

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



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de master

En Génie de l'Environnement

Thème

*Etude comparative des procédés de traitement
des eaux chargées en métaux lourds*

Présenté par : BRAHIMI Meriem

Sous la direction de : Mme L. DIDAOUI

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2017

Composition du Jury :

Président	A. CHERGUI	Professeur	ENP
Promotrice	L. DIDAOUI	Professeur	ENP
Examinatrice	S. AROUA	MCB	ENP

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



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de master

En Génie de l'Environnement

Thème

*Etude comparative des procédés de traitement
des eaux chargées en métaux lourds*

Présenté par : BRAHIMI Meriem

Sous la direction de : Mme L. DIDAOUI

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2017

Composition du Jury :

Président	A. CHERGUI	Professeur	ENP
Promotrice	L. DIDAOUI	Professeur	ENP
Examinatrice	S. AROUA	MCB	ENP

ملخص

يعتبر تلوث المياه بملوثات معدنية مشكلة حالية، والتي تزداد مع التقدم الصناعي و التكنولوجي ولذلك ينبغي معالجة هذه الملوثات التي تتمثل صعوبتها في تنوع مصادر تفرغها و كونها تحبذ التراكم في الكائنات الحية

تقيم هذه الدراسة إمكانية استخدام تقنيات مختلفة لعلاج النفايات السائلة التي تحتوي على أيونات معدنية. نظرا إلى أن اختيار تقنية مكافحة التلوث يتطلب معرفة جيدة لفعاليتها و سياق استخدامها، عرض هته الأساليب يهدف إلى إخراج مزاياها و عيوبها.

الكلمات الداولة معالجة، المعادن الثقيلة، دراسة مقارنة

Abstract

The contamination of water resources by metallic pollutants is a topical problem, which arises acutely as a result of industrial and technological advancement. There is therefore a growing need to treat these pollutants, the complexity of which lies in the diversity of its sources of release and their tendency to accumulate in living organisms.

The present study evaluates the potential of various techniques used for the treatment of effluents containing metal ions. Given that the choice of a depollution technique requires a good knowledge of its effectiveness and its context of use, the presentation of these methods will aim at highlighting their advantages and disadvantages

Key words: heavy metals, treatment, comparative study.

Résumé

La contamination des ressources en eau par des polluants métalliques est un problème d'actualité, qui se pose avec acuité suite à l'avancement industriel et technologique. Il existe donc un besoin croissant de traitement de ces polluants dont la complexité réside dans la diversité de ses sources de rejet et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants

La présente étude évalue le potentiel des différentes techniques employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes visera à faire ressortir leurs avantages et inconvénients.

Mots clés : métaux lourds, traitement, étude comparative.

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions *ALLAH* le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour accomplir ce travail.

Nous adressons également nos vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons tout d'abord remercier notre encadreur le professeur *L. DIDAOUI*, qui a accepté de nous encadrer avec patience durant la réalisation de ce master. Nous tenons à la remercier aussi pour sa générosité en matière de formation. Ses conseils nous ont été très précieux.

Nous exprimons également toute notre gratitude à Monsieur *A. CHERGUI* qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire et également à Madame *S. AROUA*, qui nous a honorés en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, un grand remerciement destiné aux enseignants et enseignantes, qui ont contribué à notre formation, depuis le cycle primaire jusqu'au cursus universitaire.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....	10
1 Généralités sur les métaux lourds	12
1.1 Introduction.....	12
1.2 Définition des métaux lourds	12
1.3 Sources d'émission :	13
1.3.1 Sources d'origine naturelle	13
1.3.2 Sources d'origine anthropique :	14
1.4 Répartition des métaux lourds dans l'environnement :	16
1.4.1 Contamination des sols.....	16
1.4.2 Contamination de l'air	17
1.4.3 Contamination de l'eau	17
1.5 Toxicité des métaux lourds :	18
1.6 Effets sur la santé :	18
1.7 Effets sur l'environnement	20
1.8 Normes et réglementations.....	21
2 Procédés d'élimination des métaux lourds	24
2.1 Introduction.....	24
2.2 Procédés de transfert liquide-solide.....	24
2.2.1 La précipitation chimique	24
2.2.2 L'adsorption.....	25
2.2.3 L'échange d'ions	26
2.3 La coagulation-floculation	27
2.3.1 Limites du procédé	28
2.4 La flottation	29
2.5 Techniques membranaires	30
2.5.1 L'osmose inverse	30
2.5.2 L'électrodialyse.....	31
2.5.3 La nanofiltration	31

2.6 Procédés biologiques.....	32
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	42

Liste des figures

Figure 1-1 Classification périodique des métaux lourds	13
Figure 1-2 Effets néfastes des métaux dans les organismes	20
Figure 2-1 Description du mécanisme d'adsorption	26
Figure 2-2 Schéma représentatif d'une résine échangeuse d'anions	27
Figure 2-3 Schéma de fonctionnement de traitement des eaux de rinçage par flottation	30

Liste des tableaux

Tableau 1-1 Principales industries de rejets de métaux lourds	15
Tableau 1-2 Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds	16
Tableau 1-3 Quelques exemples d'effets des métaux lourds sur la santé	19
Tableau 1-4 Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels	22
Tableau 2-1 Avantages et inconvénients des différents procédés de traitement des métaux lourds	33
Tableau 2-2 Efficacité de quelques procédés pour l'élimination des métaux lourds.....	33
Tableau 2-3 Quelques travaux réalisés sur les métaux lourds.....	35

Liste des abréviations

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

OI : Osmose inverse.

