

Adsorption compétitive des ions de zinc, cuivre et plomb sur les fibres de lin

Meriem KAJEIOU⁽¹⁾, Abdellah ALEM⁽¹⁾, Soumaya MEZGHICH⁽²⁾, Anne PANTET⁽¹⁾

¹ LOMC, UMR 6294 CNRS-Université du Havre, 53 rue de Prony, BP 540, 76058 Le Havre.
meriem.kajeiou@univ-lehavre.fr

² COBRA, UMR 6014 CNRS-INSA Rouen, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France.
soumaya.mezghich@insa-rouen.fr

RESUME. L'objectif de cette étude est d'examiner les meilleures conditions pour tester en vraie grandeur un dispositif de filtration des eaux de ruissellement urbaines pour évaluer la capacité d'adsorption des fibres de lin produites en Normandie. Il sera placé sur un parking à l'entrée d'un bassin de rétention au Havre. Des essais batch ont été menés avec des solutions tri-métallique et monométalliques (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) à température ambiante et à des concentrations molaires de $0,04\text{mmol.l}^{-1}$ afin d'étudier le phénomène de compétitivité d'adsorption entre les trois métaux. Les influences sur la cinétique d'adsorption et le taux d'adsorption à l'équilibre sont analysées. Les résultats montrent une adsorption favorable pour les trois métaux dans l'ordre $Pb > Cu > Zn$ dans les deux types de solutions, avec des taux d'adsorption respectivement de 94 %, 75 % et 62 % en solution tri-métallique et 94 %, 81 % et 82 % pour la solution monométallique. L'effet de compétition est important pour le zinc, peu marqué pour le cuivre, et inexistant pour le plomb.

ABSTRACT. The objective of this study is to examine the best conditions to test a full-scale filtration device designed to treat urban runoff to evaluate the adsorption capacity of flax fibers produced in Normandy. It will be placed on a parking at the entrance of a retention basin in Le Havre. Batch tests were carried out with tri-metal and mono-metal solutions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) at room temperature with molar concentrations of 0.04mmol.l^{-1} in order to study the competition phenomenon of adsorption between the three metals. The influences on the adsorption kinetics and the adsorption rate at equilibrium are analyzed. The results show a favorable adsorption for the three metals in the order $Pb > Cu > Zn$ for both types of solutions, with adsorption rates of 94%, 75% and 62% respectively in tri-metal solution and 94%, 81% and 82% for the mono-metal solution. The effect of competition is important for zinc, not very marked for copper, and non-existent for lead.

Mots-clés : Biosorption, métaux lourds, polluants, systèmes de gestion des eaux pluviales.

Keywords: Biosorption, heavy metals, pollutants, stormwater management systems.

1. Introduction:

L'urbanisation génère une augmentation forte des taux de ruissellement, passant de 10 % en zone rurale à 55 % en milieu urbain [SAR 16], et des risques d'inondations qui peuvent être à l'origine de sérieux dégâts. A cause de l'augmentation de débits de pointe et de la diminution du taux d'infiltration, des volumes d'eaux de ruissellement importants sont à gérer auxquels s'ajoute le problème de la contamination de ces eaux [KON 05]. La captation des nanoparticules dans l'atmosphère dans les zones industrialisées et urbaines par les eaux de pluies, et au lessivage des surfaces urbaines (toitures, routes et trottoirs), les eaux de ruissellement contiennent un mélange hétérogène (particulaire à colloïdale) de composés organiques et inorganiques, des nutriments, des huiles, des graisses et des métaux lourds ([GRO 99], [ZGH 11]). Des concentrations fortes en zinc, cuivre, plomb et cadmium proviennent en effet de la corrosion des surfaces métalliques utilisées comme matériaux des toitures [HE 01]. Les concentrations en ions métalliques dans les eaux de ruissellement sont de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{g/l}$ à quelques centaines de $\mu\text{g/l}$ [GRO 99] et [FLA 18]. Des pressions fortes sur les systèmes de gestion des eaux de ruissellement conventionnels [CHE16] nécessitent de reconsidérer les ouvrages hydrauliques. Des bassins à ciel ouvert ou enterrés ont été construits, avec des dispositifs de traitement. Ils nécessitent des travaux de curage particulièrement onéreux. D'autres ouvrages, plus petits mais aussi plus intégrés dans le paysage urbain comme les fossés filtrants, les noues d'infiltration, les chaussées et parkings drainants et les ouvrages de biorétention, ont été développés [BRA 08]. Ces techniques dites alternatives visent à rétablir des régimes d'écoulement naturels, en réduisant le volume de ruissellement, en favorisant

l'évapotranspiration et l'infiltration qui s'accompagne d'une rétention en micropolluants [VAN 05]. Toutefois une accumulation chronique des polluants peut nuire à leur durée de vie, car leur maintenance de tels ouvrages est délicate. Ainsi, développer des systèmes simples, capables de réduire le transfert des polluants à l'entrée de ces ouvrages alternatifs peut contribuer à garantir leur efficacité environnementale.

