

# Étude de la pollution métallique des eaux usées d'une industrie chimique et essai de traitement par la chitine brute

*Study of metallic pollution of chemical industry waste water and treatment by raw chitin*

F. Boukhlifi\*, M. Allali\*\*, A. Bencheikh\*

\* Laboratoire de chimie-physique, Faculté des sciences, Université Chouaib Doukkali, BP 20, El Jadida, Maroc

\*\*Laboratoire de chimie, Département de contrôle, Institut Pasteur, Casablanca, Maroc

**Mots clés :** adsorption, chitine brute, eaux usées, métaux lourds, traitement.

**Key-words:** adsorption, raw chitin, waste water, heavy metals, treatment.

## RÉSUMÉ

Boukhlifi F., M. Allali, A. Bencheikh - Étude de la pollution métallique des eaux usées d'une industrie chimique et essai de traitement par la chitine pure. Mar. Life, **11** (1-2) : 49-56.

Le complexe industriel Maroc Phosphore III et IV génère plusieurs effluents liquides rejetés à l'état brut dans l'océan Atlantique. Ces effluents provoquent la dégradation de la qualité du milieu récepteur par la présence d'un taux très élevé en métaux lourds qui dépasse largement les normes uniformes d'émission (NUE). Nous avons tenté à travers ce travail d'étudier l'élimination des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  d'un rejet synthétique par adsorption sur la chitine brute de certains crustacés : crevettes (Ccre), crabes (Ccra) et langoustes (Clan) et d'évaluer l'impact de l'effluent de Maroc Phosphore III et IV sur le littoral d'El Jadida. Nos tests de purification de ce dernier ont pour but de réduire sa pollution métallique avant son évacuation. Les pourcentages d'élimination pour une quantité de la chitine brute de 100 mg atteignent successivement les valeurs maximales suivantes :  $\text{Pb}^{2+}$ (95%),  $\text{Cd}^{2+}$ (90%),  $\text{Cu}^{2+}$ (89%) et  $\text{Zn}^{2+}$ (82%). Le processus d'adsorption est décrit à l'aide du modèle de Freundlich dans sa forme linéarisée. L'étude cinétique a montré que la chitine brute nécessite quelques minutes pour adsorber la quantité maximale des métaux lourds, ainsi après dix minutes plus de 50% du  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et plus de 90% du  $\text{Pb}^{2+}$  sont adsorbés. Une caractérisation physico-chimique de l'effluent principal de Maroc Phosphore III et IV a montré qu'il est très acide, riche en phosphate et en calcium et qu'il est énormément chargé en métaux lourds. Le traitement de ce rejet par adsorption sur la chitine brute a montré que ce matériau permet une bonne réduction de la charge métallique.

## ABSTRACT

Boukhlifi F., M. Allali, A. Bencheikh, 1998 - [Study of metallic pollution of chemical industry waste water and treatment by raw chitin]. Mar. Life, **11** (1-2) : 49-56.

The phosphoric acid industrial production complex Maroc Phosphor III and IV generates a large quantity of liquid effluent, discharged in raw state into the Atlantic Ocean, causing severe degradation of the quality of the sea water, mainly because of the presence of very high levels of heavy metals which greatly exceed world standards such as the NUE. We will attempt in the present work to study the heavy metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) adsorption on raw chitin of certain crustaceans: Shrimp (Ccre), Crab (Ccra) and Lobster (Clan) and to evaluate the impact of Maroc Phosphor III and IV industrial effluent on the metallic contamination of the El Jadida coast. Our purification tests on this effluent aim to reduce its metallic pollution before their evacuation. The adsorption percentages for 100 mg of raw chitin reached the following maximum values:  $\text{Pb}^{2+}$  (95%),  $\text{Cd}^{2+}$  (90%),  $\text{Cu}^{2+}$  (89%) and  $\text{Zn}^{2+}$  (82%). The adsorption study was described using the Freundlich equation in its linear form. The kinetic study shows that raw chitin takes a few minutes to adsorb the maximum quantity of heavy metal, with more than 50% of the  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and 90% of the  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed within 10 minutes. Physical and chemical characterization of Maroc Phosphor III and IV effluent show that it was strongly acid and loaded with heavy metals. The treatment of this effluent by adsorption shows that the raw chitin was very effective in removing heavy metals.

## INTRODUCTION

L'adsorption des métaux lourds sur différentes surfaces a été largement étudiée. On distingue deux types de surfaces, les surfaces d'origine minérale (Benjamin, Leckie, 1981 ; Balistreri, Murray, 1982 ; Davis, 1984 ; Schindler *et al.*, 1987 ; Cadena *et al.*, 1990) et les surfaces d'origine organique. Parmi ces dernières on cite la chitine, qui est présente dans les squelettes externes des crustacés et des arthropodes. Ce polymère le plus fréquent dans la nature après la cellulose existe à des concentrations variant entre 20 et 50% dans les exosquelettes des arthropodes et supérieure à 60% dans les exosquelettes des crabes et crevettes (Ryuji *et al.*, 1982 ; Van Ornum, 1992).

