



SEPARATION DES IONS METALLIQUES POLLUANTES DE L'EAU AVEC DES MATERIAUX NATURELS A BASE DE LIGNINE ET DE CELLULOSE♦

Daniela Suteu*, Irina Volf, Gabriela Rusu

*Université Technique «Gh.Asachi», Iasi, Faculté d'Ingénierie Chimique,
Département d'Ingénierie et de Management de l'Environnement, 71A, Bd.
D. Mangeron, 700015 Iasi, Roumanie, *E-mail: danasuteu67@yahoo.com*

Abstract: The metallic ions have an important toxic potential on environment. This makes necessary the treatment of industrial wastewaters before dumping them to sewers or natural receptors. Our research was focused on testing several materials (bio-sorbents) of ligno-cellulosic type (cellolignine and carbon of vegetal origin).

Keywords: *biosorption, metallic ions, wastewaters, cellolignine, vegetal origin carbon.*

Résumé: Les ions métalliques représentent des substances chimiques avec un grand potentiel toxique sur l'environnement. Cela fait nécessaire la purification des eaux résiduelles qui proviennent de l'industrie, avant leur dévers dans des eaux naturelles ou dans la canalisation urbaine. Par notre recherche, nous voulons tester le potentiel analytique de quelques matériaux (bio – sorbents) ligno cellulosiques (la cellolignine et le charbon d'origine végétale).

Mots clés: *biosorption, ion métallique, eaux résiduelles, cellolignine, charbon d'origine végétale*

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

INTRODUCTION

Le développement industriel et urbain contribue à une grande perturbation de l'équilibre écologique du biotope végétal et animal. Les eaux industrielles contiennent d'importantes quantités de substances organiques (tels les colorants, le phénol etc.), sels minéraux et ions métalliques – composés qui seront considérés des matériels très dangereux pour l'environnement et l'homme dans le cas où ces eaux arrivaient dans l'eau naturelle [1].

Le problème de la protection de l'environnement représente une direction très importante concernant notre adhésion à l'UE. Pour adopter et respecter toutes les lois dans ce domaine, sont nécessaires des techniques de séparation plus fiables et plus efficaces pour isoler toutes les substances polluantes contenues par les eaux résiduelles avant leur déversement. Ces techniques devraient fonctionner dans des conditions sévères (le pH acide du médium, la présence des substances avec l'action inhibitive pour d'autres supports adsorbants telles les substances organiques pour les résines, l'échange d'ions, etc.)

Parmi les techniques (comme: la précipitation, la complexion, l'échange d'ions, l'extraction avec des solvants, etc. [1, 2]) qui sont utilisées pour la séparation des ions métalliques présents en concentrations réduites dans différents types de solutions aqueuses, une nouvelle et importante place est occupée par les variantes des méthodes sorptives. Ces méthodes seront caractérisées par beaucoup d'avantages par rapport à d'autres méthodes telles : la simplicité, le prix réduit des travaux; elles peuvent utiliser une grande variété d'adsorbants naturels, synthétiques qui ont une excellente capacité d'adsorption.

Dans le dernier temps, s'intensifie l'attention accordée à la valorisation des matériaux naturels (biomasse) comme biosorbents au traitement des eaux, parce qu'ils ont les avantages suivants [1,3] :

- ils sont des matériaux écologiques, qui existent en grande quantité dans la nature où ils représentent des produits secondaires de quelques industries ;
- ils sont économiques parce qu'ils ont un prix réduit ;
- ils présentent un caractère intense hydrophilique, qui détermine une rapide cinétique de sorption ;
- ils ont une grande surface spécifique par rapport à d'autres matériaux synthétiques granulaires ;
- ils ont une grande porosité ;
- ils ont une grande résistance mécanique ;
- ils peuvent être utilisés en pratique sous diverses formes (particules avec différentes dimensions, filtres, fibres, tissus, etc.) par rapport à d'autres matériaux.

Ces biosorbents ont dans leur composition une quantité variable de cellulose à côté d'autres substances comme : hémicelluloses, lignines, pectines, protéines, minéraux, résines, tanins et matériels colorés [1]. La présence des groupes de type hydroxyle, carboxyle, méthoxy détermine une rétention des ions métalliques à base d'un mécanisme de complexion.

Ce travail s'inscrit dans nos préoccupations antérieures [4-7], qui portent sur la séparation des composés polluants des eaux industrielles. Il contient un résumé des

résultats que nous avons obtenus dans le cas où l'on sépare quelques ions métalliques [Fe(II) et Cu(II)] présents dans des mediums aqueux en utilisant comme biosorbents des matériaux ligno-cellulosiques du type cello lignine (produit résiduel de l'industrie du bois) et charbon d'origine végétale.