L'usage des géotextiles à durée de vie limitée pour leur capacité mécanique, pour la stabilisation des talus végétalisés et la protection des rives des cours d'eau est connue [KAR 06]. Comme la Normandie est parmi les régions les plus productrices de lin en France et en Europe, des travaux se sont focalisés récemment sur le caractère bioadsorbant des fibres de lin et des géotextiles naturels en vue de leur utilisation dans le domaine de la filtration des eaux [ABB 17]. Suite aux travaux réalisés par [ABB 17], sur des solutions et suspensions contaminées par les ions métalliques les plus usuels, plusieurs questions se sont posées sur l'influence de la concentration dans le processus d'adsorption et sur la compétitivité d'adsorption des différents ions présents simultanément dans la solution. Dans cet article on présente les résultats de cinétique d'adsorption et la capacité d'adsorption des ions métalliques de zinc, cuivre et plomb en solution monométallique et tri-métallique à 0.04 mmol.l⁻¹ afin de juger de leur compétitivité dans le processus d'adsorption. Les concentrations utilisées sont assez élevées et sont en accord avec les études trouvées dans la littérature et qui s'intéressent au traitement des effluents industriels. Très peu d'études de biosorption ont été menées au laboratoire sur des essais batch avec les faibles concentrations, proches de celles des eaux de ruissellement. Ce champs d'étude fera l'objet de nos perspectives.

2. Matériels et méthodes :

L'étude consiste à conduire des essais batch au laboratoire sur l'adsorption des fibres de lin. Des solutions tri-métallique et monométalliques sont préparées à concentrations molaires identiques à partir des nitrates de zinc hexahydraté (Zn(NO₃)₂.6H₂O), des nitrates de cuivre trihydraté (Cu(NO₃)₂.3H₂O), et des nitrates de plomb (Pb(NO₃)₂), avec de l'eau déminéralisée. Le pH est ajusté par ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 6,45. Les fibres de lin proviennent des étoupes de peignage. Les fibres sont lavées, séchées à l'étuve pendant 24h à température 60°C puis coupées manuellement en fibrilles (1-4mm). Pour réaliser les essais batch, une masse de 400 mg de fibrilles est ajoutée dans un volume de 200 ml de solutions métalliques, sous agitation continue. Les temps de contact varient de 5 à 600 min. Le tableau (1) regroupe les principaux paramètres d'essais :

Tableau1. Paramètres physicochimiques d'essais d'adsorption

Temps d'essai (min)	pH	Concentrations (mmol.l ⁻¹)					
		Solution trimétallique			Solutions monométalliques		
		Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
5 -15-30-60-120 - 240-360-480-600	6,45	0,044	0,042	0,042	0,045	0,045	0,046

A la fin de chaque temps de contact, la solution est filtrée par un papier filtre de 0,45µm et un échantillon de 40ml est prélevé et acidifié avec 1 % de l'acide nitrique (65 % HNO₃). Les échantillons sont ensuite conservés à 4°C avant analyse au laboratoire COBRA de l'INSA-Rouen, avec l'appareil ICP-OES (Plasma à couplage inductif-Spectromètre à émission optique). Sur chaque échantillon, au minimum trois prélèvements pour les analyses ICP sont effectués. Cela fait un total de 144 analyses effectuées dans cette étude. Le taux d'adsorption (TA) ainsi que la capacité d'adsorption q_t, sont calculés par les relations suivantes :

$$TA(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad [1] \quad q_t(\text{mmol} \cdot \text{Kg}^{-1}) = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot v \cdot 10^3 \quad [2]$$

où C_i est la concentration initiale de l'ion en (mmol.l⁻¹) ; C_f est la concentration finale de l'ion dans la solution en (mg.l⁻¹) ; m est la masse de l'adsorbant en (mg) et v est le volume de la solution en (ml).

