

Adsorption compétitive et non compétitive de six métaux sur des fibres de lin locales

Juliette Vievard

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

INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, CNRS, Normandie Univ, COBRA UMR 6014, F-76000 Rouen, France

RESUME

Au cours des dernières décennies, les activités humaines ont engendré une importante pollution de l'environnement, par de nombreux polluants, tels que les métaux lourds. Pour tenter de diminuer cette pollution, la bio-adsorption (méthode eco-friendly utilisant un adsorbant biosourcé) est désormais très utilisée pour éliminer les polluants des eaux. Dans cette étude, des fibres de lin locales sont utilisées pour dépolluer des eaux de 6 métaux lourds (Cd(II), Cu(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)), présents à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Différents paramètres pouvant affecter l'adsorption des métaux ont été étudiés : concentration en adsorbant, concentration initiale en polluant et temps de contact. Des essais batch ont été réalisés avec des solutions contenant un seul métal à la fois (solution mono-élément) et avec les 6 métaux simultanément (solution multi-élément), afin d'étudier un potentiel effet de compétition. Des modèles cinétiques et des isothermes ont été utilisés pour modéliser le comportement d'adsorption des métaux lourds sur les fibres de lin. Notamment, pour les essais en multi-élément, le modèle de Langmuir Compétitif a été appliqué pour analyser les données expérimentales obtenues. Dans la gamme des concentrations étudiées ($\mu\text{g/L}$), les résultats montrent une absence de compétition des métaux lourds pour les sites d'adsorption des fibres de lin.

Mots-clefs adsorption, fibres de lin, métaux lourds, cinétique, isothermes

I. INTRODUCTION

L'urbanisation croissante, et la modification de la fréquence des épisodes pluvieux ont généré une augmentation du volume d'eaux pluviales nécessitant une gestion accrue. Cela oblige les pouvoirs publics à légiférer drastiquement, notamment avec la loi « climat et résilience », qui impose la réduction de la consommation d'espaces naturels ou agricoles, avant d'atteindre la zéro artificialisation nette (ZAN) en 2050. Par ailleurs, il est estimé que les zones soumises à l'aléa ruissellement sont bien plus étendues que celles soumises aux inondations, mais encore peu connues, car il s'agit d'un risque diffus. Un projet de cartographie face à cet aléa est en cours, certaines zones ne peuvent compter que sur les eaux de surface, il est donc nécessaire de les préserver. La gestion des eaux pluviales urbaines est obligatoire depuis 2020 pour les communautés d'agglomérations, mais posent des difficultés. Pour faire face à ces volumes importants, des solutions alternatives ont été mises en place, telles que des réservoirs enterrés, des bassins de rétention, des chaussées perméables ou des noues. Ces solutions ont été élaborées au fil

des années en complément aux deux types de réseaux d'assainissement traditionnels (Abbar et al., 2017). Des équipements collectifs de récupération des eaux de pluie sont intégrés dans des programmes d'aménagement globaux. Au regard des enjeux, il convient d'assurer une politique de gestion des eaux pluviales en contribuant à leur assainissement durable. Les eaux pluviales, bien que nettement moins polluées que les eaux usées, sont néanmoins néfastes à l'environnement, à cause de leur caractère chronique et cumulatif et la nature des polluants issus du lessivage des surfaces urbaines. En effet, la fraction en polluant dissoute peut être élevée. La mise en place de dispositifs adsorbants, comme des textiles échangeurs d'ions (choisis en fonction des contaminants), permet sa rétention avant le rejet au niveau des avaloirs. C'est dans ce cadre que se situe cette étude sur le TRI (Territoire à Risques Importants) du Havre, où sont recensés un certain nombre d'aléas, comme des débordements de cours d'eau, le ruissellement urbain, péri-urbain ou rural et la submersion marine.