La présente étude veut ainsi être une contribution aux recherches sur le traitement des eaux. Selon les résultats obtenus, on peut estimer si les matériaux testés ont été d'efficients biosorbents dans les processus de traitement des eaux et si ceux -ci peuvent fonctionner comme une phase stationnaire dans des technologies de dépollution.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux

Les expériences seront effectuées en utilisant deux types de matériaux ligno – cellulosique, qui sont caractérisés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des biosorbents utilisés

Caractéristiques	Cello lignine [7]	Charbon d'origine végétale [8]
Provenance	- elle résulte à la fin du traitement du bois à l'acide minéral dilué, à températures de 150 - 160 °C	- elle existe dans des dépôts naturels
Aspect	- une produit poreux de couleur brune	- une produit poreux de couleur brune
Physiques		- pH = 3,5 - surface spécifique 192 - diamètre de la particule 2 mm
Chimiques	(45-48)% cellulose (32-35) % lignine (4-8)% pentosanes (1-1,5)% cendre	- 49% carbone organique - 7,8% protéines totales

Nous avons utilisé deux types de sels : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui on été préparés comme solutions aqueuses avec les stock concentrations données dans le Tableau 2.

Tableau 2. Les concentrations des solutions des sels utilisées

Sorte chimique	Concentration du solution stock, µg/mL	Concentration des solutions de travail, µg/mL
Fe^{2+}	200	4 - 24
Cu^{2+}	1000	16,9 – 338,9

Technique expérimentale

Les échantillons des biosorbents (0,1- 0,2 g) sont placés dans des flacons Erlenmeyer avec 50 mL de solution de travail ayant la concentration connue et variable (Tableau 2). Après 24 heures, les mélanges seront filtrés et les solutions analysées. Les preuves seront maintenues aux différentes températures (5 °C, 18 °C et 50 °C) à l'aide d'un bain thermostaté.

Les filtres seront analysés par quelques méthodes qui sont présentées dans le Tableau 3.

La capacité de sorption des biosorbents étudiés est évaluée par la quantité des ions métalliques qui seront retenus étant exprimée par les relations:

$$q = \frac{C_0 - C}{G} \cdot V \cdot 10^{-3} \text{ (mg ion/g biosorbent)} \quad (1)$$

et

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

dans laquelle : C et C₀ représente la concentration initiale et a l'équilibre (µg/mL) ; G – la quantité de biosorbent utilisée (g), V – le volume des solutions, et R% le pour cent de l'ion retenu.

Tableau 3. Méthodes pour analyser les filtrats ayant des ions métalliques

Ion	Méthode d'analyse	Appareil	Conditions
Cu ²⁺	Spectrométrie d'adsorption atomique	Spectromètre Perkin Elmer 3300	
Fe ²⁺	Spectrophotométrie	Spectrophotomètre HACH DR 2000	On fait la réaction des ions Fe ²⁺ avec 1,10 - phénantrolyne d'où il résulte une combinaison complexe ayant la couleur directement proportionnelle a la concentration d'ions dans la solution.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans notre recherche antérieure nous avons étudié quelques paramètres physiques (la température, le pH des solutions, des quantités des biosorbents et le temps d'équilibre) qui peuvent influencer la capacité maximale de sorption des biosorbents a base de matériaux lino- cellulosiques (le cello lignine et le charbon d'origine végétale) [7, 8].

Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption représentent des relations qui stabilisent l'équilibre entre la concentration d'ions dans la phase solide et dans la phase liquide.

Les isothermes de sorption pour les ions étudiés sont présentées dans les figures 1 et 2. Afin d'étudier le pouvoir bio adsorbant de nos matériaux, nous avons appliqué trois modèles: linéaire [9], Freundlich [10] et Langmuir [11] qui sont représentés par l'équations (3-5):

Isotherme linéaire:

$$q = K \cdot C \quad (3)$$

Isotherme Freundlich:

$$q = K_F \cdot C^{1/n} \quad (4)$$

Isotherme Langmuir:

$$q = \frac{K_L \cdot C \cdot q_0}{1 + K_L \cdot C} \quad (5)$$

ou: K_F représente la constante Freundlich, un paramètre sélectif qui se reporte a la capacité de sorption ; n - est une mesure d'intensité de sorption ; une sorption favorable correspond a $1 < n < 10$. Pour $n = 1$, $K_F = K$ (isotherme linéaire). K_L est la constante Langmuir et elle se reporte a l'énergie de sorption et q_0 – la capacité maximale (mg/g) de sorption.

