 50 dernières années **(Cai et al., 2010)**. L'intérêt est non seulement l'élimination des métaux lourds, mais aussi la pollution des roches calcaire du milieu naturel en contact avec des eaux polluées, la bio-cristallisation, l'inhibition des dépôts de calcaire,…

D'après la littérature , la capacité maximale d'élimination du Pb^{++} est de 19,92 mg /g de Pb^{++} pour la calcite naturelle à 25°C **(Zachara et al., 1991)**. L'élimination du plomb par le carbonate de calcium produit une quantité minimale de boue, car le carbonate de plomb peut être recyclé. Cette efficacité semble faible car la force motrice d'élimination du plomb est de nature thermodynamique ; en effet, comme pour l'hydroxylapatite, la fixation de Pb^{++} est le résultat d'une solubilisation/précipitation selon les réactions suivantes:

- Solubilisation: $CaCO_3 \rightarrow Ca^{++} + CO_3^{2-}$ (V.1)
- Précipitation : $Pb^{++} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3$ (V.2)
- Réaction finale : $CaCO_3 + Pb^{++} \rightarrow PbCO_3 + Ca^{++}$ (V.3)

Pb^{++} se substituant à Ca^{++} dans la maille cristalline du calcaire. Avec une constante d'équilibre K = $10^{4.78}$ très élevée démontrant la spontanéité et la quantitativité de la réaction étudiée. Compte tenu de ces hypothèses, légitimes et cohérentes, et de la stœchiométrie, le rendement théorique final pourrait dépasser les 2000 mg/g, bien loin de la faible valeur de la littérature. Ces faibles rendements de fixation s'expliqueraient aussi par la surface spécifique limitée de $CaCO_3$, l'hydrodynamique et un faible flux de diffusion (pénétration de Pb^{++} et exclusion de Ca^{++}) dans les interstices des grains de $CaCO_3$. La taille et la morphologie de ces grains, les conditions d'agitation vont ainsi fortement influer.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'élimination de Pb^{++} d'une solution aqueuse par du carbonate de calcium commercial en mode batch. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux.

V.2. Matériel et méthodes

V.2.1. Réactifs chimiques

Le nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$) a été utilisé pour la préparation des solutions standards de Pb^{++}. Les solutions d'acide nitrique (HNO_3) et/ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sont utilisées pour ajuster le pH.

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) solide est commercial sous forme de poudre de marque Fluka et une pureté de 99%.

V.2.2. Méthodes d'analyses

La concentration de plomb dans les solutions avant et après équilibre a été déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme de la marque (SHIMADZU AA-6800).

Le pH de la solution a été mesuré avec un pH-mètre de la marque (WTW 720).

V.2.3. Le protocole expérimental

Les essais d'élimination du plomb ont été réalisés en batch sur un agitateur magnétique par mise en contact d'une solution synthétique de plomb avec une masse constante de carbonate de calcium. Chaque échantillon prélevé est filtré à 0,45µm. Pour chaque échantillon filtré on a mesuré la teneur du plomb résiduel.

Différents essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres sur l'élimination du plomb sur le carbonate de calcium tels que le temps de contact (0 à 120 min), la teneur initiale en Pb^{++} (10 à 100 mg/l), ainsi que le pH initial de la solution (4 à 8) et la température de milieu (20 – 80°C).

Le rendement d'élimination de la solution de plomb était calculé à partir de l'équation:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (V.4)$$

La quantité de plomb éliminée est déterminée par l'équation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \qquad (V.5)$$

Où : q : quantité de plomb éliminée (mg/g) ; V : volume de la solution (L) ;

m: masse de carbonate de calcium (g) ;

C_0 : concentration initiale de plomb (mg/L) ;

C_e : concentration de plomb en équilibre (mg/L) ;

V.3. Résultats et discussions

V.3.1. Calcul de la constante d'équilibre entre le plomb et le carbonate

La constante d'équilibre thermodynamique pour la distribution de Pb entre le carbonate de calcium et la solution aqueuse peut également être approximée par le rapport du produit de solubilité K_s pour le carbonate de calcium et la cerrusite ($PbCO_3$) **(Blais et al., 2008)**.

$$CaCO_{3\downarrow} \rightarrow Ca^{++} + CO_3^{2-} \qquad K_s = \left[Ca^{++}\right]\left[CO_3^{--}\right] \qquad (V.6)$$

$$Pb^{++} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_{3\downarrow} \qquad K_s = \left[Pb^{++}\right]\left[CO_3^{--}\right] \qquad (V.7)$$

$$CaCO_{3_\downarrow} + Pb^{++} \rightarrow PbCO_{3_\downarrow} + Ca^{++} \qquad K = \frac{\left[Ca^{++}\right]}{\left[Pb^{++}\right]} \qquad (V.8)$$

$$K = \frac{K_s(CaCO_3)}{K_s(PbCO_3)} = \frac{10^{-8.5}}{10^{-13.13}} = 10^{4.78} \qquad (V.9)$$

V.3.2. Les paramètres optimaux pour l'élimination du plomb

V.3.2.1. Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact pour l'élimination de Pb^{++} a été étudiée pendant une période de 120 minutes pour la concentration initiale de plomb de 10 mg/L à 25°C. La dose de carbonate était de 0,1g/100 mL de Pb^{++}.

Les résultats obtenus dans la figure. V.1 montrent que la quantité de plomb éliminée varie avec le temps de contact, nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique de plomb éliminée par le carbonate de calcium. La première étape est caractérisée par une augmentation rapide jusqu'au temps d'équilibre (60min). Ceci s'explique par une fixation rapide des ions de plomb sur la surface de carbonate. Au-delà du temps d'équilibre, la quantité de plomb reste constante. Ces résultats nécessitent la connaissance des cinétiques chimiques (solubilisation de $CaCO_3$ et précipitation de $PbCO_3$) et physiques (loi de Fick) qui dépendent de plusieurs paramètres limitant tels l'hydrodynamique, la surface spécifique ou la concentration initiale, responsable du gradient moteur ; ainsi l'interprétation et la comparaison ne pouvant se faire que sur des conditions voisines. Ainsi le présent rendement (≈ 9 mg/g) semble très faible et a été discuté en début de chapitre; rappelons que la concentration initiale et la granulométrie ont un rôle primordial.

Ces résultats sont similaires aux résultats de **(Liu et al., 2014)** qui étudient la cinétique d'élimination du plomb sur de la calcite.

(Arunlertaree et al., 2007), ont étudié la cinétique d'élimination du plomb sur la coquille d'œuf. Ils ont trouvé que le temps de contact est de 90 minutes.

(Yavuz et al., 2007), ont montré que le temps d'équilibre entre le plomb et la calcite a été atteint en 10 minutes.

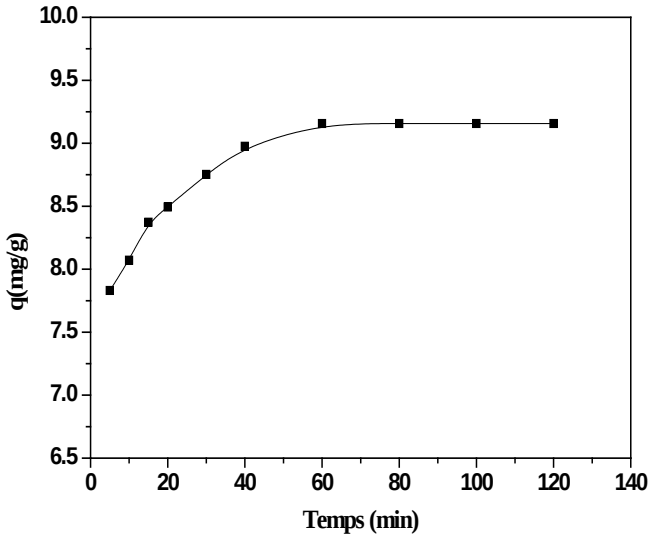


Figure. V.1. Influence du temps de contact sur la quantité de plomb éliminée. Essai effectué à une concentration initiale de Pb^{++} 10 mg/L , 0.1 g de $CaCO_3$ et T=25°C.

V.3.2.2. Influence de la température

L'influence de la température (Figure .V. 2) a été étudiée dans l'intervalle de température compris entre 20 et 80 °C, m = 1 g/L (dose de carbonate), C_0 =10 mg/L. Il a été constaté que le rendement d'élimination du plomb diminue avec l'augmentation de la température, ce qui était probablement lié à l'augmentation de la solubilité de $CaCO_3$ avec la diminution de la température **(Coto et al., 2012)**.

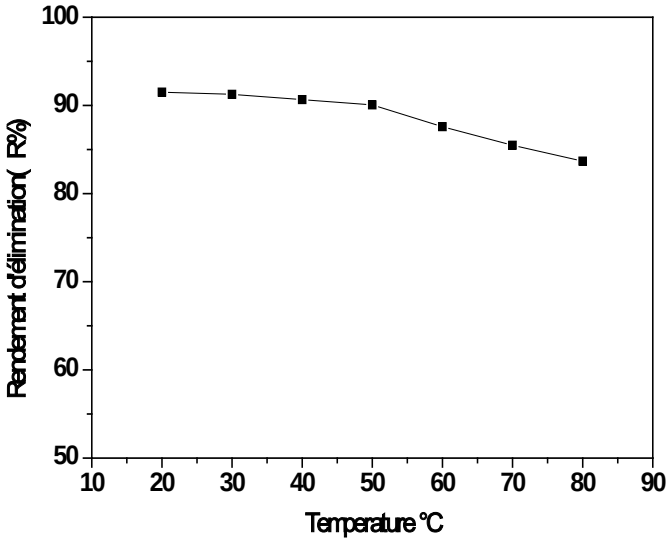


Figure. V.2. Influence de la température sur le rendement d'élimination de plomb. Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 10 mg/L, 0.1 g de $CaCO_3$ et pH=6.

V.3.2.3. Influence du pH sur l'élimination de Pb^{++}

La capacité d'élimination du plomb de la solution aqueuse dépend fortement du pH de la solution. L'étude de l'influence de la variation du pH sur le rendement d'élimination du plomb par le carbonate de calcium a été réalisée à différents pH (4-8) pour une solution de plomb à 10mg/L. Les résultats de la figure .V.3 montrent que pour un pH compris entre 4 et 7, il se produit une dissolution de $CaCO_3$ sous forme Ca^{++} et CO_3^{2-} suivie par une précipitation de $PbCO_3$. Lorsque le pH de la solution de plomb dépasse 7, l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ peut se former (Figure .V.4) et ainsi interférer sur la substitution.

On conclut que le mécanisme de réaction était la dissolution / précipitation à pH 4–7, tandis que l'hydroxyde était formé à un pH supérieur à 7. Dans la plage de pH allant de 7 à 8, deux types de mécanismes réactionnels étaient en concurrence. D'après les résultats expérimentaux, le rendement maximal d'élimination de plomb sous forme $PbCO_3$ dans cette étude est à un pH de 6 -7.

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec l'étude de **(Chen et al., 2015)**, confirmant que le rendement maximal d'élimination de plomb sous forme $PbCO_3$ est à un pH de 6.5-8.5.

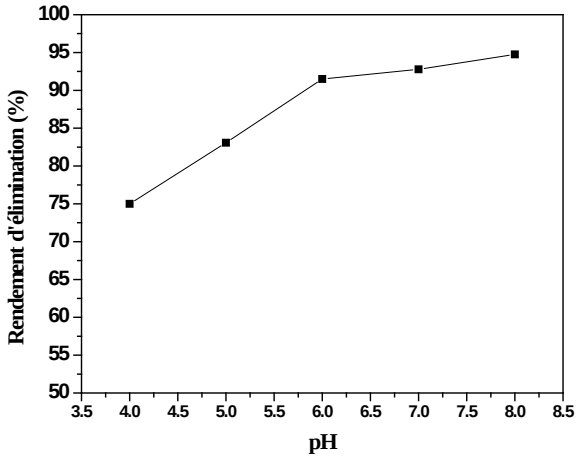


Figure .V.3. Influence du pH sur le rendement d'élimination du plomb. Essai effectué à une concentration initiale de Pb^{++} 10 mg/L , 0.1 g de $CaCO_3$ et T=25°C .

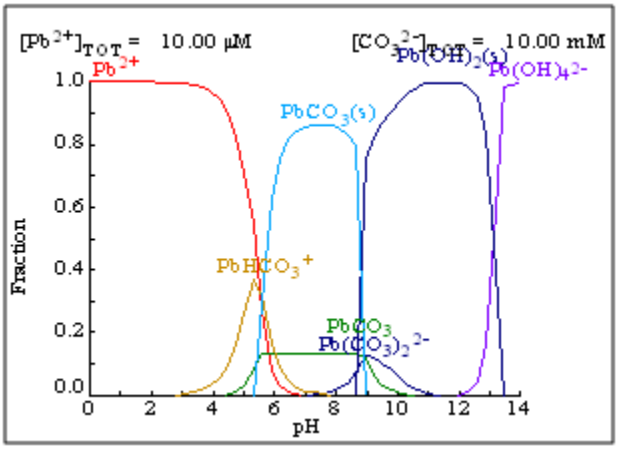


Figure .V.4. Diagramme de répartition des espèces de Pb^{++} en fonction du pH obtenus par le logiciel Hydra - Médusa. Dans le milieu : Pb^{++}-H_2O-CO_3 et à T=25°C.

V.3.2.4. Influence de la concentration initiale de plomb

Les expériences de l'influence de la concentration initiale en Pb^{++} sur l'efficacité d'élimination du plomb ont été réalisées à de faibles concentrations, entre de 10à 100 mg avec une quantité de carbonate de calcium en excès (0.1g/100mL de solution traité).

Les résultats dans la figure .V.5 montré que l'augmentation de la capacité de fixation avec l'augmentation de la concentration initiale de Pb^{++} C_o.

La figure .V.5 montre aussi que quelque soit la concentration initiale du plomb, le rendement d'élimination du plomb est presque totale, car la quantité de plomb ajoutée peut éliminer 0.001mol ou 207.2 mg de Pb^{++}. Ceci s'explique par le large excès de $CaCO_3$ qui a la capacité de fixer 10^{-3} moles de Pb^{++}.

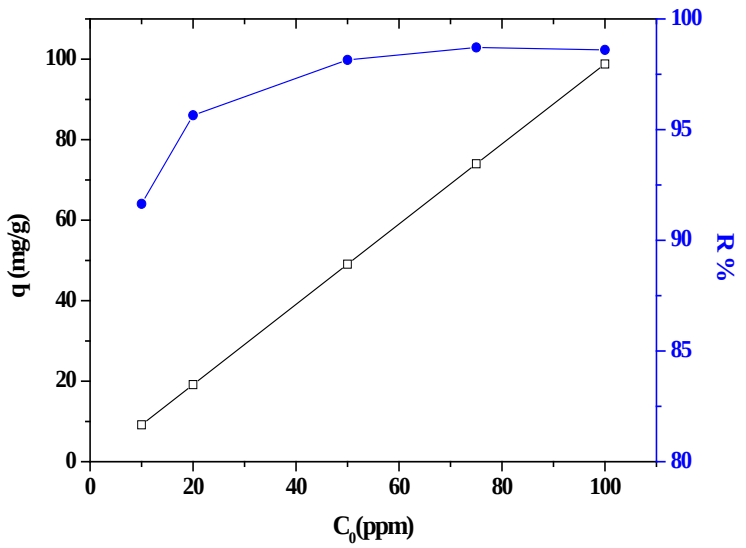


Figure .V.5. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} sur le rendement et quantité éliminée du plomb à T=25°C, pH= 6.

V.4. Conclusion

L'élimination de Pb^{++} par $CaCO_3$ a été étuditée à différentes conditions opératoires, telles que le pH, le temps de contact , la température et la concentration intiale de Pb^{++} . Les principaux résultats de cette étude sont:

- Le pH optimal pour l'élimination du plomb est compris entre 6 et 7.
- Le temps d'équilibre est voisin de 60 min pour nos conditions opératoires.
- L'influence de la température : son augmentation fait légèrement baisser le rendement.
- Le mécanisme principal de l'élimination du Pb^{++} par $CaCO_3$ a été la dissolution de la calcite suivie de la précipitation du carbonate de plomb,puisque le produit de solubilité du carbonate de plomb ($K_s= 10^{-13.13}$) est inférieur au produit de solubilité de $CaCO_3$ ($K_s=10^{-8.5}$), le carbonate de plomb se formant préférentiellement.

Les résultats indiquent aussi que le carbonate de calcium présente un potentiel élevé d'élimination du Pb^{++} dans les eaux industrielles . En outre on peut récupérer le plomb pur à partir du précipité résiduel par différentes méthodes, ce qui ouvre des perspectives de recherche très prometteuses.

Finallement on peut conclure que le carbonate de calcium constitue une excellente solution pour réduire la pollution au rejet de l'usine; il constituerait ainsi un traitement tertiaire d'une grande efficacité.

Références bibliographiques

Arunlertaree, C., Kaewsomboon, W., Kumsopa, A., Pokethitiyook, P.,Panyawathanakit, P. 2007. Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. Songklanakarin J. Sci. Technol., 29, 858-868.

Blais, J., Djedidi, Z., Cheikh, R. B., Tyagi, R.,Mercier, G. 2008. Metals precipitation from effluents. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 12, 135-149.

Cai, G.-B., Zhao, G.-X., Wang, X.-K.,Yu, S.-H. 2010. Synthesis of polyacrylic acid stabilized amorphous calcium carbonate nanoparticles and their application for removal of toxic heavy metal ions in water. The Journal of Physical Chemistry C, 114, 12948-12954.

Chen, C.-S., Shih, Y.-J.,Huang, Y.-H. 2015. Remediation of lead (Pb (II)) wastewater through recovery of lead carbonate in a fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) system. Chemical Engineering Journal, 279, 120-128.

Coto, B., Martos, C., Peña, J. L., Rodríguez, R.,Pastor, G. 2012. Effects in the solubility of CaCO3: Experimental study and model description. Fluid Phase Equilibria, 324, 1-7.

Liu, Z., Shen, Q., Zhang, Q., Bian, L., Liu, Y., Yuan, B., Pan, X.,Jiang, F. 2014. The removal of lead ions of the aqueous solution by calcite with cotton morphology. Journal of materials science, 49, 5334-5344.

Macchi, G., Pagano, M., Santori, M.,Tiravanti, G. 1993. Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge. Water Research, 27, 1511-1518.

Yavuz, Ö., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I.,Ziyadanogullari, R. 2007. Removal of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Calcite. Polish journal of environmental studies, 16, 467–471.

Zachara, J., Cowan, C.,Resch, C. 1991. Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et cosmochimica acta, 55, 1549-1562.

Chapitre VI

Elimination du plomb par résine échangeuse d'ions

VI.1. Introduction

L'industrie de la batterie, présente dans la majorité des pays du monde pour des raisons évidentes de recyclage, reste une activité très polluante, n'ayant pas bénéficié des progrès des technologies modernes de prévention de la pollution, pour différentes raisons. Elle s'est limitée au traitement de neutralisation de l'acide suivi de la précipitation par la chaux. Le résultat final est une boue toxique et difficile à gérer (déshydratation, transport, entreposage et devenir) et une eau traitée encore polluée par Pb^{++} **(Macchi et al., 1993)**.

Aujourd'hui la réglementation de l'environnement exige de l'industrie de la batterie de rechercher de nouvelles technologies basées sur le « rejet zéro », « la prévention de la pollution », « la minimisation des déchets ».

L'échange d'ions a été une bonne réussite pour les eaux diluées de rinçage, chargées de métaux, qui sont intégralement recyclées **(Abo-Farha et al., 2009)**. L'inconvénient est la gestion de rejets concentrés de métaux et d'acides de régénération de la résine. En complément aux résines l'électrodialyse, l'osmose inverse et d'autres techniques membranaires et d'évaporation ont permis le recyclage simultané des métaux et de l'acide **(Fu and Wang, 2011, Barakat, 2011)**.

Cette recherche propose une alternative originale, simple, économique et très efficace; elle utilise une résine cationique forte conventionnelle, disponible et largement utilisée, la Purolite C100E, et s'inspire de l'échelle de sélectivité suivante: $Hg^{++} \rightarrow Pb^{++} \rightarrow Ba^{++} \rightarrow Sr^{++} \rightarrow \underline{\mathbf{Ca^{++}}} \rightarrow Cu^{++} \rightarrow Mg^{++} \rightarrow K^{+} \rightarrow Na^{+} \rightarrow H^{+}$. Ainsi l'utilisation d'une résine sous forme initiale Ca^{++} va uniquement fixer sélectivement les cations dont l'affinité est supérieure à celle de Ca^{++} (Pb^{++}…), excluant tous les cations communs des eaux naturelles ainsi que les métaux lourds communs (Cu^{++}, Zn^{++}…) transformant une résine ordinaire, la Purolite C100E, en un échangeur hyper sélectif de Pb^{++} pour les eaux polluées par le plomb. Telle était la première hypothèse de cette recherche; la régénération de la résine saturée en Pb^{++} par une solution concentrée de $Ca(NO_3)_2$ en constitue la deuxième hypothèse; l'écart modéré des coefficients de sélectivité présage d'une régénération faisable similaire à celle de l'adoucissement.

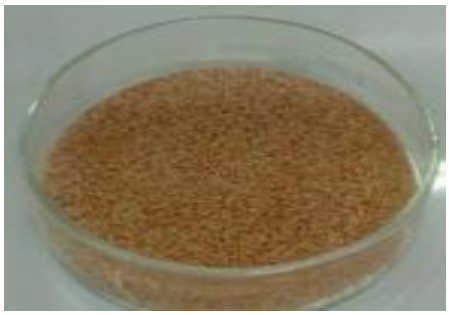
VI.2. Matériel et méthodes

VI.2. 1. Matériaux échangeurs d'ions

VI.2.1.1. Résine échangeuse d'ions

La résine échangeuse de cations utilisée dans ce travail est une résine fortement acide, Purolite C100E (Purolite, USA). Les principales propriétés physico-chimiques des résines et textiles échangeurs de cations sont présentées dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1: Caractéristiques physico-chimiques des résines échangeuses d'ions.

Paramètres	
Type	Purolite C100E
Groupements fonctionnel	$-SO_3^-$
Forme ionique	Na^+
Capacité d'échange totale (meq/g)	3.5
Densité (g/L)	800-840

VI.2. 2. Préparation d'une résine cationique sous la forme ($R\text{-}Ca^{++}$)

Pour obtenir une résine sous la forme ($R\text{-}Ca^{++}$), la résine est saturée avec une solution de nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$) à une concentration de 5% selon la réaction suivant

$$2R\text{-}H^+ + Ca^{++} \rightleftarrows R_2\text{-}Ca^{++} + 2H^+ \qquad \text{(VI.1)}$$

VI.2.3. Les produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail sont de grande pureté. Le tableau VI.2 liste les produits utilisés et leurs marques. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau VI.2. Produits chimiques et leurs marques.