Différents types de polluants peuvent être retrouvés dans la nature, comme les polluants organiques, inorganiques, radioactifs et microbiens. Parmi les polluants organiques, il est possible de retrouver les pesticides, les colorants, les hydrocarbures aromatiques polycycliques ainsi que des résidus de produits pharmaceutiques. Pour les polluants inorganiques, les engrais, les substances halogénées ou les métaux lourds peuvent être cités (Madhav et al., 2019). Ces derniers sont considérés comme étant l'une des familles de polluants les plus toxiques, notamment parce qu'ils peuvent provoquer des maladies chroniques ou aiguës. Les métaux lourds peuvent être déversés dans les eaux par différents types d'industries : la transformation du pétrole, la métallurgie, la production de produits chimiques ou les centrales électriques. Plus précisément, les sédiments dans les canalisations, les dépôts atmosphériques, la circulation et les matériaux de construction ont été identifiés comme contribuant à la pollution des eaux pluviales. Les matériaux de construction sont aussi considérés comme une source importante, notamment les produits galvanisés (pour le Zn(II)) et les toitures (pour le Cu(II)) (Sörme and Lagerkvist, 2002). De nombreuses études ont été menées, depuis des années, sur l'utilisation de différentes méthodes pour éliminer les polluants des eaux, telles que la filtration sur membrane, l'oxydation ou la réduction chimique, la coagulation ou la floculation, l'osmose inverse et l'adsorption. Parmi ces méthodes, la bio-adsorption est une méthode prometteuse de dépollution de l'eau. Elle est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces et les plus économiques pour l'élimination de polluants. Les adsorbants biosourcés peuvent être de diverses sources, notamment des déchets agricoles, d'algues, de biomasse microbienne, de roches et de matières minérales (Vievard et al., 2023).

Une étude antérieure réalisée au laboratoire a montré que l'étoupe de lin, une fibre courte générée lors de la production de fibres de lin pour les textiles, était un adsorbant biosourcé prometteur pour Cu(II), Pb(II) et Zn(II), avec une capacité d'adsorption maximale de 7,8, 23,2 et 4,6 mg/g, respectivement (Kajeiou et al., 2020). Cette étude a également mis en évidence un effet de compétition entre les métaux lourds pour les sites d'adsorption des fibres lorsque les trois métaux étaient en solution simultanément. Cela s'est traduit par une diminution des capacités d'adsorption qui passent à 3,6, 17,0 et 0,5 mg/g, pour Cu(II), Pb(II) et Zn(II), respectivement. Les études menées visent à valider les performances épuratoires d'un pilote de traitement des eaux pluviales. L'objectif du présent travail est d'étendre l'étude à d'autres métaux (Cd(II), Hg(II) et Ni(II)), avec des concentrations proches de celles des eaux de ruissellement polluées ($\mu\text{g/L}$). Plusieurs paramètres pouvant influencer l'adsorption ont été étudiés : la concentration en adsorbant, la concentration initiale en métaux et le temps de contact. De plus, l'étude a été menée d'une part, avec des solutions contenant un seul élément métallique (solutions mono-élément) et d'autre part

avec des solutions contenant simultanément l'ensemble des éléments métalliques (solutions multi-élément), afin de mettre en évidence un éventuel effet de compétition. Enfin, l'analyse et l'interprétation ont été menées en s'appuyant sur les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Langmuir Compétitif, et les modèles cinétiques pseudo-premier et pseudo-second ordre.

II. MATERIEL ET METHODES

II.1 Adsorbant biosourcé

Les fibres de lin sont fournies par le groupe Depestele, implanté en Normandie. Il s'agit de fibres courtes, appelées étoupes, non utilisées par l'industrie textile, résultant de la séparation des fibres des pailles. Un lavage de 24 heures, avant les essais d'adsorption, dans de l'eau ultrapure a été effectué pour nettoyer les fibres. Une coupe et un tamisage ont ensuite été effectués pour récupérer les fibres de taille comprise entre 200 µm et 900 µm. Les fibres ont été conservées au four à 60°C jusqu'à leur utilisation.

II.2 Préparation de l'échantillon

L'étude a été réalisée avec de l'eau ultrapure et des solutions métalliques. Le pH des solutions simulées a été ajusté à 6,4, proche du pH des eaux de ruissellement urbaines, avec des solutions de 0,1 M d'acide nitrique et d'ammoniaque. Une masse de fibres de lin a été déposée dans les tubes contenant les solutions simulées, puis une agitation à 30 rpm a été appliquée pendant un temps spécifique. A la fin du temps de contact défini, les solutions ont été filtrées et stockées dans un congélateur à -18°C jusqu'à l'analyse par ICP-MS. Chaque essai a été réalisé en trois exemplaires.

