

# Valorisation d'un sous-produit de l'industrie sucrière : mise en œuvre dans un procédé de traitement d'eaux usées industrielles

Z. Reddad, C. Gérente\*, Y. Andrès et P. Le Cloirec

Ecole des Mines de Nantes - GEPEA UMR 6144

4, rue Alfred Kastler - BP 20 722 - 44 307 Nantes Cedex 03 - France

\* Pour toute correspondance : Claire.Gerente@emn.fr - Tel (+ 33) 2 51 85 82 85 - Fax : (+ 33) 2 51 85 82 99.

L'objectif général de cette étude vise à valoriser un sous-produit de l'industrie sucrière dans le traitement des effluents chargés en ions métalliques. La pulpe de betterave est un polysaccharide naturel abondant, dont les fonctions de surface (CEC = 575 meq.g<sup>-1</sup>) développent des propriétés de fixation intéressante vis-à-vis des ions métalliques en solution : les capacités maximales de fixation, déduites du modèle de Langmuir, s'échelonnent de 0,36 mmol.g<sup>-1</sup> pour le plomb à 0,22 mmol.g<sup>-1</sup> pour le cadmium. Tous les cations métalliques étudiés se fixent très rapidement sur la pulpe puisque l'équilibre, en réacteur discontinu parfaitement agité, est atteint après une heure de mise en contact entre le support et les ions en solution. Un procédé couplant un réacteur parfaitement agité à une séparation par membrane a été mis au point et un modèle de transfert de matière a été établi à partir des données obtenues en réacteur discontinu. Ce modèle a permis de décrire correctement les courbes de percée expérimentales, en prenant en compte les capacités de fixation différentes de chaque ion, leur concentration et la quantité d'adsorbant dans le réacteur. L'ensemble de ces résultats confirme la possibilité d'utiliser la pulpe de betterave comme adsorbant pour éliminer les ions métalliques présents dans les eaux usées.

Mots-clés :

**adsorption, déchet, ion, procédé, traitement d'eau**

Sugar beet pulp generated by sugar refining factories is a very cheap and available by-product. The aim of the present work is to develop a new dynamic process involving this low cost biosorbent in order to remove metal ions from aqueous solutions. As a preliminary step, a complete characterisation of the polysaccharide has shown that sugar beet pulp contained about 20 % galacturonic acid and 0.466 mmol.g<sup>-1</sup> as carboxylic groups. The total cation exchange capacity (0.575 mmol.g<sup>-1</sup>) suggests good metal binding capacities. Then, batch adsorption studies were performed for several metal ions, namely Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> cations. For 8 10<sup>-4</sup> M initial metal concentration, the initial sorption rates ranged from 0.063 mmol.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> for Pb<sup>2+</sup> to 0.275 mmol.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> for Ni<sup>2+</sup> ions. The equilibrium data fitted well with the Langmuir model and the maximum adsorption capacities ranged from 0.202 to 0.356 mmol.g<sup>-1</sup> with the following affinity order : Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>. Ion exchange with Ca<sup>2+</sup>

ions neutralizing the carboxyl groups of the polysaccharide was found to be the predominant mechanism, added with complexation for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> metal ions. The dynamic studies of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> fixation onto the natural polysaccharide involve an adsorption reactor coupled with a microfiltration membrane in order to confine the particles. Due to their lower affinity for the biosorbent, Cd<sup>2+</sup> ions were found to break through the process faster than Pb<sup>2+</sup> cations. A mass balance model based on the Langmuir equilibrium isotherm was used to describe the adsorption process in transitory regime. This model successfully simulated the entire breakthrough curves whatever the operating conditions used. It provides a useful tool for process simulation and optimisation. Based on these results, it is demonstrated that the biosorbent studied represents an interesting low-cost solution for the treatment of metal polluted waters.