Produits	Marek
$Pb(NO_3)_2$	SIGMA-ALDRICH
$Ca(NO_3)_2$	SIGMA-ALDRICH
HNO_3	SIGMA-ALDRICH
NaOH	SIGMA-ALDRICH

VI.2. 4. Montage expérimentale

VI.2.4.1. Essais d'élimination du plomb

La procédure d'élimination du plomb sur résine échangeuse de cations, initialement sous forme Ca^{++} en mode continu, consiste à placer la résine dans une colonne en verre de diamètre 1 cm, suivie de la percolation d'une solution de plomb à travers la colonne par gravité (Figure. VI.1). Les effets des différents paramètres ont été étudiés.

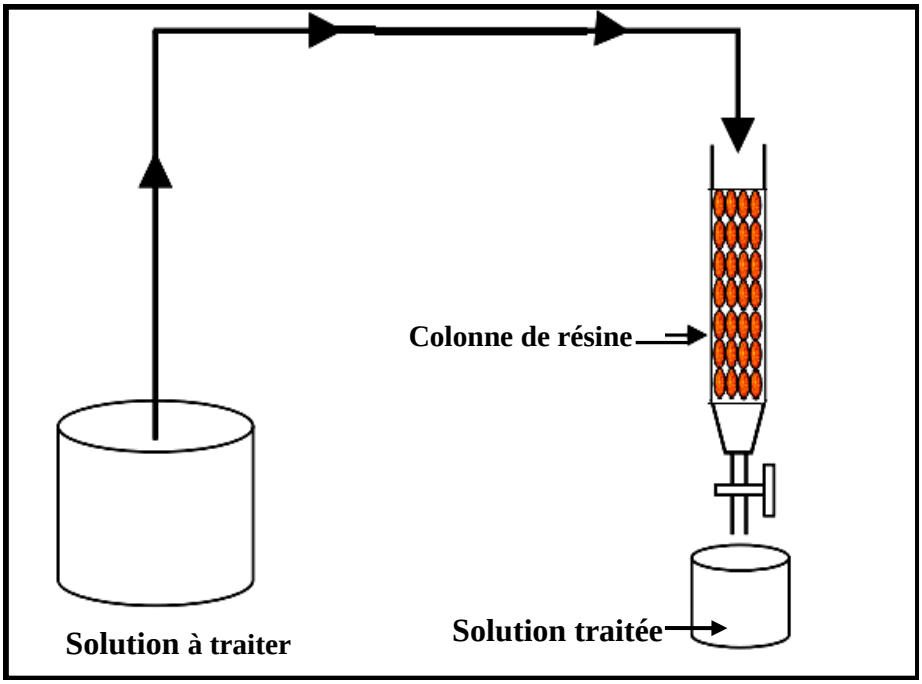


Figure VI .1. Schéma du montage expérimental.

VI.2.4.2. Essais de régénération

Dans ces essais, La régénération de la résine Purolite C100 E saturée en Pb^{++} par le nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$) a été réalisée en deux étapes:

- ✓ La première consiste en une régénération avec 200 mL de $Ca(NO_3)_2$ (1- 2 mol/L). Ce volume a été divisé en fractions et élué à travers la colonne à un débit de 6 mL/min. Cette étape a été suivie par un rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Dans la deuxième étape, l'effluent du premier courant de régénération, le mélange $Pb(NO_3)_2$-$Ca(NO_3)_2$, a été neutralisé par $Ca(OH)_2$ jusqu'à ce que la précipitation totale de $Pb(OH)_2$. La solution résultante a ensuite été filtrée pour séparer $Pb(OH)_2$ et purifier $Ca(NO_3)_2$. Cela a permis le recyclage de $Ca(NO_3)_2$ pour une nouvelle régénération.

VI.2.5. Méthode d'analyse

Pour allure l'efficacité du traitement proposé, on analyse la concentration de plomb avant, et après le processus de traitement. La technique utilisée pour doser le plomb en solution est l'Anodic Stripping Voltametry (ASV) ou la voltamètre à redissolution anodique, une technique dérivée de la polarographie ; le protocole d'analyse qui nous avons suivi est la suivante **(Morsi et al., 2011, Amrane, 2018)** :

1. Préparation de la cellule électrochimique et des électrodes

Afin de supprimer toutes les traces de métaux, on rince la cellule plusieurs fois avec de petites quantités d'eau et 0.5 à 1 mL d'acide sulfurique concentré. Puis on rince abondamment avec de l'eau ultra- pure.

On effectue un polissage de l'électrode de travail en utilisant le papier verre. Après polissage, on lave l'électrode avec de l'eau ultra-pure et on la sèche à l'air. La surface de l'électrode présente ainsi l'aspect d'un miroir.

On remplit la cellule, avec les trois électrodes, avec l'acide chlorhydrique (HCl=0.1 mol/L) pendant 40 à 60 secondes puis on enlève la solution de rinçage et de nettoyage pour la remplacer par la solution de plomb.

2. Analyse de l'échantillon

On équipe la cellule électrochimique avec l'électrode de référence (calomel saturée ECS) et l'électrode auxiliaire, et aussi l'électrode de travail (carbone vitreux). On remplit 20 mL de l'échantillon à analyser dans le récipient de polarographie et on mélange cet échantillon avec 0,25 mL de solution de Hg^{++}, 2 mL de solution de KCl/CH_3COONa et on

ajoute l'eau de dilution jusqu'à 25 mL. Le pH de la solution échantillon doit être d'environ 4,6 ± 0,5. On branche les trois électrodes et on allume l'appareil Autolab (PGZSTAT 30) et on fait marcher le PC qui fait exécuter le logiciel GPES Manager.

Le mode opératoire du logiciel GPES Manager est comme suit :

- Dans le menu principal, on sélectionne ‘’Méthode’’, puis ‘’voltammaetric analysis’’ puis ‘’square wave’’.
- On introduit les paramètres suivants dans la fenêtre

  Électrolyse: 360 s (voir optimisation des conditions) à –1300 mV en agitant 350 s à –1300 mV et 10 s sans agitation.

  E. début: –1300 mV.

  E. fin: –350 mV.

  Vitesse de balayage: 60 mV/s.

  Pas: 6mV.

  E. pulse: 50 mV.

  Ligne de base: linéaire.
- Appuyer sur (start), l'écran affiche l'évolution du tracé de la courbe du courant en fonction du potentiel imposé et on obtient le voltamogramme ASV.

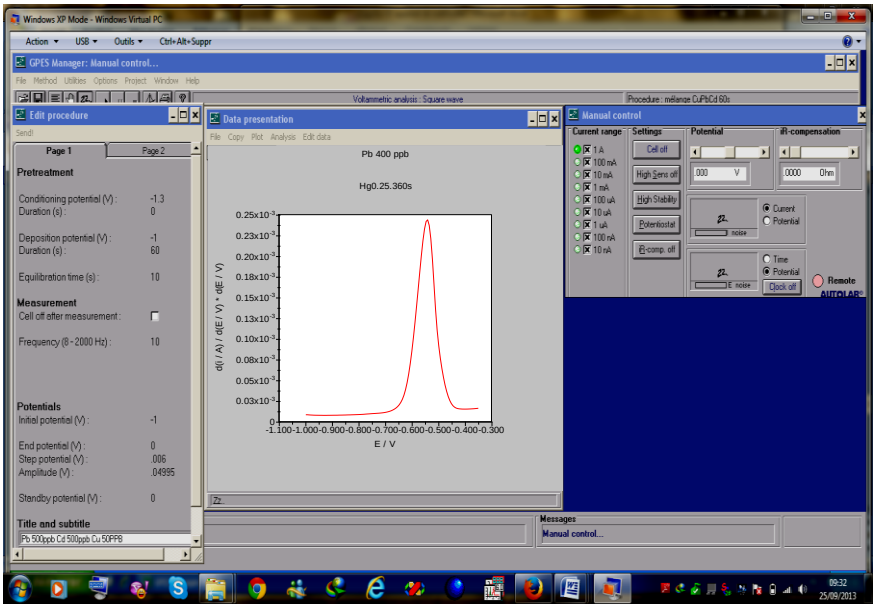


Figure VI.2. La fenêtre du logiciel GPES Manager.

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Modèle de Calcul de la constante d'échange K_{ech} de la résine

La connaissance de la constante d'échange Ca^{++}- Pb^{++} est de la plus grande importance aussi bien pour la détermination de l'affinité que de la facilité de régénération; cette information est peu disponible dans la littérature spécialisée; en effet, exceptées les données de Dardel **(http://dardel.info/IX/other_info/selectivity, 16 oct 2012)** il n'existe pas d'informations sur cette constante.

Avant son évaluation expérimentale, nous développons un modèle de calcul qui faciliterait le traitement des données expérimentales de cette étude.

L'équilibre d'échange d'une résine Purolite C100 E sous forme Ca^{++} immergée dans une solution contenant des ions Plomb peut s'écrire :

$$Ca_R^{++} + Pb_S^{++} \rightleftharpoons Ca_S^{++} + Pb_R^{++} \qquad (VI.2)$$

Les indices R et S indiquent que l'ion se trouve dans la résine ou dans la solution.

La constante d'échange apparente correspondant à l'équilibre Ca^{++}/Pb^{++} s'écrit alors :

$$K_{Ca^{++}/Pb^{++}} = \frac{\left[Ca^{++}\right]_S \left\|Pb^{++}\right\|_R}{\left\|Ca^{++}\right\|_R \left[Pb^{++}\right]_s} \qquad (VI.3)$$

Les concentrations en solution et dans la résine sont données par les équations suivantes qui expriment la conservation de matière:

$$\left[Pb^{++}\right]_0 = \left\|Pb^{++}\right\|_R + \left[Pb^{++}\right]_s \qquad (VI.4)$$

$$\left[Pb^{++}\right]_0 = \left[Ca^{++}\right]_S + \left[Pb^{++}\right]_s \qquad (VI.5)$$

$$C_e = \left[Pb^{++}\right]_R + \left[Ca^{++}\right]_R \qquad (VI.6)$$

$$\left\|Ca^{++}\right\|_R = C_e - \left\|Pb^{++}\right\|_R \qquad (VI.7)$$

L'équilibre d'échange décrit par la relation (VI.2), le nombre d'ions Ca^{++} en solution est égal au nombre d'ions Pb^{++} fixés sur la résine soit :

$$m\left\|Pb^{++}\right\|_R = V\left[Ca^{++}\right]_s \qquad (VI\,.\,8)$$

$$K_{Ca^{++}/Pb^{++}} = \frac{\frac{V}{m}(C_0 - \left[Pb^{++}\right]_s)^2}{\left[Pb^{++}\right]_s (C_e - \frac{V}{m}(C_0 - \left[Pb^{++}\right]_s))} \qquad (VI\,.\,9)$$

C_0 : Concentration initiale du Pb^{++} dans la solution ;

C_e : Capacité de la résine est égale 3.5 meq/g ;

$\left\|Pb^{++}\right\|_R$: La concentration du Pb^{++} dans la résine ;

$\left[Pb^{++}\right]_s$: La concentration du Pb^{++} après l'équilibre ;

V= 500 mL ;

m = 1g ;

Tous les paramètres de l'équation sont soit connus soit déterminés expérimentalement.

VI.3.2. Analyse du plomb par anodique stripping voltametry

La courbe d'étalonnage pour la détermination du plomb a été obtenue dans les conditions optimisées. Le pH = 4,6, t_{accu} = 350 s, E_{acc} = -0,5 V; la vitesse de balayage est de 60 mV / s et l'amplitude de l'impulsion est de 50 mV. Les résultats de la Figure.VI.3 montrent que la relation linéaire entre le courant et la concentration de plomb a été obtenue avec des équations $I= 3.1975\times10^{-4}\ C + 6.84505\times10^{-5}$ et un coefficient de corrélation de R^2 = 0,9989. Avec C la concentration de Pb^{++} en mg / L et Ip courant du pic en A.

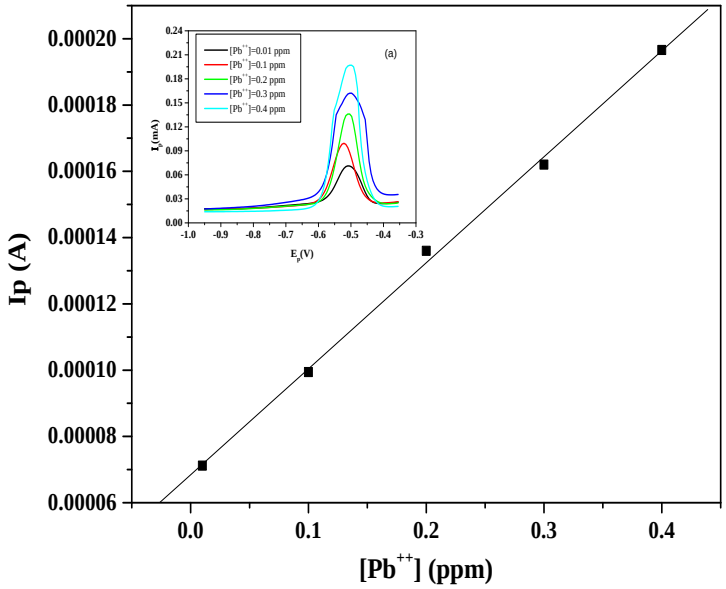


Figure .VI.3. Courbe d'étalonnage pour différentes concentrations de Pb^{++} sur une électrode de carbone vitreux.

VI.3.3. Influence et optimisation de paramètres physico-chimiques sur la l'élimination du plomb par résine sous forme Ca^{++}

Au cours de cette étude nous avons réalisé plusieurs types d'essais en faisant varier certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'efficacité du procédé. Nous avons étudié l'influence du débit, du pH de la solution, de la hauteur de lit de résine, de la concentration initiale en plomb et de la proportion Ca^{++}/Pb^{++}.

VI.3.3.1. Influence du débit sur le rendement d'élimination de Pb^{++}

La Figure. VI.4 montre l'effet du débit sur l'efficacité d'élimination de Pb^{++}. Une valeur maximale (91,5%) a été observée à un débit optimal de 6 mL/min. Avant cet optimum, à de faibles débits (0 à 6 mL/min), l'élimination de Pb^{++} augmentait avec la vitesse d'écoulement. À des débits plus élevés, la capacité d'élimination a diminué, confirmant les conditions optimales.

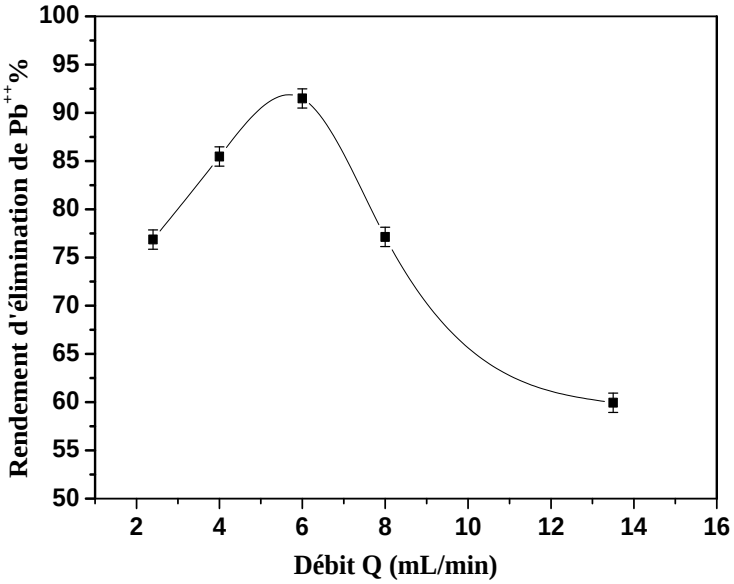


Figure .VI.4. L'influence du débit sur le rendement d'élimination de Pb^{++}. Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 115 mg/L , 1 g de résine

Les effets du débit peuvent être expliqués par des considérations hydrodynamiques, d'épaisseur de couche limite et de transfert de masse; en effet, la cinétique de transfert de masse de Pb^{++}, de la solution percolant (fluide en écoulement) à la surface des grains de résine est contrôlée par la diffusion de Pb^{++} **(Qian et al., 2016)** à travers la couche limite des grains; cette diffusion obéit à l'équation de Fick: $J= -\frac{D}{\delta}\times A\times \Delta C$ où J est le flux de Pb^{++}, D le coefficient de diffusion de Pb^{++}, A la surface des grains, ΔC le gradient de concentration du soluté à travers la couche limite et δ l'épaisseur de la couche limite qui dépend de l'hydrodynamique, c'est à dire la vitesse du fluide à travers la porosité du lit de grains; δ diminue avec l'augmentation du débit, améliorant la cinétique de transfert de masse. La courbe maximale de la figure.VI.4 pourrait correspondre au régime de transition laminaire - turbulent. En raison de la similarité des processus en colonne ; les théories HETP de chromatographie pourraient aider à une meilleure compréhension de cette efficacité d'élimination maximale. En effet, l'équation de Van Deemter HETP = f (vitesse d'écoulement u) et sa courbe associée, ont clairement mis en évidence le rapport efficacité-débit et les conditions optimales de séparation.

VI.3.3.2. Influence du pH sur le rendement d'élimination

La figure. VI .5 présente les effets du pH sur le rendement d'élimination de Pb^{++} par une résine échangeuse de cations sous forme Ca^{++}. Les essais d'échange d'ion ont été

effectués à un débit optimal de 6 mL/min. L'élimination de Pb^{++} a été augmentée avec l'augmentation du pH jusqu'à ce que le pH atteigne 2,4 où l'efficacité d'élimination a atteint environ 90%. Une augmentation supplémentaire du pH de 2,4 à 4,8 n'a pas donné une amélioration de l'efficacité, qui a stagné à environ 92% et présenté une valeur maximale. Même à pH extrêmement acide, l'efficacité d'élimination reste acceptable; elle a atteint 60% à pH = 0,7 et plus de 80% à pH = 1,5 montrant la forte affinité de Pb^{++} vis-à-vis de la résine échangeuse de cations conventionnelle, mais confirmant également la difficulté de la régénération par les acides forts ordinaires.

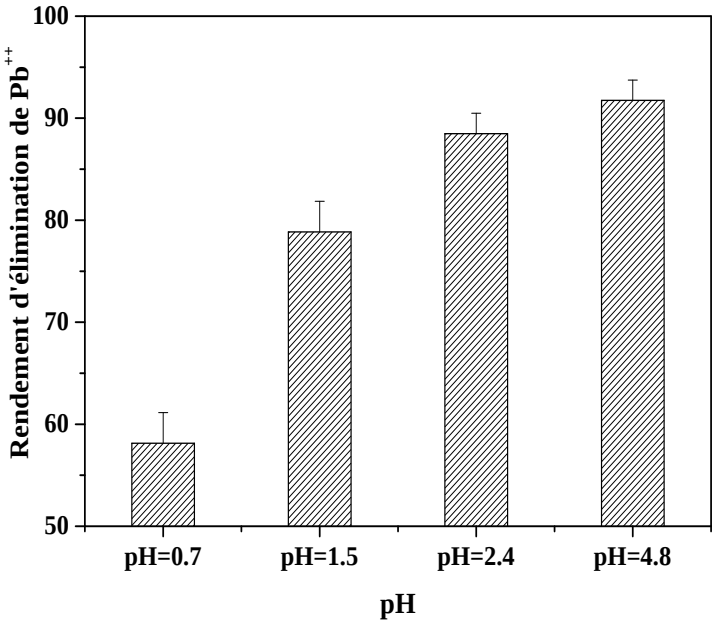


Figure .VI.5. Influence du pH sur le rendement d'élimination de Pb^{++} par une résine cationique Purolite C100 en colonne. Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 115 mg/L , 1 g de résine et débit 6 mL/min .

L'intervalle de pH de 2,4 à 4,8 semblait être la meilleure plage de pH. Au-dessous du pH = 2,4, l'ion hydrogène H^{+} était en compétition avec Pb^{++}. Le diagramme de distribution des espèces de plomb a montré la prédominance des hydro-complexes de plomb, mais aussi la possible précipitation de $Pb(OH)_{2\downarrow}$ (Figure .VI.6).

Le pH de travail optimal était alors de 4,8, une valeur moyenne loin des régions de pH inappropriées et inefficaces ($\leq$ 2,4 et $\geq$ 5), évitant la compétition avec H^{+} et la formation de précipités complexes.

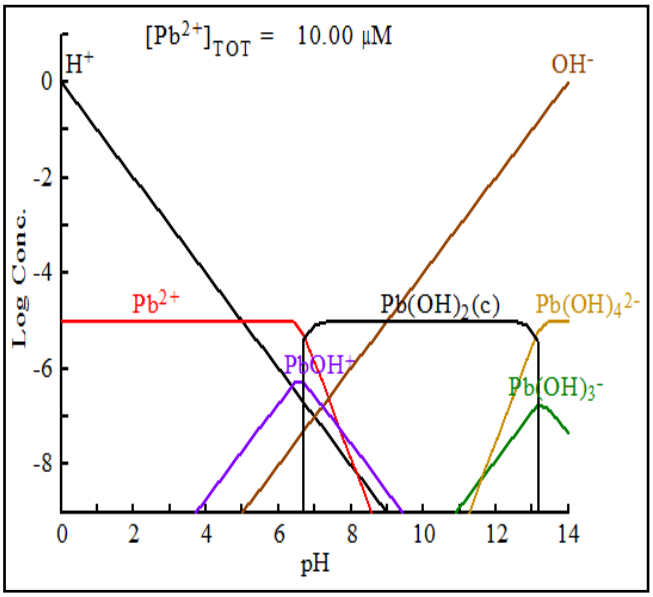


Figure VI.6. Diagrammes de distribution des espèces Pb^{++}.

VI.3.3.3. Influence de la hauteur du lit de résine sur le rendement d'élimination de Pb^{++}

La résine Purolite C100 E avait une capacité de 3,5 meq/g, correspondant à 360 mg de Pb^{++} /g et une hauteur de colonne de 1,5 cm. La masse et la hauteur de la résine étaient en excès pour permettre une élimination totale de Pb^{++} de la solution traitée de 500 mL à 0,55 mmol/L, 1 g de résine correspondant à une hauteur de 1,5 cm.

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure.VI.7 étaient inattendus. Malgré l'excès de résine, une élimination totale des cations Pb^{++} de la solution traitée n'était pas possible. L'efficacité d'élimination maximale était alors d'environ 96% quelle que soit l'augmentation de la hauteur du lit de résine. En outre, l'efficacité d'élimination a stagné malgré l'augmentation de la hauteur de la résine.