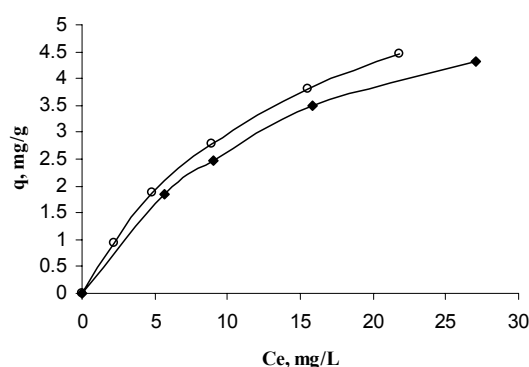


Figure 1. Isothermes de sorption pour Cu^{2+} sur le charbon d'origine végétale a trois températures : $\blacktriangle 43^{\circ}C$, $\circ 17^{\circ}C$

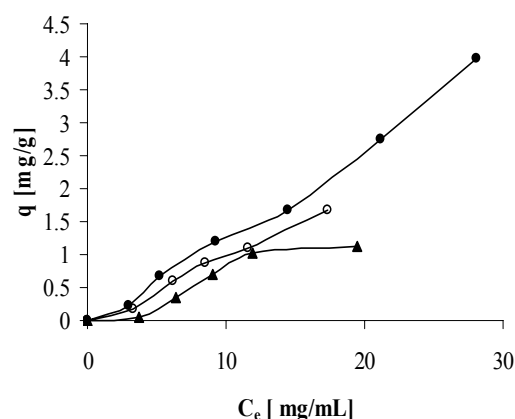


Figure 2. Isothermes de sorption pour Fe^{2+} sur la cellolignine a trois températures : $\bullet 50^{\circ}C$, $\circ 25^{\circ}C$, $\blacktriangle 5^{\circ}C$

Les paramètres de sorption de Freundlich et de Langmuir seront obtenus a l'aide des représentations graphiques des équations 4 et 5 transformées linéaires (équations 6 et 7) et sont présentés dans le Tableau 4.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{K_L \cdot q_0} \cdot \frac{1}{C} \quad (7)$$

Les courbes $\log q = f(\log C)$ et $1/q = f(1/C)$ obtenues sont représentées dans les figures 3 et 4. Les droites des figures 3 et 4 conduisent aux valeurs de K_F , $1/n$, K_L et q_0 qui sont présentées dans le tableau 4, où K_d représente le coefficient de distribution, calculé par la relation:

$$K_d = \frac{c_1}{c_2} \quad (8)$$

où c_1 représente mmoles d'ion / g biosorbent ; c_2 représente mmoles d'ion métallique/mL de solution a la équilibre.

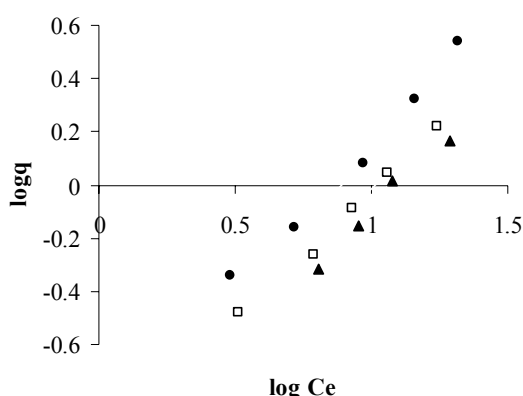


Figure 3. Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour sorption des ions Fe^{2+} sur cellolignine à deux températures : \circ $5^{\circ}C$, ∇ $25^{\circ}C$, \blacktriangle $50^{\circ}C$

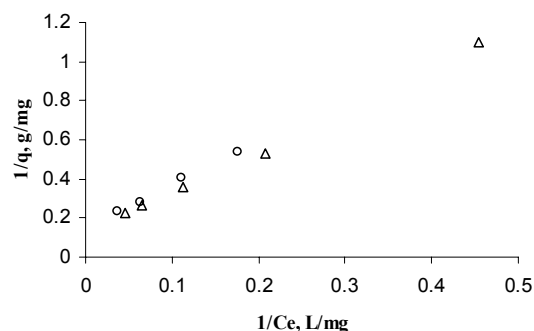


Figure 4. Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour sorption des ions Cu^{2+} sur cellolignine: \circ $5^{\circ}C$, ∇ $17^{\circ}C$.