Les études de phénomènes d'adsorption sur la chitine brute sont peu nombreuses et concernent en général la chitine brute des champignons. Récemment une étude a été réalisée sur la récupération de plusieurs métaux par la chitine de microchampignons qui s'est révélée très efficace pour l'adsorption de plusieurs métaux : Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cd, Fe et Cr (Wales, Sagar, 1990). Huang *et al.* (1988) ont également éliminé le Cd(II) avec plusieurs espèces de champignons. D'autres études concernant l'adsorption du Pb(II) et du Cu(II) ont été effectuées sur une série de biopolymères contenant de la cellulose, de la chitine, de l'acide alginique et de la chitosane (Dean, Dixon, 1992). De même, Melchor et Frank (1989) et Melchor *et al.* (1990) ont étudié l'adsorption du Cu(II), Cd(II) et Pb(II) sur la chitine dérivée de crabes dans l'eau de mer. Il est possible d'éliminer les métaux lourds des eaux usées par la chitine et ceci grâce à la forte interaction entre la chitine et ces métaux (Muzzarelli, 1973, 1977 ; Hung, Han, 1977 ; Edin *et al.*, 1980 ; Yang, Zall, 1984).

Notre travail a porté sur l'évaluation du taux de certains métaux lourds (Cu(II), Cd(II), Pb(II) et Zn(II)) dans l'effluent principal du Maroc Phosphore III et IV ainsi que sur la caractérisation physico-chimique de cet effluent. Des essais d'épuration de cet effluent par adsorption sur la chitine brute de certains crustacés (crevettes (Ccre), crabes (Ccra) et langoustes (Clan)) ont été entrepris.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Les préparations

#### Préparation de l'adsorbant

Les carapaces de crevettes (Ccre), de crabes (Ccra) et de langoustes (Clan) sont d'abord isolées de leurs parties molles puis lavées à l'eau bidistillée, ensuite elles sont séchées dans l'étuve à 100°C pendant 48 heures. Enfin elles sont finement broyées et tamisées pour avoir une granulométrie précise :  $100 < \phi < 125 \mu\text{m}$ .

#### Préparation des eaux usées synthétiques

Pour chaque métal, une solution mère de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  (exprimée en (g) de cations métalliques par litre de solution) a été préparée à l'aide des substances

métalliques utilisées sous la forme  $(\text{M}^{2+}, 2\text{NO}_3^-) \times \text{H}_2\text{O}$  avec (M = Zn, Pb, Cu et Cd). Des dilutions de la solution mère sont réalisées pour chaque essai.

### Étude d'adsorption

#### Cinétique d'adsorption

Elle a été établie par mise en commun puis agitation, pendant des durées de temps variables, de la solution du métal à adsorber de concentration  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  et une quantité de 100 mg du matériau de granulométrie :  $100 < \phi < 125 \mu\text{m}$ .

#### Isotherme d'adsorption

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyers de 250 mL sur un volume de 100 mL en fixant la masse du matériau à 100 mg et en augmentant la concentration des éléments métalliques de 10 à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les suspensions sont agitées ( $500 \text{ tours.min}^{-1}$ ) à température constante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), pendant des temps déterminés par la cinétique. Le surnageant est filtré, la concentration d'équilibre de cette solution ( $C_e$ ) est déterminée par l'absorption atomique à flamme. Nous avons utilisé un modèle VARIAN AA-475 dont la calibration externe a été faite à l'aide d'une solution d'étalonnage commerciale appropriée à chaque métal. Les gammes de concentrations d'étalonnage sont  $[5-20] \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[0,5-2] \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[2-8] \text{ mg.L}^{-1}$  et  $[0,4-1,6] \text{ mg.L}^{-1}$  respectivement pour Pb, Cd, Cu et Zn. Les paramètres de calibration interne sont résumés dans le tableau I.

Tableau I – Paramètres de calibration interne du spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme utilisé (modèle Varian AA-475). / *Internal calibration parameters of flame atomic adsorption spectrophotometer used (Varian AA-475 model).*

	Pb	Cd	Cu	Zn
Longueur d'onde (nm)	217,0	228,8	324,7	213,9
Courant (mA)	—	3,5	3,6	6,3
Largeur de fente (nm)	1,0	0,5	1,0	1,0
Débit de l'acétylène ( $\text{L.min}^{-1}$ )	1,0	1,0	1,1	1,1

### Caractérisation de l'effluent de Maroc Phosphore III et IV (MP III/IV)

Le complexe Maroc Phosphore III et IV a pour principale activité la valorisation du phosphate extrait des gisements de *Khouribga* en acide phosphorique et engrais.

L'effluent principal de MP III/IV a été caractérisé par des suivis analytiques mensuels. Les analyses ont porté principalement sur la détermination du pH, de la conductivité électrique (CE), de la demande chimique en oxygène (DCO), de la concentration des matières en suspension (MES), de l'azote total Kjeldhal (NTK), du phosphore total (PT) et de la dureté de certains sels. Afin d'évaluer le degré de pollution métallique de l'effluent, les prélèvements mensuels sont minéralisés après décantation.