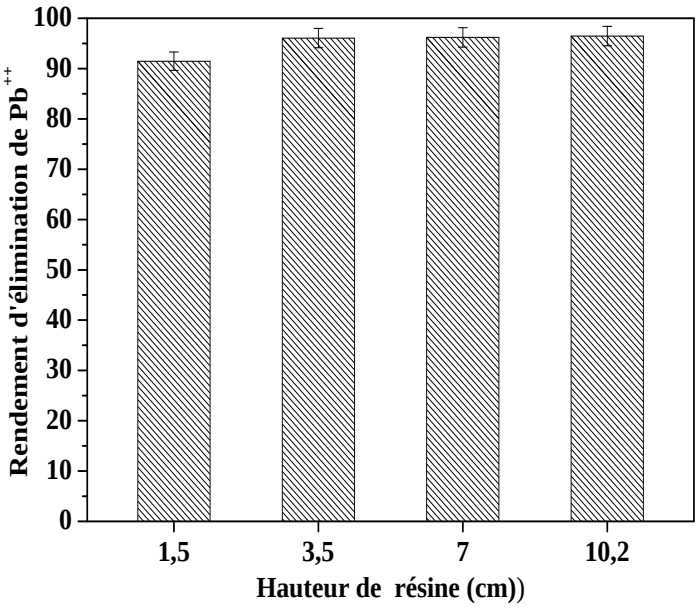


Figure .VI.7. Influence de la hauteur du lit de résine sur le rendement d'élimination de Pb^{++}.
Essai effectué à une concentration de Pb^{++} 115 mg/L , 1 g de résine et débit 6 mL/min

VI.3.3.4. Influence de la concentration initiale en Pb^{++}

La concentration initiale en $[Pb^{++}]_0$ variait de 1,5 à 115 mg / L. Cependant, la quantité de lit de résine était en grand excès. Sa masse (1g) et sa hauteur (1,5cm) ont été maintenues constantes ainsi que le volume traité (500 ml). Les résultats sont présentés dans le tableau VI.3 (quantités retenues de Pb^{++}). La proportionnalité entre la quantité retenue de Pb^{++} (concentration éliminée), $[Pb^{++}]_R$ et la concentration initiale de Pb^{++}, $[Pb^{++}]_0$, était le résultat principal (figure. VI. 8).

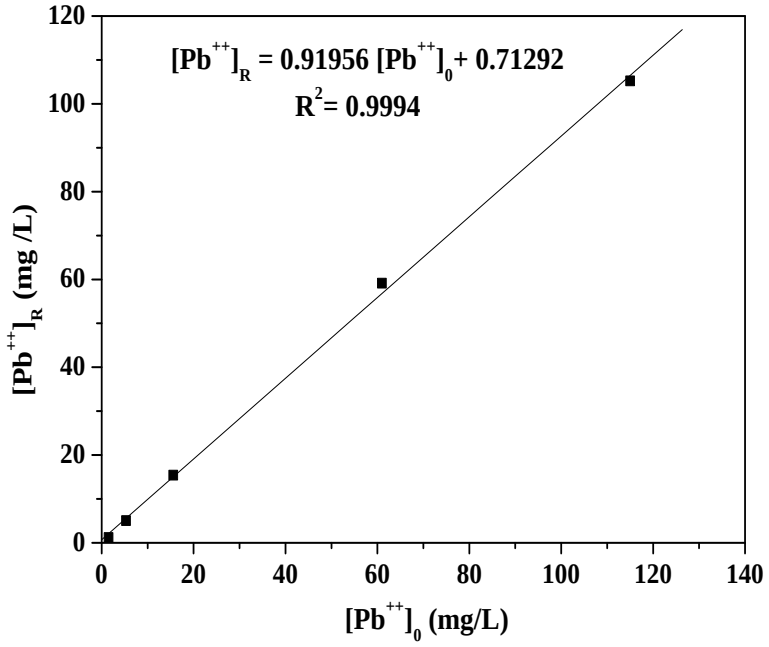


Figure. VI.8. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} sur la concentration de Pb^{++} fixée par la résine. Essai effectué à un débit 6 mL/min, 1 g de résine et pH = 5.

Le Pb^{++} retenu varie entre 80% et 98%. Il a été illustré par la pente de la droite. La pente de la courbe linéaire de la figure VI.8 illustre le rapport ou le coefficient de distribution résine-solution évalué par R (%), qui varie de 80 à 98%. L'efficacité d'élimination maximale était alors de R = 98,8% à une concentration initiale optimale de Pb^{++} de 15,6 mg /L (Tableau VI.3). Ces résultats ont porté sur des solutions synthétiques contenant uniquement du $Pb(NO_3)_2$. Afin de simuler des solutions réelles, l'effet du rapport Ca^{++} / Pb^{++} a été étudié (prochain paragraphe).

Tableau VI.3. Influence de la concentration initiale en Pb^{++} sur sa fixation sur une résine cationique purolite C100 E en colonne.

$[Pb^{++}]_0$ (mg/L)	Quantité initiale de Pb^{++} (mg)	$[Pb^{++}]_{eq}$ (mg/L)	Quantité éliminée de Pb^{++} (mg)	R%	$K_{Ca^{++}}^{Pb^{++}}$
1.5	0.75	0.3	0.6	80	0.0662
5.3	2.65	0.26	2.52	95.10	0.137
15.6	7.8	0.18	7.71	98.84	1.84
61	30.5	1.875	29.56	96.92	1.8
115	57.5	9.78	52.61	91.49	1.83

VI.3.3.5. Influence de la proportion Ca^{++}/Pb^{++}

La batterie plomb-acide moderne avec un alliage Pb/Ca au lieu de Pb/Sb justifie également l'étude de l'effet Ca^{++}. L'effet de la proportion de Ca^{++} dans le mélange Ca^{++} - Pb^{++} a été étudié. Cela simulerait une solution réelle et l'effet concurrent de Ca^{++} contre l'élimination de Pb^{++}. La fraction massique de Ca^{++} variait de 0% (ou de 100% de Pb^{++} à 115 mg / L) à 90% (ou de 10% de Pb^{++} à 11,5 mg / L). La concentration de Ca^{++} variait de 0 à 103,5 mg / L.

Les principaux résultats de cette étude spécifique sont, respectivement, l'absence de tout effet Ca^{++} sur l'efficacité d'élimination de Pb^{++} quelle que soit la concentration de Ca^{++} dans la gamme de concentration étudiée, et la linéarité de l'élimination de la courbe Pb^{++} par rapport à $[Pb^{++}]_0$. La courbe présentée sur la figure. VI.9 était assez similaire à la figure.VI.8. La comparaison de la concentration initiale de Pb^{++} $[Pb^{++}]_0$ avec et sans Ca^{++} n'a montré aucune différence confirmant l'absence d'effet compétitif de Ca^{++} sur l'élimination de Pb^{++}.

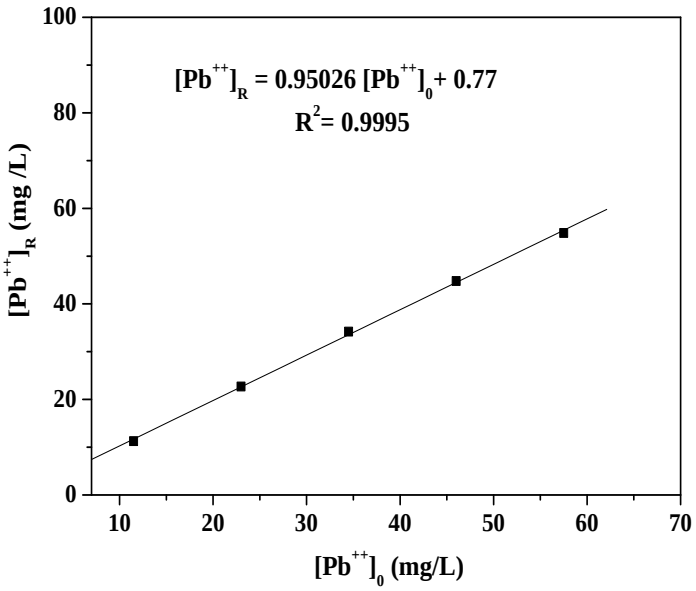


Figure. VI.9. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} dans le mélange (Ca^{++} - Pb^{++}) la concentration de Pb^{++} fixée par la résine.

L'effet de la concentration initiale de $[Pb^{++}]_0$, en présence de Ca^{++}, sur le rapport de répartition $[Pb^{++}]_R$ / $[Pb^{++}]_0$ a confirmé une efficacité maximale d'élimination à concentration optimale en Pb^{++} de 30 mg / L (Tableau.VI.4).

Tableau. VI.4. influence du rapport Ca^{++} / Pb^{++} sur la fixation sur une résine cationique purolite C100 E en colonne.

Pourcentage de Pb^{++}	$[Pb^{++}]_0$ (mg/L)	Quantité initiale de Pb^{++} initial (mg)	$[Pb^{++}]_{eq}$ (mg/L)	Quantité éliminée de Pb^{++} (mg)	R%
50%	57.5	28.75	2.65	27.42	95.37
40%	46	23	1.22	22.39	97.35
30%	34.5	17.25	0.31	17.1	99.1
20%	23	11.5	0.3	11.35	98.7
10%	11.5	5.75	0.25	5.62	97.8

VI.3.3.6. Régénération de la résine échangeuse de cations par des solutions de Ca $(NO_3)_2$

La régénération de la résine Purolite C100 E saturée en Pb^{++} a été étudiée; deux concentrations, 1 et 2 mol/L, de solutions de $Ca(NO_3)_2$ ont été utilisées comme réactif de régénération. Les résultats d'élution de Pb^{++} sont montrés sur la figure .VI.10: on peut voir que la récupération de Pb^{++} augmente avec l'augmentation de la concentration de $Ca(NO_3)_2$. Avec 2 mol/L de $Ca(NO_3)_2$, environ 90% du plomb était élué de la résine alors que ce taux n'était que de 62% avec 1 mol/L de $Ca(NO_3)_2$. Un bilan massique complet des produits chimiques de régénération est présenté dans les tableaux de l'annexe1et 2.

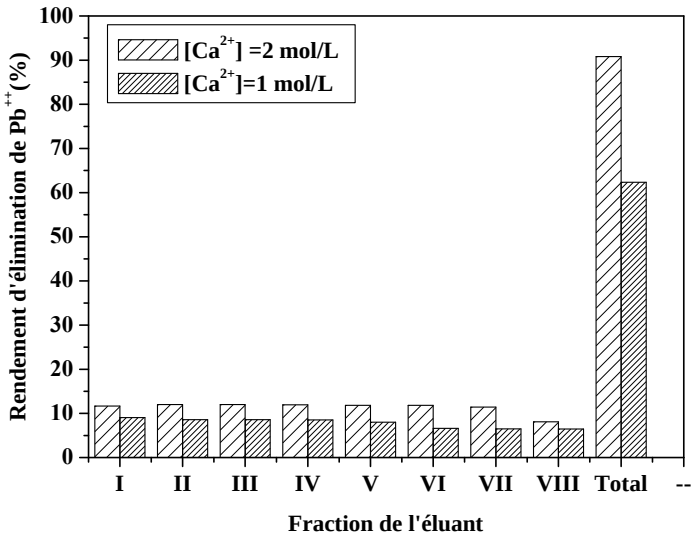


Figure .VI.10. L'influence de concentration de $Ca(NO_3)_2$ sur le rendement de régénération de Pb^{++}.

VI.3.3.7.Traitement de l'effluent de régénération par $Ca(OH)_2$

L'effluent de régénération contient deux produits chimiques hautement solubles, l'excès de régénérant $Ca(NO_3)_2$ et le polluant régénéré $Pb(NO_3)_2$, et l'absence de précipité. Cet effluent d'élution est simplement traité en utilisant du $Ca(OH)_2$ solide qui précipite Pb^{++} en tant que $Pb(OH)_2$, un produit chimique précieux pour plusieurs industries de plomb et purifie $Ca(NO_3)_2$ pour le recyclage; ceci ferme la boucle de régénération, donnant un processus d'élution « zero - discharge », durable et très économique.

La discussion du processus de régénération de la résine de forme Ca^{++} par $Ca(NO_3)_2$ pour l'élimination de Pb^{++} a déjà été étudiée pour l'élimination du baryum et du radium des eaux potables **(Clifford et al., 1986, Subramonian et al., 1990)**, permettant une bonne sélectivité mais des problèmes d'élution persistants. Cependant, cette méthode Ca^{++} n'a pas été étudiée pour l'élimination du plomb **(Dąbrowski et al ., 2004, Clifford et al., 1986)**. Comparativement, ce travail de recherche a optimisé la méthode Ca^{++} pour l'élimination du Pb^{++} et résolu définitivement les problèmes de régénération en utilisant un produit chimique d'élution original, la solution de $Ca(NO_3)_2$. Les inspirations de recherche étaient la constante de sélectivité K et, principalement, le ΔpK raisonnable (Pb / Ca) = 5.0 - 1.9 = 3.1 **(Clifford et al., 1986, Dąbrowski et al ., 2004, Subramonian et al., 1990)** qui permet une bonne et réversible thermodynamique de fixation / régénération.

Outre la sélectivité et la facilité de régénération, il existe un traitement des effluents simple, efficace et rentable. Oui, la purification et le recyclage du régénérant $Ca(NO_3)_2$, et la récupération du polluant régénéré Pb^{++} comme $Pb(OH)_2$, étaient d'autres avantages précieux de la méthode d'élution de $Ca(NO_3)_2$. En effet, ce dernier résolvait définitivement le problème majeur des procédés échange d'ion, du traitement et de l'élimination des effluents d'élution.

Pour une meilleure appréciation de cette méthode d'élution de $Ca(NO_3)_2$, il pourrait être très utile de la comparer à des études similaires. L'élimination des cations alcalino-terreux et des métaux lourds de l'eau, à l'aide d'une résine Purolite C100 sous forme K^+, a été récemment étudiée **(Foster et al., 2017, Dąbrowski et al ., 2004)**; ces auteurs visaient à éliminer les cations polluants et à valoriser l'effluent de régénération. Contrairement à la forme Ca^{++}, la résine de forme K^+ n'était pas sélective et pas économique; Oui, la résine a éliminé les cations métalliques polluants, en très faibles concentrations, mais a simultanément fixé Ca^{++} et Mg^{++}, les cations d'eau prédominants; ceci a favorisé une saturation rapide de la résine, réduit l'intervalle de cycle de régénération et, ainsi, augmenté la consommation de régénérant de KCl et les coûts d'élution. Le manque de sélectivité de la résine explique ces inconvénients de

la méthode K^+. A côté de ces inconvénients, il y avait le problème des effluents de régénération; les auteurs ont proposé une réutilisation agricole des effluents riches en K^+, s'attendant à une meilleure croissance des plantes. Malheureusement, l'effluent d'élution contenait K^+, mais aussi une énorme quantité de métaux lourds, pas du tout compatible avec une utilisation en irrigation. Un traitement tertiaire coûteux pour l'élimination des métaux est donc obligatoire.

Le deuxième exemple est l'élimination du baryum de l'eau en utilisant une résine de forme Ca^{++}. Comme pour Pb^{++} (la présente étude), les efficacités de fixation-régénération étaient excellentes (≥ 90%); en effet, les deux métaux présentaient une sélectivité similaire; Cependant, les méthodes de régénération étaient différentes. $CaCl_2$ a été utilisé pour Ba^{++} avec des effluents problématiques, tandis que Pb^{++} a été élué en utilisant $Ca(NO_3)_2$ avec d'excellents résultats.

Ces deux exemples comparatifs ont mis en évidence et confirmé les avantages de la méthode $Ca(NO_3)_2$ présentés dans le tableau de l'annexe 2.

VI.4.Conclusion

Cette partie d'étude a porté sur l'élimination sélective des cations de plomb des eaux polluées en utilisant une résine échangeuse de cations conventionnelle Purolite C100E en mode colonne; la résine saturée en Pb^{++} a été régénérée avec un nouveau procédé utilisant $Ca(NO_3)_2$. En effet, la résine de forme Ca^{++} fixe sélectivement Pb^{++} selon cet ordre d'affinité d'échange cationique bien établi: $Hg^{++} > Pb^{++} > Ba^{++} > Sr^{++} > Ca^{++} > Cu^{++} > Mg^{++} > K^+ > Na^+ > H^+$. La méthode de régénération de $Ca(NO_3)_2$ était assez originale et présentait de forts avantages. En effet, le mélange $Ca(NO_3)_2$ - $Pb(NO_3)_2$, effluent de l'opération de régénération, a été traité par $Ca(OH)_2$ jusqu'à la précipitation totale, la séparation et la récupération de $Pb(OH)_2$; Cela a également permis la purification, la récupération et le recyclage total de $Ca(NO_3)_2$ pour une prochaine régénération sans apport de produit chimique, à l'exception de Ca(OH)2. Contrairement aux régénérations conventionnelles par HCl, H_2SO_4 et NaCl, cette nouvelle méthode utilisant $Ca(NO_3)_2$, jamais étudiée ni utilisée auparavant, était sûre, simple, durable, économique et facile à appliquer; C'était une technologie propre presque parfaite. Outre ces nouveautés, les effets des paramètres du procédé échange d'ion (pH, débit, hauteur du lit de résine, concentration en Pb^{++} et rapport Ca^{++} / Pb^{++}) ont été systématiquement étudiés et optimisés; ceci a montré d'excellentes efficacités d'élimination du Pb^{++} (≥ 90%) et une concentration optimale en 2 molaires de $Ca(NO_3)_2$ pour la régénération. La perspective la plus

importante de ce travail de recherche pourrait être une application immédiate pour les eaux potables polluées au Pb^{++} et pour les eaux usées prétraitées des industries de batteries au plomb. A côté de Pb^{++}, Hg^{++}, Ba^{++} et Sr^{++}, avec des propriétés d'échange similaires à Pb^{++}, pourraient également être des applications prometteuses pour ce nouveau processus de régénération de $Ca(NO_3)_2$.

Référence bibliographiques

Abo-Farha, S., Abdel-Aal, A., Ashour, I.,Garamon, S. 2009. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. Journal of Hazardous Materials, 169, 190-194.

Amrane, C. 2018 Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels : développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires. Thése de doctorat Université El-Hadj Lakhdar - Batna 1

Barakat, M. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian journal of chemistry, 4, 361-377.

Clifford, D., Subramonian, S.,Sorg, T. J. 1986. Water treatment processes. III. Removing dissolved inorganic contaminants from water. Environmental science & technology, 20, 1072-1080.

Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P.,Robens, E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere, 56, 91-106.

Foster, J. T., Hu, Y.,Boyer, T. H. 2017. Affinity of potassium-form cation exchange resin for alkaline earth and transition metals. Separation and Purification Technology, 175, 229-237.

Fu, F.,Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management, 92, 407-418.

http://dardel.info/IX/other_info/selectivity. 16 oct 2012. Approximate selectivity scales cation exchange resins [Online].

Macchi, G., Pagano, M., Santori, M.,Tiravanti, G. 1993. Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge. Water Research, 27, 1511-1518.

Morsi, M., Hilmy, A., Etman, H., Ouf, A.,Elghalban, M. 2011. Determination of lead by square wave adsorptive stripping voltammetry using ammonium pyrrolidine dithiocarbamate. J. Am. Sci, 7, 1173-1179.

Qian, J., Zeng, Z., Xue, W.,Guo, Q. 2016. Lead removal from aqueous solutions by 732 cation-exchange resin. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 94, 142-150.

Subramonian, S., Clifford, D.,Vijjeswarapu, W. 1990. Evaluating ion exchange for removing radium from groundwater. Journal-American Water Works Association, 82, 61-70.

Chapitre VII

Elimination du plomb par électrodeionsation

VII.1. Introduction

L'électrodialyse (ED) et l'échange d'ions (EI) sont des techniques largement utilisées pour la récupération des métaux dans plusieurs industries. Ces techniques présentent des inconvénients qui limitent leur efficacité. L'ED n'est pas économique pour traiter les solutions diluées en raison de leur haute résistance électrique et du phénomène de polarisation de concentration qui limite le courant électrique appliqué. Le procédé d'échange d'ions (EI) comporte une étape de régénération par des réactifs chimiques (acides et bases) qui provoquent des effluents concentrés **(Mahmoud and Hoadley, 2012)**.

Le couplage de ces techniques (ED et EI) a permis de réduire ces inconvénients et de donner une technique hybride l'électrodeionisation (EDI) **(Arar et al., 2014)**. L'EDI servait initialement à la production d'eau ultra pure **(Bouhidel and Lakehal, 2006)**; grâce aux travaux pionniers de P. Spoor **(Spoor et al., 2002)**, dédiés au nickel, les applications de l'EDI se sont élargies à d'autres métaux lourds **(Mahmoud and Hoadley, 2012, Feng et al., 2007)** ; cuivre **(Feng et al., 2008)**, chrome **(Zhang et al., 2014)** , arsenic **(Rivero et al., 2018) ,** strontium **(Wang et al., 2015)** . Cependant le plomb a été rarement étudié par EDI justifiant l'originalité et l'opportunité de ce travail

Dans ce travail nous étudions la faisabilité et l'efficacité du traitement des eaux chargées en plomb par électrodeionstion ; cette étude a été réalisée sur un pilote conçu en notre laboratoire. En effet plusieurs aspects originaux de l'EDI ont été étudiés expérimentalement:

- L'influence des paramètres opératoires: débit, voltage, concentration,...
- L'influence de la configuration du lit de résine;
- La comparaison des courbes I – V de polarisation à celles d'autres métaux lourds;

Ces essais ont démontré que malgré la très grande affinité Pb^{++} - résine cationique, il était possible de concentrer et d'éliminer le plomb par EDI; rappelons que la régénération chimique des résines était un obstacle majeur en échange d'ions conventionnel.

VII.2. Matériel et produits

VII.2.1. Matériaux échangeurs d'ions

VII.2.1.1. Membrane échangeuse d'ions

Les membranes échangeuses de cations (MEC) et d'anions (MEA) utilisées dans ce travail, sont de type Sélemion CMV et AMV. Les principales propriétés physico-chimiques des membranes et des résines sont présentées dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.

Type de membrane	**CMV**	**AMV**
Epaisseur en µm	110	110
Résistance à 25C° pour une solution de NaCl à 0.5M ($\Omega.cm^2$)	3	2.8
Nombre de transport	> 0.96	>0.96

VII.2.1.2. Résine échangeuse d'ions

Les résines échangeuses de cations (REC) et d'anions sont du type fortement acide et fortement basique. Les propriétés de ces résines sont données dans le tableau VII.2

Tableau VII. 2. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions.