II.3 Optimisation des paramètres d'adsorption des métaux sur les fibres de lin

Trois paramètres expérimentaux ont été étudiés pour déterminer les conditions optimales d'adsorption des métaux lourds sur les fibres de lin : la concentration en fibres de lin, la concentration initiale en métaux lourds et le temps de contact. Pour déterminer les paramètres optimaux, deux indicateurs ont été calculés à partir des concentrations initiales et à l'équilibre déterminées par ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) : l'efficacité d'élimination R (Eq. 1) et la capacité d'adsorption q (Eq. 2).

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Avec C_i et C_e les concentrations initiales et à l'équilibre (mg/L), respectivement, V le volume de la solution (L), et m la masse des fibres de lin (g).

Le logiciel commercial Origin Pro (version 95e) a été utilisé pour estimer la capacité d'adsorption maximale des métaux et les paramètres d'adsorption pour les modèles de Langmuir, Freundlich, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour les solutions mono-éléments. Le logiciel commercial Athena Visual Studio a été utilisé pour estimer la capacité maximale d'adsorption des métaux pour les solutions multi-éléments (Stewart and Caracotsios, 2008). Les intervalles

crédibles, exprimés par les intervalles de confiance asymptotiques à 95 %, et la matrice de covariance ont été estimés à l'aide du progiciel GREGPLUS.

II.4 Cinétique et isothermes d'adsorption

- Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont utilisées pour comprendre le processus contrôlant la vitesse d'adsorption (Hussain et al., 2022). Les modèles du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-second ordre (PSO) sont utilisés.

Le modèle de pseudo-premier ordre, également appelé modèle de premier ordre de Lagergren, se présente sous la forme intégrée suivante (Eq. 3) :

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

Avec q_t la capacité d'adsorption (mg/g) après le temps de contact t , q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) et k_1 la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre. Si les résultats expérimentaux correspondent à ce modèle, cela implique une physisorption régie par des étapes de diffusion entre les métaux lourds et les sites d'adsorption des fibres de lin.

L'équation du pseudo-second ordre est décrite par la forme intégrée suivante (Eq. 4) :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

Avec q_t la capacité d'adsorption (mg/g) après le temps de contact t , q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) et k_2 la constante de vitesse d'adsorption du second ordre. Si les résultats expérimentaux correspondent à ce modèle, cela implique une chimisorption.

- Isothermes d'adsorption – solutions mono-éléments

Afin de décrire les caractéristiques des processus d'adsorption, les courbes de bio-adsorption ont été ajustées par les modèles de Freundlich et de Langmuir. Le modèle de Freundlich (Eq. 5) décrit une surface hétérogène et ne montre aucune saturation limite. Chaque site d'adsorption pourrait contenir plusieurs molécules en épaisseur, ce qui permettrait une adsorption réversible (Proctor and Toro-Vazquez, 1996). Le modèle de Langmuir (Eq. 6) suppose une surface de l'adsorbant homogène et que tous les sites actifs sont de même énergie. Chaque site d'adsorption ne peut contenir qu'une molécule en épaisseur et le polluant ne se concentre que sur les sites inoccupés (Febrianto et al., 2009).

Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante (Eq. 5) :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), K_f (mg/g)(L/mg), n la constante de Freundlich et C_e (mg/L) la concentration du polluant à l'équilibre. La valeur de la constante de Freundlich peut fournir des informations sur le processus d'adsorption : $2 < n < 10$ indique une bonne adsorption, $1 < n < 2$ indique une adsorption modérément difficile, et $1 < n$ indique mauvaise adsorption.

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante (Eq. 6) :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), q_{\max} (mg/g) la capacité d'adsorption maximale, K_L (L/mg) la constante d'interaction adsorbant/polluant et C_e (mg/L) la concentration du polluant à l'équilibre.

- Isothermes d'adsorption – solutions multi-éléments

Les modèles utilisés pour décrire l'adsorption d'un seul polluant peuvent être modifiés pour décrire le comportement d'adsorption de plusieurs polluants simultanément. Dans cette étude, le modèle de Langmuir est modifié pour devenir l'isotherme compétitive de Langmuir (Aksu, 2002).

