

Adsorption et désorption de métaux lourds par les fibres de lin

Meriem KAJEIOU¹

¹Normandie Univ, UNIHAVRE, UMR 6294 CNRS, LOMC, 76600, Le Havre, France

RÉSUMÉ

Des essais batch d'adsorption sont menés sur des solutions métalliques de Zn, Cu et Pb en conditions compétitives et non-compétitives à des concentrations variant de 0,04 à 1,2 mol/L. Des essais batch de désorption sont menés ensuite en conditions compétitives, en remettant les fibres chargées de métaux dans 4 types de solutions, une solution de 0,01 M d'acide chlorhydrique, 0,01 M d'acide nitrique, 0,01 d'hydroxyde de sodium et de l'eau ultrapure. L'effet du temps de contact et de la concentration initiale sont étudiés et présentés pour les deux types d'essais d'adsorption et de désorption. La cinétique d'adsorption a montré une adsorption très rapide pour les deux types de systèmes, trimétallique et monométallique avec des taux d'adsorption de 94%, 75% et 62% respectivement pour le plomb, cuivre et zinc dans le système trimétallique et 94%, 80% et 82% respectivement dans le système monométallique. Les capacités d'adsorption obtenues en solution monométallique sont supérieures à celles en solution trimétallique pour toutes les concentrations ioniques testées. Les essais de désorption ont montré un taux de désorption très important dans les solutions acides à 0,01 M, avec des taux de désorption de 80%, 94% et 100% pour le plomb, cuivre et zinc respectivement, mais une désorption moins importante dans 0,01 M d'hydroxyde de sodium avec des taux de 7%, 12% et 62% respectivement.

Mots-clefs Bio-adsorbant, Compétition, Courbes de biosorption, Désorption, Métaux lourds.

I. INTRODUCTION

L'urgence de protéger l'environnement urbain contre les inondations incite le développement de nouvelles techniques pour dépolluer les eaux de ruissellement urbaines, qui se doivent d'être efficaces et peu coûteuses. Avec le développement urbain, l'imperméabilisation des surfaces s'est étendue et entraîne un volume important des eaux de ruissellement. Par ailleurs, ces eaux de ruissellement constituent également un vecteur important de micropolluants, ce qui constitue un grand risque sur les milieux récepteurs, et la faune et la flore. La biosorption est l'une des techniques les plus attractives et prometteuses pour éliminer les micropolluants dissous, en raison de son recours à des produits biologiques et écologiques, ainsi que sa grande efficacité (Singh et al., 2020). Nombreux bio-adsorbants ont été investigués dans la littérature, nous citons par exemple la cosse de riz (Krishnani et al., 2008), l'écorce de la grenade (El-Ashtoukhy et al., 2008), les fibres de jute (Shukla et Pai, 2005), la coquille d'amande (Pehlivan et al., 2009) et la paille de blé (Coelho et al.,

2016). Ce projet de recherche consiste à utiliser les fibres de lin produits en Normandie, dans l'objectif d'examiner les meilleures conditions pour tester en vraie grandeur un dispositif de filtration des eaux de ruissellement urbaines. Le choix de ce matériau revient à sa grande disponibilité dans la région de la Normandie et vise la valorisation des produits locaux. L'étude réalisée consiste à évaluer la capacité d'adsorption des fibres de lin, en examinant dans un premier temps le phénomène de compétition entre les trois ions de zinc, cuivre et plomb. Pour cela, des essais d'adsorption sont menés sur les fibres de lin dans deux types de solutions, trimétallique et monométallique. L'effet du temps de contact avec la concentration métallique 0,04 mol/L est investigué, ainsi que l'effet de la concentration métallique initiale allant de 0,04 mol/L à 1,2 mol/L. Dans un deuxième temps, le phénomène de désorption de ces ions par les fibres de lin est étudié en solution trimétallique dans diverses conditions en utilisant des agents de désorption différents, à savoir les acides nitrique et chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium à 0,01 mol/L, en plus de l'eau ultrapure. L'influence du temps de contact sur l'efficacité de désorption à la concentration ionique 0,04 mol/L est étudiée, de même que l'influence de la concentration de l'agent de désorption de 10^{-2} à 10^{-4} mol/L.