Propriétés	**Résine échangeuse de cations**	**Résine échangeuse d'anions**
Type	Purolite C100E	Purolite C400E
Groupements fonctionnel	Acide Sulfonique	Ammonium quaternaire
Forme ionique	Na^+	Cl^-
Capacité d'échange totale (meq/g)	3.5	3
Densité (g/L)	800-840	680-710

VII.2.2. Les appareils

Pour la détermination des courants limites, les caractéristiques I-V (intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire) sont obtenues en effectuant des mesures en régime potentiostatique à l'aide d'un appareil Autolab (PGSTAT 30 METROHM), Cet appareil **s'**applique pour les études électrochimiques ; on peut soit générer une tension et mesurer le courant qui en résulte, soit générer un courant et mesurer la tension qui en découle.

Il est piloté par un PC muni d'un logiciel pour les études en tension et courant donnant ainsi des courbes voltampérométriques, chrono-ampérométriques et chrono-voltamétriques.

VII.2.3. Mesure du pH, de la Conductivité et la concentration

Le pH et la conductivité de la solution à traiter sont suivis à la sortie du compartiment central respectivement par un pH-mètre de modèle Inolab Séries WTW et d'un conductimètre Hanna Séries.

La variation de conductivité est convertie en variation de concentration à l'aide d'une courbe d'étalonnage conductivité-concentration pour déterminer la concentration en plomb.

VII.2.4. Description de la cellule d'EDI

La cellule EDI a été préparée dans notre laboratoire .Le matériau utilisé pour sa réalisation est le Plexiglas ayant une structure inerte, et une bonne résistance chimique et mécanique. Cette cellule est schématiquement représentée sur la figure.VII.1. Elle est constituée de deux demi-cellules identiques parfaitement symétriques représentant à la fois des compartiments d'électrodes et de concentration, et d'un troisième compartiment de dilution intercalé entre les deux demi-cellules. Les compartiments de concentration possèdent à leurs extrémités internes l'emplacement rectangulaire des électrodes pour l'injection du courant.

Le compartiment central contient un lit ordonné de résine échangeuse de cation et d'anion. Ce compartiment est traversé par une solution de $Pb(NO_3)_2$ dans le réservoir d'alimentation.

Le compartiment cathodique est séparé du compartiment central par une membrane échangeuse de cations (MEC) avec une surface spécifique de $5cm^2$ et le compartiment anodique séparé par une membrane échangeuse d'anion (MEA). Le volume de ce compartiment est de 25 ml, et rempli par une solution de KNO_3 à pH= 2.5.

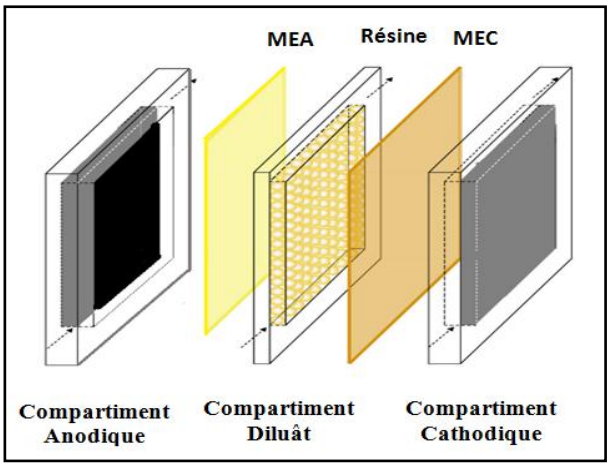


Figure .VII.1. La cellule d'électrodeionisation (EDI).

VII.2.5. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé dans cette étude est représenté dans la figure VII.2. Ce montage est constitué une cellule d'EDI, une alimentation électrique stabilisée connectée à la cellule avec deux électrodes en graphite et un ampèremètre pour mesurer le courant qui traverse la cellule EDI.

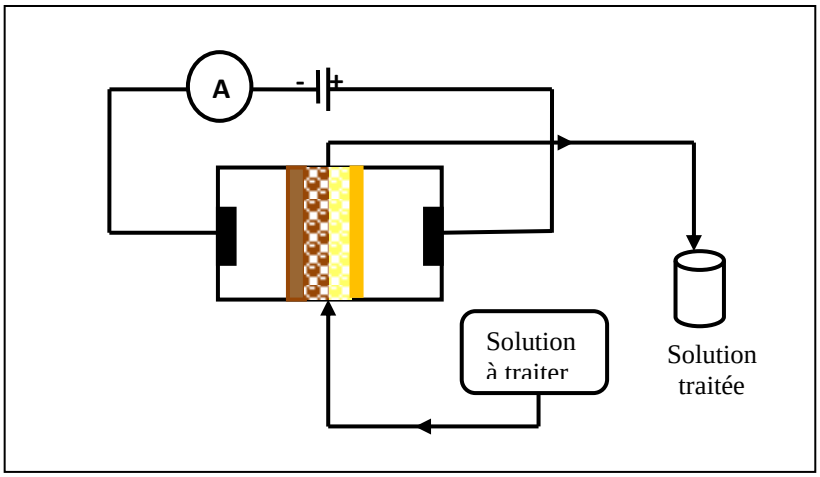


Figure.VII. 2. Schéma de montage expérimental d'EDI.

VII.2.6. Mode opératoire

- Les essais ont été effectués en continu. Avant toute mesure, les échantillons de membranes et les résines échangeuses d'ions doivent être prétraités et équilibrés dans la solution à étudier.
- On remplit les deux compartiments d'électrodes avec la solution KNO_3 à pH=2.5.
- On place la solution à déminéraliser dans une ampoule à décanter placée en tête de la cellule.
- On fait passer cette solution dans le compartiment de dilution (compartiment central) à une vitesse bien définie. Le maintien de la vitesse d'écoulement est assuré par le rétablissement du niveau de la solution dans l'ampoule à décanter.
- On mit le système sous tension.
- On relève l'intensité du courant correspondante. Ainsi que la tension transmembranaire.
- Pour chaque essai relatif aux conditions opératoires choisies, on effectuer les mesures de pH et de conductivité.

VII. 3. Résultats et discussion

Au cours de cette étude nous avons réalisé plusieurs types d'essais en faisant varier certains paramètres pouvant influer sur l'efficacité du procédé. Nous avons étudié l'influence du voltage, du débit, de la concertation initiale du plomb et la configuration du lit de résine.

VII.3.1. Influence des paramètres sur l'efficacité de l'EDI

VII.3.1.1. Influence du voltage

VII.3.1.1.1. La courbe I-V (détermination du courant limite)

Le premier paramètre examiné est l'intensité du courant, sa variation en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule, au cours de l'électrodésionisation en mode continu.

La figure .VII.3 montre que le courant augmente avec la tension dans une opération continue ; la courbe se divise en trois parties, chacune caractérisant un régime comme en électrodialyse : un premier régime où le courant est très faible avant que la tension n'atteigne 2V; un second régime (2 à 10V) où la pente diminue suggérant le plateau de polarisation de la

courbe I – V ; une troisième région (10V à 25 V) où le courant ré-augmente linéairement donnant la zone supra critique.

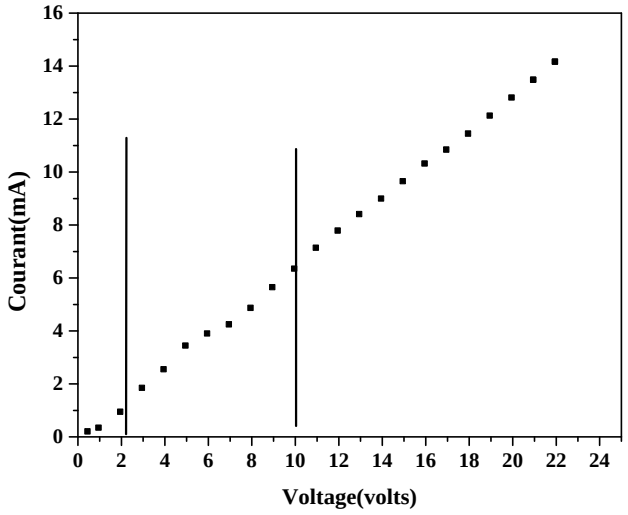


Figure.VII.3. Variation de la densité de courant avec le voltage dans le processus EDI d'une solution de Pb $(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L à un débit de 2.5mL/min.

Cette figure VII.3 donne la chute ohmique totale entre les deux électrodes de graphite ; pour une analyse plus fine du phénomène et des mécanismes de transport, nous avons aussi mesuré la chute ohmique transmembranaire, incluant le lit de résine. La courbe résultante est présentée sur la figure suivante

En effet, pour une discussion cohérente sur le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration on peut mesurer l'évolution de l'intensité du courant I en fonction de la tension transmembranaire. La courbe I –V et sa dérivée sont représentés sur la figure.VII.4. L'intensité du courant limite (I_{lim}) est déterminée par la méthode des dérivés ; cette méthode consiste à tracer dV/dI en fonction de la densité du courant. I_{lim} est illustrée par la valeur maximale du pic de cette courbe.

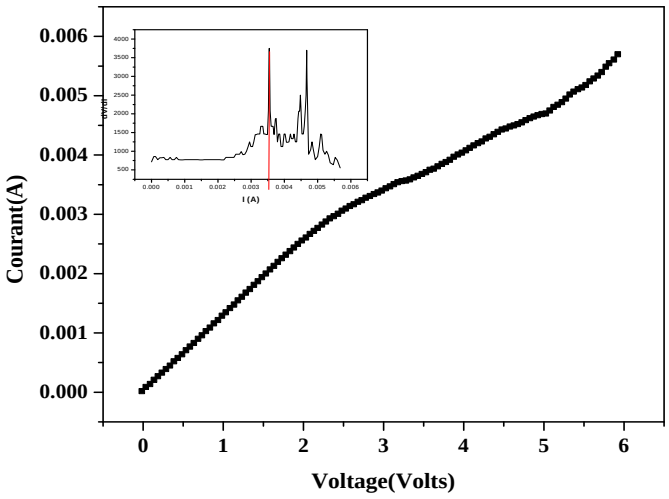


Figure.VII.4. La courbe de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu à débit 2.5 mL/min.

Les courbes I –V et dV/dI de la figure VII.4 sont similaires aux courbes classiques des membranes échangeuses d'ions, cependant la caractéristique I –V d'une cellule unitaire d'EDI, MEA – lit mélangé - MEC a été rarement étudiée ; la courbe dérivée, en médaillon sur la figure, fait ressortir une anomalie inattendue : la présence de 2 pics. Cela signifie l'apparition de deux plateaux de polarisation sur la courbe I – V ; en effet un examen minutieux de cette courbe montre 2 plateaux successifs caractérisés par les courants limites bien distincts, mesurables sur la courbe dérivée ; le premier pic se situe à 3.5 mA/cm^2 et la différence de potentiel transmembranaire de 3V et le potentiel totale de la cellule est de 5V alors que le second se situe à environ 4.6 mA/cm^2 et la différence de potentiel transmembranaire de 4.8 V et le potentiel totale de la cellule est de 7 V. Ce résultat n'est pas surprenant car le système étudié est totalement différent des courbes I – V conventionnelles qui portent sur des systèmes à membrane unique, placée entre les 2 électrodes. Pour le présent travail la cellule étudiée est totalement différente ; elle se compose d'un lit ordonné de résine pris en « sandwich » entre deux membranes, une MEA et une MEC. Cette dernière configuration pourrait expliquer l'apparition des deux plateaux de polarisation. Les deux plateaux seraient ceux de Pb^{++} sur la MEC et de NO_3^- sur la MEA, mais l'ordre d'apparition ne peut être affirmé dès à présent ; les mesures de pH du diluât pourraient élucider cet ordre. Une augmentation du pH au 1^{ier} plateau pourrait s'expliquer par une polarisation / dissociation de l'eau causée par Pb^{++} à la MEC ; par contre une stagnation ou une diminution du pH serait causée par NO_3^-.

VII.3.1.1.2. L'influence du voltage sur la conductivité de l'eau traitée

La figure .VII.5 montre la variation de la conductivité de la solution synthétique de $Pb(NO_3)_2$ à la sortie du compartiment central sous une tension variable croissante et un débit constant de 2,5 mL/min du compartiment dilué. Le voltage optimal résultant est de 5 V où la conductivité de la solution traitée devient minimale. Au-delà de cette tension, il y a une augmentation de la conductivité montrant une chute de l'efficacité aux tensions élevées. La dissociation de l'eau, issue du phénomène de polarisation, pourrait expliquer ces résultats. Les mesures ultérieures de pH le confirmeront.

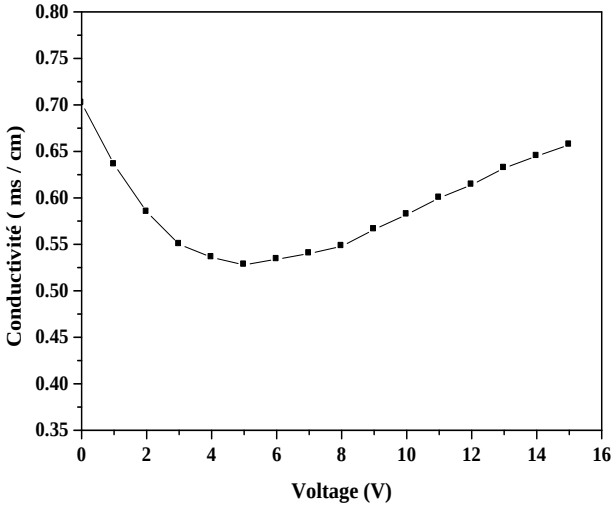


Figure.VII.5. Variation de la conductivité du diluât en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu EDI de une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L.

La première partie de la courbe conductivité – voltage montre une baisse linéaire de la conductivité, signe de déminéralisation et d'élimination du plomb, suivie d'une stagnation à une valeur minimale probablement due à une augmentation de la résistance électrique du compartiment central qui favorise l'apparition du voltage limite et du plateau de polarisation.

Il y a ensuite une remontée du courant qui coïnciderait avec des fluctuations du pH de la dissociation de l'eau ou de la précipitation de $Pb(OH)_2$.

La chute linéaire de la conductivité pourrait s'expliquer par le mécanisme suivant ; à l'entrée du lit mélangé les ions sont soumis aux forces suivantes :

- La vitesse linéaire de l'ion, directement liée au débit du diluât, lui donne une trajectoire linéaire.
- Une force d'attraction d'échange d'ion (ion –résine) qui tend à freiner et à retenir l'ion. Cette force dépend aussi du régime d'écoulement ; en régime purement

laminaire la couche limite de diffusion empêche cette attraction ; les essais sur l'influence du débit le confirmeront.

- Une force électrique, due à la ddp imposée, fait migrer l'ion vers l'électrode, sur une trajectoire perpendiculaire à son écoulement.
- La résultante de ces deux forces perpendiculaires donne une nouvelle trajectoire à l'ion ; cette trajectoire croise la membrane et contribuerait au dessalement, sinon la solution sort de la cellule sans être déminéralisée.
- Les autres paramètres qui auront une influence sur la trajectoire de l'ion, et aussi sur le rendement du dessalement, seront ainsi le débit et la hauteur du lit de résine.

VII.3.1.1.3. Influence du voltage sur le rendement d'élimination

Le rendement d'élimination, R (%) correspond à la quantité de cations extraits par rapport à la quantité initiale, et on l'exprime en pourcentage :

$$R\% = \frac{C_e - C_s}{C_e} \times 100$$

C_e et C_s représentent respectivement la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie de la cellule.

L'influence du voltage sur le rendement du processus d'électrodeionisation est représentée dans la figure (VII.6). On remarque une bonne efficacité entre 4 et 6 V puis l'évolution du rendement diminue aux voltages plus élevés. Ces derniers résultats (figure. VII.6) confirment bien ceux de la figure VII.5

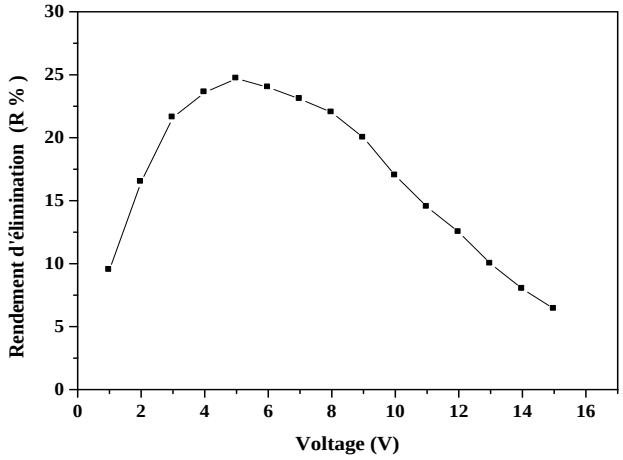


Figure.VII.6. Evolution du rendement d'élimination de Pb^{++} en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu EDI d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L.

VII.3.1.1.4. Influence du voltage sur le pH du compartiment diluât

Les variations du pH sont l'un des signes du phénomène de polarisation, illustré par la dissociation de l'eau sur l'une des deux membranes ; si le pH du diluât diminuait, cela pourrait s'expliquer par une polarisation sur la MEA où passent les nitrates et les OH^- mais les H^+sont arrêtés et ainsi s'accumulent au diluât et font baisser le pH. La situation est symétrique pour la MEC où l'on s'attend à une augmentation du pH. Telles sont nos hypothèses sur l'étude des variations du pH sous l'effet d'un voltage croissant.

La courbe de suivi du pH du compartiment diluât en fonction du voltage appliqué (Figure.VII.7) a montré une stagnation du pH avec une légère diminution à partir d'un voltage d'environ 2.5 V, au voisinage du premier plateau de polarisation, jusqu'au voltage optimal V=5V. Au delà de 7 V le pH diminue fortement suggérant une polarisation et une dissociation de l'eau prédominante sur la MEA.

Cette diminution du pH est à priori très favorable à la marche du procédé car ces pH (≈ 4.5 - 5) empêchent la précipitation des hydroxydes de plomb. Paradoxalement cette précipitation pourrait aussi catalyser la dissociation de l'eau, libérant ainsi les H^+ et acidifiant le milieu ; en l'absence de colmatage et de précipités visibles on s'est tenu à la première interprétation (polarisation à la MEA et acidification). La mesure du pH permet donc de confirmer la zone optimale du voltage à appliquer et le lieu probable de dissociation de l'eau.

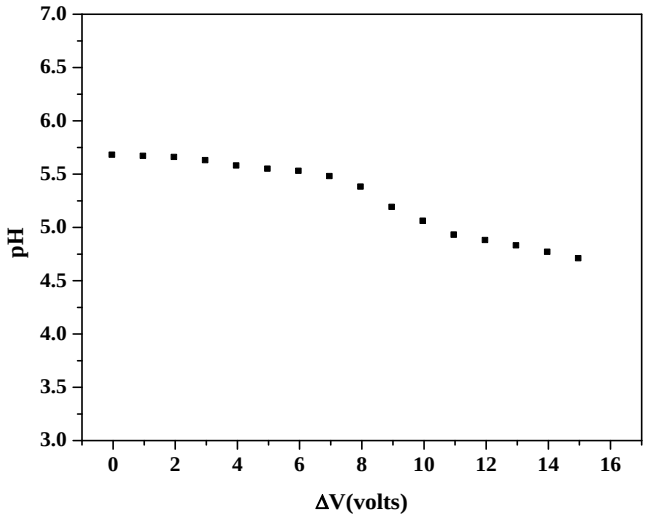


Figure.VII.7. Evolution du pH du diluât en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu à débit 2.5 mL/min.

VII.3.1.2. Influence du débit

VII.3.1.2.1 Influence du débit sur la conductivité du compartiment diluât

Le débit joue un rôle majeur dans le processus d'électrodeionisation. Dans cette partie, le débit d'alimentation à travers le compartiment diluât a été changé de 1.5 à 7.5 mL/ min. La solution contenant 0.003 mol/L de $Pb(NO_3)_2$ a été passée à travers le lit d'échange d'ions dans le compartiment central. La figure VII.8 montre l'évolution de la conductivité en fonction du temps. On peut remarquer que la conductivité du compartiment diluât diminue avec l'augmentation du débit jusqu'à un débit optimal de 2.5 mL/min. Au-delà de ce seuil la conductivité augmente, signe d'une baisse de conductivité et du rendement d'élimination du plomb. Ce phénomène est similaire à celui obtenu en échange d'ions.

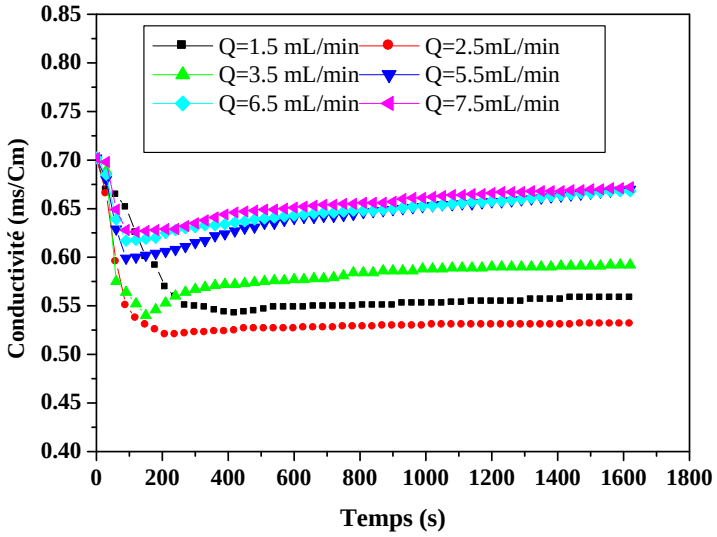


Figure.VII.8. Variation de la conductivité en plomb dans le diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu EDI d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L à un voltage de 5V.

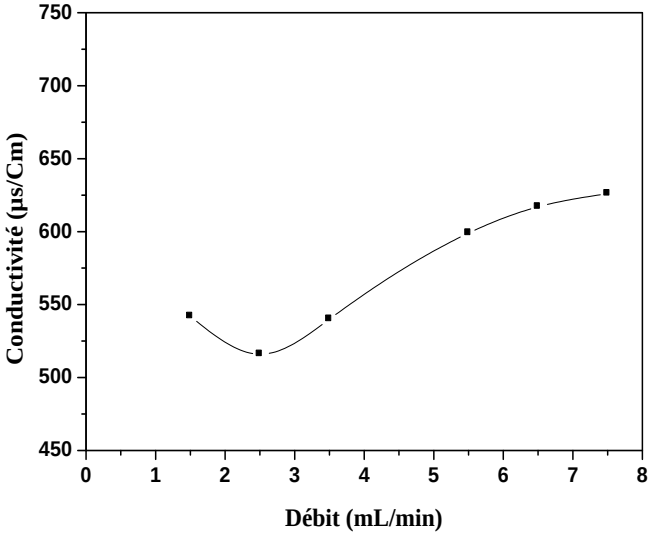


Figure.VII.9. Variation de la conductivité en plomb dans le diluât en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu EDI d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L à un voltage de 5V.