Key-words :

**adsorption, ion, process, waste, water treatment**

## INTRODUCTION

Les industries rejetant des effluents chargés en ions métalliques sont nombreuses et le traitement de cette pollution, qui fait l'objet d'une réglementation de plus en plus stricte, présente à l'heure actuelle un coût élevé. Il existe des traitements physico-chimiques performants tels que la précipitation, les résines échangeuses d'ions et les techniques membranaires, mais ces procédés souvent onéreux montrent leurs limites en phase d'affinage lorsque les concentrations métalliques résiduelles sont relativement faibles. Aussi, de nouvelles techniques plus économiques se développent en faisant appel à des supports biologiques (algues, bactéries, biomasses...) capables de fixer les ions métalliques. Ces nouveaux procédés peuvent alors constituer une alternative ou un complément de traitement intéressant aux méthodes traditionnelles. Parmi ces biosorbants naturels, les pulpes de betterave, de part leurs fortes teneurs en polysaccharides pariétaux chargés, présentent des propriétés de fixation intéressantes vis-à-vis des ions métalliques dissous (Dronnet *et al.*, 1997 ; Gérente *et al.*, 2000). Ces pulpes sont systématiquement produites lors de la transformation industrielle de la betterave à sucre. Cette recherche vise donc à définir les possibilités de traitement des effluents pollués par ce polysaccharide de faible coût. L'objectif est de développer un procédé dynamique et de déterminer les conditions opératoires optimales.

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

La pulpe brute et sèche est broyée et la fraction comprise entre 250 et 500 µm de diamètre est isolée par tamisage. Un lavage à l'eau déminéralisée est nécessaire pour éliminer les résidus de broyage et la pulpe est ensuite séchée à 40 °C pour ne pas dénaturer sa structure. A l'issu de cette préparation, les pertes en masse sont de l'ordre de 15 %. Une caractérisation complète du polysaccharide est ensuite réalisée (Reddad et al., 2002(a)). Les cinétiques de fixation sont effectuées pour une concentration métallique initiale d'environ 8.10<sup>-4</sup> M et un pH initial de 5,5 pour tous les métaux afin de mettre en évidence l'influence de la nature du cation sur les vitesses de fixation. Les expériences sont réalisées à 20 ± 0,5 °C dans des réacteurs de volume 1 L. 2 g d'adsorbant sont préalablement mis en contact avec 800 mL d'eau déionisée pendant 90 min de manière à atteindre l'équilibre de gonflement du polysaccharide ainsi que le pH d'équilibre imposé par le matériau (5,5), puis des volumes de solutions métalliques concentrées sont introduits dans le réacteur sous agitation. Des prélèvements sont effectués à différents temps et leurs concentrations en métal et en ions Ca<sup>2+</sup> sont déterminées par absorption atomique (Perkin Elmer 2280). Un modèle de pseudo-second ordre est alors utilisé pour décrire les données cinétiques (Ho et McKay, 2000 ; Wu et al., 2001) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

et les valeurs de vitesse initiale  $v_0$  ( $v_0 = k q_e^2$ ),  $k$  et  $q_e$  peuvent être déterminées expérimentalement en reportant  $t/qt$  en fonction de  $t$ .

Le même protocole est appliqué pour réaliser les isothermes d'adsorption des ions métalliques. Les temps d'équilibre pratiqués sont déduits des cinétiques et le pH final est mesuré. En ce qui concerne les expériences isothermes à pH variable, le pH de la solution est fixé par HNO<sub>3</sub> 1 M, en préalable à l'ajout de l'ion métallique. Enfin, dans le cas des isothermes à force ionique imposée, cette dernière est fixée à l'aide de solutions aqueuses de NaNO<sub>3</sub>.

Pour la mise en œuvre du procédé, un réacteur parfaitement agité et alimenté en continu par une eau dopée en ions métalliques fait office de contacteur entre l'effluent à dépolluer et les particules de pulpes. Un système membranaire à boucle externe permet la séparation liquide/solide par filtration tangentielle (Figure 1). Avant chaque expérience, une masse précise de pulpes séchées à 40 °C est mise en suspension dans 8 L d'eau déionisée pendant 90 min. Un système d'équilibre des niveaux permet de travailler à volume constant dans le réacteur d'adsorption. A tout instant, le débit d'effluent entrant dans le réacteur s'ajuste au débit de perméat. Les suspensions aqueuses de pulpes sont envoyées dans un module de microfiltration tangentielle à l'aide d'une pompe permettant d'atteindre une vitesse de 2,05 m.s<sup>-1</sup>. Cette vitesse importante permet le balayage rapide et permanent de la membrane afin d'y limiter l'accumulation de dépôts. Par ailleurs, la faible pression transmembranaire appliquée (2,5 bars) contribue aussi à limiter les phénomènes de colmatage membranaire mais aussi la