II. MÉTHODOLOGIE

1. Matériaux et produits

Le bio-adsorbant utilisé s'agit des fibres de lin fournies par le groupe Depestel. Les solutions métalliques ont été préparées à partir des nitrates de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), des nitrates de cuivre trihydraté ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) et des nitrates de plomb $Pb(NO_3)_2$, commercialisés par Fisher Scientific (France). L'acide nitrique HNO_3 (67%) et l'hydroxyde de sodium NaOH, utilisés pour ajuster le pH ont été obtenus chez Sigma Aldrich.

2. Essais batch d'adsorption

Les essais batch d'adsorption ont été conduits sur des solutions trimétalliques et monométalliques de zinc, cuivre et plomb. Une masse de 400 mg de fibres de lin est ajoutée à 200 mL de chaque solution métallique dans un bécher en polyéthylène sous agitation magnétique pendant un temps déterminé. Pour l'étude de cinétique, la concentration en ion métallique est de 0,04 mol/L, et les temps de contact testés sont de 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 10 h. Les courbes de biosorption sont ensuite établies en variant les concentrations de 0,04 à 1,2 mol/L et pour 60 minutes de contact. Les solutions sont ensuite filtrées avec un papier filtre en nylon de 0,45 μm , et des échantillons de 40 mL sont récupérés et acidifiés à 0,1% d'acide nitrique pour être analysés avec l'appareil ICP-AES (Plasma à couplage inductif, spectroscopie à émission atomique). Le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption sont calculés comme suit :

$$TA(\%) = \frac{c_i - c_t}{c_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$Q(\text{mmol/kg}) = \frac{c_i - c_t}{\frac{m}{V}} \quad (2)$$

où C_i est la concentration initiale de l'ion, C_t est la concentration ionique à l'instant t , m la masse du bio-adsorbant et V le volume de la solution ionique.

3. Essais batch de désorption

Les essais de désorption sont conduits sur les solutions trimétalliques de zinc, cuivre et plomb directement après les essais d'adsorption sur les fibres de lin à la concentration 0,04 mol/L. Les solutions sont filtrées après adsorption à travers un papier filtre de 1 μm , pour récupérer les fibres de lin qui sont remises en solution contenant l'agent désorbant (acide nitrique 0,01 M, acide chlorhydrique 0,01 M ou hydroxyde de sodium 0,01 M) ou de l'eau ultrapure pour l'étude de cinétique (de 5 min jusqu'à 6 h). Les mêmes solutions filtrées (après adsorption) sont filtrées une seconde fois à travers le papier filtre en nylon de 0,45 μm et des échantillons de 40 mL sont récupérés pour les analyses avec l'appareil ICP-AES. De la même manière, à la fin des essais de désorption, les solutions sont filtrées à travers le papier filtre en nylon de 0,45 μm et des échantillons de 40 mL sont récupérés pour les analyses. Différentes concentrations des agents désorbants (0,01M, 0,001M, 0,0001M) sont ensuite testées pour analyser l'effet de la concentration de l'agent de désorption sur l'efficacité de désorption. Le taux de désorption est calculé par la formule suivante :

$$TD(\%) = \frac{C_{ds}}{C_i - C_e} \cdot 100 \quad (2)$$

Où C_{ds} est la concentration de l'ion métallique à l'instant t dans la solution de l'essai de désorption, C_i est la concentration initiale de l'ion (0,04 mmol/L), et C_e est la concentration de l'ion à l'équilibre dans l'essai d'adsorption. La quantité $C_i - C_e$ présente ce qui a été retenu par la masse de fibres utilisées après l'essai d'adsorption (mmol/L).

Tous les essais d'adsorption et de désorption ont été menés en triplicata. Les courbes Zn_tri, Cu_tri et Pb_tri renvoient à la solution trimétallique et Zn_mono, Cu_mono et Pb_mono à la solution monométallique.

III. RÉSULTATS

1. Cinétique d'adsorption en solutions trimétallique et monométalliques

Les essais de cinétique ont permis de faire une première analyse de l'adsorption de ces ions sur les fibres de lin et de définir le temps d'équilibre pour les essais suivants. La variation du temps de contact entre 5 min à 10 h a montré une adsorption rapide pour les trois métaux dans les deux types de solutions métalliques avec un temps d'équilibre atteint après 60 min de contact. L'adsorption est dans l'ordre de sélectivité $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ pour les deux types de solutions trimétallique et monométallique. L'élimination des ions est généralement plus importante dans la solution monométallique, notamment pour le zinc où des taux d'adsorption de 81,8% et 60,0% ont été observés respectivement dans les systèmes monométalliques et trimétallique (Figure 1). Pour le

cuivre la différence entre les taux d'adsorption est moins importante (80,1% en monométallique et 75,4% en trimétallique). Pour le plomb le taux d'adsorption est de 94% dans les deux types de solutions (Figure 1). Ainsi, le plomb n'est pas influencé par la présence des ions de cuivre et de zinc, contrairement au zinc qui est moins bien adsorbé en présence des ions de cuivre et de plomb. Une baisse d'adsorption de 20% du zinc en solution trimétallique par rapport à la solution monométallique est observée.