Cette courbe VII.9 nous permet aussi de déterminer différentes données quantitatives pouvant aider à la conception du procédé et à l'élaboration de nouvelles équations ; ces résultats quantitatifs sont les suivants :

- ✓ La pente initiale de la courbe évalue la cinétique d'élimination ;
- ✓ La conductivité minimale ;

Ces courbes montrent nettement que l'augmentation du débit fait diminuer la conductivité de sortie du diluât ; il y a apparemment une baisse de l'efficacité du procédé car la qualité du produit final ne fait que se dégrader. En réalité il faudrait un compromis entre la productivité de l'installation en termes de débit, la consommation énergétique unitaire et enfin la qualité de l'effluent mesurée ici en conductivité. Pour notre cas ce dernier paramètre est aussi très important car il mesure la pollution de l'effluent final.

Les paragraphes suivants vont donc déterminer les conditions optimales en termes de qualité de l'effluent et en termes d'élimination absolue (flux de transfert), calculée par le produit $J= Q*\Delta C$.

VII.3.1.2.2. Influence du débit sur le rendement d'élimination

La figure .VII.10 montre la variation de l'efficacité de l'élimination (R%) en fonction du débit. Lorsque le débit était faible, il n'y avait pas assez d'ions plomb disponibles pour être transportés du compartiment dilué au compartiment concentré à travers les membranes. À un

débit de 2,5 mL/min, le taux maximal d'élimination du plomb a été atteint. Au delà de 2,5 mL / min, l'efficacité d'élimination (R%) a commencé à diminuer.

Cette influence du débit sur les procédés à matériaux granulaires s'explique généralement par des considérations hydrodynamiques, de cinétique et de transfert de matière. Aux faibles débits le régime d'écoulement est laminaire ; cela favorise la formation d'une couche limite à la surface du grain de résine ; celle-ci constitue un obstacle au transfert de Pb^{++} entre la solution percolant et la surface du grain de résine. Aux débits plus élevés, l'épaisseur de la couche limite diminue, le flux de transfert augmente conformément à la loi de Fick appliquée aux interfaces fluide – solide. Cela illustre le passage d'un régime laminaire à un écoulement turbulent. Aux fortes vitesses de percolation le rendement diminue car la cinétique de percolation devient très supérieure à la cinétique de diffusion solution – grain. L'évaluation quantitative et la confirmation de ces explications ont été étudiées précédemment dans notre laboratoire **(Bouhidel and Lakehal, 2006)**.

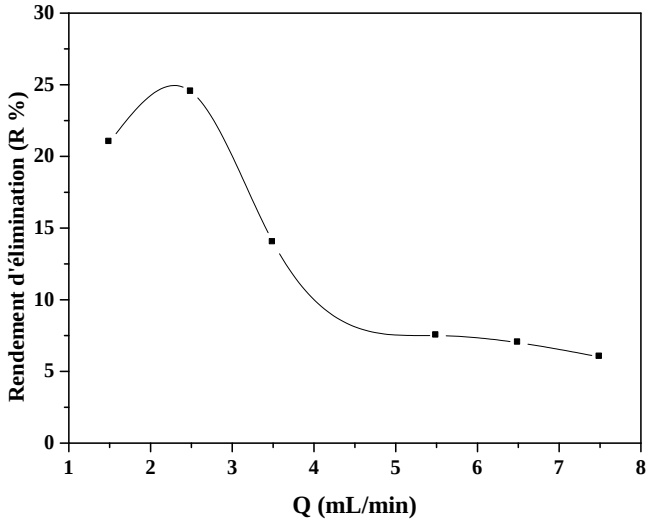


Figure.VII.10. Evolution du rendement d'élimination en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3}mol/L à voltage 5V.

VII.3.1.2. 3. Influence du débit sur le flux de transfert

Les flux de transfert des cations métalliques vers le concentrât ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$J=Q.\Delta C$$

Avec Q le débit de l'écoulement à travers la cellule, ΔC la différence entre les concentrations entrée sortie.

La figure VII.11.présente la variation du flux de transfert en fonction du débit de diluât à travers la cellule d'EDI. L'augmentation du flux de transfert avec le débit jusqu'à Q=2.5mL/min ne peut être expliquée que par la diminution de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Ce phénomène a déjà été observé et discuté au chapitre sur l'échange d'ion où le processus est similaire à l'exception du voltage**.**

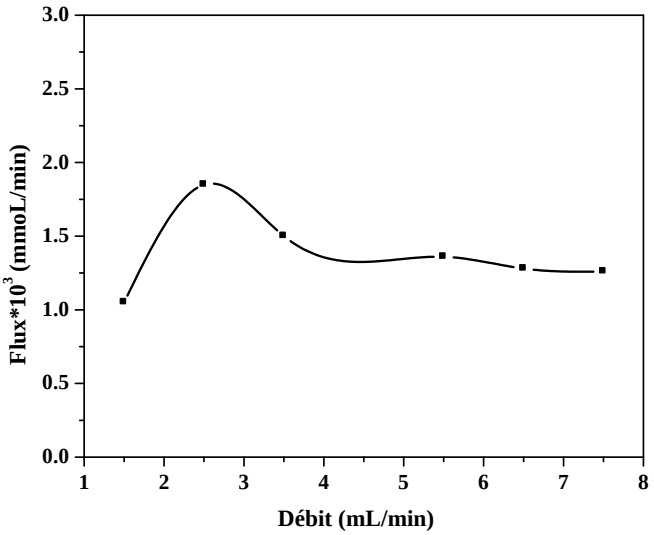


Figure .VII.11. Influence du débit sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation.

VII.3.1.3. Influence de la concentration de Pb^{++}

VII.3.1.3.1. Influence de la concentration de Pb^{++} sur la courbe I - V

L'influence de la concentration de Pb^{++} sur la courbe I – V est présentée sur la figure.VII.12. Elle donne le comportement du système MEA / lit ordonne / MEC en régime de polarisation ; l'allure de la courbe I–V est similaire à celle de la caractéristique I–V d'une membrane échangeuse d'ions. En effet nous observons les trois zones classiques : ohmique, plateau et supra – critique ; Notons que la courbe I–V d'une cellule EDI a été rarement étudiée auparavant montrant ainsi l'originalité de l'étude.

Comme pour les MEI, l'augmentation de la concentration fait croitre à la fois la pente de la zone ohmique, le courant limite et la pente de la zone supra – critique. La cellule étudiée est relativement complexe ; il est ainsi difficile de localiser le lieu de la polarisation, ouvrant ainsi d'intéressantes perspectives de recherche.

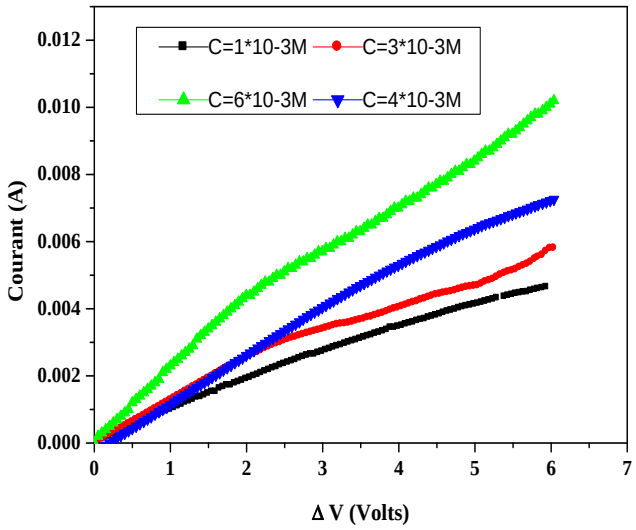


Figure.VII.12. Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu de différentes concentrations de $Pb(NO_3)_2$ à un voltage de 5V.

VII.3.1.3.2. Influence de la concentration initiale de Pb^{++} dans le compartiment central

L'effet de la concentration en plomb dans le compartiment central a été étudiée à un débit constant et optimal (2,5 mL/min) et à la tension appliquée (5V) mais à diverses concentrations de Pb^{++} dans la solution d'alimentation. La figure.VII.13 montre que la concentration de sortie de la solution de Pb^{++} diminue avec le temps pour différentes concentrations de $Pb^{+\,+}$. En effet nous observons deus régime sur la courbe concentration – temps (C - t):

- ✓ Un régime transitoire où C diminue avec le temps jusqu'à un certain seuil ;
- ✓ Un régime permanent caractérisé par la stabilisation de la concentration et tendrait vers une valeur d'équilibre (C_{eq}).

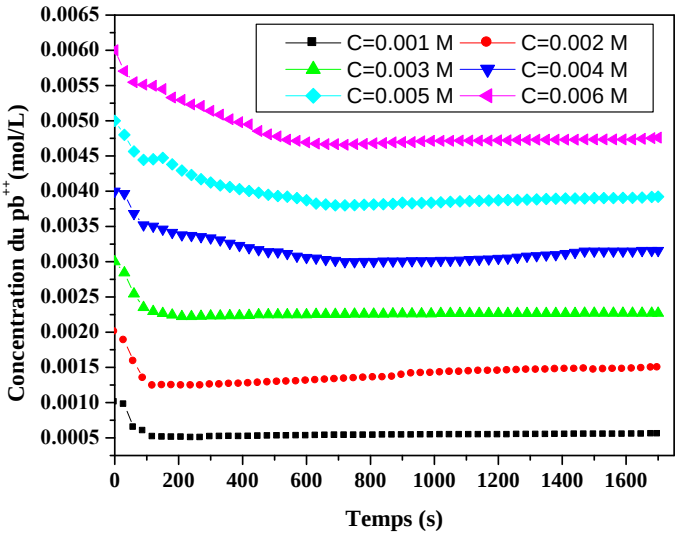


Figure.VII.13. Variation de la concentration en plomb dans le diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu à un voltage de 5V et un débit de 2.5mL/min.

VII.3.1.3.3. Influence de la concentration de Pb^{++} sur le rendement

Les résultats présentés dans la figure VII.14 et le tableau VII.3 montrent que l'augmentation de la concentration entraîne une diminution du rendement d'élimination. Nous remarquons que l'élimination totale du plomb est d'environ 50%, lorsque la concentration initiale en Pb^{++} est de 10^{-3} mol /L. Ces résultats indiquent que l'EDI est efficace pour le traitement de faibles concentrations d'eaux usées.

Normalement, quelque soit la concentration l'ion parcourt la même distance avant de quitter la cellule; malheureusement les résultats de la figure ne reflètent pas cette réalité ; à notre avis le paramètre le plus importance serait le rapport surface résine / C_o. Ce rapport est élevé aux faibles concentrations, mais devient de plus en plus faible aux fortes concentrations. C'est-à-dire qu'il n'y a pas suffisamment de « chemin de passage » aux fortes concentrations. Les possibilités d'amélioration seraient un lit de résine plus haut, un lit plus épais ou des grains de résines plus fins permettant une plus grande surface spécifique. Dans notre étude nous allons étudier l'influence de la hauteur pour confirmer ces hypothèses.

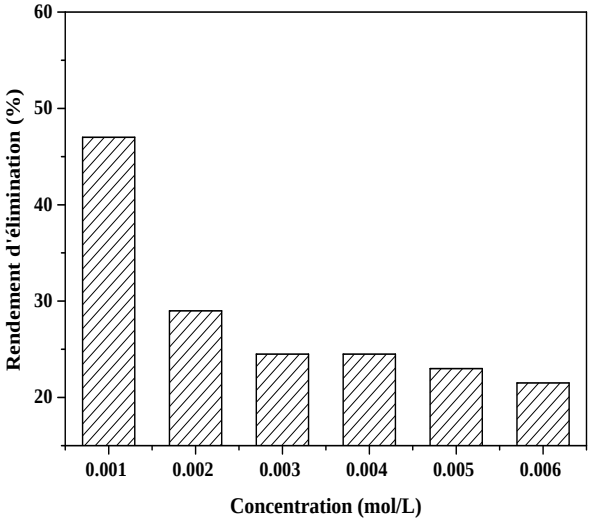


Figure.VII.14. Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration lors de l'électrodésionisation en continu à un voltage de 5V et un débit de 2.5mL/min.

Tableau.VII.3. Evolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration lors de l'électrodésionisation en continu.

$\left[Pb^{++}\right]_0$ **(mol/L)**	$\left[Pb^{++}\right]_s$ **(mol/L)**	**R%**
10^{-3}	5.34×10^{-4}	47 %
2×10^{-3}	1.42×10^{-3}	29 %
3×10^{-3}	2.26×10^{-3}	24.5 %
4×10^{-3}	3.02×10^{-3}	24.5 %
5×10^{-3}	3.84×10^{-3}	23 %
6×10^{-3}	4.71×10^{-3}	21.5 %

VII.3.1.4. Influence de la hauteur du lit de résine

VII.3.1.4.1. Influence de la hauteur du lit de résine sur l'intensité du courant

L'augmentation de la hauteur du lit de résine va augmenter la surface de passage des ions ; ainsi il est attendu qui le courant va augmenter, conformément aux lois de la migration des ions où la surface de passage est un important paramètre. La figure VII.15 ne confirme pas totalement ces prédictions ; en effet le passage de 1à 2 cm donne une variation sensible du

courant ; par contre à 3 cm l'augmentation du courant n'est pas aussi nette et sensible aux faibles voltages, mais nous observons une différence à partir d'une ddp de 3 volts.

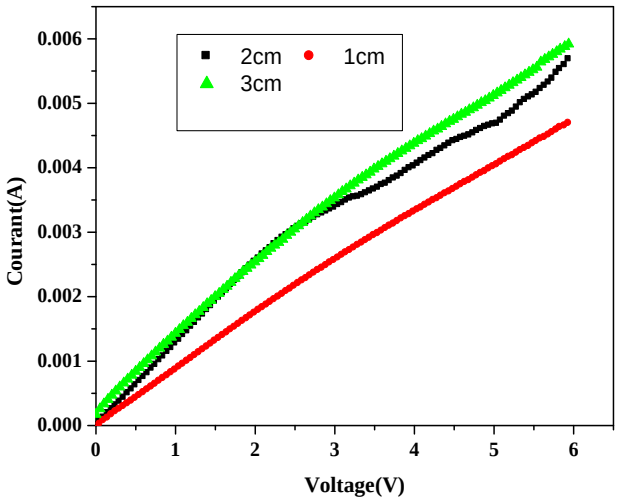


Figure .VII.15 . Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu de différentes hauteurs à un voltage de 5V et un débit de 2.5mL/min.

VII.3.1.4.2. Influence de la hauteur du lit de résine sur la conductivité du compartiment diluât

La figure VII.16 présente la variation de la conductivité du compartiment diluât en fonction de la hauteur du lit de résine. Les résultats (figure VII.16), pour les trois hauteurs avec les mêmes conditions opératoires, montrent que l'élimination de Pb^{++} dans la hauteur élevée est meilleure que celle obtenue avec les autres hauteurs. L'effet de la hauteur est très net sur la qualité de l'effluent rejeté ; plus la hauteur est grande plus l'effet est meilleur, ce qui est logique pour un lit échangeur d'ions.

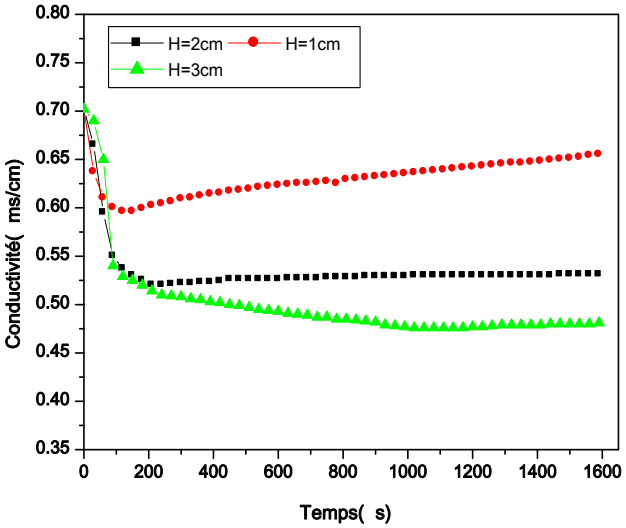


Figure.VII.16. Variation de la conductivité dans le diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol /L à un voltage de 5V.

VII.3.1.4.3. Influence de la hauteur du lit de résine sur le flux de transfert

L'évolution du flux de transfert en fonction de la hauteur de résine est représentée sur la figure (VII.17). Les résultats obtenus montrent que le flux augmente proportionnellement avec l'hauteur de la résine. Le flux est nettement plus élevé pour la hauteur 3 cm, car la surface spécifique de la résine ainsi que le temps de séjour entrée –sortie ont augmenté proportionnellement à la hauteur ; ceci explique aisément l'amélioration de rendement.

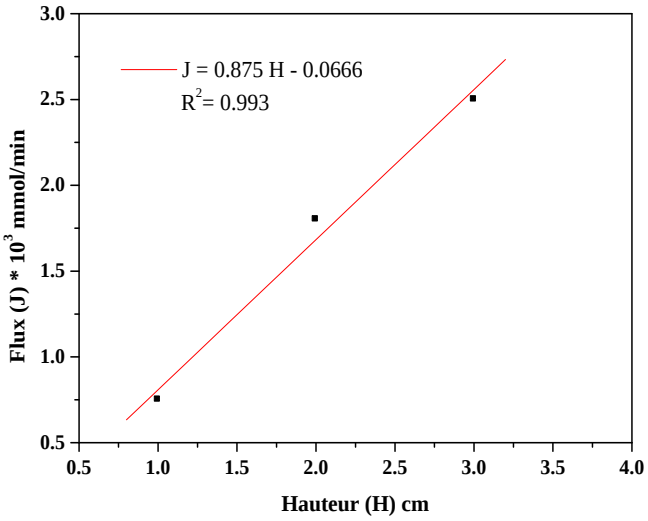


Figure.VII.17. Evolution de la hauteur sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L à un voltage de 5V et un débit de 2.5 mL/min.

VII.3.1.5. Influence de la configuration du lit de résine dans la cellule

Le but de la présente étude est de compléter l'optimisation de notre procédé ; Ainsi il est utile de savoir s'il serait possible d'augmenter la performance du procédé en jouant sur la composition et la configuration du lit de résines échangeuses d'ions.

Nous nous sommes proposé d'étudier les possibilités qu'offre cette technique en considérant cinq configurations différentes : lit inerte, lit cationique, lit anionique, lit mélangé et lit ordonné.

VII.3.1.5.1. Influence de la configuration sur le rendement d'élimination

L'étude de l'effet de la configuration de la résine sur la performance du processus de l'EDI indique que l'efficacité d'élimination du plomb par le lit cationique seul ou le lit anionique est relativement faible comparée aux lits mélangé et ordonné (Figure VII.18), car la configuration simple favorise le passage d'un seul type d'ions.

Le résultat de la figure VII.18, montre que le lit mélangé et ordonné donne de bien meilleurs résultats pratiques que le lit anionique et cationique seuls. Ceci confirme nos résultats antérieurs obtenus sur d'autres types de sels **(Lakehal and Bouhidel, 2017)**. Enfin ce nouveau résultat de la figure VII.18 semble le plus logique et le plus conforme aux résultats antérieurs qui insistent sur une cellule mince à lit mélangé bi – couche et ordonné. En effet le compartiment central de l'EDI doit contenir un support conducteur pour chacun des ions du sel à déminéraliser. Le système d'EDI comportant un lit de résine ordonnée en deux couches de polarité inverse présente ainsi la meilleure efficacité en termes de rendement d'élimination des ions.

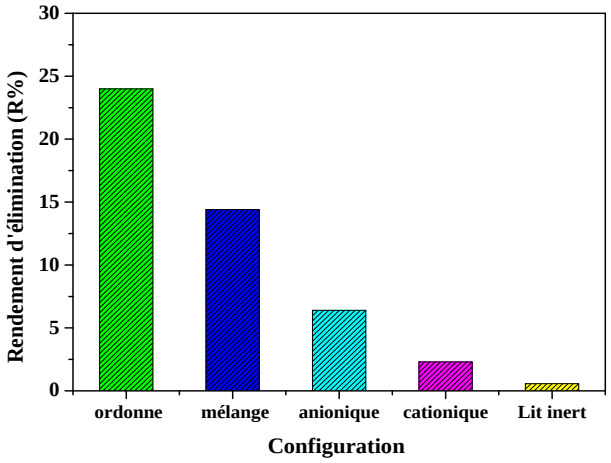


Figure.VII.18. Evolution le rendement d'élimination en fonction de la configuration lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L à un voltage de 5V.

VII.3.1.5.2. Influence de la configuration sur le flux de transport

L'influence de la configuration a été mise en évidence par la figure VII.19, qui montre la courbe flux-configuration d'EDI en continu. On peut remarquer que le flux de transfert dans la cellule EDI à lit mixte présente un accroissement du flux par rapport aux lits de résine cationique, anionique ou inerte. Comme le débit est le même pour toutes les configurations l'ordre des flux va rester le même, ce qui est confirmé par la figure VII.19.

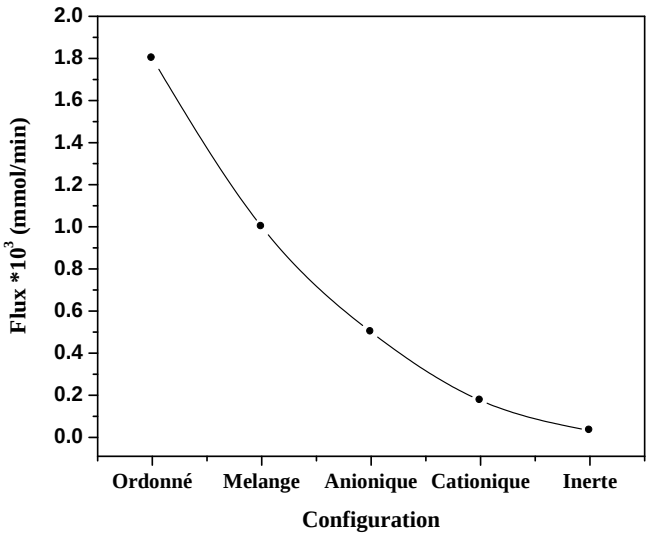


Figure .VII.19. Influence de la configuration du lit de résine sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L à un voltage de 5V.