Le modèle est décrit par l'équation suivante (Eq. 7) :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^6 K_{L,j} C_{e,j}} \quad (7)$$

Avec $q_{e,i}$ (mg/g) la capacité d'adsorption du polluants i à l'équilibre, $q_{\max,i}$ (mg/g) la capacité d'adsorption maximale du polluants i , $K_{L,i}$ et $K_{L,j}$ (L/mg) les constantes d'interaction adsorbant/polluant et $C_{e,i}$ et $C_{e,j}$ (mg/L) les concentrations des polluants i et j à l'équilibre.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Optimisation des paramètres d'adsorption des métaux sur les fibres de lin

Différents paramètres ont été testés afin d'optimiser l'élimination des métaux lourds par les fibres de lin. En effet, le temps de contact, la concentration en adsorbant et la concentration initiale en métaux ont été étudiés.

- Temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption des métaux a été étudié en prélevant un volume d'un même échantillon à neuf moments différents, entre 5 minutes de contact et 24 heures. La concentration en fibres était de 0,5 g/L et la concentration initiale en métal de 200 µg/L. Le temps de contact optimal traduit le temps nécessaire pour atteindre un équilibre entre les concentrations des métaux lourds présents en solution aqueuse et à la surface des fibres de lin. La figure 1 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption pour les solutions mono (Fig. 1.a) et multi-éléments (Fig. 1.b). Les barres d'erreur ont été déterminées à partir de l'écart-type obtenu pour les trois essais.

Les essais avec les deux types de solutions (mono-éléments et multi-éléments) ont montré que l'adsorption des métaux par les fibres de lin est très rapide, avec un temps d'équilibre atteint après 60 minutes de contact. Le taux d'adsorption augmente rapidement au début de l'essai en raison de la grande disponibilité des sites, avant de se stabiliser en raison d'une diminution des sites vacants. Une répulsion entre les métaux adsorbés et ceux encore présents dans la solution pourrait également expliquer la stabilisation. Au temps d'équilibre de 60 minutes, les taux d'adsorption sont compris entre 61 % pour le Hg(II) et 85 % pour le Cd(II) et le Pb(II) pour les solutions mono-éléments, et entre 57 % pour le Hg(II) et 90 % pour le Pb(II) pour les solutions multi-éléments.

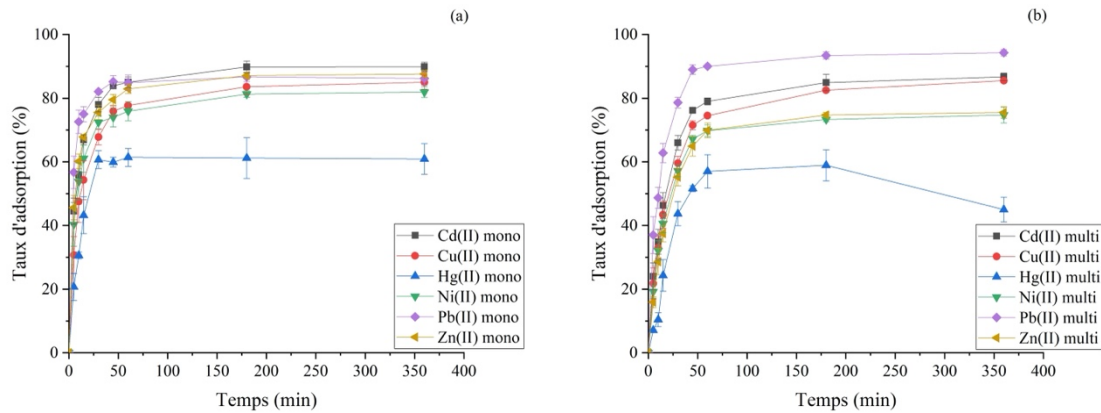


FIGURE 1. Effet du temps de contact sur l'adsorption dans des solutions mono-éléments (a) et multi-éléments (b)

