



Propriétés adsorbantes des billes de lignine: application au traitement des eaux usées (Adsorbent properties of lignin beads: application to wastewater treatment)

S. Aboul-Hrouz¹, M. Oumam², A. Barakat³, A. Solhy⁴, M. Zahouily^{1,4}

¹. Laboratory of Materials, Catalysis and Valuation of Natural Resources, URAC 24. Faculty of Sciences and Technical Mohammedia, 20650, Morocco.

². Team of Thermostructural Materials and Polymer, LIMAT-Faculty of Sciences Ben M'sik. University Hassan II-Mohammedia, Casablanca. Morocco

³. SUPAGRO-INRA-CIRAD-UMR IATE 1208. Agropolymer Engineering and Emerging Technologies. 2, Place Pierre Viala, Bldg 31, 34060 Montpellier cedex 1, France.

⁴. MAScIR Foundation, Institute of Nanomaterials & Nanotechnology, ENSET, Av. De l'Armée Royale, Madinat El Irfane 10100 - Rabat, Morocco.

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding authors: E-mail: soumia.aboulhrouz@gmail.com

Résumé

Cette étude a eu pour but d'examiner l'adsorption des ions de métaux lourds Cd (II) sur une lignine isolé à partir de la bagasse de canne à sucre, après un traitement alcalin. Cette lignine est convertie en des perles en utilisant un autre polymère d'origine marine, pour tester son aptitude à éliminer les métaux lourds des eaux usées. Les facteurs influant sur l'adsorption du Cd tels que la concentration d'ions de Cd initiale (5-50mg / L), le pH (1-8), les temps de contact (15min-4h) ont été étudiés. Le processus d'adsorption est relativement rapide et l'équilibre a été établi après environ 2h. L'adsorption maximale des ions de cadmium est obtenue à un pH d'environ 5. Les équilibre d'adsorption suivent les isothermes de Freundlich et Dubinin-Radushkevich, et ont montré que l'adsorption était de nature physique.

Mots clés : lignine, adsorption, bagasse, métaux lourds.

Abstract

This study investigated the adsorption of the heavy metal ions Cd (II) on a lignin isolated from sugar cane bagasse, by alkali treatment. This lignin is converted to beads using another polymer of marine origin, to test its ability to remove heavy metals from wastewater. Factors influencing Cd adsorption such as initial Cd ion concentration (5-50mg/l), pH (1-8), contact times (15min-4h) were investigated. The adsorption process was relatively fast and equilibrium was established about 2h. Maximum adsorption of cadmium ions occurred at around pH 5. The adsorption equilibrium data fitted best with the Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms, and showed that the adsorption was physical in nature.

Keywords: lignin, adsorption, bagasse, heavy metal ions

1. Introduction

Les polluants inorganiques tels que les métaux lourds ne sont pas dégradables, ils s'accumulent dans les organismes vivants et entrer dans la chaîne alimentaire par le biais de diverses voies, qui causent des dommages graves pour la santé humaine [1, 2]. Les principales sources de métaux lourds sont la soudure, la fabrication des alliages, tannerie et raffinerie d'argent, les industries minières. Le chrome VI, le cadmium, le plomb et d'autres métaux sont responsables du cancer, des avortements spontanés, et même la mort. La concentration maximale acceptable de Pb²⁺, Cd²⁺ et Cu²⁺ recommandé par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) pour l'eau potable est inférieure à 0,01, 0,003 et 2 mg/L respectivement. [3].

Pour réduire l'impact de cette pollution, de nombreuses méthodes et traitements sont développés au cours de ces dernières années. Les principales méthodes utilisées pour éliminer les ions métalliques comprennent: la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'extraction électrolytique, et l'adsorption.

Le choix de la technique utilisée dépend de son coût, ainsi que de la pollution à traiter. L'adsorption reste une technique couramment employée et non coûteuse, elle a montré ses preuves dans la dépollution des eaux usées pour l'élimination des métaux lourds.