VII.3.1.6. Influence de la nature du sel

Cette recherche est essentiellement dédiée à l'étude du comportement des sels de plomb en électrodéionisation. Pour situer son comportement en EDI on va le comparer à d'autres sels ; l'autre motivation est liée à la spécificité de Pb^{++} qui présente une forte affinité à la résine, comme présenté au chapitre « échange d'ions ». Nous le comparerons à des cations à forte affinité comme Ba^{++}, à des cations d'affinité moindre comme Zn^{++}, Cu^{++},…ou des cations ordinaires comme Ca^{++} et K^{+} largement étudiés en EDI.

VII.3.1.6.1. Influence de la nature du sel sur la conductivité du compartiment dilué

La figure (VII.20) compare l'efficacité de l'EDI sur Pb^{++}, à conditions opératoires équivalentes, à d'autres cations. L'élimination de la pollution de l'effluent, mesurée par la conductivité finale après équilibre et en régime stationnaire, suit l'ordre suivant :

$Zn^{++} \geq Cu^{++} \geq Ca^{++} \geq Pb^{++} \geq Ba^{++}$

Zn^{++} est ainsi l'ion le plus facile à éliminer, et Ba^{++} le moins bien éliminé. Cet ordre est tout à fait remarquable car il correspond à l'ordre inverse de l'ordre d'affinité à la résine où Ba^{++} est le cation le mieux retenu.

L'interprétation la plus directe de ce résultat serait donc la suivante : plus l'ion a d'affinité pour la résine, moins il est mobile sous un champ électrique dans cette même résine. Finalement Ba^{++} et Pb^{++}, tous deux fortement accrochés à la résine, vont avoir de faibles mobilités. Leur élimination de la solution sera donc plus difficile à obtenir.

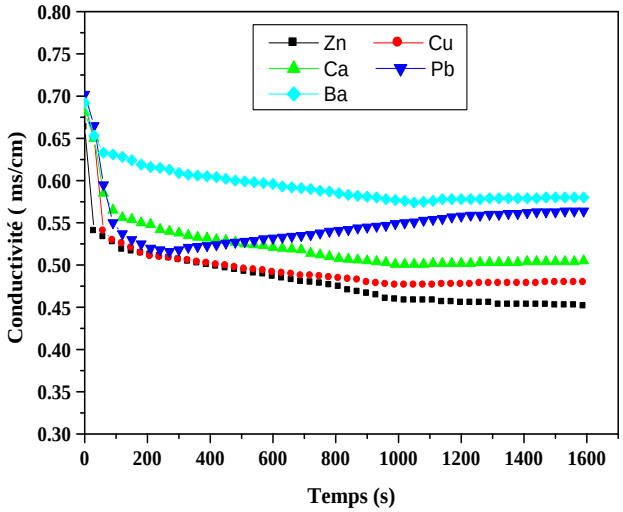


Figure.VII.20. Variation de la conductivité du diluât en fonction du temps lors de l'électrodésionisation en continu.

VII.3.1.6.2. Influence de la nature du sel sur le flux de transfert

Les flux des différentes espèces ioniques dépendent de leur concentration et de leur pouvoir de diffusion dans le matériau échangeur d'ions et, par conséquent, de l'affinité relative de l'échangeur pour ces espèces ioniques **(Smara et al., 2007, Mahmoud and Hoadley, 2012)** Les résultats de la figure VII.21 montrent que l'ordre des flux de transfert des cations en EDI suit l'ordre inverse .

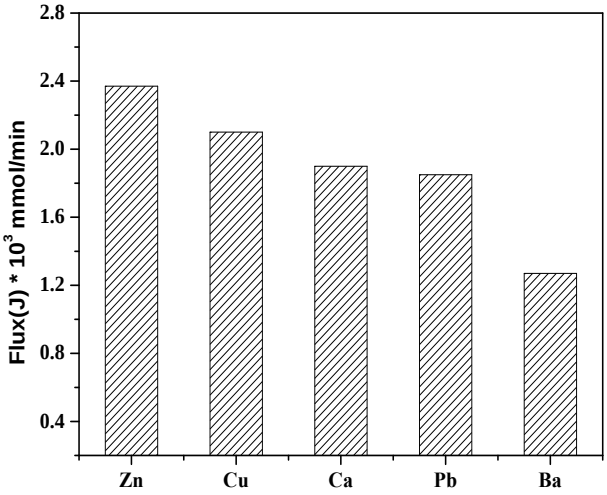


Figure.VII.21. Evolution de la nature de sel sur le flux de transfert lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 3.10^{-3} mol/L à un voltage de 5V et un débit de 2.5mL/min.

VII.4. Conclusion

L'objectif principal de cette partie était d'étudier l'efficacité de l'électrodeionsation sur l'élimination du plomb. Les effets de plusieurs paramètres du procédé ont été systématiquement étudiés: le voltage, débit, la concentration en plomb et la configuration de la résine.

Les résultats ont été encourageants et ont donné une confirmation préliminaire de la faisabilité du procédé. Les paramètres optimaux pour l'élimination des ions Pb^{++} sont les suivants : le potentiel électrique est de 5V, le débit d'alimentation est de 2,5 mL/min, le lit ordonné est la meilleure configuration de la résine dans la cellule EDI et les résultats montrent que cette méthode est efficace pour des solutions diluées.

Références bibliographiques

Arar, Ö., Yüksel, Ü., Kabay, N.,Yüksel, M. 2014. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review. Desalination, 342**,** 16-22.

Bouhidel, K.-E.,Lakehal, A. 2006. Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency. Desalination, 193**,** 411-421.

Feng, X., Gao, J.-s.,Wu, Z.-c. 2008. Removal of copper ions from electroplating rinse water using electrodeionization. Journal of Zhejiang University-Science A, 9**,** 1283-1287.

Feng, X., Wu, Z.,Chen, X. 2007. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water. Separation and purification Technology, 57**,** 257-263.

Lakehal, A.,Bouhidel, K.-E. 2017. Optimization of the electrodeionization process: comparison of different resin bed configurations. Desalination and water treatment, 86**,** 96-101.

Mahmoud, A.,Hoadley, A. F. 2012. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. Water research, 46**,** 3364-3376.

Rivero, E., Ortega, A., Cruz-Díaz, M.,González, I. 2018. Modelling the transport of ions and electrochemical regeneration of the resin in a hybrid ion exchange/electrodialysis process for As (V) removal. Journal of Applied Electrochemistry, 48**,** 597-610.

Smara, A., Delimi, R., Chainet, E.,Sandeaux, J. 2007. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. Separation and Purification Technology, 57**,** 103-110.

Spoor, P., Koene, L., Ter Veen, W.,Janssen, L. 2002. Continuous deionization of a dilute nickel solution. Chemical Engineering Journal, 85**,** 127-135.

Wang, L., Zhang, Y., Li, J., Lin, X.,Luo, X. 2015. Removal of Sr2+ ions from simulated wastewater by electrodeionization. Desalination and Water Treatment, 53**,** 2125-2133.

Zhang, Z., Liba, D., Alvarado, L.,Chen, A. 2014. Separation and recovery of Cr (III) and Cr (VI) using electrodeionization as an efficient approach. Separation and Purification Technology, 137**,** 86-93.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse de Doctorat en chimie de l'eau traite de l'application des technologies propres dans les usines de fabrication des batteries au plomb. Les rejets de cette industrie, très présente en Algérie, font peser une sérieuse menace sur tous les compartiments de l'environnement (eaux, sols et atmosphère). La pollution par le plomb, métal hautement toxique, constitue le cœur de cette menace discrète, non visible et insidieuse, dont les effets sur les ressources en eau, la chaîne alimentaire,…sont redoutables et effrayants.

Cette recherche s'intéresse plus spécifiquement aux effluents liquides aqueux dont le traitement actuel se base sur une neutralisation – précipitation à la chaux qui déplace la pollution vers la boue sulfatée, un déchet solide très toxique et difficile à gérer (déshydratation, stockage, transport et devenir dans l'environnement). Outre cela les eaux traitées et rejetées ne respectent pas les normes sur le plomb dont la concentration varie de 5 à 15 mg/l, provoquant une contamination certaine.

Basées sur les principes de « Zero Liquid Discharge », « Pollution Prevention »,…les technologies propres visent à recycler l'eau, valoriser les polluants (ici le plomb et l'acide) et à protéger l'environnement; elles ont été un tournant décisif des années 80 - 90, mettant en évidence un retard considérable de l'Algérie.

Cette thèse s'est attelée à démontrer expérimentalement l'applicabilité de ces principes à cette industrie en pleine expansion dans le monde, à cause des énormes besoins stockage des énergies renouvelables.

Après une étude générale et théorique sur les usages du plomb, ses méfaits sanitaires et environnementaux, sa chimie en milieu aqueux, les techniques de traitement,…la thèse s'est axée sur quatre techniques de traitement:

- Le traitement par échange d'ions cationique;
- Le traitement par électrodéionisation ou EDI, une technique alliant l'échange d'ions et l'électrodialyse;
- Le traitement par $CaCO_3$ et l'hydroxylapatite solide ;

Les principaux résultats et conclusions sont les suivants:

- Fixation de Pb^{++} sur résine cationique sous forme Ca^{++}:
  - ✓ Grâce à une idée simple, mais d'une grande originalité, un échangeur d'ion conventionnel et bon marché, la Purolite C100 E, a été transformé en un matériau

échangeur hyper sélectif envers le plomb; La forme initiale Ca^{++} de la résine explique cette excellente séparation.

- ✓ La régénération de la résine saturée par $Ca(NO_3)_2$ et le traitement de son effluent par la chaux a permis un recyclage intégral du régénérant $Ca(NO_3)_2$, la récupération total du polluant Pb^{++} sous forme de $Pb(OH)_2$ pour un recyclage immédiat en usine et le recyclage intégral des eaux de processus et de rinçage;
- ✓ Une technologie simple et propre aux avantages indéniables: sélectivité, économie, sécurité de la régénération (absence d'acides, de corrosion et de risques), simplicité et respectueuse du développement durable;
- ✓ Outre ces avantages pratiques, une étude scientifique systématique sur l'influence de différents paramètres qui a permis l'optimisation du procédé et la détermination des paramètres thermodynamiques fondamentaux de l'échange Pb^{++} - Ca^{++}, un sujet d'un grand intérêt scientifique ;
- ✓ Hormis les résines chélatantes, très couteuses et non disponibles, l'élimination de Pb^{++} par IEX n'a jamais réussi à cause de différentes difficultés, exceptée cette présente méthode ;
- ✓ Acceptation et publication dans une revue de renommée mondiale et d'impact respectable, Hydrometallurgy.

- La séparation et la concentration de Pb^{++} par électrodeionisation:
  - ✓ Tracé des courbes caractéristiques courant – tension, rarement étudiées auparavant en EDI;
  - ✓ Optimisation des paramètres de fonctionnement ;
  - ✓ Optimisation de la configuration du lit de résine : épaisseur et matériau
- La fixation de Pb^{++} sur $CaCO_3$ et l'hydroxylapatite :
  - ✓ Essais réussis après optimisation du pH ;
  - ✓ Méthode simple et robuste ;
  - ✓ Originalité : développement de calculs numériques et informatique (Hydra Medusa) d'optimisation de l'élimination du plomb.

Les quatre techniques utilisées pour traiter l'eau au plomb sont comparées à l'Annexe 3.

Annexe

Annexe1

Tableau1 : Régénération de résine sature en plomb par $Ca(NO_3)_2$ 1mol/L.

	Régénération de résine Purolite C100 E par 1 mol /L de $Ca(NO_3)_2$				Régénération de résine Purolite C100 E par 1 mol/L de $Ca(NO_3)_2$ après l'addition de la chaux				Total
Volume de Fractions	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (mg/L)	657	624	623.3	618.3	579	478.4	473	472.4	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (g/L)	0.657	0.624	0.623	0.6183	0.579	0.4784	0.473	0.4724	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (mol/L)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0028	0.0023	0.0022	0.0022	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (meq/L)	6.34	6.02	6	5.97	5.58	4.62	4.56	4.54	
Quantité en eq de Pb^{++} (meq)	0.317	0.3	0.3	0.298	0.28	0.23	0.228	0.224	2.177
quantité de Ca^{++} dans la résine (meq)	0.317	0.3	0.3	0.298	0.28	0.23	0.228	0.224	
Quantité initiale de pb^{++} dans la résine (meq)	3.5								
R (%)	9.05	8.6	8.6	8.52	8	6.6	6.5	6.48	62.2

Tableau 2 : Régénération de résine sature en plomb par $Ca(NO_3)_2$ 2mol/L .

	Régénération de résine Purolite C100 E par 2 mol /L de $Ca(NO_3)_2$				Régénération de résine Purolite C100 E par 1 mol/L de $Ca(NO_3)_2$ après l'addition de la chaux				Total
Volume de Fractions	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (mg/L)	845	869.7	870.4	866	860	860	829	586	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (g/L)	0.845	0.8697	0.870	0.866	0.860	0.860	0.829	0.586	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (mol/L)	0.0047	0.0042	0.0042	0.0042	0.004	0.0041	0.004	0.0028	
$\left[Pb^{++}\right]_{eq}$ (meq/L)	8.156	8.4	8.4	8.36	8.3	8.3	8	5.66	
Qauntité en eq de Pb^{++} (meq)	0.407	0.42	0.42	0.418	0.415	0.415	0.4	0.283	3.178
Qauntité de Ca^{++} en résine (meq)	0.407	0.42	0.42	0.418	0.415	0.415	0.4	0.283	
Quantité intiale de Pb^{++} en résine (meq)	3.5								
R (%)	11.65	12	12	11.94	11.85	11.85	11.43	8.08	90.81

Annexe 2

Tableau 1. Les nouveautés et avantages de procédé de régénération par $Ca(NO_3)_2$.

Novelletés	Avantages	Explantations/Discussion
Résine sous forme Ca^{++} pour l'élimination de Pb^{++}	Sélectivité	Grâce à l'échelle de sélectivité bien établie: Pb^{++} ›Ca^{++}› Cu^{++} ›Mg^{++}› K^{+} ›Na^{+}› H^{+}, la résine de forme Ca^{++} permet un retrait et une séparation hyper sélectifs du Pb^{++};
	Nouveauté	Absence d'idées ou d'études antérieures similaires sur la suppression de Pb^{++}
	Économie	Épuisement sélectif du plomb, excluant la plupart des cations et des métaux lourds usuels; En raison de son hypersélectivité vis-à-vis du plomb et de son très faible concentration (ordre ppm) dans les eaux polluées, la fréquence de régénération du plomb sera faible, ce qui permettra de longues périodes d'épuisement avant la régénération, l'économie de régénérant et la prévention de l'usure, de l'attrition et de la détérioration des résines.
La régénération de la résine saturée en Pb^{++} par $Ca(NO_3)_2$;	Sécurité	Contrairement aux produits chimiques de régénération HCl, H_2SO_4 ou HNO_3, le $Ca(NO_3)_2$ est sans danger et non corrosif pour son utilisation, son transport, son stockage ou son élimination.
	Fiabilité	Contrairement à HCl, H_2SO_4 et NaCl, $Ca(NO_3)_2$ ne favorise pas la précipitation de Pb^{++} ni la formation de complexes;
	Économie	Les coûts liés aux équipements résistant à la corrosion et au renouvellement des résines utilisées constituaient de sérieux problèmes pour les processus IX.
	Prévention	Contrairement aux méthodes de régénération habituelles, ce nouveau procédé de régénération au $Ca(NO_3)_2$ présente des avantages remarquables. Ils sont détaillés ici: La fréquence de régénération de la résine IX sera très faible, permettant un cycle de régénération de longue durée, réduisant la consommation et le coût des produits chimiques, et empêchant l'usure, le vieillissement et l'attrition des résines. cela s'explique par: Sélectivité de la résine: En raison de son hyper-sélectivité vis-à-vis du Pb^{++}, la résine de forme Ca^{++} n'épuise que le Pb^{++} mais exclut tous les cations ($Ca^{++,}$ Mg^{++}, Na^{+}, K

		$^{+}$ et les métaux lourds actuels) et réduit considérablement la charge de résine. Les très faibles concentrations de Pb^{++} (ordre des ppm) dans les eaux polluées: l'eau potable polluée par Pb^{++} et les eaux usées prétraitées ne contiennent que quelques ppm de Pb^{++}, ce qui contribue à réduire la fréquence de régénération; • Le poids moléculaire élevé de Pb^{++} (207 g/atome ou 103,5 g/ équivalent). • Le Ce à haute capacité IX de la résine Purolite (3,5 méq/g ou 362,25 mg/g).
Traitement de l'effluent de régénération ($Ca(NO_3)_2$ + $Pb(NO_3)_2$) par $Ca(OH)_2$ pour la précipitation de $Pb(OH)_2$	Durabilité et économie	Les coûts des produits chimiques de régénération, des équipements résistant à la corrosion, du traitement des effluents de régénération et de leur élimination constituent de sérieux problèmes pour le traitement des effluents IX. Contrairement aux effluents classiques acides et problématiques, les travaux de recherche actuels proposent une alternative prometteuse au traitement des effluents de régénération, $Ca(NO_3)_2$ / $Pb(NO_3)_2$, par $Ca(OH)_2$. La précipitation et la séparation simultanées de $Pb(OH)_2$ pour la valorisation et la purification de la solution de $Ca(NO_3)_2$ pour le recyclage lors des régénérations suivantes en sont les principaux résultats. Cela permet un processus de régénération IX à décharge nulle donnant une technologie propre économique et durable.

Annexe 3

Tableau 1. Comparaison entre les 4 techniques d'élimination du plomb.

Techniques d'élimination du plomb	**Avantages**	**Rendement d'efficacité**
Par résine sous forme Ca^{++}(Purolite100E)	1) Récupération de plomb sans formation des boues toxiques. 2) Efficace pour la solution très acide. 3) Economique (Le recyclage intégral du régénérant $Ca(NO_3)_2$. 4) Respect les normes.	R = 92%
Par hydroxylapatite	1) Les boues produites ont de meilleures caractéristiques mais difficile pour la régénération. 2) Le matériau disponible et peu cher.	R = 99%
Par carbonate de calcium	1) Les boues produites ont de meilleures caractéristiques et régénérable facilement par l'acide. 2) Le matériau disponible et peu cher.	R = 99%
Par électrodeionisation	1) efficace pour des solutions diluées. 2) Régénération électrique de la résine.	R = 50% pour une solution de plomb 0.001M

D'après le tableau suivant on conclue que la technique d'élimination du plomb par résine sous forme Ca^{++}, c'est la technique le plus adapté aux eaux usées de l'industrie de batterie au plomb.

Résumé

La prévention de la pollution industrielle et l'application des technologies propres accusent un retard énorme en Algérie. Les traitements d'eaux résiduaires, acquis il y a plus de trente ans, n'ont été ni modernisés ni mis à niveau.
Les principes modernes des « Zero-Discharge »,« Recyclage »,« Valorisation », récupération…n'ont pas pu être appliqués et expliquent ce retard.

Le plomb, objet de cette thèse, est un métal lourd, toxique même à des niveaux très faibles d'exposition, qui entraine des effets aigus et chroniques sur la santé humaine. Il peut causer des troubles des systèmes nerveux, cardio-vasculaire, rénal, gastro-intestinal et reproducteur.

L'industrie des batteries est la source principale de la pollution par le plomb. Cette industrie est confrontée à deux problèmes majeurs. Le premier est l'accumulation d'énormes quantités de boues ($CaSO_4$, $PbSO_4$, $Pb(OH)_2$); celles-ci résultent du traitement conventionnel des eaux résiduaires, par précipitation avec la chaux. Le deuxième problème est la persistance de la pollution ; les eaux usées traitées contenant encore du Pb soluble de concentration (5-15 mg/L) au lieu du 0.5 mg/ L.

Cette recherche propose des alternatives de traitement des eaux polluées en plomb basées sur les technologies propres ; recyclage de l'eau et la récupération du plomb par des méthodes simples et efficaces :

- Traitement par résine échangeuse sous forme Ca^{++} en mode colonne pour récupèrer le plomb ; puis la résine saturée en Pb^{++} a été régénérée avec un nouveau procédé utilisant $Ca(NO_3)_2$.
- Traitement par l'électrodeionisation (EDI), une technologie qui combine l'électrodialyse et l'échange d'ions. De nombreuses études décrites dans la littérature ont montré son efficacité pour l'élimination de plomb des eaux usées. L'optimisation des paramètres opératoires a permis d'atteindre une efficacité d'élimination du Pb^{++} par EDI.
- Traitement par le l'hydroxylapatite et le carbonate. L'hydrooxylapatite et le carbonate de calcium sont des matériaux utiles pour éliminer le plomb de l'eau, en raison de sa capacité à immobiliser le plomb par précipitation.

Abstract

The prevention of industrial pollution and the application of clean technologies are lagging in Algeria. Wastewater treatment, acquired more than 30 years ago, has not been modernized. The modern principles of "Zero Discharge", "Recycling", "Recovery", ... could not be applied and explain this delay.

Lead is a heavy metal, toxic even at very low exposure levels, which causes acute and chronic effects on human health. It can cause disorders of the nervous, cardiovascular, renal, gastrointestinal and reproductive systems.

The battery industry is the main source of lead pollution. This industry has two main problems. The first one is the accumulation of huge quantities of metals hydroxide sludge ($CaSO_4$,$PbSO_4$,$Pb(OH)_2$) which are by products of metal precipitation treatments by lime. The second problem is treated wastewater still containing soluble lead high concentration (5-15 mg / L) instead of 0.5 mg /L.

This research proposes alternatives for the treatment of polluted lead water, based on clean technologies, water recycling and lead recovery by simple and effective methods:

- Treatment with exchange resin in Ca^{++} form in column mode to recovery of Pb^{++}, and to regenerate resin with a novel process using $Ca(NO_3)_2$.
- Electrodeionization (EDI), is a technology combining electrodialysis and ion exchange. Many studies described in the literature have shown its effectiveness in removing lead from wastewater. The optimization of the operating parameters made it possible to obtain an efficiency of elimination of Pb^{++} by EDI.
- Precipitation by phosphate and carbonate. Indeed Hydroxyapatite and calcium carbonate are useful materials for removing lead from water due to their ability to immobilize lead by precipitation.

ملخص

إن الوقاية من التلوث الصناعي وتطبيق التكنولوجيات النظيفة تعرف تأخرا في الجزائر، حيث لم يتم تحديث أو تحسين معالجة مياه الصرف الصحي التي تم الحصول عليها منذ أكثر من ثلاثين عامًا. المبادئ الحديثة "صفر التفريغ"، "إعادة التدوير"، "الاسترداد" ... لم يتم تطبيقها و هذا ما يشرح هذا التأخير.