Tableau 4. Les résultats de biosorption des ions métalliques sur des biosorbents lignocellulosiques

Biosorbent	Cellolignine			Charbon d'origine végétale	
Cation	Fe^{2+}			Cu^{2+}	
Température, K	278	298	323	278	290
$\lg K_d$	1,22-1,94	1,76-2,01	2,07-2,15	2,13-2,44	2,29-2,59
Isotherme linéaire					
- K	0,0661	0,0999	0,1401	0,1323	0,1792
- R^2	0,882	0,991	0,9908	0,9517	0,985
Isotherme de Freundlich					
- K_F	0,0784	0,1005	0,1689	1,751	1,2601
- n	0,998	1,024	1,0564	1,101	1,789
- R^2	0,9821	0,9937	0,9549	0,9989	0,9964
Isotherme de Langmuir					
- K_L , L/g	0,0257	0,019	0,0162	0,05245	0,0627
- q_0 , mg/g	3,929	6,394	8,688	6,9061	7,8493
- q_0 , mmol/g	0,07	0,114	0,155	0,109	0,124
- R^2	0,9745	0,9913	0,9954	0,9604	0,9991
Paramètre thermodynamique					
ΔG , J/(mol.K)	-841,51	-5858,52	261,54	-2780,84	-3331,23

A base de la valeur de la constante K_L on peut estimer la valeur de quelques paramètres thermodynamiques comme l'énergie Gibbs (ΔG , kJ/mol) (Tableau 4).

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (9)$$

où R est le constante du gaz idéal, et T est la température absolue.

Par l'analyse des valeurs des ce paramètre on peut estimer que la biosorption va se dérouler dans le sens qui nous allons pronostiquer et elle est un processus exothermique; la température a une influence positive sur le déroulement du processus. On peut dire que l'accroissement de la température produit un accroissement de la mobilité des ions

et aussi l'accélération de leur vitesse de diffusion du côté de la solution vers la surface du biosorbent ligno – cellulosique, et aussi l'accroissement du degré de gonflage des biosorbents qui favorise l'accroissement des capacités de biosorption de ces matériaux.

CONCLUSIONS

Les expériences de biosorption des ions considérés (Fe^{2+} , Cu^{2+}) en régime statique montrent que les matériaux analysés (la cellolignine et le charbon d'origine végétale) sont de bons biosorbents des ces ions en solution aqueuse ayant des capacités maximales de sorption respectives égales à 0,124 mmoles Cu^{2+} /g charbon d'origine végétale à 290 K et 0,144 mmoles Fe^{2+} /g cellolignine à 298 K pour un temps d'équilibre de 24 heures.

En raison de la multiplicité des paramètres physico/chimiques, il n'existe pas de modèle universellement applicable au phénomène de sorption. Les meilleures conditions de sorption seront donc obtenues par une combinaison judicieuse de la température, du temps d'équilibre et de la quantité de sorbent.

Les matériaux ligno – cellulosiques étudiés pourraient ainsi constituer des biosorbents bon marché utilisables à une température aussi proche que possible de celle des traitements des eaux usées ou polluées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gorduza, V.M., Tofan, L., Suteu, D., Gorduza, E.V. : *Biomatériau – Biotechnologie – Biocontrol*, Cermi, Iasi, Romania, **2002**
2. El-Shafaty, E., Cox, M., Pichagin, A.A., Appleton, Q. : Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, 77, 429-436
3. Vieira Regine, H.S.F., Volesky, B., Biosorption : a solution to pollution ? *Internatl. Microbiol.*, **2000**, 3, 17-24
4. Tofan, L., Suteu, D., Toma, O., Bulgariu, L. : Biosorption in treatment of waste water, *Analele Științifice ale Univ. A. I. Cuza, Iași, secțiunea Genetica și Biologie Moleculară*, **2003**, tom IV, 26-35
5. Tofan, L., Suteu, D. : Removal pollutant metal ions from waste waters by sorbents based on celluloses functionalized with reactive dyes, *Journal of Balkan Ecology*, **2002**, 5(2), 205-209
6. Suteu, D., Tofan, L., Malutan, Th. : Residual cellolignine in dyes recovery from aqueous media, *Ovidius Annals of Chemistry*, **2005**, XVI (2), 257-260
7. Suteu, D., Malutan, Th. : Equilibrium study of metal ions pollutants sorption from waste waters by cellolignine sorbent, *International Scientific Conference UNITECH 05*, 24-25 nov. **2005**, Technical University of Gabrovo, Bulgaria, Proceeding, **vol. I**, p. I-437 – I-440
8. Suteu, D., Volf, I., Macoveanu, M. : Lignocellulosic biomaterials for wastewaters treatment, sous presse

9. Voudrias, E., Fytianos, K., Bozani, E. : Sorption – desorption isotherms of dyes from aqueous solution and wastewaters with different materials, *Global Nest : the Int. J.*, **2002**, 4(1), 75-83.
10. Namasivayam, C., Kanchana, N. : Waste banana pith as adsorbent for colour removal from wastewaters, *Chemosphere*, **1992**, 25, 1691-1696.
11. McKay, G., Blair, H.S., Findon, A. : Equilibrium studies of metal ions sorption onto chitosane, *Indian J.Chem.*, **1989**, 28A(5), 356-360.