- Concentration en fibres de lin

Pour étudier l'effet de la concentration en fibres de lin sur l'adsorption des métaux, six concentrations ont été testées (0,14, 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 et 4,00 g/L). Les solutions ont été préparées avec une concentration de métaux lourds de 200 µg/L et un temps de contact fixé à 60 minutes. La figure 2 présente l'effet de la concentration en fibres sur l'adsorption des métaux pour les solutions mono (Fig. 2.a) et multi-éléments (Fig. 2.b). Le taux d'adsorption des métaux lourds augmente rapidement avec la concentration en fibres de lin pour atteindre un plateau autour de 0,5 g/L pour les solutions mono-éléments, et 2 g/L pour solutions multi-éléments. Ce résultat prévisible s'explique par un accroissement de sites d'adsorption disponibles avec l'augmentation de la concentration d'adsorbant. La concentration de 0,5 g/L a été conservée pour l'étude de l'effet des autres paramètres. De plus, pour les deux types de solution, le Pb(II) est le métal le plus adsorbé, avec un taux maximal supérieur à 98 %, et le Hg(II) le moins adsorbé, avec un taux maximal de 67 %, obtenu à la concentration optimale en fibres de lin de 2 g/L dans les solutions multi-éléments. Aux concentrations optimales en fibres, les taux des autres métaux sont compris entre 86 % pour Ni(II) et 89 % pour Cd(II) pour les solutions mono-éléments, et entre 91 % pour Zn(II) et 98 % pour Cd(II) pour les solutions multi-éléments.

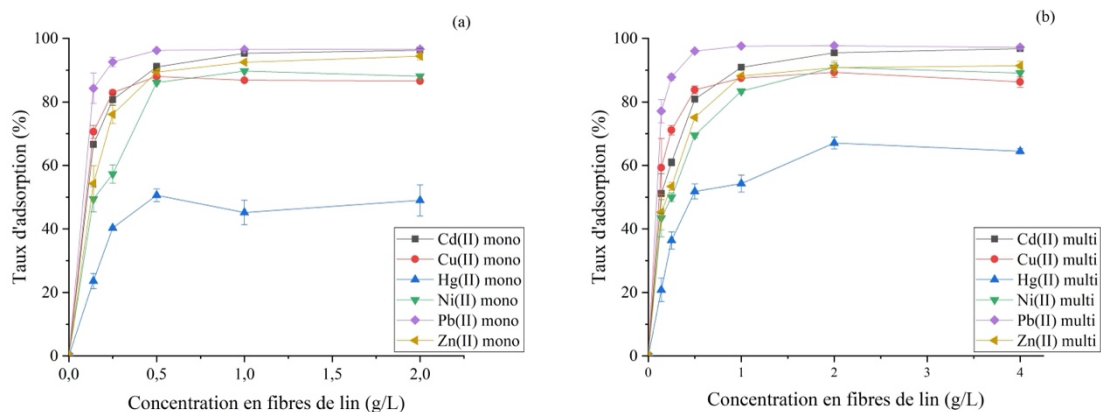


FIGURE 2. Effet de la concentration en fibres de lin sur l'adsorption des métaux dans des solutions mono-éléments (a) et multi-éléments (b)

- Concentration initiale en métaux lourds

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en métaux sur l'adsorption des métaux, plusieurs concentrations initiales ont été testées, allant de 50 $\mu\text{g/L}$ à 8 mg/L . Une concentration en fibres de lin de 0,5 g/L et un temps de contact de 60 minutes ont été fixés pour l'étude. La figure 3 représente l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux pour les solutions mono (Fig. 3.a) et multi-éléments (Fig. 3.b).

En général, le taux d'adsorption augmente légèrement au début, puis diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en métaux dans les deux types de solution. Cette diminution peut être causée par un nombre excessif de métaux par rapport au nombre de sites d'adsorption disponibles ou par l'augmentation des forces de cohésion entre eux dans la solution. Les taux d'adsorption optimaux sont obtenus pour des concentrations de 200 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 3.a), sauf pour le Hg(II) en solution mono-élément et de 100 $\mu\text{g/L}$ (Fig.3.b) pour les solutions multi-éléments. La concentration de 200 $\mu\text{g/L}$ a été conservée pour l'étude des autres paramètres.