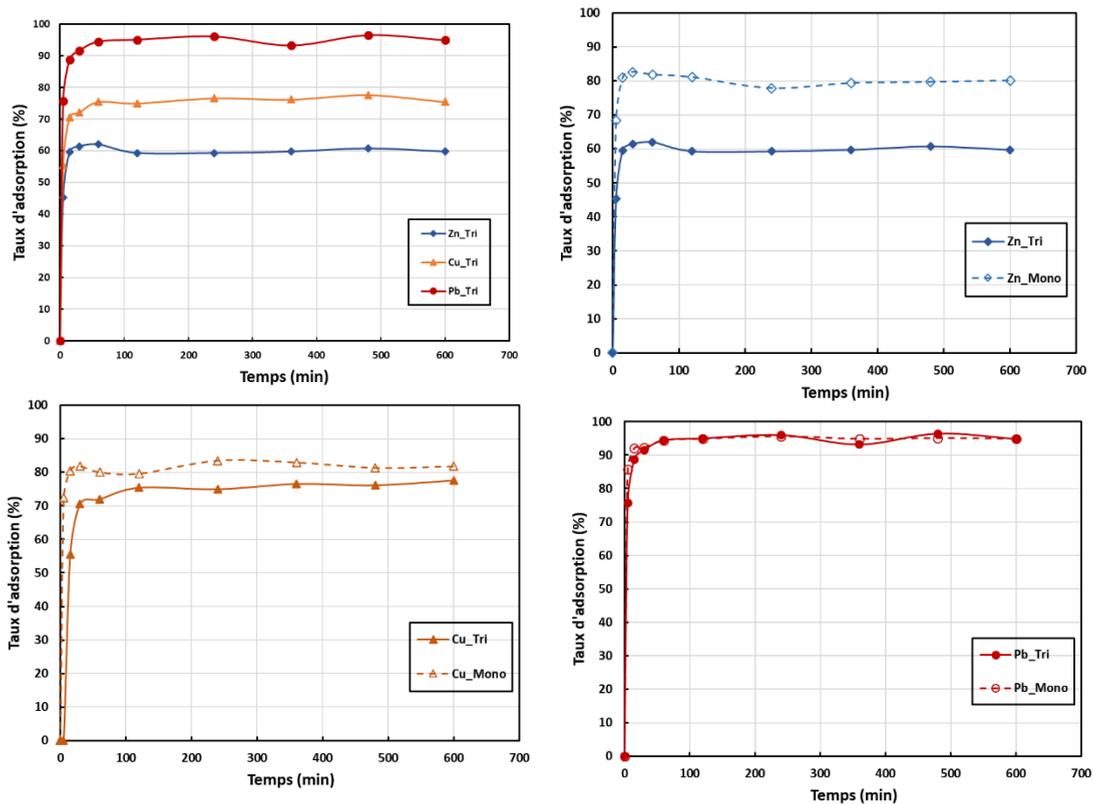


FIGURE 1. Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb sur les fibres de lin en solution trimétallique et monométalliques.

2. Courbes de biosorption : Effet de la concentration initiale

Afin d'étudier l'effet de la concentration métallique initiale dans les deux types de systèmes, des essais ont été réalisés avec des solutions, monométalliques et trimétalliques, en zinc, cuivre et plomb avec des concentrations allant de 0,04 à 1,2 mmol/L, un pH de 6,4 et une concentration de 2 g/L d'adsorbant. Les résultats ont montré une diminution des taux d'adsorption des trois métaux en fonction de la concentration initiale dans les deux types de systèmes et parallèlement, une augmentation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale pour les trois ions

est observée, sauf pour le zinc en solution trimétallique où la capacité d'adsorption diminue quand la concentration initiale augmente (Figure 2).