UF : Ultrafiltration.

NF : Nanofiltration.

ED : Electrodialyse.

MF : Microfiltration.

DAF : Flottation à air dissous.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

La contamination des ressources en eau par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité, qui se pose avec acuité suite à l'avancement industriel et technologique. Les industries de différents secteurs (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, papeterie) sont à l'origine de cette pollution.

La pollution par les métaux lourds reste des plus dangereuses par la toxicité de ces derniers, une fois évacués dans l'environnement, ils causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, ces effluents nécessitent un traitement préalable permettant une diminution de leur toxicité avant d'être déversés dans le milieu naturel. A cet effet, des techniques de traitements classiques ont été mises en œuvre. Elles font intervenir plusieurs procédés : chimiques (résines échangeuses d'ions, oxydation), biologiques, mais aussi des procédés physico-chimiques (floculation/coagulation, filtration membranaire).

Le but de ce travail est de faire une rétrospective bibliographique concernant l'élimination des métaux lourds (ions métalliques) par différents procédés.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre contiendra des généralités sur les métaux lourds et la pollution par les métaux lourds.

Le second chapitre sera consacré aux techniques de traitement des métaux lourds, nous coterons les avantages et inconvénients de chaque technique.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude du plomb, ses différentes sources d'exposition ainsi que quelques travaux réalisés sur l'élimination du plomb.

CHAPITRE 1

Généralités sur les métaux lourds

1 Généralités sur les métaux lourds

1.1 Introduction

A la différence de la plupart des contaminants, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [1].

Néanmoins, l'essentiel des métaux lourds provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles, ils sont principalement rencontrés dans les effluents de traitement de surface, les lixiviats d'hydrométallurgie, les eaux de lavage de gaz de combustion de charbon et d'incinération des ordures ménagères.

La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent donc de la diversité des sources de rejet et de leur importance.

1.2 Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme [2-4] :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N) [2-4].

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Généralités sur les métaux lourds

Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium, l'arsenic et le mercure [5,6].

D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

La classification périodique des métaux lourds est donnée sur la **Figure 1-1**.

Bloc S												Bloc p						
H		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 1-1 Classification périodique des métaux lourds [6]

1.3 Sources d'émission :

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales [7] :

1.3.1 Sources d'origine naturelle

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques.

- Les gisements des métaux lourds

Les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Comme tout minerai, ils sont présents dans les roches et diffusent avec l'érosion.

Les métaux changeront de support : une partie soluble sera évacuée avec l'eau vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et les sédiments des ruisseaux.

- **Le passage de minerai à contaminant :**

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et se transforment en contaminants potentiels lors des situations suivantes :

- L'exploitation des mines,
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- Les prélèvements d'eau, en puisant dans les nappes phréatiques de plus en plus profondes,
- Les éruptions volcaniques terrestres ou sous marines.

Il y'a donc des sources de contamination naturelles, une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océans.

1.3.2 Sources d'origine anthropique :

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au Cadmium, batteries au Plomb, Cuivre et Zinc des pesticides,...), les principales sources d'émission sont les secteurs industriels [8].

Les principales industries émettrices de métaux lourds sont illustrées dans le **Tableau 1-1**.

Généralités sur les métaux lourds

Tableau 1-1 Principales industries de rejets de métaux lourds

Types d'industries	Métaux rejetés
Combustibles minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu)
Combustion du pétrole	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu) Nickel (Ni), Sélénium (Se), Zinc (Zn).
Combustion du charbon	Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Combustion du fioul lourd	Mercure (Hg).
Combustion de biomasse	Cadmium (Cd)
Incinération des déchets	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Mercure (Hg).
Production du verre	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se).
Fabrication de certains verres (Crystal)	Plomb (Pb).
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Métallurgie des non-ferreux	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Fonderies	Chrome (Cr).
Production de zinc	Cadmium (Cd).
Industrie de chlore	Mercure (Hg).
Production de ciment	Chrome (Cr).
Fabrication de batteries électriques	Plomb (Pb).

Les teneurs moyennes des émissions naturelles et anthropiques des métaux lourds (tonne/an) sont représentées dans le **Tableau 1-2**.

Tableau 1-2 Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds [9]

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (Tonne/an)		Nature des apports anthropiques
	Sources naturelles	Sources anthropiques	
Chrome (Cr)	44,000	30,77	1-2
Cuivre (Cu)	28,000	38,189	3-4-5
Nickel (Ni)	30,000	55,642	3
Plomb (Pb)	12,000	331,854	1-2-3-4-5-6
Zinc (Zn)	45,000	131,866	3-4-5-6

Nature des apports anthropiques :

- 1** : retombées atmosphériques.
- 2** : épandage des boues de stations d'épuration.
- 3** : activités industrielles.
- 4** : activités urbaines et trafic routier.
- 5** : activités agricoles.
- 6** : activités minières.

1.4 Répartition des métaux lourds dans l'environnement :

1.4.1 Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale.

On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol. Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues

de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous.

1.4.2 Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée;
- soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules.