La figure 3.a montre, qu'à l'exception du Ni(II), pour lequel un palier synonyme de la saturation des fibres a été atteint autour de 4 mg/L , la saturation n'est toujours pas atteinte à une concentration initiale de 8 mg/L en solution mono-élément. En revanche, pour les solutions multi-éléments, la saturation des fibres a été atteinte autour de 4 mg/L pour tous les métaux, à l'exception du Pb(II) pour lequel l'adsorption diminue encore à 8 mg/L . Pour les autres métaux, à cette concentration initiale, le taux d'adsorption était compris entre 5% pour Ni(II) et 30% pour Cu(II).

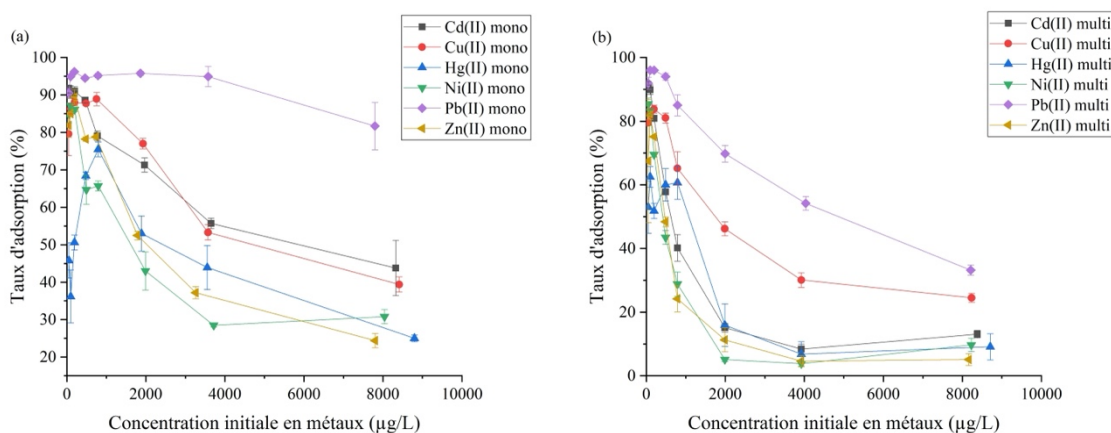


FIGURE 3. Effet de la concentration initiale en métaux sur l'adsorption dans des solutions mono-éléments (a) et multi-éléments (b)

III.2 Cinétique et isothermes d'adsorption

- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption fournit des données importantes sur les mécanismes d'absorption à l'interface solide-solution. Les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour l'analyse des cinétiques d'adsorption. Le tableau 1 résume les paramètres des deux modèles appliqués aux essais réalisés avec une concentration en fibres de lin de 0,5 g/L et une concentration initiale en métaux de 200 $\mu\text{g/L}$.

TABLEAU 1. Valeurs déterminées des paramètres des modèles PFO et PSO (Mo = Solution mono-élément, Mu = solution multi-élément)

| Métaux lourds | Type de solution | PFO | | | PSO | | |
|---------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------|
| | | q_e (mg/g) | k_1 (/min) | R^2 | q_e (mg/g) | k_2 (g/mg.min) | R^2 |
| Cd(II) | Mo | 0,171 | 0,111 | 0,937 | 0,180 | 0,995 | 0,986 |
| Cu(II) | Mo | 0,160 | 0,075 | 0,950 | 0,174 | 0,639 | 0,996 |
| Hg(II) | Mo | 0,127 | 0,073 | 0,951 | 0,136 | 0,776 | 0,919 |
| Ni(II) | Mo | 0,150 | 0,118 | 0,932 | 0,159 | 1,19 | 0,996 |
| Pb(II) | Mo | 0,174 | 0,195 | 0,888 | 0,182 | 2,03 | 0,968 |
| Zn(II) | Mo | 0,169 | 0,130 | 0,917 | 0,179 | 1,718 | 0,997 |
| Cd(II) | Mu | 0,170 | 0,052 | 0,993 | 0,173 | 0,662 | 0,977 |
| Cu(II) | Mu | 0,167 | 0,046 | 0,984 | 0,177 | 0,412 | 0,991 |
| Hg(II) | Mu | 0,112 | 0,042 | 0,898 | 0,128 | 0,201 | 0,834 |
| Ni(II) | Mu | 0,146 | 0,055 | 0,996 | 0,146 | 1,05 | 0,967 |
| Pb(II) | Mu | 0,186 | 0,076 | 0,972 | 0,195 | 0,670 | 0,979 |
| Zn(II) | Mu | 0,148 | 0,047 | 0,998 | 0,146 | 0,934 | 0,961 |

A l'exception du Hg(II), les cinétiques d'adsorption pour l'ensemble des essais suivent correctement les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, le deuxième étant légèrement meilleur. Ceci laisse supposer des réactions de chimisorption et de physisorption.