consommation énergétique du procédé. Des membranes céramiques en ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (CéRAM INSIDE®, TAMI Industries) sont utilisées. Elles montrent une bonne résistance aux attaques chimiques et aux variations de pH. Ces membranes cylindriques possèdent une surface d'échange de 94 cm<sup>2</sup>, un diamètre extérieur de 10 mm et possèdent 3 canaux de 3,6 mm de diamètre hydraulique. L'agitation du réacteur d'adsorption est assurée par la recirculation de la globalité du rétentat. Le pH en solution dans le réacteur d'adsorption et le débit de perméat sont suivis au cours des expériences. L'ensemble des essais est réalisé avec des solutions synthétiques d'ions Pb<sup>2+</sup> ou Cd<sup>2+</sup> pour déterminer l'influence de la nature de l'ion métallique sur les performances de dépollution du procédé. Les concentrations métalliques du perméat sont analysées par absorption atomique (Perkin Elmer 2280).

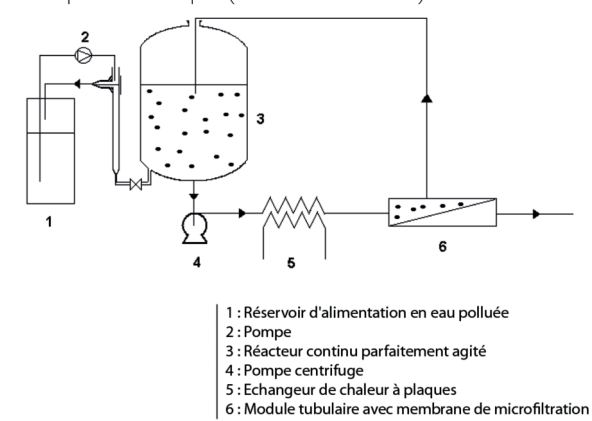


Figure 1. Procédé couplant un réacteur parfaitement agité à un module de séparation membranaire

Les phénomènes de transfert de matière dans le réacteur peuvent être décrits au moyen d'un bilan de masse. Etant en présence d'un réacteur continu parfaitement agité en régime transitoire, ce bilan de masse s'écrit :

$$v \frac{dC}{dt} = QC_0 - Q_p C - \frac{dq}{dt} X v \quad (2)$$

ou encore,

$$v \frac{dC}{dt} = QC_0 - Q_p C - \frac{dq}{dC} \frac{dC}{dt} X v \quad (3)$$

avec

V	volume constant d'eau présent dans le réacteur (L),
C	concentration métallique instantanée au sein du réacteur (mmol.L <sup>-1</sup> ),
C <sub>0</sub>	concentration métallique initiale de l'effluent à traiter (mmol.L <sup>-1</sup> ),
Q <sub>0</sub>	débit d'entrée de l'effluent dans le réacteur (L.min <sup>-1</sup> ),
Q <sub>p</sub>	débit de perméat en sortie de réacteur (L.min <sup>-1</sup> ),
X	la concentration en pulpes dans le réacteur (g.L <sup>-1</sup> ),
t	le temps (min).

L'étude cinétique a révélé une fixation très rapide de tous les cations métalliques sur les pulpes. Cette fixation est d'autant plus rapide que le ratio des concentrations métal/pulpes est faible. Dans les conditions expérimentales usitées dans le réacteur d'adsorption à membrane, la cinétique de transfert des ions métalliques sur le matériau n'est pas limitante. Compte tenu des temps de séjours moyens dans le réacteur,

cette hypothèse semble réaliste et il n'est pas nécessaire de considérer la vitesse de fixation des ions comme une étape limitante. En outre, on suppose que les deux phases solide et liquide sont en parfait état d'équilibre en tout point du réacteur d'adsorption.

Il en ressort que, dans l'équation (3), le terme d'accumulation de la matière dans le solide peut être décrit par un simple modèle d'équilibre. En effet, les équilibres d'adsorption peuvent être correctement décrits par le modèle de Langmuir rappelé ci-après:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

- où  $C_e$  concentration libre du composé en solution et à l'équilibre (mmol.L<sup>-1</sup>),
- $q_m$  capacité maximale d'adsorption (mmol.g<sup>-1</sup> d'adsorbant sec),
- $b$  constante d'équilibre (Lmmol<sup>-1</sup>).