Tableau II - Paramètres de calibration interne du spectrophotomètre d'absorption atomique à four graphite utilisé (modèle Shimadzu GFA-4B). / Internal calibration parameters of flame atomic adsorption spectrophotometer used (Shimadzu GFA-4B model)

	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Cr
Longueur d'onde (nm)	217,0	228,8	324,7	213,9	248,3	357,9
Courant (mA)	7,0	4,0	5,0	7,5	8,0	9,0
Largeur de fente (nm)	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
Débit de l'acétylène (L.min <sup>-1</sup> )	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0
Gammes d'étalonnage (mg.L <sup>-1</sup> )	10 - 50	0 - 8	5 - 20	10 - 50	20 - 100	2 - 10

Tableau III - Qualité physico-chimique du rejet de MP III/IV pendant la période de mai 1996 à septembre 1997. / Physical and chemical quality of MP III/IV effluent during the period from May 1996 to September 1997.

	1996			1997			Valeurs moyennes sur 15 mois
	20/03/96	24/06/96	05/07/96	20/06/97	05/07/97	07/09/97	
pH	1,9	2,1	2,3	2,3	2,1	2,0	2,1
Conductivité électrique (ms.cm <sup>-1</sup> )	48,9	46,2	49,0	65,0	48,2	49,8	51,2
Azote total Kjeldhal (mg.L <sup>-1</sup> )	14,8	14,5	17,0	16,2	19,1	20,0	16,9
Phosphore total (mg.L <sup>-1</sup> )	109,0	120,0	140,0	130,0	112,0	118,0	121,5
Demande chimique en oxygène (mg.L <sup>-1</sup> )	1120,0	1080,0	830,0	4400,0	2640,0	1000,0	1845,0
Matière en suspension (mg.L <sup>-1</sup> )	1027,3	1050,7	1421,6	2010,2	1803,1	1090,5	1105,0
[Ca <sup>2+</sup> ] (méq.L <sup>-1</sup> )	128,2	174,4	129,6	120,0	121,6	123,2	130,8
[Mg <sup>2+</sup> ] (méq.L <sup>-1</sup> )	112,0	117,6	108,4	164,1	114,6	117,3	121,8
[Cl <sup>-</sup> ] (méq.L <sup>-1</sup> )	539,7	553,6	534,1	522,9	539,7	542,5	538,2
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (méq.L <sup>-1</sup> )	156,0	150,0	154,0	144,0	124,0	146,0	145,6

### Essai de traitements par adsorption sur différents supports

Les essais de traitement par adsorption sur différents matériaux ont porté sur deux prélèvements du rejet brut.

Les matériaux utilisés sont les carapaces de crabes (Ccra) et les carapaces de crevettes (Ccre). Les essais sont effectués à température ambiante et pendant 24 heures. Le pH est ajusté par ajout de NaOH avant l'essai d'adsorption, le traitement est réalisé dans un banc de jar-test sous agitation sur des volumes de 500 mL et des masses de l'adsorbant de 2,5 g.

Le dosage des métaux lourds avant et après l'essai d'analyse est effectué sur les échantillons minéralisés des rejets bruts et traités, par un spectrophotomètre d'absorption atomique. Ce dernier est équipé d'un four graphite type Shimadzu GFA-4B dont le programme de température est le suivant : 20 secondes à 120°C, 20 secondes à 200°C et 3 secondes à 1200°C. Les conditions de travail en absorption atomique à four sont résumées dans le tableau II.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Caractérisation de l'effluent principal du MP III/IV

Paramètres physico-chimiques

Pour déterminer la qualité physico-chimique du rejet de MP III/IV, nous avons procédé à un suivi pendant une période de 15 mois allant de mai 1996

à septembre 1997. Les analyses concernent trois prélèvements de l'année 1996 et trois prélèvements de l'année 1997. Les résultats de ces prélèvements sont présentés dans le tableau III.

Le tableau III montre que les eaux usées de l'effluent principal sont très acides, très riches en phosphates, en calcium et en matière en suspension, la conductivité électrique de ces eaux montre une forte salinité affirmée par les teneurs élevées en sels. L'analyse de ces résultats montre que l'effluent présente une physico-chimie plus favorable à la mobilité des ions métalliques.

### Métaux lourds

Les résultats de l'analyse concernant les métaux dans l'effluent de MP III/IV sont donnés par le tableau IV.

Il ressort de ce tableau que les teneurs en métaux lourds choisis dans l'effluent montrent une grande variation temporelle. Les concentrations de Pb<sup>2+</sup> sont importantes pour l'ensemble des prélèvements, en particulier le prélèvement du mois de septembre. Elles dépassent largement les concentrations imposées par la FAO (50 µg.L<sup>-1</sup>). Le même résultat est enregistré pour les concentrations de Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup>. Ces teneurs élevées en métaux lourds se manifestent dans les organismes marins. En effet Kaimoussi (1996) a trouvé d'après le tableau V que les moules accumulent ces métaux à des teneurs dépassant les normes 26 mg.kg<sup>-1</sup> de poids

Tableau IV - Évaluation des teneurs globales en métaux lourds (en mg.L<sup>-1</sup>) étalée sur trois mois./ *Evaluation of overall heavy metal content (mg.L<sup>-1</sup>) over three months.*

	Prélèvements		
	20/06/97	05/07/97	07/09/97
Pb(II)	337,2	207,5	2993
Cd(II)	66,5	9,3	52,5
Cu(II)	311,1	251	349
Zn(II)	10,5.10 <sup>3</sup>	1,5.10 <sup>3</sup>	15.10 <sup>3</sup>
Fe(II)	3.10 <sup>3</sup>	2,9.10 <sup>3</sup>	3,1.10 <sup>3</sup>
Cr(VI)	1475	506	797,1