- Isothermes d'adsorption – solutions mono-éléments

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été appliquées aux données d'adsorption des solutions mono-éléments. Les coefficients des deux modèles sont présentés dans le tableau 2.

TABLEAU 2. Valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les solutions mono-éléments

| Métaux lourds | Langmuir | | | Freundlich | | |
|---------------|------------------|--------------|--------------|------------|------------------------------------|--------------|
| | q_{max} (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 | n | K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n} | R^2 |
| Cd(II) | 10,1 | 0,53 | 0,971 | 1,92 | 3,31 | 0,995 |
| Cu(II) | 7,0 | 1,38 | 0,943 | 2,28 | 3,29 | 0,975 |
| Hg(II) | 5,2 | 0,79 | 0,979 | 2,11 | 1,90 | 0,950 |
| Ni(II) | 2,9 | 1,71 | 0,983 | 2,80 | 1,47 | 0,975 |
| Pb(II) | 15,2 | 3,90 | 0,994 | 2,04 | 11,1 | 0,949 |
| Zn(II) | 3,8 | 1,61 | 0,939 | 2,56 | 1,90 | 0,984 |

Les résultats ont été ajustés aux deux modèles avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,939. Hg(II) et Pb(II) sont mieux modélisés par l'isotherme de Langmuir, qui suppose une énergie homogène et des sites énergétiquement équivalents à la surface de l'adsorbant. Cd(II), Cu(II) et Zn(II) sont mieux modélisés par l'isotherme de Freundlich, qui suppose que l'énergie présente à la surface de l'adsorbant est hétérogène. Les coefficients de détermination obtenus pour Ni(II) sont

similaires pour les deux modèles testés. De plus, pour tous les métaux, sauf pour le Cd(II), la constante de Freundlich est comprise entre 2 et 10, ce qui implique une bonne capacité d'adsorption. Un ordre de sélectivité basé sur l'isotherme de Langmuir a été déterminé $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Hg(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$.

- Isothermes d'adsorption – solutions multi-éléments

Les isothermes classiques de Langmuir et de Freundlich ont été appliquées aux données d'adsorption pour les solutions multi-éléments. Les résultats ont été non satisfaisants avec des coefficients de détermination faibles inférieurs à 0,756. Ceci montre que ces deux modèles ne sont pas adaptés à l'adsorption multi-éléments car ils ne prennent pas en compte une potentielle interaction entre les différents métaux lourds. L'isotherme de Langmuir compétitive a donc été appliquée aux données d'adsorption pour les solutions multi-éléments. Pour cela, deux logiciels de modélisation ont été utilisés. Les paramètres trouvés ont été répertoriés dans le tableau 3.

Les intervalles de crédibilité sont inférieurs à 50 %, ce qui signifie que les valeurs prédites étaient correctement estimées. L'ordre de sélectivité est le même que pour les solutions mono-éléments.

TABLEAU 3. Valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir compétitive pour les solutions multi-éléments

| Métaux lourds | q_{\max} (mg/g) | Intervalle de crédibilité (%) | K_L (L/mg) | Intervalle de crédibilité (%) |
|---------------|-------------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| Cd (II) | 10,3 | 8,7 | 0,51 | 19,7 |
| Cu (II) | 6,8 | 5,7 | 1,58 | 17,8 |
| Hg (II) | 4,9 | 8,8 | 0,93 | 23,7 |
| Ni (II) | 3,0 | 10,6 | 1,28 | 29,0 |
| Pb (II) | 15,3 | 3,2 | 3,81 | 8,4 |
| Zn (II) | 4,0 | 9,8 | 1,13 | 26,5 |

III.3 Compétition entre les métaux lourds

Les coefficients de variation, entre les capacités d'adsorption maximales déterminées pour les solutions mono-éléments et multi-éléments, ont été calculés afin d'identifier un potentiel effet de compétition des métaux lourds pour les sites d'adsorption. Il se définit comme étant cent fois le rapport de l'écart-type (entre les capacités des solutions mono et multi-éléments) sur la valeur moyenne des capacités maximales (moyenne des capacités des solutions mono et multi-éléments).