L'équation de Langmuir dérivée par rapport à la concentration  $C$  s'écrit alors  $\frac{dq}{dC} = \frac{q_m b}{(1 + bC)^2}$  (5)

La variation du débit de perméat peut être décrite par une équation exponentielle de la forme :

$$Q_p(t) = 1 + m \exp^{-mt} \quad (6)$$

En remplaçant les termes  $Q_p(t)$  et  $\frac{dq}{dC}$  dans l'équation (4), il vient après réarrangement :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(1 + m \exp^{-mt}) (C_0 - C)}{V (1 + \frac{q_m b X}{(1 + bC)^2})} \quad (7)$$

L'intégration de cette équation différentielle non linéaire permet d'obtenir l'évolution de la concentration métallique au sein du réacteur d'adsorption en fonction du temps. Cette équation est résolue en utilisant l'algorithme Runge-Kutta sous le code de calcul Matlab®.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

**Caractéristiques physico-chimiques du matériau** Une caractérisation complète du matériau (Tableau 1) a révélé une teneur importante en acide galacturonique (20 % des matières sèches) constitutif des substances pectiques. Les fonctions carboxyliques portées par les unités galacturoniques semblent être principalement responsables de la fixation des cations métalliques en solution. La Figure 2 schématise la séquence polymérique des substances pectiques.

Caractéristiques physiques	
Masse volumique réelle (kg.m <sup>-3</sup> )	1262
Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )	467
Gonflement (mL.g <sup>-1</sup> )	16,6 ± 0,2
Capacité de rétention d'eau (g.g <sup>-1</sup> )	20,7 ± 0,7
Point de charge nulle (PZNPC)	5
Capacité d'échange d'ion (CEC) (μeq.g <sup>-1</sup> )	575
Caractéristiques chimiques	
Oses neutres (% poids sec)	51,7
Acide galacturonique	20
Humidité	9,5
Teneur en cendres	3,9
Degré de méthylation (% unité galacturonique)	56
Degré d'acétylation (% unité galacturonique)	64

Table 1. Caractéristiques physico-chimiques du polysaccharide

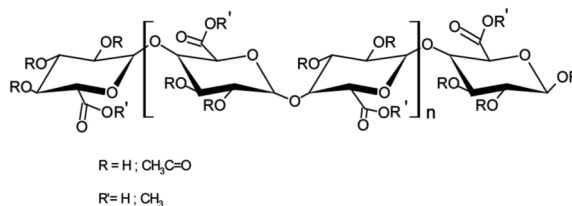


Figure 2 : Séquence polymérique homogène

### Les cinétiques d'adsorption

Toutes les espèces métalliques étudiées se fixent très rapidement sur le polysaccharide puisque l'équilibre est atteint après une heure de mise en contact (Figure 3). Dans les procédés de dépollution, les cinétiques d'adsorption rapides présentent des avantages certains et autorisent des temps de séjour assez courts. Ces cinétiques sont ensuite modélisées à l'aide d'une équation de pseudo-second ordre. Les paramètres cinétiques ainsi déterminés sont la vitesse initiale de fixation  $v_0$ , la constante de vitesse  $k$  et la quantité  $q_e$  fixée à l'équilibre (Tableau 2). Du plus rapide au plus lent (en se basant sur les valeurs de  $v_0$ ), la séquence obtenue est la suivante :  $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ . Un ordre pratiquement inverse est observé en considérant les quantités métalliques fixées à l'équilibre :  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+}$ . Le modèle de pseudo-second ordre permet une description satisfaisante des données expérimentales (Figure 3).

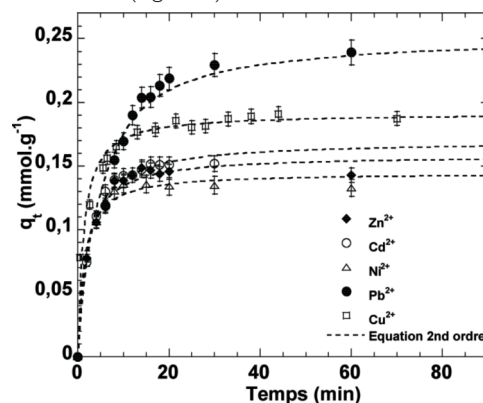


Figure 3. Les cinétiques de fixation des ions métalliques

Métal	$C_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mmol.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k$ (g.mmol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	4,2 10 <sup>-4</sup>	0,052	1,93	0,165	0,999
	8 10 <sup>-4</sup>	0,063	0,99	0,252	0,998
Cu <sup>2+</sup>	4 10 <sup>-4</sup>	0,043	3,05	0,119	0,999
	8 10 <sup>-4</sup>	0,104	2,73	0,195	0,999
Ni <sup>2+</sup>	8 10 <sup>-4</sup>	0,275	15,09	0,135	0,999
Zn <sup>2+</sup>	8 10 <sup>-4</sup>	0,148	6,66	0,149	0,999
Cd <sup>2+</sup>	8 10 <sup>-4</sup>	0,262	11,19	0,153	0,987

Table 2. Paramètres cinétiques d'adsorption des métaux sur le polysaccharide.