Dans le système non-compétitif, l'ordre de sélectivité est généralement dans l'ordre $Pb \approx Cu > Zn$ avec des capacités d'adsorption maximales respectives de 112,3, 119,2 et 80,1 mmol/kg correspondant à des taux d'adsorption de 31,3%, 32,3% et 24,1%. Les essais compétitifs ont montré un ordre de sélectivité de $Pb > Cu \gg Zn$, attestant une adsorption très privilégiée des ions de cuivre et plomb par rapport au zinc. Pour le plomb et le cuivre, la capacité d'adsorption a augmenté de 19,9 à 90,7 mmol/kg et de 16,1 à 66,4 respectivement quand la concentration initiale est passée de 0,04 à 1,2 mmol/L. Le zinc, par contre, avait un comportement différent. La capacité d'adsorption du zinc par les fibres est très faible et diminue lorsque la concentration métallique initiale dans la solution augmente. Elle est passée de 13,0 à 2,7 mmol/kg lorsque la concentration initiale est passée de 0,04 à 1,2 mmol/L. Ces résultats montrent clairement une grande affinité chimique des ions de plomb et cuivre avec les fibres de lin, et un effet de compétition important qui empêche l'adsorption du zinc en présence des autres ions.

L'ordre de sélectivité suit le même ordre des électronégativités des ions $Pb (2,33) > Cu (1,90) > Zn (1,65)$, ce qui justifie la meilleure attraction du plomb vers les sites d'adsorption. Ces résultats peuvent également être expliqués par le fait que le rayon hydraulique du plomb (4,01 Å) est plus petit que celui du cuivre (4,19 Å) qui est à son tour plus petit que celui du zinc (4,30 Å), ce qui permet principalement au plomb de former de fortes liaisons avec les groupes fonctionnels de l'adsorbant (Park et al., 2016).

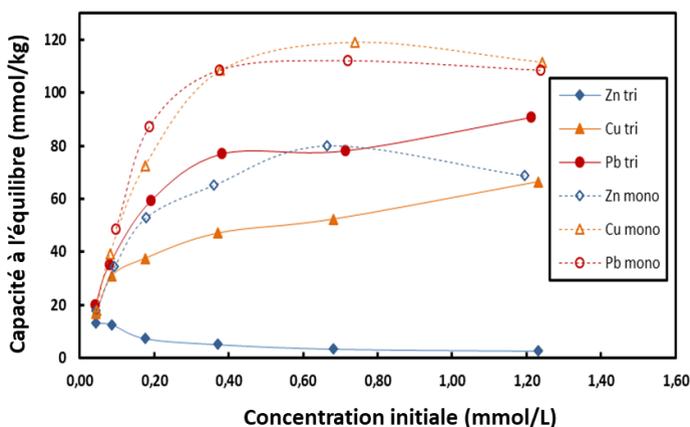


FIGURE 2. Courbes de biosorption des ions de zinc, cuivre et plomb en solutions trimétallique et monométalliques.

3. Cinétique de désorption en solution trimétallique

La figure 3 présente les taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb en fonction du temps,

pour l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium tous à la concentration 10^{-2} mol/L, et l'eau ultrapure. Les taux de désorption indiquent une forte désorption des trois ions des fibres de lin avec l'utilisation des acides nitrique HNO_3 et chlorhydrique HCl , à partir des premières cinq minutes de contact. La cinétique de désorption est très rapide et peu de différence est remarquée au-delà de cinq minutes. Le zinc, particulièrement a été complètement désorbé. Les taux de désorption sont de Zn (104%) > Cu (94%) > Pb (80%) avec l'utilisation de l'acide nitrique, et Zn (106 %) > Cu (93%) > Pb (73%) avec l'utilisation de l'acide chlorhydrique. Ces taux de désorption élevés ont également été observés par d'autres chercheurs (Martins et al., 2006, Mata et al., 2009, Abdolali et al., 2015). Pour le NaOH , la désorption est plus lente et moins importante pour les trois ions, et la sélectivité observée est de Zn (62 %) > Pb (12%) > Cu (7%). Compte à l'eau ultrapure, la fixation des métaux est pérenne, très peu de relargage est observé pour le zinc (7%), cuivre (3%) et plomb (0,7%).