1.4.3 Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température).

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus

Généralités sur les métaux lourds

biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges.

1.5 Toxicité des métaux lourds :

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité,
- leur toxicité à faible concentration,
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [10].

1.6 Effets sur la santé :

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres, tout dépend du polluant et de l'organisme considéré. Voici quelques exemples d'effets que peut avoir un polluant sur le **Tableau 1-3 [5]**.

Généralités sur les métaux lourds

Tableau 1-3 Quelques exemples d'effets des métaux lourds sur la santé

Métaux	Effets sur la santé
Cadmium (Cd)	<ul style="list-style-type: none">- Cancérogène- Troubles rénaux- Dysfonctionnement des poumons
Arsenic (As)	<ul style="list-style-type: none">- Cancérogène- Atteinte du foie, de la peau, du système nerveux
Cuivre (Cu)	<ul style="list-style-type: none">- Irritations, nausées, vomissements
Chrome (Cr)	<ul style="list-style-type: none">- Diarrhée, Anémie, Trouble du poumon et du foie, Troubles dermatologiques.
Plomb (Pb)	<ul style="list-style-type: none">- Effets sur le système nerveux et cardiovasculaire- Cancérogène- Entraîne l'anémie à fortes doses.
Zinc (Zn)	<ul style="list-style-type: none">- Pas d'effet cancérogène par voie orale ou par inhalation, mais le chromate de Zinc est cancérogène.
Mercure (Hg)	<ul style="list-style-type: none">- Atteint le cerveau et les reins, Perturbe le développement du fœtus (sous sa forme organique).

L'augmentation des quantités des métaux lourds qui sont rejetées dans l'environnement par l'industrie, conduit à l'accumulation des ions métalliques dans divers organismes et à leur transfert à l'homme à travers la chaîne alimentaire. Ils ne sont pas biodégradables, ils sont potentiellement toxiques et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants provoquant diverses maladies en raison de leurs effets néfastes (**Figure I-2**). Le traitement des métaux lourds est particulièrement préoccupant en raison de leur réticence et de la persistance dans l'environnement.

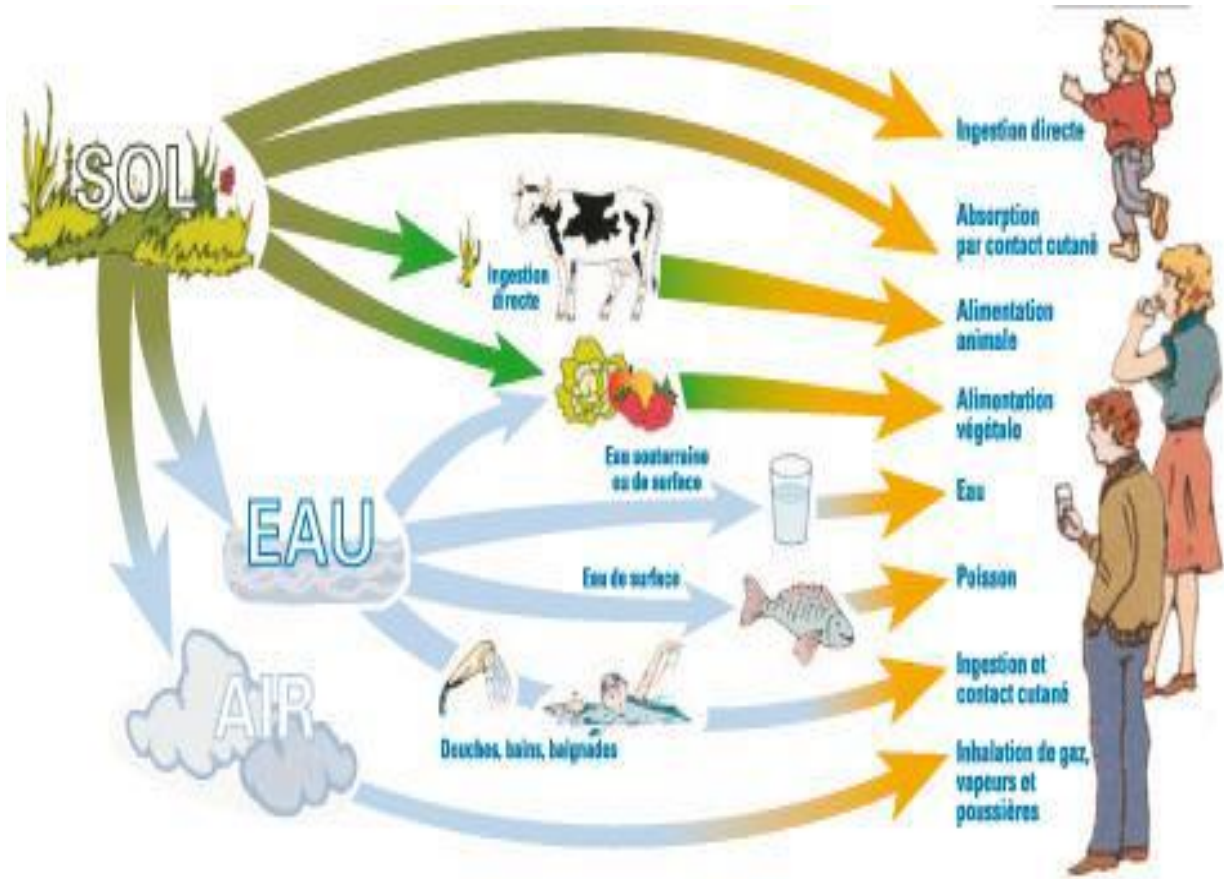


Figure 1-2 Effets néfastes des métaux dans les organismes

1.7 Effets sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [10-13].

Les rejets des métaux lourds dans l'eau

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [14].