Le charbon actif est le matériau adsorbant le plus efficace, il présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais il reste très coûteux. L'attention des chercheurs a été focalisée par la suite sur l'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités comme la biomasse, l'argile, permettant de développer des nouveaux adsorbants produits avec de faibles coûts, et capables d'éliminer des polluants organiques et inorganiques. Récemment, de nombreux types d'adsorbants, y compris le chitosane, les cendres, la zéolite, de la perlite, de l'argile de kaolinite, l'alumine activée, tige de raisin, ont été utilisés dans l'adsorption des métaux lourds en raison de leur faible coût, efficaces, et naturellement abondantes. [3, 4]. Parmi les adsorbants cités ci-dessus, la lignine constitue l'un des trois principaux composants de la biomasse lignocellulosique, dont les deux autres composants sont constitués de cellulose et l'hémicellulose. Elle représente de l'ordre de 15-30% de la biosphère de carbone. [5]. La lignine présente une surface spécifique élevée ($180 \text{ m}^2/\text{g}$), par conséquent, il a le potentiel pour être utilisé en tant que matériau de bio-sorption pour éliminer les polluants de différents milieux liquides. [6]

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs de rétention de lignine vis-à-vis de deux métaux lourds: cadmium. Différents paramètres réactionnels ont été considérés et variés. Ainsi, l'influence du temps de contact entre les billes de lignines et les métaux, des teneurs initiales des métaux, et du pH des solutions a été observée sur les rendements d'élimination du cadmium.

2. Matériels et Méthodes:

2.1. Lignine et produits chimiques:

La lignine a été obtenue à partir de la bagasse. La liqueur noire obtenue après le traitement alcalin est acidifié par l'ajout de H_2SO_4 à pH= 2-3. La solution mère de cadmium est préparée en faisant dissoudre 20 mg de chlorure de cadmium CdCl_2 dans un litre d'eau distillée (20 ppm).

2.2. Préparation de l'adsorbant:

0,5 g d'alginate a été dissout dans 100ml d'eau distillée. 0,5 de lignine extraite a été ajoutée. Le mélange est agité jusqu'à la dissolution de lignine. Ensuite, le mélange est dégouliné dans un bain de 1M de CaCl_2 sous agitation douce à l'aide d'une seringue. Les billes préparées sont séchées à température ambiante durant une nuit [7]. Le diamètre des billes séchées est environ 0,49 mm.



Figure 1 : Photographie des billes humides de lignine-alginate

2.3. Caractérisation physico-chimiques des billes:

2.3.1. FTIR:

Les groupes fonctionnels organiques de surface et la structure ont été déterminés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre "FTLA2000-modèle 102" ABB Bomem. Il est équipé d'un dispositif de mesure en ATR (atténuée de réflexion totale) Modèle Golden Gate, avec un diamant modèle de Specac de cristal. Une résolution de 16 cm^{-1} , et le nombre de balayage est 16.

2.3.2. Protocole d'adsorption:

Les effets des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en ions métalliques (10 à 50 mg/l), et pH (1 à 8) sur l'efficacité de l'adsorption du cadmium ont été étudiés sur 30 ml d'une solution de cadmium de concentration initiale connue (20 mg/l) avec une masse d'adsorbant fixe ($0,1 \text{ g}$), et a été agité pendant un temps de contact de 4 h . Les solutions sont ensuite filtrées, et le filtrat a été dosé par l'absorption atomique.

La quantité d'adsorption à l'équilibre, Q_e (mg / g), et le pourcentage d'adsorption, $R\%$, sont calculés selon les équations suivantes:

$$Q = (C_0 - C_e) V/m$$
$$R\% = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0$$

Tel que: C_0 et C_e (mg/l) sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre. V est le volume de la solution d'adsorbât, et m la masse d'adsorbant en g.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en traçant des capacités d'adsorption à l'égard de concentrations à l'équilibre.

3. Résultats et Discussion:

3.1. Caractérisation physico-chimiques des billes:

Caractérisation par FTIR:

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels des billes préparées. Le spectre FTIR est illustré sur la figure 2. La bande à 3400 attribuée au groupement hydroxyle du groupe aliphatique et phénolique. Les bandes centrées autour de 2938 et 2842 cm^{-1} représentent C-H étirement du groupe méthoxyle aromatique et méthylène dans la chaîne latérale. Fonctions aromatiques sont caractérisées par infrarouge, par absorption dans la région de 1 500 et 1 600 cm^{-1} , caractérisent les vibrations de C = C squelette aromatique de la lignine. 1416 cm^{-1} correspond à la déformation de C-H asymétrique. La bande 1030 cm^{-1} correspond au groupement CO qui s'étend de COH. Les carboxyles sont responsables des charges négatives pour attirer les cations métalliques divalents. [8-10]