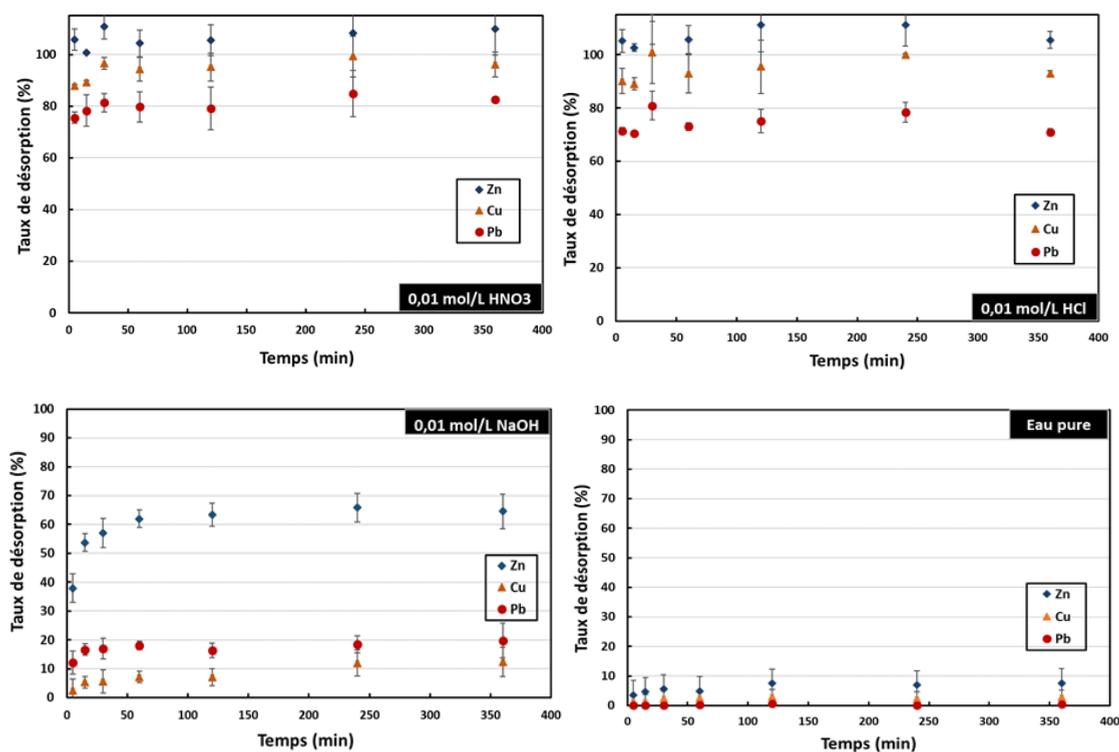


FIGURE 3. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 0,01 M de HNO_3 , 0,01 M HCl , 0,01 M NaOH et eau ultrapure.

4. Effet de la concentration de l'agent de désorption

La concentration de l'agent de désorption est un paramètre important qui influe sur l'efficacité de désorption. En plus de la concentration 10^{-2} M des acides nitrique et chlorhydrique et de

l'hydroxyde de sodium, deux autres concentrations de 10^{-3} M et 10^{-4} M ont été testées pour les trois agents de désorption. La concentration métallique prise est de $0,04 \text{ mmol.L}^{-1}$ et le temps de contact maintenu est de 60 min. Les résultats obtenus montrent clairement un accroissement de l'efficacité de désorption avec l'augmentation de la concentration des agents désorbants de 10^{-4} à 10^{-2} mol.L $^{-1}$, pour les trois ions (Figure 4). Pour les acides, ces taux de désorption sont plus importants que pour l'hydroxyde de sodium, avec les mêmes sélectivités observées en cinétique, soit de $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ pour les acides et $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ pour le NaOH.

La hausse d'efficacité de désorption avec l'augmentation de la concentration des acides chlorhydrique et nitrique revient à la forte quantité d'ions H_3O^+ dans la solution qui permet un meilleur détachement des ions fixés sur l'adsorbant (Abdolali et al., 2015). Le zinc est l'ion qui se désorbe le mieux dans toutes les conditions testées, témoignant ainsi de liaisons chimiques faibles avec la surface de l'adsorbant (Velázquez et al., 2013) qui peuvent être d'origines électrostatiques ou de liaisons de complexation de sphère externe.