1.8 Normes et réglementations

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solide, liquide ou gazeuse souvent nocifs à l'environnement.

Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement.

Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, des normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels ont également été établies.

Pour l'Algérie, le décret du **10 juillet 1993** a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux.

Les valeurs maximales autorisées sont fixées pour une température de 30°C et un pH compris entre 5,4 et 8,5 (**Tableau 1-4**).

Généralités sur les métaux lourds

Tableau 1-4 Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [15]

Eléments	Valeurs maximales (mg/l)
CN	0,1
Al	5
Cd	0,2
Cr ³⁺	3
Cr ⁶⁺	0,1
Fe	5
Mn	1
Hg	0,01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénols	0,5

CHAPITRE 2

*Synthèse bibliographique des Procédés
d'élimination des métaux lourds*

2 Procédés d'élimination des métaux lourds

2.1 Introduction

Cette partie présente les procédés généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération des métaux lourds. Nous pouvons les regrouper en trois grands types de procédés de traitement :

- Les procédés de transfert liquide-solide.
- Les procédés de transfert membranaire.
- Les procédés biologiques.

Nous développons ci-dessous les principaux procédés utilisés dans l'élimination des métaux lourds.

2.2 Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion et adsorption).

2.2.1 La précipitation chimique

Dans les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation de précipités peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. L'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée.

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous [16].

Dans le traitement des eaux usées, la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds, les métaux lourds sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux. La solubilité des hydroxydes de métaux est réduite au minimum dans une gamme de pH comprise entre 8,0 et 11,0.

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, ammoniacales, EDTA...) qui inhibent la précipitation et devient inefficace lorsque la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/l [17].

2.2.2 L'adsorption

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des polluants, à cause de sa grande capacité à épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite une régénération, constituant un facteur limitant.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Le processus d'adsorption peut être une technique prometteuse pour l'élimination de certains types de contaminants [18]. Le mécanisme de l'adsorption est donné sur la **Figure 2-1**.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption; tous les équilibres d'adsorption sont fonction de la surface spécifique mise en jeu, de la température, de la pression ou de la concentration des solutés, cependant, le paramètre fondamental qui gouverne l'équilibre d'adsorption est la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant

On distingue deux types d'adsorption, selon le mécanisme mis en jeu :

- Adsorption physique (physisorption) ;
- Adsorption chimique (chimisorption).

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux.

Parmi les adsorbants les plus utilisés dans l'élimination des métaux lourds, les argiles, les zéolithes et le charbon actif, les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux pour cause de son coût élevé.

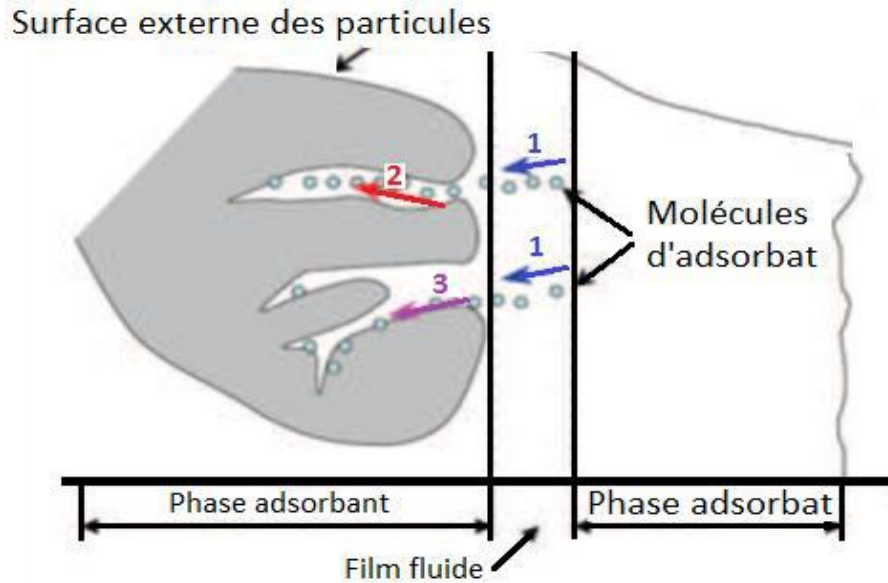


Figure 2-1 Description du mécanisme d'adsorption [18]

2.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel des ions d'une certaine charge (négative ou positive), contenus dans une solution sont remplacés par une quantité équivalente d'ions de même charge émis par un solide qu'est l'échangeur d'ions.

Ainsi, les métaux précieux, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, telles que le cyanure peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Cette technique est largement utilisée pour traiter les eaux usées chargées en métaux lourds, en raison des nombreux avantages qu'elle présente (cinétique rapide, efficacité d'enlèvement élevée, capacité de traitement élevée) [19]. Un schéma représentatif d'une résine échangeuse d'anions est donné sur la **Figure 2-2**.