الرصاص عبارة عن معدن ثقيل سام حتى عند مستويات منخفضة للغاية . التعرض له يؤدي إلى آثار حادة ومزمنة على صحة الإنسان. ويمكن أن يسبب اضطرابات في الجهاز العصبي والقلب والأوعية الدموية والكلى والجهاز الهضمي والتناسلي.

صناعة البطاريات هي المصدر الرئيسي للتلوث بالرصاص. هذه الصناعة تواجه مشكلتين رئيسيتين. الأول هو تراكم كميات ضخمة من الحمأة ($CaSO_4$، $Pb(OH)_2$)؛ الناتجة عن المعالجة التقليدية للمياه الصرف الصحي بالجير، أما المشكلة الثانية هي أن الصناعة تلقي مياه ذات تراكيز عالية من الرصاص (5 - 15 مغ / لتر) بدلاً من 0.5 مغ / ل.

يقترح هذا البحث بدائل لمعالجة مياه الرصاص الملوثة على أساس التكنولوجيات النظيفة؛ إعادة تدوير المياه واسترداد الرصاص عن طريق أساليب بسيطة وفعالة :

- المعالجة باستخدام راتنج التبادل الأيوني على شكل Ca^{++} في نمط عمودي لاستعادة الرصاص ، ثم تجديد الراتنج المشبع بالرصاص بعملية جديدة باستخدام $Ca(NO_3)_2$.
- الفرز الكهربائي المدمج (EDI) ، هي تقنية تجمع بين التحليل الكهربائي والتبادل الأيوني. أظهرت العديد من الدراسات الموضحة في الأدبيات فعاليتها في إزالة الرصاص من مياه الصرف الصحي. تحسين معايير التشغيل يؤدي إلى القضاء الفعال على Pb بواسطة الفرز الكهربائي المدمج (EDI).
- معالجة بواسطة الفوسفات والكربونات. Hydrooxylapatite وكربونات الكالسيوم هي مواد مفيدة لإزالة الرصاص من الماء بسبب قدرتها على تجميد حركة الرصاص بالترسيب.

Hydrometallurgy 178 (2018) 287–293

Contents lists available at ScienceDirect

Hydrometallurgy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydromet

Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with $Ca(NO_3)_2$ for elution

Afaf Lalmi, Kamel-Eddine Bouhidel*, Basma Sahraoui, Chams el Houda Anfif

Laboratory of Chemistry and Environmental Chemistry LCEE (Team: Water Chemistry/Desalination & Environment), Department of Chemistry, Faculty of Matter Sciences, University Hadj Lakhdar Batna 1, 05400, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
Lead removal
Lead-acid battery
Cation exchange resin
Wastewater treatment
$Ca(NO_3)_2$ resin regeneration

ABSTRACT

This research aimed at selective removal of Pb^{++} from polluted waters by cation exchange resin in Ca^{++} form, and regeneration with a novel process using $Ca(NO_3)_2$. This process brings together remarkable advantages: selectivity, sustainability, economy, safety, simplicity and applicability. The main findings of this study were the selective and efficient removal of Pb^{++} by a conventional cation exchange resin Purolite C100E, the utilization of $Ca(NO_3)_2$ for regeneration, and the purification treatment of regeneration effluents for $Ca(NO_3)_2$ total recycling. Indeed, the selectivity and the regeneration are explained by the well-established fixation order: $Pb^{++} \rangle Ca^{++} \rangle Cu^{++} \rangle Mg^{++} \rangle K^{+} \rangle Na^{+} \rangle H^{+}$; $Ca(OH)_2$ was used to precipitate $Pb(OH)_2$ and to recover $Ca(NO_3)_2$. The effects of pH, flow rate, resin bed height, Pb^{++} initial concentration and Ca^{++}/Pb^{++} ratio have been systematically investigated and optimized in a column system. The effect of $Ca(NO_3)_2$ concentrations was also studied for regeneration and optimization. The process efficiency was always higher than 90% for, both, exhaustion and regeneration. The results show the maximum Pb^{++} removed was observed at pH range from 2.4 to 4.8, and increases with increasing of resin bed height but decreased as flow rate increased and that effective regeneration (90%) was achieved by 2 mol/L of $Ca(NO_3)_2$.

1. Introduction

In the next decades, the lead battery can play a crucial role for the advancement of energy storage and renewable energy strategies due to its lower cost and higher energy potential/reliability compared to lithium batteries (Parker, 2001; Mckeon et al., 2014; Chang et al., 2009). This could lead to the surge in both production and consumption of toxic Pb metals as well as an increase in lead discharge and pollution in environmental water bodies (Van der Kuijp et al., 2013; Sun et al., 2017). The lead battery will be thus pointed at as the new heaviest lead pollutant (Liu et al., 2017; Mckenna et al., 2013). It is widely acknowledged that lead is capable of causing serious and in some cases irreversible damage to bones, muscles, kidneys, nervous and blood circulatory system (Van der Kuijp et al., 2013; Campbell and Auinger, 2007). Therefore, efficient and competitive Pb^{++} removal technologies are required to comply with the standard limits of Pb^{++} in potable and discharged waters (Organization, 2009).

Current treatment techniques for Pb^{++} discharges are mostly based on those applied to other heavy metals (Fu and Wang, 2011; Barakat, 2011). Chemical precipitation is the most common method (Macchi et al., 1993; Blais et al., 2008), however, the transfer of metal pollution to precipitated sludge constitutes a serious environmental issue (Rao and Raju, 2010; Amrane and Bouhidel, 2018). Recent environmental politics encourage zero discharge, pollution prevention and waste minimization methods (Duke, 1994; Alkaya and Demirer, 2013; Babu et al., 2009; Amrane et al., 2017). Indeed, membrane and evaporation techniques allowed the recycling of metals and acids (Amrane et al., 2017; Hosseini et al., 2016; Jadhav and Hocheng, 2012). These technological advances were not properly utilised in the battery industry, in which only an acid neutralization treatment followed by a lime precipitation is considered the common technique (Macchi et al., 1993).

This research work aimed, thus, to apply these clean technologies principles for environmental protection, water recycling and pollutants valorisation (Tamersit et al., 2018; Amrane et al., 2017), focusing on sustainable removal of Pb^{++} from polluted waters. Previous studies on Pb^{++} removal used membrane processes as well as adsorption on a number of materials (Inglezakis et al., 2007; Bahadir et al., 2007), and electrocoagulation (Kamaraj et al., 2015), but all facing serious issues

* Corresponding author.
E-mail address: ke.bouhidel@gmail.com (K.-E. Bouhidel).

https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.009
Received 7 July 2017; Received in revised form 28 April 2018; Accepted 9 May 2018
Available online 16 May 2018
0304-386X/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

such as cost, regeneration difficulty or metallic sludge production.

Water pollution by lead will thus be characterized by low concentration, low pH for wastewater from battery factories (Macchi et al., 1993), and lower concentration for polluted drinking water. Hence, the ideal removal treatment for diluted Pb^{++} is suggested to be the cation exchange process. Indeed, the ion exchange (IX) has been successful in entirely recycling diluted metal plating wastewaters and in eliminating metals fixed on resin (Marañón et al., 2005; Abo-Farha et al., 2009; Pehlivan and Altun, 2006; Dabrowski et al., 2004; Kang et al., 2004).

Unlike usual heavy metals (Zn^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}), Pb^{++} removal using H^+ and Na^+ form IX was not fully successful. Indeed, Pb^{++} presented a strong IX affinity and easily precipitated with sulphate and chloride; this drastically reduces the resin selectivity and complicated the regeneration process, excluding H_2SO_4, HCl and NaCl, the cheaper regenerants. This limits, thus, the IX utilization for Pb^{++} removal, which became a challenging research issue. Various IX alternatives, essentially specific chelating resins and adsorbing materials for Pb^{++}, were actively and largely investigated (Pagano et al., 2000; Srinivasa Rao et al., 2005; Qian et al., 2016; Vergili et al., 2017; Guo et al., 2013; Zhang et al., 2017; Chanthapon et al., 2018), however without clear successes or technological breakthrough.

An alternative and quite novel solution is provided herein using a conventional IX resin, Purolite C100E in a Ca^{++} form. Three main novelties are studied here. The first is the Ca^{++} form resin, which has already been used for barium (Myers et al., 1985; Clifford et al., 2011) and radium (Subramonian et al., 1990; Clifford et al., 2011), but has never been investigated for Pb^{++} removal; inspired from this selectivity scale, $Pb^{++} \rangle Ca^{++} \rangle Cu^{++} \rangle Mg^{++} \rangle K^+ \rangle Na^+ \rangle H^+$ (Subramonian et al., 1990; Clifford et al., 2011; Dabrowski et al., 2004), it allows an hyper selective separation of Pb^{++}. The second novelty and study was the IX regeneration process using $Ca(NO_3)_2$; as for Ba^{++} (Myers et al., 1985; Clifford et al., 2011), the resin could be efficiently regenerated.

This $Ca(NO_3)_2$ process could be the first completely sustainable and cost effective IX exhaustion – regeneration method (Dabrowski et al., 2004; Foster et al., 2017). Indeed the IX regeneration effluents remain a worldwide environmental and economic issue.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

Lead (II) nitrate $Pb(NO_3)_2$ (Sigma–Aldrich Co,USA) of purity > 99% was used as the source of Pb^{++} ion, the stock of Pb^{++} were prepared by dissolving 1.6 g of $Pb(NO_3)_2$ in 1 L of distilled water. Lead (II) solutions of desired concentrations were prepared by diluting the stock solution with distilled water. The pH adjustment was performed with nitric acid (Sigma–Aldrich Co, USA).

2.2. Apparatus

The Pb^{++} concentration was determined by electro-chemical analyses (Anodic Stripping Voltammetry: ASV) carried out using Autolab model PGSTAT 30, controlled by GPES software. The electrochemical cell contained 3 electrodes: glassy carbon as the working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode, and platinum as the counter electrode (Fig. 1). The pH measurements were carried out with glass electrode (WTW 720 Model pH meter).

2.3. Cation ion exchange resin

Conventional cation exchange resin Purolite C100 E with sulphonic acid SO_3H group was procured from Purolite International Limited, Hounslow, UK. The physical and chemical characteristics of the resin are shown in Table 1.

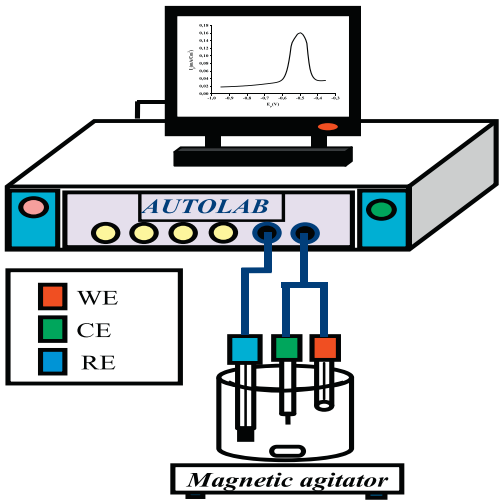


Fig. 1. Schematic description of analysis methods of Pb^{++} (Anodique Stripping Voltammetry). RE: reference electrode; CE: counter electrode; WE: working electrode.

Table 1
Characteristics of the ion exchange resins.

Parameter	*Strong acid* cation exchange resin
Supplier	Purolite
Product	Purolite C100 E
Functional group	Sulfonic acid
Ionic form as shipped	Na^+
Total exchange capacity (meq/g)	3.5
Shipping weight (approx.)	800–840 g/L

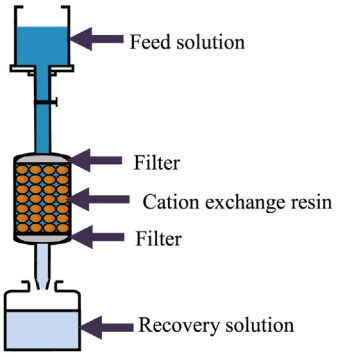


Fig. 2. Experimental system.

2.4. Column ion – Exchange experiments

For the column experiments, the removal of Pb^{++} by cation exchange resin in Ca^{++} form was carried out in a glass column with a diameter of 1 cm. The lead solution was percolated through the column by gravity at a constant flow rate of 6 mL/min (Fig. 2).The effect of flow rate (2.4–13.5 mL/min), pH (0.7–4.8), resin bed height (1.5–10 cm), initial concentration of lead (1.5–115 ppm) and Ca^{++}/Pb^{++} ratio in column experiments were investigated.

The Pb^{++} removal efficiency was calculated by the following expression:

$$R\% \frac{[Pb^{++}]_R}{[Pb^{++}]_0} \times 100 \quad (1)$$

$$[Pb^{++}]_R = [Pb^{++}]_0 - [Pb^{++}]_{eq} \quad (2)$$

where $[Pb^{++}]_0$, $[Pb^{++}]_{eq}$ and $[Pb^{++}]_{eq}$ are the initial concentration, the concentration at equilibrium (after IX), and the removed concentrations of Pb (II) in the treated solution (mg/L), respectively.

2.5. Regeneration experiments

In this study, the regeneration of the IX resin in Pb^{++} form by calcium nitrate ($Ca(NO_3)_2$) was carried out in two stages:

The first one consists of regeneration with 200 mL of $Ca(NO_3)_2$ (1–2 mol/L). This volume was divided into fractions and eluted through the column at a flow rate of 6 mL/min. This step was followed by rinsing with distilled water.

In the second stage, the effluent of the first regeneration stream, the $Pb(NO_3)_2$–$Ca(NO_3)_2$ mixture, was neutralized by $Ca(OH)_2$ until the precipitation of $Pb(OH)_2$ was complete. The resulting solution was then filtered to separate $Pb(OH)_2$ and purify $Ca(NO_3)_2$. This had allowed the recycling of $Ca(NO_3)_2$ for a new regeneration.

3. Results and discussion

3.1. Calibration curve

The calibration curve for the determination of lead was obtained under the optimized condition. The pH = 4.6, t_{accu} = 350 s, E_{acc} = −0.5 V; the scan rate is 60 mV/s and the pulse amplitude is 50 mV. The results in Fig. 3 show that the linear relationship between the peak current and lead concentration was obtained over the range (0.01–0.4 ppm) with equations $I = 3.1975 \times 10^{-4}C + 6.84505 \times 10^{-5}$ and correlation coefficient of $R^2 = 0.9989$ for Pb where C was concentration of Pb^{++} in mg/L and I_p current in A.

3.2. Effect and optimization of IX parameters (flow rate, pH, height of resin bed $[Pb^{++}]_0$ and Ca^{++}/Pb^{++} ratio) on Pb^{++} removal efficiency

3.2.1. Effect of flow rate on Pb^{++} removal efficiency

Fig. 4 shows the effect of flow rate on the Pb^{++} removal efficiency. A maximum value (91.5%) was observed at an optimal flow rate of 6 mL/min. Before this optimum, at low flow rates (0 to 6 mL/min), the

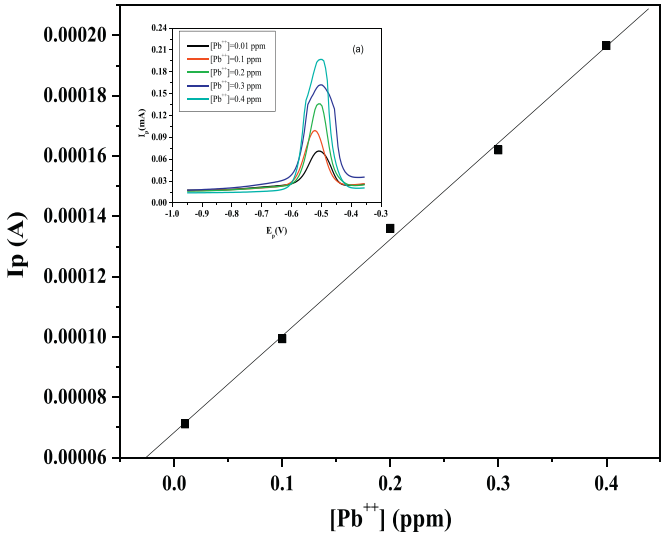


Fig. 3. Calibration curve obtained from the ASV for different concentrations of Pb^{++} on a glassy carbon electrode.

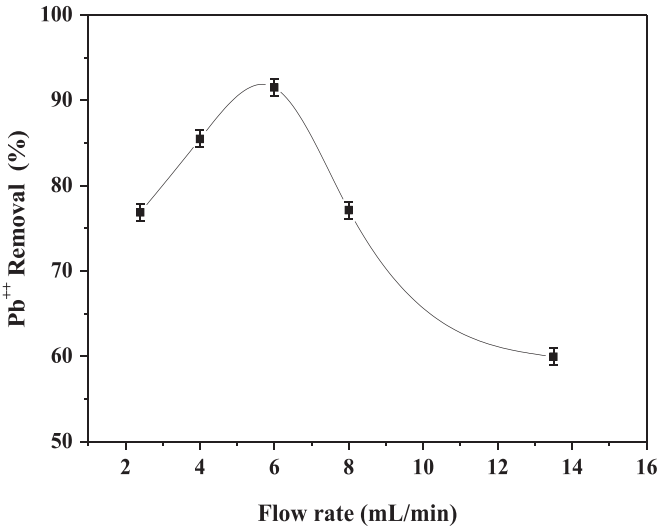


Fig. 4. Effect of flow rate on Pb^{++} removal (%).

Pb^{++} removal increased with flow velocity. At higher flow rates, the removal capacity decreased confirming the optimum conditions.

The flow rate effects can be explained by hydrodynamic, boundary layer thickness and mass transfer considerations; indeed, the Pb^{++} mass transfer kinetic, from the bulk solution (flowing fluid) to the IX grain surface is controlled by the Pb^{++} diffusion (Qian et al., 2016) through the grain boundary layer; this diffusion obeys to the Fick's equation: $J = -\frac{D}{\delta} \times A \times \Delta C$ where J is the Pb^{++} flux, D the Pb^{++} solute diffusion coefficient, A the grains surface area, ΔC the solute concentration gradient through the boundary layer and δ the boundary layer thickness which depends on column hydrodynamics (flow rate or fluid velocity through the grains bed porosity); δ decreases with the flow rate increase, improving the mass transfer kinetic. The curve maximum of Fig. 4 could correspond to the transition laminar – turbulent regime. Due to column processes similarity, chromatography HETP theories could help to a better understanding of this removal efficiency maximum (Fig. 4). Indeed the Van Deemter equation HETP = f(flow velocity u) and its related curve, clearly evidenced the relation efficiency – flow rate and the separation optimal conditions.

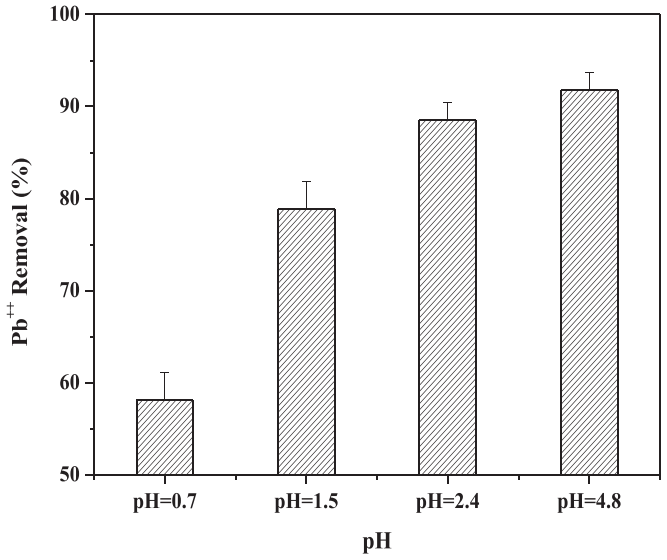


Fig. 5. Effect of pH on Pb^{++} removal (%).

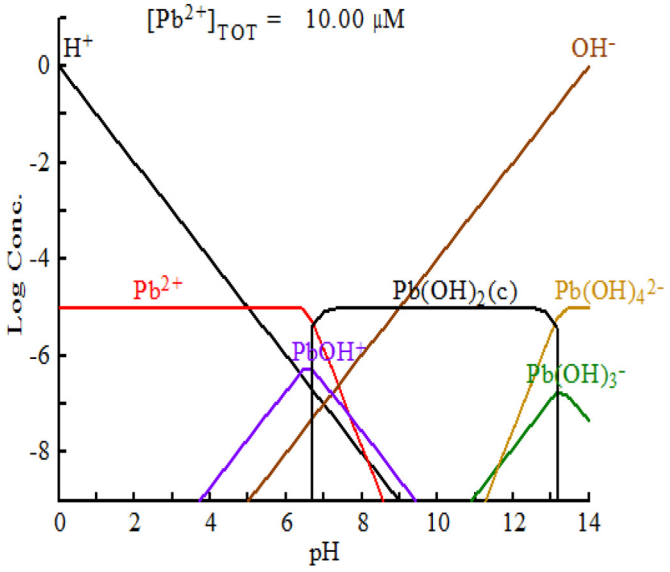


Fig. 6. Distribution diagrams of Pb^{++} species.

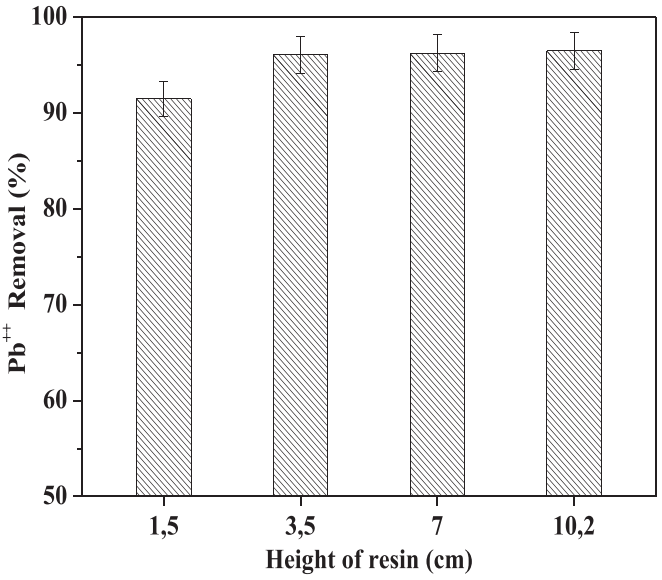


Fig. 7. Effect of resin bed height on Pb^{++} removal (%).