3. Résultats et discussion :

Les essais de cinétique menés sur les solutions ont montré un bon taux d'adsorption des ions Zn, Cu et Pb par les fibres de lin. L'adsorption est très rapide et les taux d'adsorption à l'équilibre se situent entre 60 et 95 % pour les deux types de solutions étudiées. L'évolution du taux d'adsorption (Fig.1) indique une grande disponibilité de sites d'adsorption au début de l'essai qui s'épuisent très rapidement. L'équilibre est atteint après un temps de

contact moyen de 60 min. Ce résultat est en accord avec d'autres études antérieures [Li 13], [ABB17]. L'équilibre est atteint légèrement plus rapidement pour les solutions monométalliques que pour la solution tri-métallique. Pour les solutions monométalliques, les taux d'adsorption sont respectivement de 82 %, 81 % et 94 % pour le Zn, Cu et Pb correspondant à des capacités d'adsorption de 18,23 mmol/kg, 17,91 mmol/kg, et 21,87mmol/kg. Dans la solution tri-métallique, ces taux passent respectivement à 62 %, 75 % et 94 %, correspondant à des capacités d'adsorption de 13,54mmol/kg, 15,90mmol/kg et 19,90mmol/kg. L'adsorption du Pb est la plus importante, qu'il soit seul ou en mélange.

Plusieurs modèles d'adsorption ont été développés dans la littérature. Le modèle de cinétique pseudo second ordre, exprimé par l'équation [3] permet de comparer les cinétiques d'adsorption des solutions tri-métallique et monométalliques sur les fibres de lin (Fig. 2). Ce modèle permet d'indiquer le facteur limitant la vitesse d'adsorption, à savoir la chimisorption. Les grandeurs caractéristiques du modèle sont rassemblées dans le tableau2.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad [3]$$

Où : q_t la capacité d'adsorption à l'instant t , q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre et k_2 la constante de vitesse d'adsorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

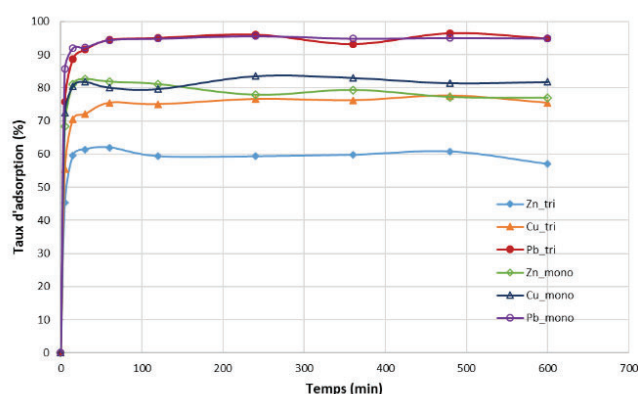


Figure 1. Cinétique d'adsorption de Zn, Cu et Pb en solution tri-métallique et monométallique

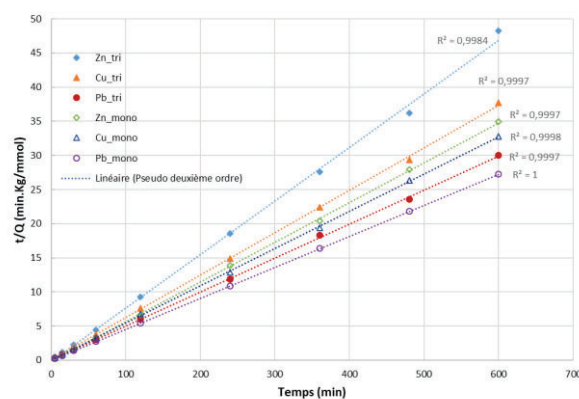


Figure 2. Modèle de cinétique pseudo deuxième ordre –solutions tri-métallique et monométalliques

Les capacités d'adsorption à l'équilibre (Tableau 2) sont assez proches des valeurs expérimentales (Fig.1). On ne remarque pas une différence significative entre les capacités d'adsorption pour le cuivre et le plomb en solution tri-métallique et monométalliques. Par contre, la différence est plus marquée pour le zinc. La sélectivité d'adsorption se fait selon l'ordre $Pb > Cu > Zn$, comme illustré dans les figures 1 et 2, pour l'essai tri-métallique. L'électronégativité des trois métaux Pb (2,33), Cu (1,9), Zn (1,65) peut justifier ce résultat [MCB 94]. Pour les essais monométalliques, la sélectivité est dans l'ordre $Pb > Cu \approx Zn$. Ainsi ces facteurs spécifiques à chaque espèce viennent justifier une adsorption favorable dans l'ordre Pb, Cu puis Zn.

Tableau 2. Tableau comparatif des pentes des droites et des valeurs K_2 .