Les résines échangeuses d'ions ont la capacité spécifique d'échanger les métaux présents dans les eaux usées par d'autres cations. Les résines synthétiques sont souvent préférées pour leur efficacité supérieure.

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Certains paramètres tels que le pH, la température, la concentration initiale en métaux ainsi que le temps de contact peuvent sérieusement affecter la fixation d'ions métalliques sur les résines échangeuses d'ions [20].

Résine échangeuse d'anions (anionique) :

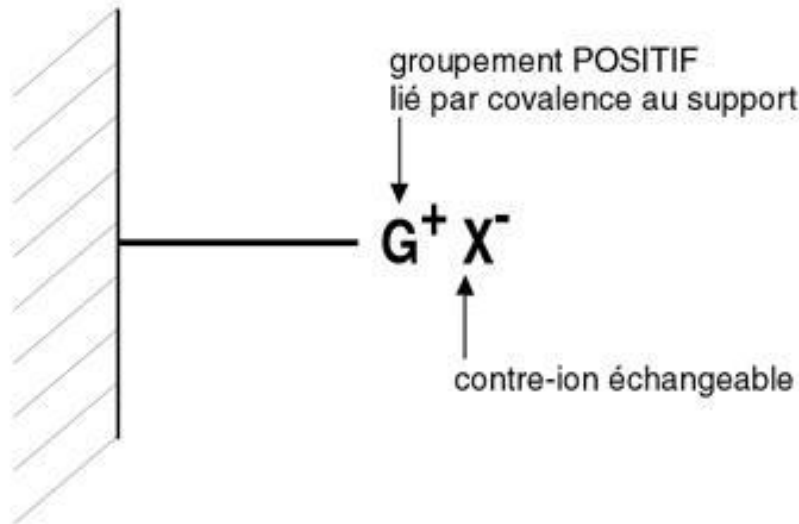


Figure 2-2 Schéma représentatif d'une résine échangeuse d'anions

2.3 La coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération.

Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires.

Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs. En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation.

De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un flocculant est ajouté pour permettre aux

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floes lors du traitement de filtration.

Le coagulant ajouté à l'eau a pour rôle de transformer les métaux lourds dissouts dans l'eau en composés insolubles qui précipiteront. On utilisera alors un procédé de décantation ou de filtration pour finir le traitement. Les coagulants sont des produits chimiques à base de sels de fer et d'aluminium. On peut citer comme exemples : le chlorure ferrique et le sulfate [21].

Le choix du coagulant dépend de la nature de l'eau à traiter, et des tests préalables doivent être réalisés. Le pH est entre autres une donnée fondamentale [21].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

La coagulation par les sels d'aluminium et de fer élimine très bien l'argent, le chrome(III) et l'étain ; la teneur en plomb, en vanadium et en mercure est abaissée de 50 à 90 % ; le cuivre (dans certains cas), le cadmium, le zinc, le nickel et le baryum sont mal éliminés. Quant au cobalt, au molybdène et au chrome(VI), ils ne subissent aucune réduction. Une élimination satisfaisante du chrome(VI) peut être obtenue en le réduisant en chrome(III) par le sulfate ferreux, avec précipitation d'hydroxydes [22].

2.3.1 Limites du procédé

- La présence d'un trop grand nombre d'espèces métalliques peut nuire à l'efficacité [21].
- Le traitement de certaines espèces nécessite un pré-traitement (Cr VI par exemple) [21].

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

- L'efficacité du procédé repose sur l'utilisation des bonnes techniques de séparation (floculation et/ou filtration) [21].
- Le procédé peut aboutir à la formation de boues toxiques, qu'il faudra traiter par la suite [21].
- Les eaux traitées nécessitent souvent un réajustement de pH [21].

2.4 La flottation

La flottation a présentement trouvé des applications étendues dans le traitement des eaux usées, elle est utilisée pour séparer les métaux lourds des rejets miniers en utilisant la fixation par bulle. La flottation à air dissous (DAF), la flottation ionique et la précipitation-flottation sont les principaux procédés utilisés pour l'élimination des ions métalliques en solution.

Le processus de flottation ionique est basé sur la transmission des espèces métalliques ioniques hydrophobes par l'utilisation d'agents tensioactifs et le retrait subséquent des ces espèces par des bulles d'air [21]. Un schéma de fonctionnement de traitement des eaux par flottation est donné sur la **Figure 2-3**.

La flottation à air dissous permet de fixer les particules en suspension dans l'eau à l'aide de microbulles en développant des agglomérats de plus faible densité que l'eau ce qui va élever les floes à la surface.

La flottation-précipitation est une autre variante du procédé de flottation. En fonction de la concentration de la solution en métaux lourds, la précipitation peut avoir lieu en formant des hydroxydes de métaux ou des sels avec un anion spécifique (sulfure, carbonate...).