### Les isothermes d'adsorption en réacteur fermé

Les courbes isothermes sont correctement décrites par les modèles de Langmuir (Figure 4(a)) et Freundlich, et les capacités maximales de fixation qui en sont déduites (Tableau 3) suivent l'ordre  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ , ordre inverse de celui dégagé par les vitesses initiales de fixation. Le polysaccharide semble présenter une très forte affinité pour les cations  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Les expériences réalisées ont clairement mis en évidence un mécanisme d'échange d'ions avec les ions  $Ca^{2+}$

constitutifs des pulpes (Gérente et al., 2000). Dans le cas des métaux présentant une affinité importante, ce mécanisme d'échange d'ions semble s'accompagner de complexation supplémentaire au niveau de sites fonctionnels non neutralisés par les ions  $Ca^{2+}$  (Figure 4(b)).

Métal	Freundlich			Langmuir		
	K ( $mmol^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$ )	1/n	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> ( $mmol \cdot g^{-1}$ )	b ( $L \cdot mmol^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	0,334	0,16	0,977	0,356	16,92	0,987
Cu <sup>2+</sup>	0,254	0,32	0,938	0,333	3,73	0,984
Ni <sup>2+</sup>	0,153	0,27	0,957	0,202	4,74	0,979
Zn <sup>2+</sup>	0,215	0,34	0,968	0,272	4,55	0,992
Cd <sup>2+</sup>	0,185	0,26	0,975	0,217	6,92	0,936

Table 3. Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des métaux sur le polysaccharide

A titre de comparaison, les capacités de fixation des pulpes sont doublement supérieures à celles des fibres de carbone activé en ce qui concerne les éléments plomb et cuivre, et sensiblement supérieures pour le nickel (Kadirvelu et al., 2000 ; Reddad et al., 2002(b)).

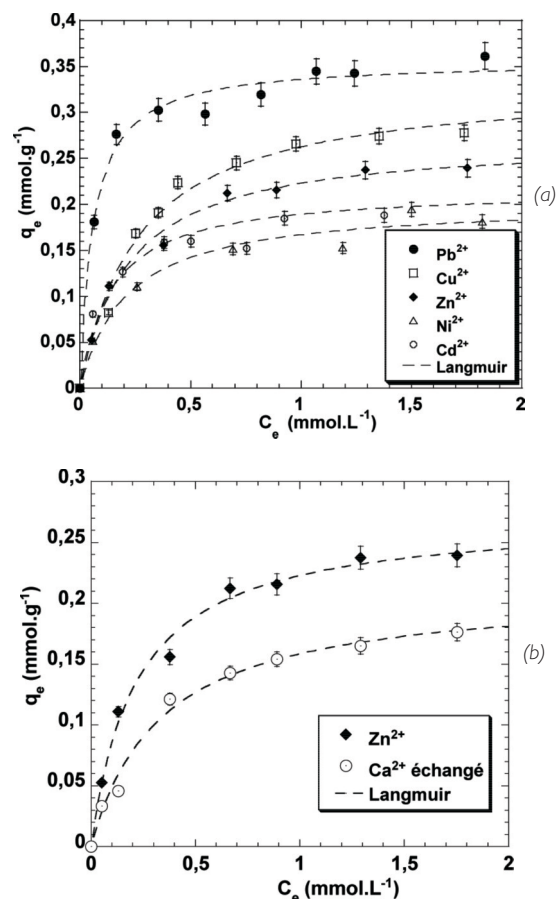


Figure 4 : (a) Isothermes de fixation des cations métalliques (pHi = 5,5, T = 20 ± 0,5°C) ; (b) Isothermes de fixation des ions Zn<sup>2+</sup> et des ions Ca<sup>2+</sup> échangés par le polysaccharide

**Influence du pH sur la fixation métallique**

Des isothermes de fixation ont été réalisées pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5,5, une force ionique fixée à 0,01 M