Concentrations initiales $mmol.l^{-1}$		$1/q_e (mmol^{-1}.kg)$	$q_e (mmol.kg^{-1})$	$K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
Tri-métallique	$[Zn^{2+}] = 0,045$	0,078	12,74	0,031	0,999
	$[Cu^{2+}] = 0,042$	0,062	16,10	0,059	0,999
	$[Pb^{2+}] = 0,042$	0,050	20,08	0,052	0,999
Monométallique	$[Zn^{2+}] = 0,045$	0,058	17,18	0,022	0,999
Monométallique	$[Cu^{2+}] = 0,045$	0,055	18,34	0,224	0,999
Monométallique	$[Pb^{2+}] = 0,046$	0,045	22,03	0,130	1,00

Pour compléter l'étude, des tests de relargage ont été menés dans de mêmes conditions. Les fibres de lin ont été récupérées après adsorption et remises sous agitation dans 200ml d'eau déminéralisée. Ces derniers ont montré un taux de relargage inférieur à 5% et dans l'ordre $Zn > Cu > Pb$, le plomb n'ayant pas été relargué.

4. Conclusion :

Les étoupes de lin, biosorbant naturel, ont montré une bonne capacité d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb contenus dans des solutions aqueuses à un pH de 6,45. Les résultats montrent une adsorption rapide au début du processus pour les trois métaux (seul ou en mélange), avec un temps d'équilibre atteint au bout de 60 min et dans l'ordre $Pb > Cu > Zn$. L'existence d'une compétitivité d'adsorption des ions est mise en évidence. L'influence de celle-ci sur l'adsorption du zinc est importante, elle l'est moins pour le cuivre et quasi-inexistante pour le plomb. Les essais de relargage indiquent un très faible taux de relargage de ces ions. Des études d'adsorption à faibles concentrations proches des concentrations présentes dans les eaux de ruissellement sont en cours. La mise en évidence des conditions de désorption de ces ions est aussi en cours.

5. Remerciements :

Nous remercions l'entreprise DEPESTELE, la CODAH et Fédération SCALE pour leur contribution dans ce projet de recherche, ainsi que le laboratoire COBRA qui nous accueille pour les analyses chimiques.

6. Bibliographie:

[ABB 17] Abbar B., Alem A., Marcotte S., Pantet A., Ahfir N. D., Bizet L., & Duriatti D., 2017. Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 639-647.

[BRA 08] Bratières, K., Fletcher, T.D., Deletic, A., Zinger, Y., 2008. Nutrient and sediment removal by stormwater biofilters; a large-scale design optimisation study. *Water Res.* 42 (14), 3930–3940.

[CHE 16] Chen, Y., Samuelson, H.W., Tong, Z., 2016. Integrated design workflow and a new tool for urban rainwater management. *J. Environ. Manag.* 180:45–51.

[FLA 18] Flanagan, K., Branchu, P., Boudahmane, L., Caupos, E., Demare, D., Deshayes, S., Dubois, P., Meffray, L., Partibane, C., Saad, M., Gromaire, M.-C., 2019. Retention and transport processes of particulate and dissolved micropollutants in stormwater biofilters treating road runoff. *Science of The Total Environment* 656, 1178–1190.

[GRO 99] Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology, Innovative Technologies in Urban Storm Drainage 1998 (Novatech '98)* 39, 1–8.

[HE 01] He, W., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C., 2001. Laboratory study of copper and zinc runoff during first flush and steady-state conditions *Corros. Sci.*, 43, pp. 127-146

[KAR 06] Kargi F., & Cikla S., 2006. Biosorption of zinc (II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 705-710.

[KON 05] Konrad, C.P., Booth, D.B., 2005. Hydrologic changes in urban streams and their ecological significance. *American Fisheries Society Symposium*. Vol. 47:157–177.

[LI 13] Li, Q., Diao, M., Xiao, H., Gao, K., 2013. Synthesis of super absorbent and seashell powder composite and its adsorption kinetics and isotherms to Pb^{2+} in water. *J. Mater. Appl.* 2, 45–56.

[MCB 94] McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York.

[SAR 16] Saraswat, Chitresh, Pankaj Kumar, et Binaya Kumar Mishra. 2016. Assessment of stormwater runoff management practices and governance under climate change and urbanization: An analysis of Bangkok, Hanoi and Tokyo. *Environmental Science & Policy* 64 (octobre): 101-17.

[VAN 05] Van Roon, M., 2005. Emerging approaches to urban ecosystem management: the potential of low impact urban design and development principles. *J. Environ. Assess. Policy Manag.* 7 (01), 125–148.

[ZGH 11] Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M., Chebbo, G., 2011. Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Research* 45, 913–925.