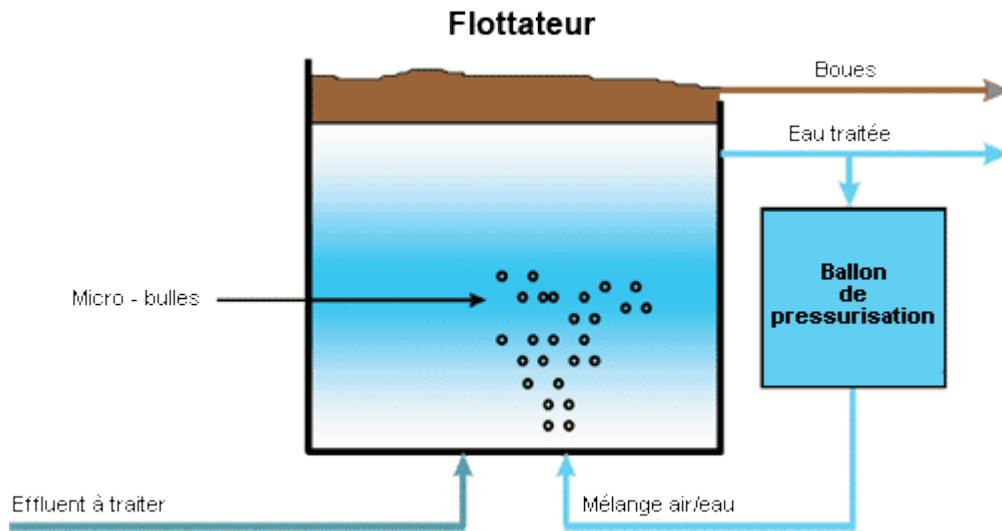


Figure 2-3 Schéma de fonctionnement de traitement des eaux de rinçage par flottation [21]

2.5 Techniques membranaires

La filtration membranaire avec ses différents types de membranes est une technologie très prometteuse pour l'élimination des métaux lourds et ce, principalement grâce à leur rendement élevé mais également grâce à leur facilité et l'encombrement réduit. Pour traiter les eaux chargées en métaux lourds, les procédés membranaires utilisés sont généralement l'osmose inverse (OI), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'électrodialyse (ED).

Le choix du procédé membranaire, dépend des propriétés des espèces chimiques de séparation d'un mélange. On tient compte de la grandeur des particules qui se séparent. Ainsi par microfiltration (MF) on sépare les particules colloïdales et les suspensions aqueuses, par ultrafiltration (UF) les microparticules et les grandes molécules et par osmose inverse (OI) on sépare les ions des sels dissous dans l'eau [21].

2.5.1 L'osmose inverse

L'osmose est basée sur le principe fondamental de l'équilibre. Lorsque deux liquides contenant différentes concentrations de solides dissous sont mis en contact, ceux-ci se mélangent jusqu'à uniformisation des concentrations. Lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane semi-perméable (qui laisse passer les liquides tandis que les solides dissous restent dans leur compartiment), le liquide contenant la plus faible concentration de

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

solides va traverser la membrane pour aller dans le liquide contenant la plus forte concentration de solides dissous. Après un temps donné, le niveau de l'eau sera plus élevé d'un côté de la membrane. La différence de hauteur est appelée pression osmotique [21].

En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique, l'effet inverse se produit. Les liquides sont refoulés au travers de la membrane, laissant les solides derrière.

Pour purifier l'eau à l'aide de membrane d'osmose inverse, l'effet d'osmose naturelle doit être inversé. Afin de forcer l'eau de la solution saumâtre (concentration en sels élevée) à aller dans la solution douce (concentration en sels basse), l'eau doit être pressurisée à une pression d'opération supérieure à la pression osmotique. Par conséquent, la saumure devient plus concentrée. La pression d'opération de l'eau de mer est d'environ 60 bars [21].

2.5.2 L'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique membranaire qui sépare les ions à travers des membranes chargées en utilisant un champ électrique comme force motrice, ces membranes sont généralement des membranes échangeuse d'ions (membranes échangeuses de cations, membranes échangeuse d'anions).

C'est un procédé largement utilisé dans le dessalement, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel. L'électrodialyse est également considérée comme une méthode prometteuse dans le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds [21].

2.5.3 La nanofiltration

La nanofiltration est un procédé baromembranaire qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Les matériaux membranaires utilisés, qui comportent pour la plupart des charges électriques, et la structure même des membranes, avec des pores de diamètres de l'ordre du nanomètre, confèrent à la nanofiltration des propriétés très particulières ; le transfert des espèces au travers de la membrane est la résultante de plusieurs phénomènes, où taille, charge électrique, nature et concentration des espèces jouent un grand rôle.

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

La structure des membranes de nanofiltration est de type microporeux, avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre. Les membranes peuvent présenter une charge électrique de surface.

Les pressions de travail varient de 10 à 30 bars. Des espèces de masse molaire inférieure à 1 000 mg/l peuvent être retenues.

La nanofiltration est considérée comme une technologie très prometteuse pour l'élimination des métaux lourds tels que le cuivre, le chrome ou le nickel présents dans les eaux usées

Les avantages de la nanofiltration résident dans sa facilité d'utilisation, sa fiabilité et la consommation relativement faible d'énergie ainsi que son rendement d'élimination élevé.

2.6 Procédés biologiques

Les procédés biologiques mettent en œuvre des mécanismes développés par des microorganismes (algues, bactéries, levures et champignons), ce sont des mécanismes de résistance capables de fixer ou d'accumuler les métaux lourds. Utilisés dans les différents traitements, les microorganismes sont appelés « biomasse » et les procédés mis en œuvre sont alors appelés « bioprocédés d'épuration », par exemple, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption [21].