Tableau V - Évaluation des teneurs globales en métaux lourds (mg.kg<sup>-1</sup> de poids sec) dans les moules d'une station située à environ un kilomètre du collecteur de MP III/IV. / *Evaluation of overall heavy metal content (mg.kg<sup>-1</sup> of dry weight) in mussels at a station situated about one kilometre from MP III/IV outfall.*

Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Fe(II)	Mn(II)
8,5-24,5 (14)	23,5-185 (90,2)	98-456 (162,6)	129-584,4 (275)	4,1-8,7 (6,3)

(x) : moyenne.

sec tel que Fe(II), Cu(II) et Zn(II). Ce résultat est fort alarmant, en effet le Pb<sup>2+</sup> qui est connu par sa haute toxicité, même à de faibles concentrations, présente un danger réel pour le consommateur. Le même phénomène est signalé pour la région de Safi où débouchent les émissions du complexe Maroc Phosphore I et II (Idrissi *et al.*, 1994).

Au vu de ces résultats, on peut dire que l'effluent du MP III/IV présente un risque pour le littoral de la ville d'El Jadida, du moins en métaux lourds.

Afin de limiter les risques de contamination des organismes marins par accumulation de ces micropolluants et pour s'approcher des normes internationales, nous avons essayé un traitement physico-chimique par adsorption sur la chitine brute.

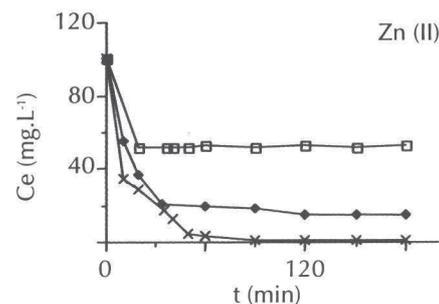
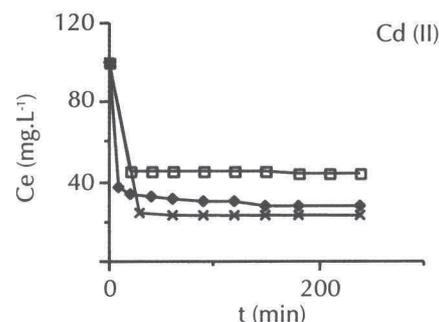
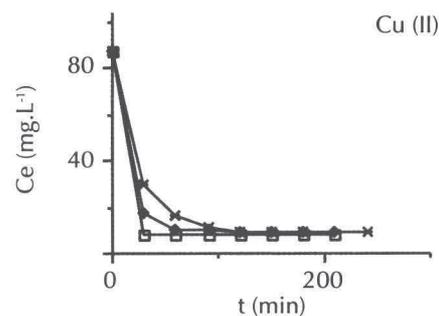
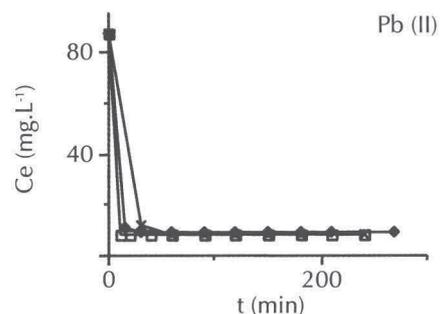
### Étude d'adsorption des ions métalliques

#### Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique (figure 1) montre que l'équilibre s'établit rapidement pour tous les métaux. Pour les Ccra, l'adsorption atteint son maximum après 60 minutes pour le Pb<sup>2+</sup> et le Cu<sup>2+</sup>, et après 30 minutes pour le Cd<sup>2+</sup>. Pour les Ccre on observe d'une façon très nette que l'adsorption du Pb<sup>2+</sup> est très rapide (18 minutes) par rapport à l'adsorption du Cu<sup>2+</sup> (30 minutes). La cinétique d'adsorption du Zn<sup>2+</sup> (30 minutes) semble relativement lente par rapport aux autres métaux. Pour les Clan, la concentration résiduelle (Ce) devient constante après 30 minutes pour Pb<sup>2+</sup>, 90 minutes pour Cu<sup>2+</sup> et 120 minutes pour Cd<sup>2+</sup>.

En général, la quantité de l'ion métallique adsorbée augmente rapidement, ainsi après 10

minutes, plus de 50% du Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> sont adsorbés et pour le Pb<sup>2+</sup> plus de 90% est adsorbé sur les Ccre. Cette cinétique rapide est confirmée par les résultats obtenus par Melchor et Frank (1989) et Melchor *et al.* (1990) qui ont étudié l'adsorption du Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> sur la chitine extraite des carapaces de crabes.



Ccre —□— Clan —◆— Ccra —×—

Figure 1 - Cinétique d'adsorption de M<sup>2+</sup> sur de la chitine brute de différentes origines. / *Adsorption kinetic of M<sup>2+</sup> on raw chitin of different origins.*

Un comportement similaire a été décrit pour l'adsorption de ces ions métalliques sur les surfaces d'oxydes métalliques (Balistrieri, Murray, 1982), phytoplancton (Fisher, 1985), bactéries (Gordon, Millero, 1987) et algues (Xue *et al.*, 1988).