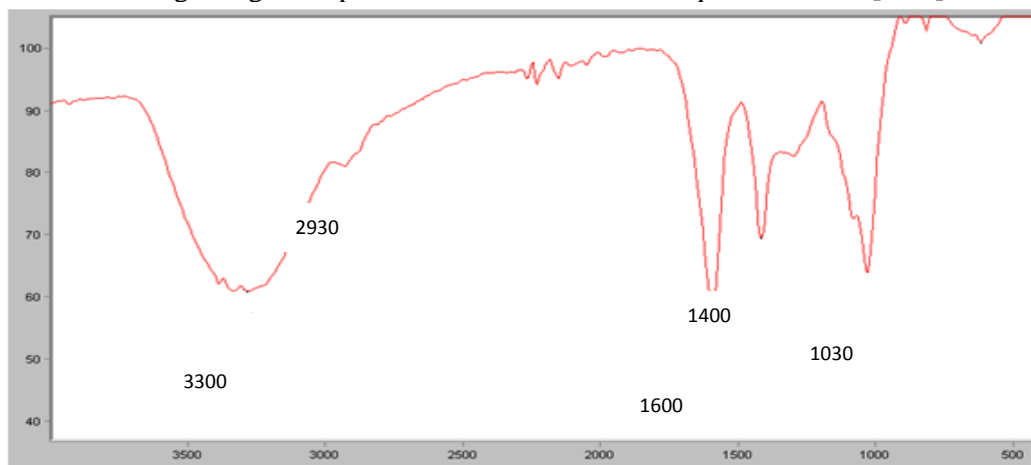


Figure 2 : Caractérisation des billes par FTIR

3.2. Effet du temps sur l'adsorption du Cadmium:

L'objectif de cette étude est la détermination de la quantité maximale adsorbée du Cd^{2+} en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur la figure 3. L'allure de la courbe montre que la rétention des ions de cadmium est rapide au départ (entre 10 min et 60 min), dû au transfert rapide des ions métalliques à la surface d'adsorbant. Tandis que l'adsorption devient lente à cause de la saturation des sites de la surface du solide. L'équilibre est atteint après 2h d'agitation. [11].

3.2. Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium:

L'élimination des ions métalliques dépend de pH de solution aqueuse. Les résultats obtenus mettent en évidence que la quantité adsorbée des ions Cd^{2+} est améliorée chaque fois que le pH croît pour atteindre une valeur maximale à pH faiblement acide (pH=5). À pH= 1 la compétition entre les ions Cd^{2+} et les protons H^+ sur la surface du solide conduit à une faible adsorption. A pH supérieur à 6 la quantité adsorbée des ions diminue, cette diminution est peut être dû à la formation du complexe avec OH^- pour donner $\text{Cd}(\text{OH})_2$. [12-15]

3.3. Les isothermes d'adsorption:

L'étude de l'effet de concentration du cadmium a été réalisée sur différentes concentration de cadmium 5, 10, 20, 35 et 50 ppm à pH = 5 et à température ambiante. Les isothermes sont évaluées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich, et Dubinin-Radushkevich.