La biosorption des métaux lourds est l'une des technologies les plus prometteuses impliquées dans l'élimination des ions métalliques toxiques des eaux usées. Un grand intérêt a été récemment dirigé vers la biosorption des métaux lourds en utilisant différents biomatériaux comme adsorbants.

Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitement

Dans le **Tableau 2-1**, nous regroupons quelques principaux avantages et inconvénients des techniques les plus utilisées dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds que nous avons citées précédemment.

Les technologies conventionnelles d'élimination des métaux lourds dans les effluents industriels telles que : la précipitation, l'échange d'ion et l'adsorption ont atteint leurs limites dans beaucoup de cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 mg/l [31].

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité de certains procédés limitent leur utilisation dans l'élimination des métaux [32].

Dans le **Tableau 2-2**, nous donnons l'efficacité de quelques procédés pour l'élimination des métaux lourds [33].

Tableau 2-1 Avantages et inconvénients des différents procédés de traitement des métaux lourds

Procédé	Avantages	Inconvénients
Précipitation / coagulation	Economiquement intéressant ; Mise en œuvre relativement simple.	Volume de boues important ; Risque de colmatage ; Nécessité de produits chimiques non réutilisables ; Nécessité de contrôle de l'effluent.
Adsorption	Excellente capacité de séparation vis-à-vis des polluants métalliques ; Excellente qualité de l'effluent traité.	Coût relativement élevé ; Nécessité de régénération de l'adsorbant ; Nécessité d'utiliser plusieurs types d'adsorbants.
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des cations métalliques.	Coût élevé ; Risque de colmatage ; Production de boues concentrées.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques.	Nécessité de régénérer la résine ; Coût des solvants de régénération élevé.
Procédés biologiques	Equipement simple ; Economiquement intéressant.	Produits de dégradation inconnus ; Production de boues ; Contrôle des microorganismes, Procédés lents

Tableau 2-2 Efficacité de quelques procédés pour l'élimination des métaux lourds [33]

	Hg	Pb	Cu	Zn	Cr	Cd
Coagulation	*	***	***	**	--	--
Adsorption	***	**	**	**	**	**
Echange d'ions	**	***	**	**	***	***

- Pas d'effet (--)
- Peu d'effet (*)
- Suffisant pour répondre aux normes en vigueur (**)
- Excellent (***)

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Exemples de travaux réalisés concernant l'élimination de quelques ions métalliques dans l'eau.

Dans le **Tableau 2-3**, nous avons regroupé quelques résultats obtenus dans la littérature concernant l'élimination de quelques ions métalliques par différents procédés.

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Tableau 2-3 Quelques travaux réalisés sur les métaux lourds

Type de procédé	Auteurs	Métaux lourds étudiés	Procédé de traitement	Résultats
Procédés de transfert liquide-solide	L. YUCEF et al. [23]	Cu ²⁺	Précipitation chimique ; Adsorption	- Précipitation de 89,4% des ions Cu ²⁺ à l'introduction de 200 mg/l de chaux à un pH optimal de 10,88. - Adsorption rapide sur bentonite de Maghnia, avec un rendement optimal pour des teneurs initiales de cuivre, des masses de bentonite introduites et un pH élevés.
	Souhila Ait Hamoudi et al. [24]	Pb ²⁺	Adsorption sur matériau composite (argile, charbon actif, ciment et polymère).	- Rétention rapide et presque instantanée sur le géomatériau à grande quantité d'argile et un pH de 12.
	M'leyeh et al. [25]	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	Adsorption sur argile de la décharge de Borj Chekir (Tunis)	-Adsorption importante atteignant 83 méq/100g d'argile pour un pH de 5. -Fixation sélective dans l'ordre Cu > Zn > Cd.

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Procédés de transfert liquide-solide	Xiaomin Li et al [26].	Cd^{2+}	Adsorption sur écorces d'orange modifiées par des agents chimiques	-Adsorption rapide et efficace par les écorces d'orange modifiées avec l'acide citrique 0,6mol/l à 80°C avec une capacité de rétention de 0,9mol/Kg, un pH optimal de 6 et un temps de contact de 120min.
	B.Serpaud et al [27].	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	Adsorption sur sédiments naturels de cours d'eau	-Fixation de 50% des métaux sur les sédiments au bout de quelques heures selon le potentiel d'adsorption : Pb > Zn > Cd > Cu -pH optimal de précipitation de 9 pour Zn, Cd et Cu, tandis que la variation de pH est peu significative pour Pb

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Procédés de traitement solide/liquide	S.Chernai-Hamdi et al [28].	Pb ²⁺	Adsorption sur diatomite d'origine marine naturelle (DN), traitée (DT) et modifiée (DM)	-Adsorption rapide, temps d'équilibre de 2 heures pour DN et DT, 3 heures pour DM. -Augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH dans le cas de la DN et DT tandis que le pH n'a pas d'effet considérable pour la DM.
	MEHELLOU Ahmed [29].	Cd ²⁺	Electrodialyse associée à l'échange d'ions	-Elimination de 98% de Cd ²⁺ sur une résine cationique