La fixation des métaux par la chitine brute est relativement rapide par rapport aux autres études (Serpaud *et al.*, 1994).

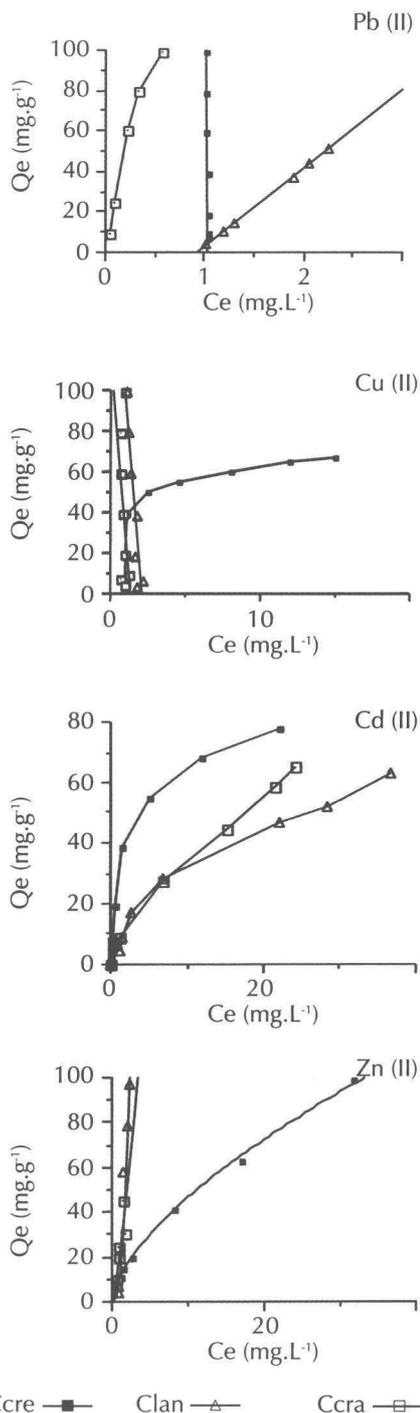


Figure 2 - Isothermes d'adsorption de  $M^{2+}$  sur de la chitine brute de différentes origines. / Adsorption isotherms of  $M^{2+}$  on raw chitin of different origins.

#### Isotherme d'adsorption

Une série d'expériences préliminaires a été entreprise pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption des métaux (au maximum 2 heures).

En fonction de la teneur résiduelle ( $C_e$ ) en métaux lourds, la capacité d'adsorption ( $Q_e$ ) exprimée en mg de métal par g du matériau évolue comme l'indique la figure 2.

D'après cette figure, la pente de l'isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les Ccre est importante, ce qui montre que le  $Pb^{2+}$  est accru fortement retenu par les Ccre que par les autres supports. La forte rétention de  $Pb^{2+}$  a été également remarquée lors de l'adsorption de  $Pb^{2+}$  sur le clinoptilolite (Blanchard *et al.*, 1984) et sur les zéolites (Karhat, 1994). Le  $Cu^{2+}$  et le  $Zn^{2+}$ , au contraire, manifestent une affinité importante vis-à-vis des Ccra et des Clan. Dans le cas du  $Cd^{2+}$ , lorsque la concentration résiduelle augmente, l'isotherme d'adsorption de ce métal sur les Ccre s'écarte des deux autres isothermes. À des concentrations initiales inférieures à 45 mg.L<sup>-1</sup>, la pente est apparente, ce qui montre que l'adsorption du  $Cd^{2+}$  est importante à des faibles concentrations. Un résultat identique a été enregistré par Avnimelech et Raveh (1982). En effet, l'augmentation de la force ionique du système réduit l'adsorption à travers l'effet du coefficient d'activité (Okieimen *et al.*, 1985). Le suivi de la quantité de  $Zn^{2+}$  adsorbée en fonction de la concentration résiduelle montre que le phénomène d'adsorption obéit à la loi de Henry, pour les Ccra et les Clan, les isothermes sont des droites.

Les représentations linéaires de ces résultats ont été réalisées à l'aide de l'équation empirique de Freundlich,  $\text{Log}(Q_e) = 1/n \text{Log}(C_e) + \text{Log}(K)$ , les paramètres  $K$  et  $1/n$  tiennent compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés. L'adsorption des métaux lourds sur les différents matériaux vérifie parfaitement le modèle de Freundlich (figure 3).

Le calcul du pourcentage moyen d'élimination de six essais d'adsorption pour les quatre métaux est représenté dans la figure 4.