3.2.2. Effect of pH on Pb^{++} removal efficiency

Fig. 5 presents the pH effects on Pb^{++} removal by cation exchange resin in Ca^{++} form. The IX runs were carried out at an optimum flow rate of 6 mL/min. The removal of Pb^{++} was increased with the pH increase until pH reached 2.4 where the removal efficiency reached 90% approximately. Further pH increase from 2.4 to 4.8 did not yield sensitive efficiency improvement, which stagnated at 92% approximately and presented a maximum value. Even at extremely acidic pH, the removal efficiency remained acceptable. It reached 60% at pH = 0.7 and more than.

80% at pH = 1.5, showing the high affinity of Pb^{++} towards conventional cation exchange resin, but confirming also how regeneration is difficult by ordinary acids

The 2.4–4.8 pH interval seemed to be the best working pH range. Below pH = 2.4, the hydrogen ion H^{+} competed with Pb^{++}. While beyond 4.8, the lead speciation (Fig. 6) could negatively affect the lead removal. Thus, the distribution diagram of lead species showed the predominance of lead hydro-complexes, but also the possible precipitation of $Pb(OH)_2$.

The optimum working pH value was then 4.8, a medium value far from the inappropriate and inefficient pH regions ($\leq$2.4 and $\geq$5), avoiding H^{+} competition and the complex-precipitate formation.

3.2.3. Effect of the resin bed height on Pb^{++} removal efficiency

Purolite C100 E resin had a capacity of 3.5 meq/g, corresponding to 360 mg Pb^{++}/g and 1.5 cm column height. The resin mass and height was in excess to allow a total Pb^{++} removal from the 500 mL treated solution at 0.55 mmol/L, 1 g of resin corresponding to1.5 cm height.

The experimental results presented in Fig. 7 were unexpected. Despite the resin excess, a total removal of Pb^{++} cations from the treated solution was not possible. The maximal removal efficiency was then around 96% whatever the increase of the resin bed height was. Furthermore the removal efficiency stagnated despite the resin height increase.

3.2.4. Effect of the Pb^{++} initial concentration on Pb^{++} removal efficiency

The Pb^{++} initial concentration $[Pb^{++}]_0$ varied from 1.5 to 115 mg/L. However the resin bed quantity was in large excess. Its mass (1 g) and height (1.5 cm) were maintained constant as well as the treated volume (500 mL). Results are presented in Table 2. Pb^{++} retained quantities. The proportionality between Pb^{++} retained quantity (removed concentration), $[Pb^{++}]_R$, and Pb^{++} initial concentration, $[Pb^{++}]_0$, was the main result (Fig. 8).

Table 2
Experimental results of the effects of Pb^{++} initial concentration.

$[Pb^{++}]_0$ (mg/L)	Amounts of Pb^{++} initial (mg)	$[Pb^{++}]_{eq}$ (mg/L)	Amounts of Pb^{++} removed (mg)	R%
1.5	0.75	0.3	0.6	80
5.3	2.65	0.26	2.52	95.10
15.6	7.8	0.18	7.71	98.84
61	30.5	1.875	29.56	96.92
115	57.5	9.78	52.61	91.49

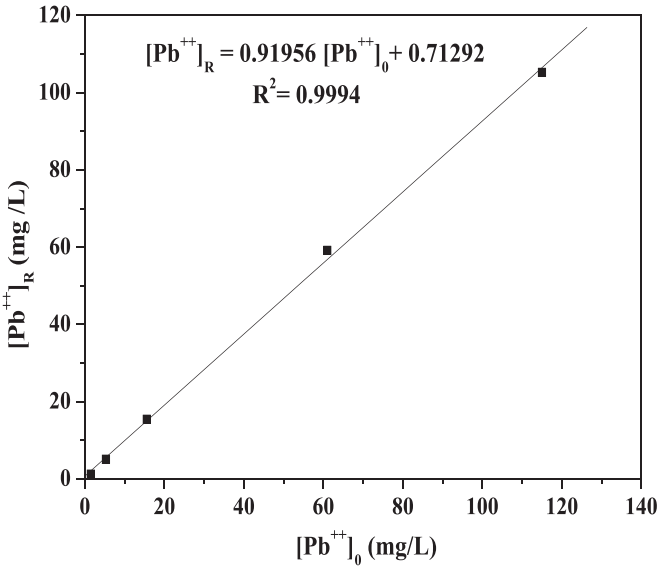


Fig. 8. Effect of the Pb^{++} initial concentration on Pb^{++} removed concentration.

The retained Pb^{++} varied between 80% and 98%. It was illustrated by the line slope. The slope of the linear curve of Fig. 8 illustrated the

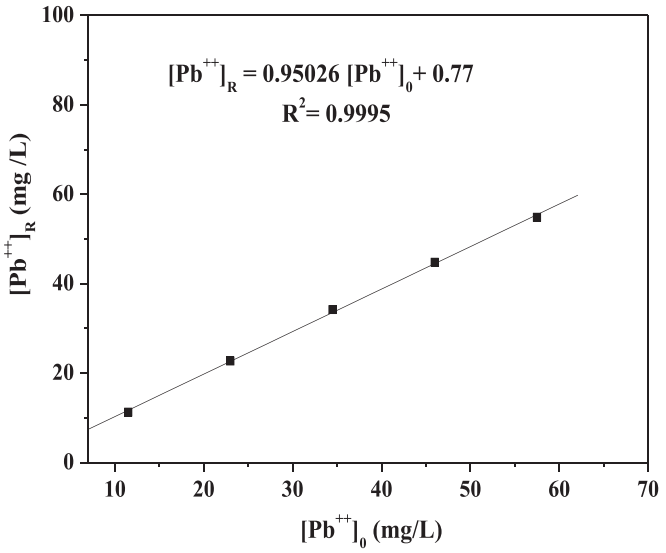


Fig. 9. Effect of the Pb^{++} initial concentration in the mixture (Ca^{++}–Pb^{++}) on Pb^{++} removed concentration.

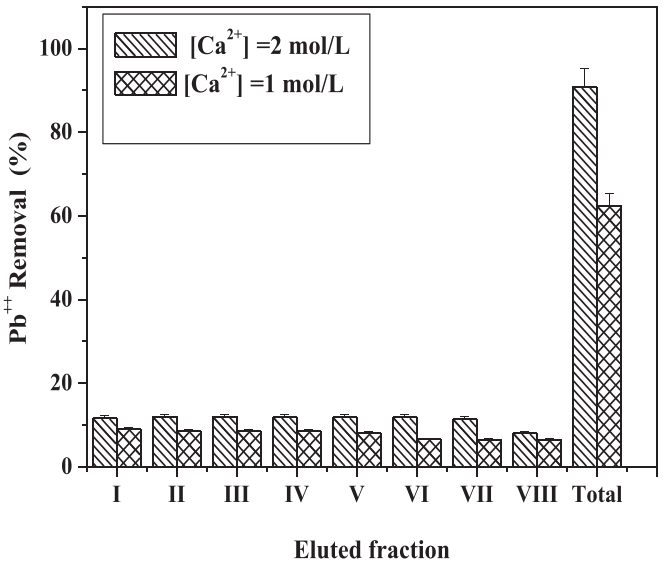


Fig. 10. Effect of the elution of Pb^{++} on Pb removal (%) by (1–2 mol/L) Ca $(NO_3)_2$.

ratio or the distribution coefficient resin-solution evaluated by R (%), which varied from 80 to 98%. The maximal removal efficiency was then R = 98.8% at an optimal initial concentration of Pb^{++} of 15.6 mg/L (Table 2).

These results dealt with synthetic solutions containing $Pb(NO_3)_2$ only. In order to simulate real solutions, the effect of the Ca^{++}/Pb^{++} ratio was studied.

3.2.5. *Effect of the Ca^{++}/Pb^{++} initial ratio on Pb^{++} removal efficiency*

The modern lead-acid battery with a Pb/Ca alloy instead of Pb/Sb also justifies the Ca^{++}effect study. The effect of Ca^{++} proportion in the Ca^{++}- Pb^{++} mixture was investigated. This would simulate a real solution and the competing effect of Ca^{++} against Pb^{++} removal. The Ca^{++} mass fraction varied from 0% (or 100% Pb^{++} at 115 mg/L) to 90% (or 10% Pb^{++} at 11.5 mg/L). The Ca^{++} concentration varied from 0 to 103.5 mg/L.

The main results of this specific study were, respectively, the absence of any Ca^{++} effect on the Pb^{++} removal efficiency whatever the Ca^{++} concentration in the studied concentration range, and the linearity of the curve Pb^{++} removal versus $[Pb^{++}]_0$. The curve presented in Fig. 9 was quite similar to Fig. 8. The comparison of the Pb^{++} initial concentration $[Pb^{++}]_0$ with and without Ca^{++} did not show any difference confirming the absence of Ca^{++} competing effect on Pb^{++} removal.

The effect of Pb^{++} initial concentration $[Pb^{++}]_0$, in presence of Ca^{++}, on the distribution ratio $[Pb^{++}]_R/[Pb^{++}]_0$ confirmed a maximum removal efficiency at an optimal Pb^{++} concentration of 30 mg/L (Table 3) as well as the absence of any Ca^{++} competitive effect.

Table 3
Experimental results of the effect of the Ca^{++}/Pb^{++} initial ratio.

Percentage of Pb^{++}	$[Pb^{++}]_0$ (mg/L)	Amounts of Pb^{++} initial (mg)	$[Pb^{++}]_{eq}$ (mg/L)	Amounts of Pb^{++} removed (mg)	R%
50%	57.5	28.75	2.65	27.42	95.37
40%	46	23	1.22	22.39	97.35
30%	34.5	17.25	0.31	17.1	99.1
20%	23	11.5	0.3	11.35	98.7
10%	11.5	5.75	0.25	5.62	97.8

3.3. *Regeneration of cation exchange resin by $Ca(NO_3)_2$ solutions*

Regeneration of the Pb^{++} saturated Purolite C100 E resin was investigated; two concentrations, 1 and 2 mol/L, of $Ca(NO_3)_2$ solutions were used as a regeneration reagent. The Pb^{++} elution results are shown in Fig. 10: it can be seen that elution recovery increased with increasing $Ca(NO_3)_2$ concentration. With 2 mol/L $Ca(NO_3)_2$, about 90% of the lead was eluted from resin whereas this rate was only 62% with 1 mol/L $Ca(NO_3)_2$. A complete mass balance of regeneration chemicals is presented in the Appendix Tables S1 and S2.

3.4. *Treatment of the regeneration effluent by $Ca(OH)_2$*

The regeneration effluent contains two highly soluble chemicals, the regenerant excess $Ca(NO_3)_2$ and the regenerated pollutant $Pb(NO_3)_2$, and the absence of any precipitate. This elution effluent is simply treated using solid $Ca(OH)_2$ which precipitates Pb^{++} as $Pb(OH)_2$, a valuable chemical for several lead industries. and purifies $Ca(NO_3)_2$ for recycling; this closes the regeneration loop, giving a zero discharge, sustainable and cost effective elution process.

3.5. *Discussion of the $Ca(NO_3)_2$ IX regeneration process for Pb^{++} removal*

The Ca^{++} form resin has already been studied for barium and radium removal from drinking waters (Myers et al., 1985; Subramonian et al., 1990; Clifford et al., 2011), allowing a good selectivity but elution problems persisted. However this Ca^{++} method has not been investigated for lead removal (Clifford et al., 2011; Dabrowski et al., 2004). Comparatively, this research work has optimized the Ca^{++} method for Pb^{++} elimination and definitely solved the regeneration problems using an original elution chemical, the $Ca(NO_3)_2$ solution. The research inspirations were the selectivity constant K scale and, mainly, the reasonable ΔpK (Pb/Ca) (Subramonian et al., 1990; Clifford et al., 2011; Dabrowski et al., 2004) which allowed good and reversible fixation/regeneration thermodynamics.

Besides selectivity and regeneration easiness, there was the simple, efficient and cost effective effluent treatment. Yes, the purification and recycling of the regenerant $Ca(NO_3)_2$, and the recovery of the regenerated pollutant Pb^{++} as $Pb(OH)_2$, presented in paragraph 3.4, were other precious benefits of the $Ca(NO_3)_2$ elution method. Indeed, this latter solved definitely the major issue of IX processes, the elution effluents treatment and disposal.

For a better appreciation of this $Ca(NO_3)_2$ elution method, it could be very useful to compare it with similar studies. The alkaline earth and heavy metals cations removal from water, using a K^+ form Purolite C100 IX resin, were recently investigated (Foster et al., 2017); these authors aimed to remove the polluting cations and to valorise the regeneration effluent. Unlike the Ca^{++} form, the K^+ form resin was not selective and not economic; Yes, the resin removed the polluting metallic cations, in very low concentrations, but simultaneously fixed Ca^{++} and Mg^{++}, the predominant water cations; this promoted a rapid resin saturation, reduced the regeneration cycle interval and, thus, increased the KCl regenerant consumption and the elution costs. The lack of resin selectivity explained these inconveniences of the K^+ method. Beside these drawbacks, there was the regeneration effluent issue; the authors proposed an agricultural reuse of K^+ rich effluents, expecting a better plants growth. Unfortunately, the IX elution effluent contained yes K^+, but also huge amount of heavy metals, not at all compatible with an irrigation use. A costly tertiary treatment for metals removal is, thus, mandatory.

The second example is the barium removal from polluted water (Myers et al., 1985; Clifford et al., 2011) using a Ca^{++} form resin. As for Pb^{++} (the present study), the fixation – regeneration efficiencies were excellent ($\geq$90%); indeed the two metals presented similar IX selectivity (Clifford et al., 2011); however the regeneration methods were different. $CaCl_2$ was used for Ba^{++} with problematic effluents, whereas Pb^{++} was eluted using $Ca(NO_3)_2$ with excellent results.

These two comparative examples evidenced and confirmed the advantages of the $Ca(NO_3)_2$ method which were presented in the Appendix Table S3.

4. Conclusion

This research work dealt with the selective removal of lead cations from polluted waters using a conventional cation exchange resin Purolite C100 E in column mode; the Pb^{++} saturated resin was regenerated with a novel process using $Ca(NO_3)_2$. Indeed the Ca^{++} form resin exhausted selectively Pb^{++} according to this well-established cation exchange affinity order: $Hg^{++} \rangle Pb^{++} \rangle Ba^{++} \rangle Sr^{++} \rangle \mathbf{Ca}^{++} \rangle Cu^{++} \rangle Mg^{++} \rangle K^+ \rangle Na^+ \rangle H^+$. The $Ca(NO_3)_2$ regeneration method was quite original and presented strong advantages. Indeed, the $Ca(NO_3)_2$–$Pb(NO_3)_2$ mixture, effluent of the regeneration operation, was treated by $Ca(OH)_2$ until the total precipitation, separation and recovery of $Pb(OH)_2$; This also allowed the purification, recovery and total recycling of $Ca(NO_3)_2$ for a next regeneration without any chemical supply, excepted $Ca(OH)_2$. Unlike conventional regenerations by HCl, H_2SO_4 and NaCl, this novel method using $Ca(NO_3)_2$, never been studied nor used before, was safe, simple, sustainable, economic and easy to apply; it was a perfect clean and “zero discharge” technology. Besides these novelties, the effects of IX process parameters (pH, flow rate, resin bed height, Pb^{++} concentration and Ca^{++}/Pb^{++} ratio) were systematically investigated and optimized; this showed excellent Pb^{++} removal efficiencies ($\geq$90%) and a 2 M optimal concentration of $Ca(NO_3)_2$ for regeneration. The most important perspective of this research work could be an immediate application for Pb^{++} polluted drinking waters and for pre treated wastewater of lead acid battery industries. Beside Pb^{++}, Hg^{++}, Ba^{++} and Sr^{++}, with Pb^{++} similar IX properties, could also be promising applications for this novel $Ca(NO_3)_2$ regeneration process.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the DGRSDT (Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, MESRS).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.009.

References

Abo-Farha, S., Abdel-Aal, A., Ashour, I., Garamon, S., 2009. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. J. Hazard. Mater. 169, 190–194.
Alkaya, E., Demirer, G.N., 2013. Greening of production in metal processing industry through process modifications and improved management practices. Resour. Conserv. Recycl. 77, 89–96.
Amrane, C., Bouhidel, K.-E., 2018. Integrated diffusion dialysis precipitation–cementation for selective recovery of leaching chemicals and metal values from electroplating sludge. Hydrometallurgy 177, 34–40.
Amrane, C., Lalmi, A., Bouhidel, K.E., 2017. Coupling diffusion dialysis with precipitation-cementation to separate and recover nitric acid, Cu^{++}, Zn^{++} and Pb^{++} from the wastewater of a brass pickling bath. Int. J. Glob. Warm. 11, 337–357.
Babu, B.R., Bhanu, S.U., Meera, K.S., 2009. Waste minimization in electroplating industries: a review. J. Environ. Sci. Health C 27, 155–177.
Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H., 2007. The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters. Enzym. Microb. Technol. 41, 98–102.
Barakat, M., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arab. J. Chem. 4, 361–377.
Blais, J., Djedidi, Z., Cheikh, R.B., Tyagi, R., Mercier, G., 2008. Metals Precipitation from Effluents. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. Vol. 12. pp. 135–149.
Campbell, J.R., Auinger, P., 2007. The association between blood lead levels and osteoporosis among adults—results from the Third National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES III). Environ. Health Perspect. 115, 1018.
Chang, Y., Mao, X., Zhao, Y., Feng, S., Chen, H., Finlow, D., 2009. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China. J. Power Sources 191, 176–183.
Chanthapon, N., Sarkar, S., Kidkhunthod, P., Padungthon, S., 2018. Lead removal by a reusable gel cation exchange resin containing nano-scale zero valent iron. Chem. Eng. J. 331, 545–555.
Clifford, D., Sorg, T., Ghurye, G., 2011. Ion exchange and adsorption of inorganic contaminants. In: Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water.
Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E., 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere 56, 91–106.
Duke, L.D., 1994. Hazardous waste minimization: is it taking root in US industry? Waste minimization in metal finishing facilities of the San Francisco Bay Area, California. Waste Manag. 14, 49–59.
Foster, J.T., Hu, Y., Boyer, T.H., 2017. Affinity of potassium-form cation exchange resin for alkaline earth and transition metals. Sep. Purif. Technol. 175, 229–237.
Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. J. Environ. Manag. 92, 407–418.
Guo, H., Ren, Y., Sun, X., Xu, Y., Li, X., Zhang, T., Kang, J., Liu, D., 2013. Removal of Pb^{2+} from aqueous solutions by a high-efficiency resin. Appl. Surf. Sci. 283, 660–667.
Hosseini, S.S., Bringas, E., Tan, N.R., Ortiz, I., Ghahramani, M., Shahmirzadi, M.A.A., 2016. Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: a review. J. Water Proc. Eng. 9, 78–110.
Inglezakis, V.J., Stylianou, M.A., Gkantzou, D., Loizidou, M.D., 2007. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. Desalination 210, 248–256.
Jadhav, U., Hocheng, H., 2012. A review of recovery of metals from industrial waste. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 54, 159–167.
Kamaraj, R., Ganesan, P., Vasudevan, S., 2015. Removal of lead from aqueous solutions by electrocoagulation: isotherm, kinetics and thermodynamic studies. Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 683–692.
Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.-W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. Chemosphere 56, 141–147.
Liu, W., Tian, J., Chen, L., Guo, Y., 2017. Temporal and spatial characteristics of lead emissions from the lead-acid battery manufacturing industry in China. Environ. Pollut. 220, 696–703.
Macchi, G., Pagano, M., Santori, M., Tiravanti, G., 1993. Battery industry wastewater: Pb removal and produced sludge. Water Res. 27, 1511–1518.
Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., 2005. Ion exchange treatment of rinse water generated in the galvanizing process. Water Environ. Res. 77, 3054–3058.
Mckenna, E., McManus, M., Cooper, S., Thomson, M., 2013. Economic and environmental impact of lead-acid batteries in grid-connected domestic PV systems. Appl. Energy 104, 239–249.
Mckeon, B.B., Furukawa, J., Fenstermacher, S., 2014. Advanced lead–acid batteries and the development of grid-scale energy storage systems. Proc. IEEE 102, 951–963.
Myers, A.G., Snoeyink, V.L., Snyder, D.W., 1985. Removing barium and radium through calcium cation exchange. J. Am. Water Works Assoc. 60–66.
Organization, W. H, 2009. World Health Statistics 2009. World Health Organization.
Pagano, M., Petruzzelli, D., Tiravanti, G., Passino, R., 2000. Pb/Fe separation and recovery from automobile battery wastewaters by selective ion exchange. Solv. Extract. Ion Exchange 18, 387–399.

Parker, C.D., 2001. Lead–acid battery energy-storage systems for electricity supply networks. J. Power Sources 100, 18–28.
Pehlivan, E., Altun, T., 2006. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. J. Hazard. Mater. 134, 149–156.
Qian, J., Zeng, Z., Xue, W., Guo, Q., 2016. Lead removal from aqueous solutions by 732 cation- exchange resin. Can. J. Chem. Eng. 94, 142–150.
Rao, S.M., Raju, G., 2010. Comparison of alkaline treatment of lead contaminated wastewater using lime and sodium hydroxide. J. Water Resour. Protect. 2, 282.
Srinivasa Rao, K., Dash, P.K., Sarangi, D., Roy Chaudhury, G., Misra, V.N., 2005. Treatment of wastewater containing Pb and Fe using ion - exchange techniques. J. Chem. Technol. Biotechnol. 80, 892–898.
Subramonian, S., Clifford, D., Vijjeswarapu, W., 1990. Evaluating ion exchange for removing radium from groundwater. J. Am. Water Works Assoc. 82, 61–70.
Sun, Z., Cao, H., Zhang, X., Lin, X., Zheng, W., Cao, G., Sun, Y., Zhang, Y., 2017. Spent lead-acid battery recycling in China–a review and sustainable analyses on mass flow of lead. Waste Manag. 64, 190–201.
Tamersit, S., Bouhidel, K.-E., Zidani, Z., 2018. Investigation of electrodialysis anti-fouling configuration for desalting and treating tannery unhairing wastewater: feasibility of by-products recovery and water recycling. J. Environ. Manag. 207, 334–340.
Van der Kuijp, T.J., Huang, L., Cherry, C.R., 2013. Health hazards of China's lead-acid battery industry: a review of its market drivers, production processes, and health impacts. Environ. Health 12, 61.
Vergili, I., Gönder, Z.B., Kaya, Y., Gürdağ, G., Çavuş, S., 2017. Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin. Process. Saf. Environ. Prot. 107, 498–507.
Zhang, L., Wang, Y., Huang, J., Yuan, S., 2017. Azido chelating fiber: synthesis, characterization and adsorption performances towards Hg^{2+} and Pb^{2+} from water. Polym. Adv. Technol. 28, 1418–1427.