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Techniques de traitement membranaires	Georgeta Popescu et Liliana Pasăre [30]	Cr^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}	Osmose inverse sur membrane indigène et membrane liquide	<p>-La technique de traitement est choisie en fonction de la concentration d'ions métalliques et des autres composants.</p> <p>- L'osmose inverse peut être appliquée pour des eaux monométalliques à des concentrations n'atteignant pas les 1000 mg/l</p> <p>- L'application d'une seule étape d'osmose inverse est possible seulement pour les eaux les plus diluée, pour les plus grandes concentrations on applique le procédé d'osmose inverse en étapes.</p>
---------------------------------------	---	---	--	---

Synthèse bibliographique des Procédés d'élimination des métaux lourds

Notre recherche bibliographique a montré que :

- Un procédé de traitement idéal adapté à la dégradation de tous les métaux n'existe pas.
- Le choix d'un procédé de traitement se fera en fonction de son efficacité vis-à-vis des métaux lourds à éliminer, de sa simplicité de mise en œuvre et surtout en fonction du coût qu'il représente.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels.

La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Dans les différents domaines de l'industrie, l'élimination des métaux lourds est très importante comme les produits fabriqués pour la protection de l'environnement et la santé humaine et le milieu aquatique.

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération des métaux lourds. Nous pouvons les regrouper en trois grands types de procédés de traitement :

- Les procédés de transfert liquide-solide (précipitation, adsorption,...etc.).
- Les procédés de transfert membranaire (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration,...etc.).
- Les procédés biologiques.

Chaque procédé présente des avantages et des inconvénients, notre recherche bibliographique a montré que :

- Un procédé de traitement idéal adapté à la dégradation de tous les métaux lourds n'existe pas.
- Le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité vis-à-vis des métaux lourds à éliminer, de sa simplicité de mise en œuvre, et surtout par rapport à son coût.

Références bibliographiques

- [1] Alloway, B.J. et Ayres, D.C., 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- [2] M. Popescu, J. Blanchard, J. Carré, Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation. 1998.
- [3] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, Traduction et adaptation de l'allemand. 1re Edition de boeck. (2004) 369-388.
- [4] M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril 2001.
- [5] Métaux lourds : généralités, sources d'émission et toxicité. URL : <http://www.lenntech.fr/metaux-lourds.htm#ixzz4gDH1uNfq>.
- [6] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. 1993.
- [7] Techniques de l'ingénieur, « Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau », w 8000.
- [8] Sources des d'émission des métaux lourds URL : www.Environnement.ccip.fr « La réponse à vos questions en environnement ».
- [9] Crine, M., 2003. « Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ». Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003.
- [10] Crine M, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°. 561 (1993) 3-19.
- [11] Geldmacher-von Mallinckrodt M, Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [12] Morgan J. J. and Stumm W, Chemical process in the environment, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [13] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N°.222 (1983) 53- 55.
- [14] D. Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). 1996.

- [15] Journal officiel. Décret exécutif N° 93- 160 V, règlementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 juillet 1993.
- [16] Budries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, 1997.
- [17] Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tomel, 1989.
- [18] Weng, C.H., 2002. Adsorption Characteristics of New Coccine Dye on to Sludge Ash, Adsorption Sci. Technol. 20 (7) 669–681.
- [19] Kang S.Y ., Lee J.U., Moon S.H., Kim K.W., Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthized wastewater, chemosphere 56 (2004) 141-147.
- [20] Gode et Pehlivan, 2006. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. J Hazard Mater. 2006 Aug 21;136(2):330-7. Epub 2006 Jan 24
- [21] Techniques membranaires <http://www.lenntech.fr>
- [22] <https://www.suezwaterhandbook.fr>
- [23] L. Youcef, S. Achour, 2006. Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de surface – LARHYSS – Département d'Hydraulique Faculté des Sciences et des Sciences de l'ingénieur.
- [24] Ait Hamoudi Souhila, 2014. Adsorption of Lead by Geomaterial Matrix: Adsorption Equilibrium and Kinetics, Separation Science and Technology, 49:9, 1416-1426.
- [25] A.M'leyeh, E. Srasra et A. Cheref. Fixation des métaux lourds par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir (SW de Tunis). Institut National de Recherche Scientifique et Technique, B.P. 95- Hammam- Lif 2005 Tunisie.
- [26] Yanru, X. Li, Zhexian xuan, T., Liu, Y., Luo, F., 2006. « Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solutions ». Separation and purification Technology.
- [27] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau et G. Matejka. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 7, n° 4, 1994, p. 343-365.
- [28] S. Chernai-Hamdi, S. Bensalem, N. Khelifa, B. Hamdi. Elimination des métaux lourds dans l'eau par des biosorbants d'origine marine.
- [29] MEHELLOU Ahmed, elimination des métaux lourds par Electrodialyse associée à l'échange d'ions. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.

- [30] Georgeta Popescu, and Liliana Pasăre, Séparation des métaux lourds existants dans les eaux usées. *Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie*, Anul XV (serie nouă), vol. II, pag. 7-14 Copyright © 2006 *Analele Universităţii din Bucureşti*.
- [31] Benaissa H., Ozil P, Caire J.P Delachaume J.C, Essai de récupération du cuivre en solution sur un matériau biosorbant à l'état brut. Actes du 3ème colloque franco-Maghrébin de catalyse Rabat Mai, 1994.
- [32] Budries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, 1997.
- [33] Gupta V. K., Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342 (2009).