L'étude par le modèle de Freundlich de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les Ccre montre que la droite est pratiquement verticale en comparaison avec les autres courbes (figure 3). Les Ccre manifestent une forte affinité vis-à-vis de ce métal, la concentration résiduelle passe de 100 mg.L<sup>-1</sup> à 0,37 mg.L<sup>-1</sup> pendant dix minutes. Cette rétention est remarquable avec un rendement de 99%. La capacité d'adsorption maximale est 9267 mg.g<sup>-1</sup> (tableau VI). Les deux isothermes d'adsorption de  $Cu^{2+}$  sur les Ccra et sur les Clan, selon le modèle de Freundlich, ont des allures différentes de l'isotherme de  $Cu^{2+}$  sur les Ccre. Ceci montre que le mécanisme d'adsorption de  $Cu^{2+}$  sur les Ccre diffère de celui d'adsorption du  $Cu^{2+}$  sur les Clan et sur les Ccra. Le  $Cu^{2+}$  a une importante affinité envers les Clan avec un rendement de l'ordre de 98% (figure 4). Le  $Zn^{2+}$  est fortement plus retenu par les Ccra que par les Ccre (tableau VI), la concentration résiduelle

diminue par adsorption sur les Ccra de 100 mg.L<sup>-1</sup> à 1,85 mg.L<sup>-1</sup>. Cette affinité importante des Ccre envers ces métaux peut être expliquée par la composition chimique. Elle est en effet très riche en chitine par rapport aux autres carapaces qui contiennent une partie importante de matière minérale.

**Essai de traitement des eaux usées de MP III/IV**

L'adsorbant le plus fréquemment utilisé en traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA), celui-ci présente une bonne capacité de

fixation des micropolluants grâce à sa grande surface spécifique (950-1050 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), mais malgré ses caractéristiques connues et son efficacité, il demeure l'adsorbant le plus onéreux utilisé dans le traitement des eaux. Nos travaux concernant l'adsorption des métaux lourds se sont orientés vers la valorisation d'autres adsorbants moins coûteux, possédant de bonnes capacités de fixation vis-à-vis des métaux. C'est pour cette raison que nous avons choisi la chitine brute comme adsorbant. Ce matériau se prête facilement à des manipulations chimiques, et

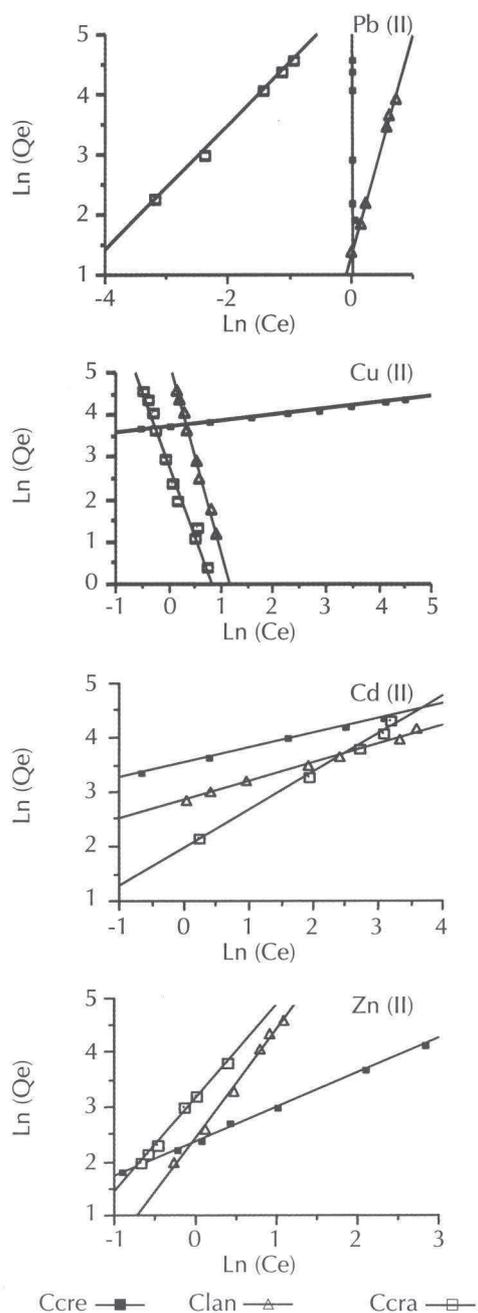


Figure 3 - Transformés linéaires des isothermes d'adsorption de M<sup>2+</sup> sur de la chitine brute de différentes origines. / Linear representations of M<sup>2+</sup> adsorption isotherms on raw chitin of different origins.

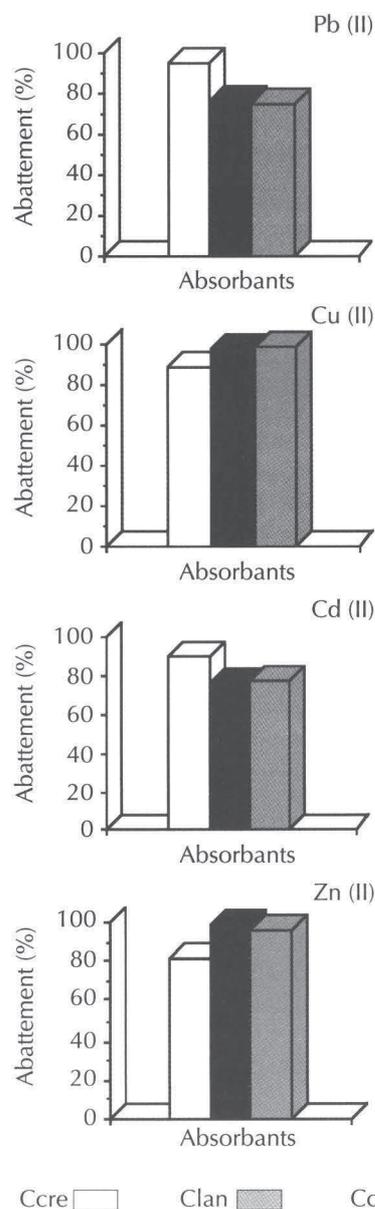


Figure 4 - Évolution des pourcentages d'élimination des métaux lourds des eaux usées synthétiques en fonction du support étudié. / Average trend in heavy metal elimination percentages from synthetic waste water.