NaNO<sub>3</sub> et une concentration métallique constante de 2.10<sup>-4</sup>M. La Figure 5(a) regroupe les courbes d'adsorption obtenues. Pour les ions métalliques étudiés, le pourcentage d'adsorption augmente avec le pH de la solution. Ce phénomène s'explique par l'existence, à faible pH, d'une compétition entre les protons et les cations métalliques vis-à-vis des mêmes sites carboxyliques du matériau. Le pH est un paramètre qui influence fortement l'efficacité d'adsorption du matériau (Reddad et al., 2002(c)). L'adsorption des métaux est optimale pour des valeurs de pH allant de 5 à 5,5, c'est-à-dire au pH imposé par le matériau en solution. Enfin, au regard des courbes obtenues (Figure 5(a)), l'affinité importante du polysaccharide pour les ions Pb<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> est confirmée.

**Influence de la force ionique**

L'augmentation de la force ionique du milieu provoque une forte diminution de l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> (Figure 5(b)). Ce phénomène peut être interprété par le fait que les ions Na<sup>+</sup> s'accumulent en plus grand nombre près de la surface et écrantent ainsi les sites de fixation. Il est aussi probable que la conformation en surface du polymère se trouve modifiée par la force ionique du milieu, rendant certains sites d'adsorption moins accessibles aux ions Cu<sup>2+</sup>.

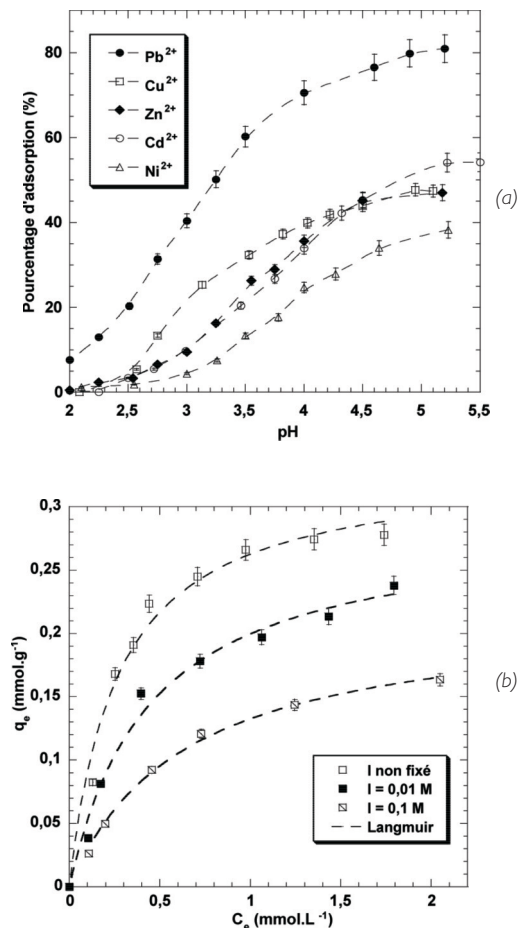


Figure 5 : (a) Isothermes de fixation des cations métalliques à pH variable ([Me<sup>2+</sup>] = 2 10<sup>-4</sup> M, I = 0,01 M NaNO<sub>3</sub>) ; (b) Isothermes de fixation des ions Cu<sup>2+</sup> à différentes forces ioniques I

### Application en réacteur à membrane

La géométrie du procédé retenu couple un réacteur d'adsorption parfaitement agité et un module de microfiltration avec un seuil de coupure  $0,14 \mu\text{m}$  afin de retenir les particules adsorbantes et limiter le relargage de matières organiques dans le perméat. La faisabilité du procédé est appréciée en dépolluant une eau synthétique dopée en ions  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$ . L'influence des paramètres opératoires sur les performances d'adsorption est étudiée au travers des courbes de percée des ions métalliques.

#### Traçage du réacteur d'adsorption à membrane par les ions $\text{Pb}^{2+}$

Le traçage du réacteur d'adsorption couplé au module de microfiltration tangentielle est réalisé par une solution aqueuse caractérisée par une concentration en plomb  $C_0 = 0,491 \text{ mmol.L}^{-1}$ . L'injection du traceur conservatif est réalisée en continu dans le réacteur en absence de pulpes. La variation du débit de perméat est représentée sur la Figure 6(a). Dans le même temps, la concentration d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans le perméat est suivie et reportée sur la Figure 6(b).