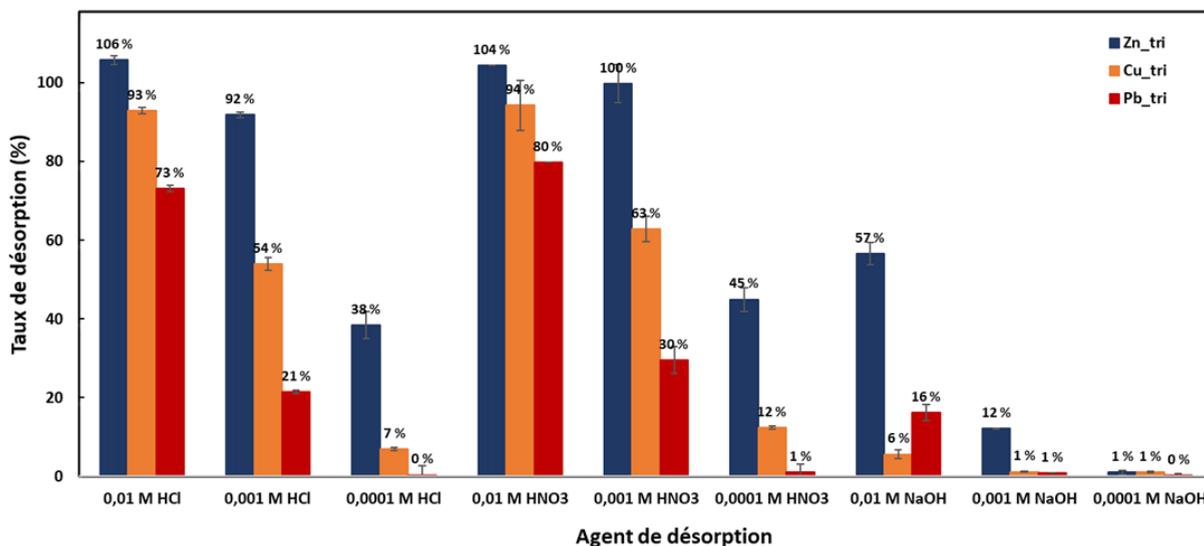


FIGURE 4. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à $0,04 \text{ mmol.L}^{-1}$ avec HCl, HNO $_3$ et NaOH à quatre concentrations (10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} mol/L)

CONCLUSION

Les fibres de lin ont montré une bonne efficacité d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb en solutions monométalliques et trimétalliques, avec un ordre de sélectivité de $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ et un temps d'équilibre de 60 minutes. Les capacités d'adsorption en système monométallique sont supérieures à celles en système trimétallique. Une désorption importante de ces métaux a été observée ensuite dans des solutions acides et basique avec un ordre de sélectivité inverse dans le cas des acides nitrique et chlorhydrique $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ et une sélectivité de $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ dans le cas de l'hydroxyde de sodium. Par ailleurs, une absence de relargage est constatée dans l'eau ultrapure témoignant d'une fixation pérenne d'ions métalliques.

REMERCIEMENTS

Remerciements au groupe Depestel et au laboratoire Cobra de l'Insa-Rouen pour leurs collaborations.

RÉFÉRENCES

Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Zhou, J. L., Du, B., Wei, Q., ... & Nguyen, P. D. (2015). Characterization of a multi-metal binding biosorbent: chemical modification and desorption studies. *Bioresource technology*, 193, 477-487. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.123>

Coelho, G. F., Gonçalves Jr, A. C., Nóvoa-Muñoz, J. C., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., ... & Núñez-Delgado, A. (2016). Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. *Journal of Cleaner Production*, 139, 1496-1503. <https://doi-org-s.fennec.u-pem.fr/10.1016/j.jclepro.2016.09.021>

El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N. K., & Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1-3), 162-173. <https://doi-org-s.fennec.u-pem.fr/10.1016/j.desal.2007.01.206>

Krishnani, K. K., Meng, X., Christodoulatos, C., & Boddu, V. M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of hazardous materials*, 153(3), 1222-1234. <https://doi-org-s.fennec.u-pem.fr/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113>

Martins, B. L., Cruz, C. C., Luna, A. S., & Henriques, C. A. (2006). Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 27(3), 310-314. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.007>

Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2009). Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 289-301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.001>

Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D., & Seo, D. C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.093>

Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S., & Bhangar, M. I. (2009). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1203-1208. <https://doi-org-s.fennec.u-pem.fr/10.1016/j.jhazmat.2009.01.126>

Shukla, S.R., Pai, R.S. (2005). Adsorption of Cu, Ni, and Zn on modified jute fibers. *Bioresource Technology*, 96(13), 1430-1438. <https://doi-org-s.fennec.u-pem.fr/10.1016/j.biortech.2004.12.010>

Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Dhanjal, D. S., Sharma, K., Samuel, J., & Singh, J. (2020). Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Science of The Total Environment*, 709, 135895. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135895>

Velázquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.049>