Tableau VI - Valeurs des paramètres de Freundlich déduits des isothermes d'adsorption de  $M^{2+}$  par la chitine brute. / Values of Freundlich parameters calculated from  $M^{2+}$  adsorption isotherms on raw chitin.

	Pb(II)			Cd(II)			Cu(II)			Zn(II)		
	K mg.g <sup>-1</sup>	1/n	R									
Ccre	9267	264	1,00	34,8	0,3	0,98	42,3	0,1	1,00	10,8	0,6	0,99
Ccra	265	1	1,00	7,4	0,7	0,99	17,2	3,5	0,99	23,7	1,7	0,99
Clan	3,6	3,7	1,00	18,9	0,3	0,97	204,7	4,6	1,00	11,5	2	0,99

 Tableau VII - Teneurs en métaux lourds (mg.L<sup>-1</sup>) dans les eaux usées de MP III/IV avant et après traitement, comparées aux normes. / Heavy metal content (mg.L<sup>-1</sup>) in MP III/IV waste water before and after treatment compared with standards.

Supports		Pb(II) 50 <sup>(1)</sup>			5 <sup>(3)</sup>	Cd(II) 0,1-1 <sup>(2)</sup> 20 <sup>(1)</sup>			Cu(II) 200 <sup>(1)</sup>		
		avant	après	(%)*		avant	après	(%)*	avant	après	(%)*
20/06/97	Ccra	337,2	84,3	75	66,5	17,0	74	311,3	161,3	49	
05/07/97	Ccre	208,5	41,0	80	9,3	1,9	80	251,0	61,4	75	
05/09/97	Ccre	2993,0	327,1	89	52,5	6,9	87	349,0	83,4	76	

(1) FAO - (2) Normes uniformes d'émission français (NUE). - (3) Objectif de qualité des eaux (OQE). - \* : pourcentage d'abattement.

manifeste une grande affinité vis-à-vis des métaux lourds. La fixation de ces métaux est la conséquence directe de la forte basicité de l'amine qui est apte à former des complexes métalliques (Wales, Sagar, 1990).

D'après l'étude isotherme, l'adsorption des ions s'effectue dans la zone de pH 5-8. Par conséquent, les études de fixation des ions métalliques dans les prélèvements des effluents très acides, tel l'effluent de MP III/IV, sont difficiles à réaliser. L'ajustement du pH est nécessaire dans ce cas après décantation. Il sera situé aux alentours de 5-8, zone d'adsorption maximale. Au cours de la neutralisation, on observe la précipitation de  $Ca(OH)_2$  qui a une concentration très élevée par rapport aux ions métalliques. Cette réduction de la quantité de  $Ca^{2+}$  va favoriser par la suite l'adsorption et le dosage des métaux lourds dans les rejets (Melchor *et al.*, 1990).

D'après le tableau VII, le pourcentage de réduction varie faiblement d'un prélèvement à l'autre surtout pour le  $Cu^{2+}$ , ceci est dû à la nature de la charge polluante de chaque prélèvement. Le taux d'élimination est très important pour les Ccre pour tous les métaux et en particulier  $Pb^{2+}$ , de même pour les Ccra le métal le plus retenu est également le  $Pb^{2+}$ . La réduction moyenne du  $Pb^{2+}$  est de l'ordre de 75% pour les Ccra et 89% pour les Ccre, ce qui peut être expliqué par la composition chimique des carapaces de chaque crustacé.

De cette étude il découle que ces deux supports manifestent une affinité importante envers les ions métalliques dans le rejet de MPIII/IV et permettent une réduction importante de ces derniers.

## CONCLUSION

Les essais d'adsorption ont montré que la chitine brute manifeste une grande affinité vis-à-vis de tous les métaux lourds. Cette affinité est influencée par l'origine de la chitine brute et par l'acidité du milieu. L'étude cinétique montre que l'adsorption des ions métalliques est très rapide et que plus de 50% du  $M^{2+}$  sont adsorbés en quelques minutes. En effet le taux d'adsorption atteint son maximum sur les Ccre. L'équilibre d'adsorption peut être décrit convenablement par le modèle de Freundlich.

L'extrapolation de cette étude est effectuée sur des échantillons de l'effluent principal du complexe de Maroc Phosphore III et IV rejetés à l'état brut dans l'océan et dont les teneurs en métaux lourds dépassent généralement les normes imposées par la FAO.

Le traitement de cet effluent par adsorption sur la chitine brute permet une bonne réduction de ses teneurs en métaux lourds.

La valorisation de la chitine des carapaces de crustacés (crabes et crevettes), comme déchets solides encore rejetés au Maroc, se situe dans ce contexte comme un matériau adsorbant économiquement intéressant et très abondant, et peut être d'un grand intérêt au niveau de la récupération des métaux lourds dans les eaux usées.