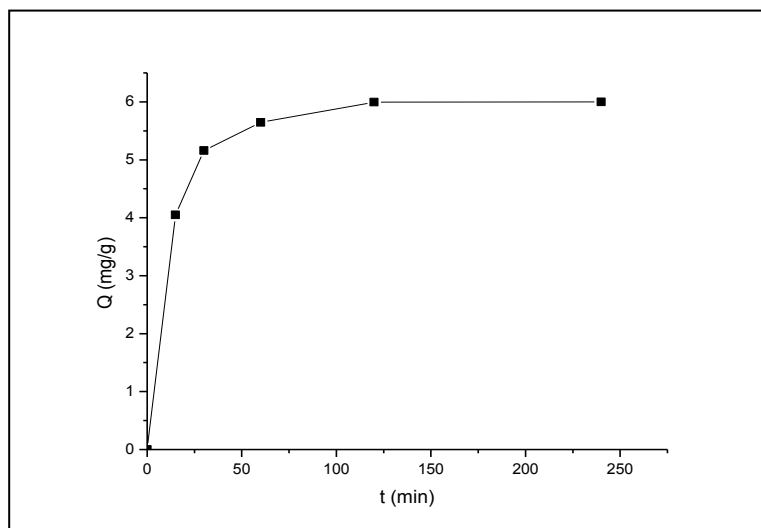


Figure 3 : L'effet du temps sur la quantité adsorbée

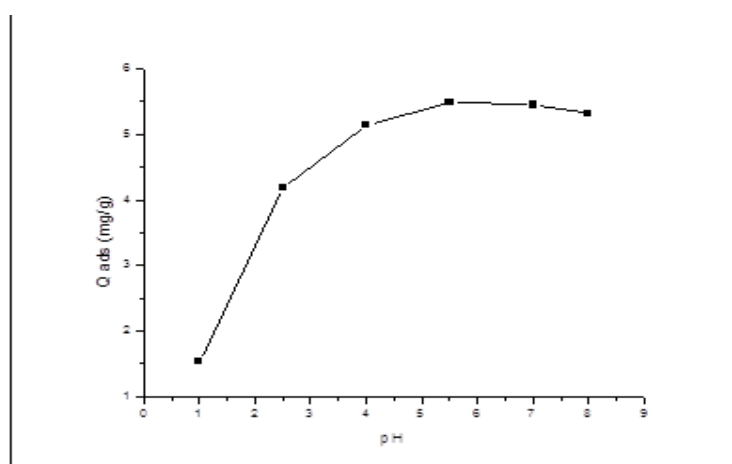


Figure 4: L'effet du pH sur la quantité adsorbée du cadmium sur les billes

L'isotherme de Langmuir est basée sur l'adsorption d'une monocouche d'ions de cadmium sur la surface des sites des billes et est exprimé sous la forme linéaire suivante:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b} \times \frac{1}{C_e}$$

Avec: C_e : la concentration à l'équilibre

Q_m : représente la capacité d'adsorption maximale (à saturation du matériau) (en mg/g).

b : représente l'énergie d'adsorption.

Lorsque le phénomène d'adsorption obéit à la loi de Langmuir, la courbe expérimentale donnant $1/q = f(1/C_e)$ est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'accéder aux paramètres d'adsorption Q et b . (Figure 5).

D'après le tableau 1 et la figure 5, on voit bien que le modèle de Langmuir ne peut pas décrire de façon satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption du cadmium, le coefficient de corrélation égale à 0.84. Ceci est peut-être dû à l'hétérogénéité des sites de fixation du cadmium sur les billes de lignine.

Le modèle de Freundlich est une équation empirique qu'on utilise pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micro polluant et la surface du matériau adsorbant. Il décrit les énergies de surfaces hétérogènes par adsorption multicouches.

$$\log Q = \log K_f + n \cdot \log C_e$$

Avec K_f : représente la capacité d'adsorption à saturation du matériau exprimée en mg/g. C'est un terme d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbât.

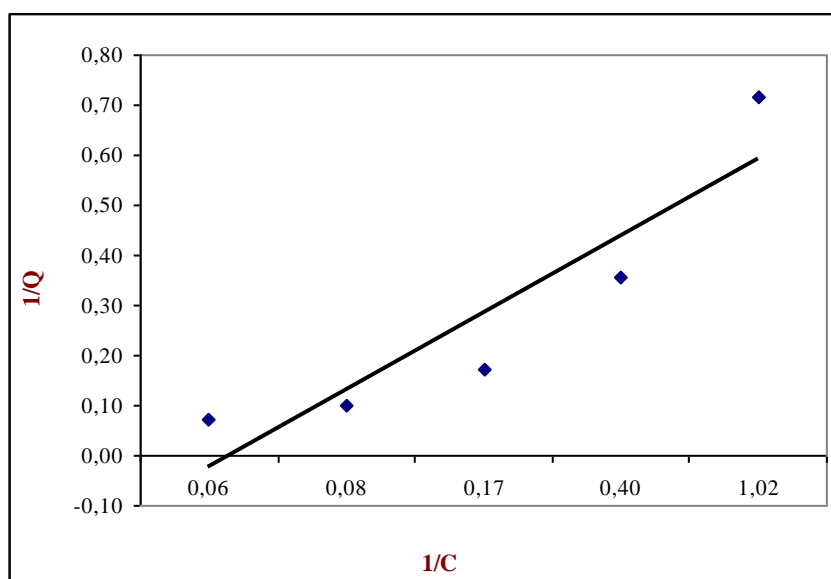


Figure 5: L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les billes de lignine

Tableau 1: détermination des constantes de Langmuir

Paramètres	Valeurs
Q_m (mg/g)	5,59
b	36,20
R^2	0,839

n : un paramètre compris entre 0 et 1; il traduit l'état de surface de l'adsorbant (degré d'hétérogénéité). Plus n est proche de l'unité, plus la surface de l'adsorbant est homogène.

En portant $\log Q$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux paramètres K_f et n . (Figure 6).