Le débit de perméat diminue fortement pendant les 500 premières minutes puis se stabilise à  $25 \text{ mL.min}^{-1}$ . Cette évolution du débit de perméat est caractéristique du mode de filtration tangentielle. La polarisation de concentration ionique, c'est-à-dire l'accumulation des ions au voisinage de la membrane de micro filtration, conduit à une diminution de la perméabilité de cette dernière, bien que le balayage de la face de travail par une partie du débit entraîne de manière continue les espèces chimiques à l'extérieur du module.

La courbe de percée du plomb à travers le réacteur révèle que les ions  $\text{Pb}^{2+}$  apparaissent très rapidement dans le perméat. L'évolution du débit de perméat est modélisée par une relation exponentielle qui est ensuite intégrée à l'équation de bilan de matières correspondant à un réacteur continu parfaitement agité en régime transitoire. La courbe de percée simulée dans ces conditions opératoires est comparée aux points expérimentaux sur la Figure 6(b). Une très bonne concordance entre les points expérimentaux et la courbe simulée est obtenue. Il est ainsi vérifié que le pilote d'adsorption mis en œuvre est très proche d'un réacteur continu parfaitement agité. L'effluent entrant dans le système se mélange instantanément et uniformément dans tout le volume.

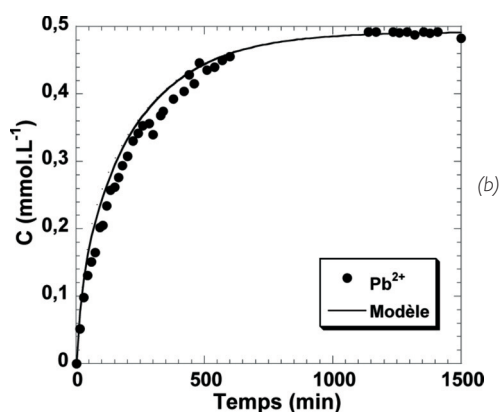
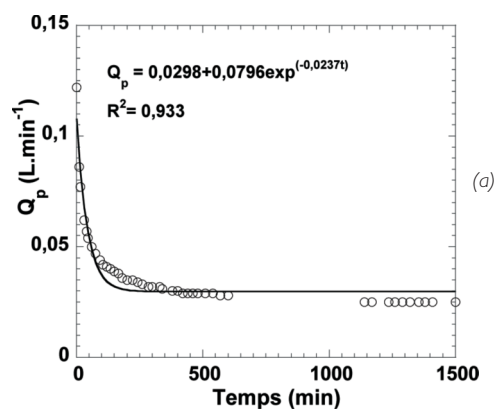


Figure 6 : (a) Evolution du débit de perméat dans le temps ; (b) Courbes de percée expérimentales et modélisées obtenues avec  $\text{Pb}^{2+}$  ( $C_0 = 0,491 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et absence de pulpes dans le réacteur

#### Influence de la nature des ions métalliques sur les performances du procédé

L'étude en réacteur fermé a révélé des disparités en termes de capacités maximales d'adsorption des ions métalliques  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Aussi, il est fort probable que ces mêmes disparités soient observées en système dynamique, l'établissement des courbes de percée s'apparentant à une saturation du matériau adsorbant. L'influence de la nature de l'ion métallique est étudiée en comparant, sur la Figure 7, les percées des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  établies pour des conditions expérimentales très proches :  $C_0 = 0,427 \text{ mmol.L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  et  $0,491 \text{ mmol.L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$  pour une concentration en pulpes  $X = 10 \text{ g.L}^{-1}$ . Néanmoins, il est utile de rappeler que l'évolution du débit de perméat est caractéristique de chaque expérience, bien que ces débits soient proches. Les courbes de percée de la Figure 7 reflètent une différence d'affinité très nette des pulpes vis-à-vis des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . Comme en réacteur statique, les pulpes montrent une préférence pour les ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Les capacités de fixation des pulpes vis-à-vis des ions  $\text{Pb}^{2+}$  étant supérieures, une percée moins rapide est observée pour ces derniers cations que pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

Comme précédemment, les courbes de percée théoriques des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont simulées en intégrant, dans l'équation de bilan de matières, la variation du débit de perméat au cours de chaque expérience ainsi que les conditions expérimentales fixées (concentration métallique  $C_0$  et concentration en pulpes  $X$ ) et les paramètres de Langmuir  $q_m$  et  $b$  relatifs à chaque cation. Ces courbes théoriques sont comparées aux points expérimentaux de la Figure 7. Elles sont en très bon accord avec les courbes de percée expérimentales bien qu'une légère surestimation de l'adsorption du cadmium soit observée dans l'intervalle de temps de 1 000 à 2 800 minutes. Le modèle utilisé se montre capable de décrire très convenablement les percées métalliques pour des conditions opératoires variables.