## BIBLIOGRAPHIE

- Avnimelech Y., A. Raveh, 1982 - Decomposition of chelates treated from waste disposal sites. *J. environ. Qual.*, **11** (1) : 69-72.
- Balistreri L.S., J.W. Murray, 1982 - The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from mayor seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** : 1253-1265.

- Benjamin M.M., J.O. Leckie, 1981 - Multiples sites adsorption of Cd, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, **79** : 209-220.
- Blanchard G., M. Maunaye, G. Martin, 1984 - The adsorption of lead on clinoptilolite. *Wat. Res.*, **18** (12) : 1501-1507.
- Cadena F., R. Rizvi, R.W. Peter, 1990 - Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using Tailored Bentonite in hazardous and industrial wastes. In : *Proceeding of the 22<sup>nd</sup> Mid-Atlantic industrial waste Conference*, pp : 77-94.
- Davis J.A., 1984 - Complexation of traces metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** : 2381-2393.
- Dean J.R., B.G. Dixon, 1992 - Uptake of Pb(II) and Cu(II) by biopolymers. *Wat. Res.*, **26** (4) : 469-472.
- Edin C.A., C.A. Jewell, J.P. Wightman, 1980 - Interaction of lead and chromium with chitin and chitosane. *J. appl. Polymer Sci.*, **25** : 1587-1599.
- Fisher N.S., 1985 - Accumulation of metals by picoplankton. *Mar. Biol.*, **87** (2) : 137-142.
- Gordon A.S., F.J. Millero, 1987 - Sorption of copper by a marine vibrio in seawater. *Virginia J. Sci.*, **38** : 194-199.
- Huang C.P., D. Westman, K. Quirk, J.P. Huang, 1988 - Removal of cadmium II on dilute aqueous solution by fungal adsorbent. *Wat. Technol.*, **20** (11/12) : 369-376.
- Hung T.C., S.L.M. Han, 1977 - Chitin, Chitosan, and shellfish-shell powders as adsorbent for heavy metal ions in aqueous solution. *Acta oceanogr. taiwan.*, **7** : 56-63.
- Idrissi H, L. Tahiri, A. Bernouni, A. Chafiq, H. Taleb, 1994 - Contamination du littoral de la région de Safi par les métaux lourds. *Trav. Doc.*, **77** : 77.
- Kaimoussi A., 1996 - *Étude de la variabilité de l'accumulation des métaux lourds dans les différents compartiments du littoral de la région d'El jadida*. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle. Univ. Chouaib Doukkali, El Jadida, 147 pp.
- Karhat Y., 1994 - *Étude de l'élimination de polluants NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> par échange d'ions au moyen de la zéolithe Na-P*. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Univ. de Rennes I, Rennes. 151 pp.
- Melchor G.D., J.M. Frank, 1989 - The adsorption of copper to chitin in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** : 761-768.
- Melchor G.D., S.C.J. Magdalena, J.M. Frank, 1990 - The adsorption of Cd and Pb to chitin in seawater. *J. Colloid Interface Sci.*, **137**.
- Muzzarelli R.A.A., 1973 - *Natural chelation polymers*. Pergamon Press, Oxford.
- Muzzarelli R.A.A., 1977 - *Chitin*. Pergamon Press Oxford.
- Okieimen F.F., D.E. Ogbefun, G.N. Nwala, C.A. Kumsah, 1985 - Binding of cadmium, copper and lead ions by modified cellulosic materials. *Bull. environ. Contamin. Toxicol.*, **34** (6) : 866-870.
- Ryuji Y., A. Yuji, K. Takeshi, I. Tatsuro, 1982 - Utilization of partially N. succinylated derivatives of chitosan and glucolchitosan as supports for the immobilization of enzymes. *Biotechnol. Bioengng.*, **24** : 1081-1091.
- Schindler P.W., P. Liehti, J.C. Westall, 1987 - Adsorption of copper, cadmium, and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Neth. J. Agric. Sci.*, **35** (3) : 219-230.
- Serpaud B.R, R. Al-Shukry, M. Casteignau, G. Mateijka, 1994 - 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. *Rev. Sci. Eau*, **7** (4) : 343-365.
- Van Ornum J., 1992 - Shrimp waste: must it be wasted? In : *Shrimp '92*. H. de Saram, T. Singh (eds), Proceedings of the 3<sup>rd</sup> global conference on the shrimp industry, 14-16 Sept. 1992, at Hong-Kong, Infofish, pp : 158-164.
- Wales D.S., B.F. Sagar, 1990 - Recovery of metal ions by microfungus filters. *J. chem. Technol. Biotechnol.*, **49** (4) : 345-355.
- Xue H.B., W. Stumm, L. Sigg, 1988 - The binding of heavy metals to algal surfaces. *Wat. Res.*, **22** : 917-926.
- Yang I.C., R.R. Zall, 1984 - Adsorption of metals by natural polymers generated from seafood, Processing wastes, *Ind. Engng Chem. Prod. Res. Dev.*, **23** : 168-172.

Reçu en juillet 1998 ; accepté en juillet 1999.  
Received July 1998; accepted July 1999.