Les coefficients de variation obtenus sont inférieurs à 5 %. Ces valeurs nous permettent de supposer que les métaux lourds possèdent une capacité d'adsorption maximale similaire pour les solutions mono et multi-éléments. L'adsorption des métaux lourds n'est donc pas impactée par la présence d'autres métaux en solution pour des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Une étude antérieure réalisée au laboratoire sur l'adsorption de Cu(II), Pb(II), et Zn(II), à des concentrations de l'ordre de mg/L, par les fibres de lin a montré un effet de compétition entre Cu(II) et Zn(II), mais pas pour Pb(II) (Kajeiou et al., 2020). Les résultats de notre étude et de l'étude antérieure permettent de conclure que l'effet de compétition des métaux dépend de leur niveau de concentration. En effet, Cu(II) et Zn(II) étaient en compétition à des concentrations de l'ordre de mg/g, et non à des concentrations de l'ordre de $\mu\text{g/g}$.

TABLEAU 4. Etude de l'effet de compétition des métaux lourds pour les sites d'adsorption des fibres de lin

| Heavy metal | $q_{\max \text{ single}}$ (mg/g) | $q_{\max \text{ multi}}$ (mg/g) | Coefficient of variation (%) |
|-------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Cd (II) | 10.1 | 10.3 | 1.4 |
| Cu (II) | 7.0 | 6.8 | 2.0 |
| Hg (II) | 5.2 | 4.9 | 4.2 |
| Ni (II) | 2.9 | 3.0 | 2.4 |
| Pb (II) | 15.2 | 15.3 | 0.5 |
| Zn (II) | 3.8 | 4.0 | 3.6 |

IV. CONCLUSION

Cette étude a montré que l'utilisation de fibres de lin locales pouvait efficacement nettoyer les eaux pluviales de six métaux lourds. Les paramètres optimaux d'adsorption ont été déterminés pour des solutions contenant un seul métal et contenant les six métaux simultanément, ce qui a permis de mettre en avant une absence de compétition des métaux pour les sites d'adsorption. L'ambition finale de ce projet est le développement d'un système filtrant, qui serait placé à l'entrée d'un bassin de rétention, pour nettoyer efficacement des eaux polluées en métaux. Deux premières études avaient montré que l'utilisation de sable et de disques de géotextile composés de fibres de lin au sein de ce système permettait une bonne capacité globale de rétention de trois métaux lourds adsorbés sur des particules en suspension et dissouts. La présente étude a montré que le géotextile était en mesure d'adsorber trois métaux supplémentaires. Ces résultats peuvent servir d'indicateur prometteur pour l'utilisation de matériaux à base de fibres de lin dans la conception de systèmes de traitement des eaux de ruissellement, visant l'élimination de métaux solubles ou adsorbés aux particules en suspension.

REFERENCES

- Abbar, B. et al. *Environmental Technology* 2017, 38, 2964–2978. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1284270>
- Aksu, Z. et al. *Water Research*, 2002, 36, 3063–3073. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00530-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00530-9)
- Febrianto, J. et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162, 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
- Hussain, Z. et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422, 126778. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126778>
- Kajeiou, M. et al. *Chemosphere*, 2020, 260, 127505. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127505>
- Madhav, S. et al. *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, 2019 https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-0_4
- Proctor, A. et al. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, 73, 1627–1633. <https://doi.org/10.1007/BF02517963>
- Sörme, L. et al. *Science of The Total Environment*, 2002, 298, 131–145. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00197-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00197-3)
- Stewart, W.E. et al. *Computer-Aided Modeling of Reactive Systems*, 2008, John Wiley & Sons.
- Vievard, J. et al. *Toxics*, 2023, 11, 404. <https://doi.org/10.3390/toxics11050404>