### CONCLUSION

L'étude des performances d'adsorption en réacteur fermé a révélé une forte affinité des pulpes de betteraves pour les

cations métalliques avec des capacités d'adsorption très intéressantes (jusqu'à  $0,356 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour le plomb et  $0,333 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour le cuivre). L'affinité des pulpes vis-à-vis des ions métalliques  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  peut être attribuée principalement aux groupements oxygénés de surface. La mise en œuvre du procédé dynamique couplant l'adsorption métallique sur les pulpes dans un réacteur parfaitement agité et la microfiltration s'est révélée très satisfaisante. L'unité expérimentale se montre efficace pour adsorber les ions métalliques  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  apportés par un effluent synthétique. Par ailleurs, les paramètres opératoires ayant une influence importante sur les performances d'adsorption du procédé ont été clairement identifiés et étudiés. Un modèle basé sur l'écriture du bilan de matière dans le réacteur continu parfaitement agité en régime transitoire a été établi pour décrire les courbes de percée des ions métalliques. L'intégration des capacités d'adsorption des pulpes en réacteur fermé dans le modèle a permis une description très satisfaisante de l'ensemble des profils de concentration. Cet outil de modélisation se montre particulièrement utile pour le dimensionnement et la prédiction des performances du procédé proposé. Enfin, cette étude a montré la faisabilité d'utiliser un déchet de l'industrie sucrière en traitement d'eaux usées industrielles contenant des ions métalliques.

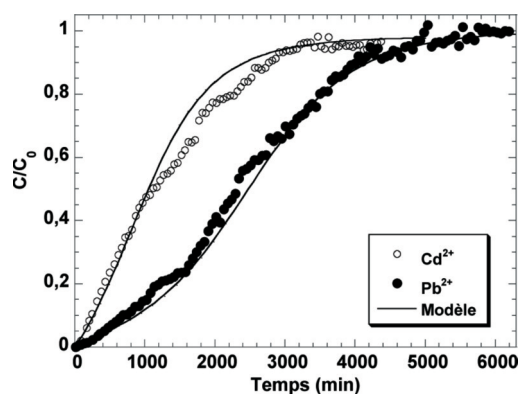


Figure 7 : Courbes de percée expérimentales et modélisées obtenues avec  $\text{Pb}^{2+}$  ( $C_0 = 0,491 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C_0 = 0,427 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) pour une concentration en pulpes de  $10 \text{ g.L}^{-1}$

## Références bibliographiques

- Dronnet V.M., Renard C. M. G. C., Axelos M.A.V., Thibault J.-F., 1997 – Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 34, 73-82.
- Gérente C., Couespel Du Mesnil P., Andrès Y., Thibault J.-F., Le Cloirec P., 2000 – Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides : sorption mechanism approach. *Reactive and Functional Polymers*, 46(2), 135-144.
- Ho Y.S., McKay G., 2000 – The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.
- Kadirvelu K., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P., 2000 – Removal of  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ , and  $\text{Ni(II)}$  by adsorption onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 16, 8404-8409.
- Reddad Z., Gérente C., Andrès Y., Ralet M.-C., Thibault J.-F., Le Cloirec P., 2002(a) –  $\text{Ni(II)}$  and  $\text{Cu(II)}$  binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 23-31.
- Reddad Z., Gérente C., Andrès Y., Le Cloirec P., 2002(b) – Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent : kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol.*, 36(9), 2067-2073.
- Reddad Z., Gérente C., Andrès Y., Le Cloirec P., 2002(c) – Modelling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide. *Environ. Sci. Technol.*, 36(10), 2242-2248.
- Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S., 2001 – Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35, 613-618.
- Van Der Bruggen B., De Vreese I., Vandecasteele C., (2001a). Water reclamation in the textile industry: Nanofiltration of dye baths for wool dyeing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp : 3973 - 3978.
- Whu J.A., Baltzik B.C., Sirkar K.K., (1999). Modeling of nanofiltration - assisted organic synthesis. *J. Memb. Sci.*, 163, pp : 319-331.