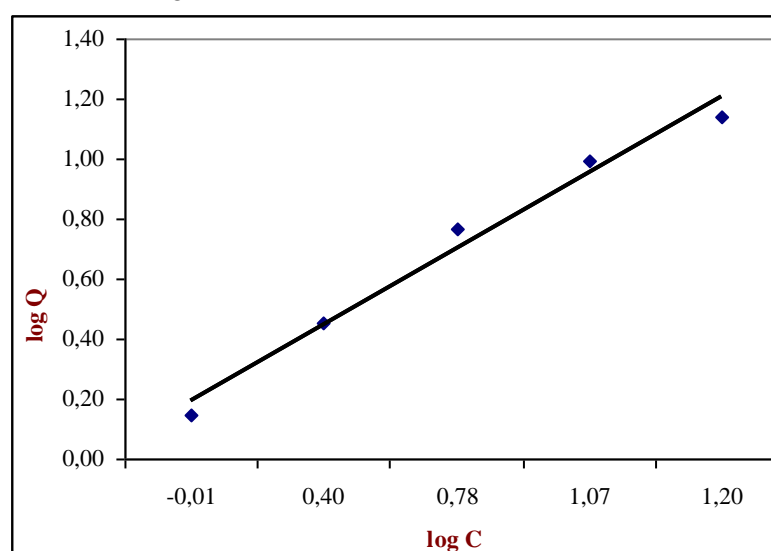


Figure 6: Application du modèle Freundlich sur les résultats d'adsorption du cadmium sur les billes.

Tableau 2: Les constantes du modèle de Freundlich.

Paramètres	Valeurs
n	0,2536
K_f	0,94
R^2	0,98

L'analyse des résultats montre que le modèle de Freundlich décrit correctement l'adsorption du cadmium. Ceci nous permet de déduire que les ions de cadmium s'adsorbent sur plusieurs couches. Le paramètre $n = 0.25$ inférieur à 1, ce qui signifie que la surface de l'adsorbant est hétérogène.

Le modèle du Dubinin-Radushkevich est utilisé pour distinguer entre la physisorption et la Chimisorption des ions métalliques sur la surface des adsorbants. L'équation est décrite comme suit:

$$\ln Q_e = \ln Q_s - B \varepsilon^2$$

Avec: B: est la constante qui représente l'énergie d'adsorption

ε : la quantité maximale d'adsorption est donnée par :

$$\varepsilon = RT \ln (1+1/C_e)$$

Avec: R: la constante des gaz parfait

T: la température de Kelvin

La détermination de la constante B permet de calculer l'énergie libre E dégagée au niveau de la surface du matériau pendant l'adsorption des molécules métalliques. Elle s'exprime en kJ/mol et peut s'écrire:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B}}$$

L'énergie libre E est utilisée pour estimer le type de processus de l'adsorption:

- $E < 8$ kJ/mol : adsorption physique;
- $8 < E < 16$ kJ/mol: adsorption chimique

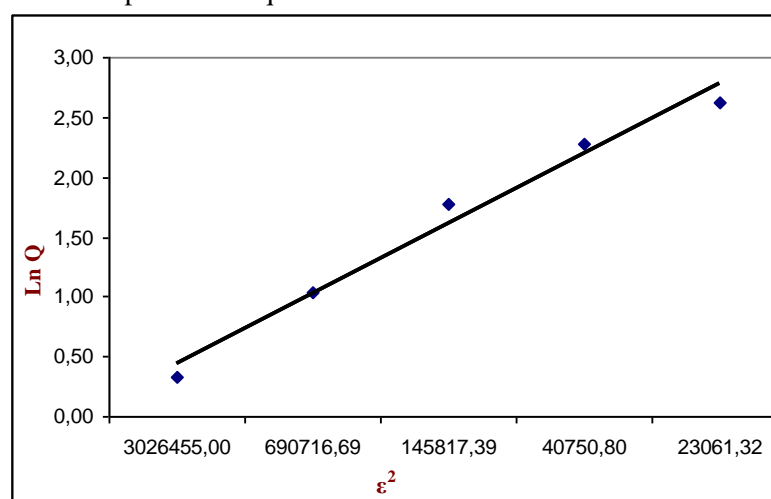


Figure 7: L'isotherme de D-R pour l'adsorption de cadmium sur les billes.

Tableau 3: Les paramètres du modèle de Dubinin-Radushkevich

Paramètres	Valeurs
Q_s	0,86
B	0,58
E	1
R^2	0,98

Les données expérimentales sont bien décrites par le modèle D-R. le coefficient de corrélation est proche de l'unité ($R = 0,98$). Ceci confirme l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant. L'énergie libre E inférieure à 8kJ/mol, ce qui nous permet de déduire que l'adsorption est de type physique.

Conclusion:

L'objectif de notre étude a été de tester le pouvoir adsorbant des billes préparées à partir de lignine extraite de la bagasse vis-à-vis de l'élimination du cadmium. L'application des isothermes de Freundlich et D-R a permis de bien représenter les données expérimentales d'adsorption ($R^2 = 0.98$) par rapport au modèle de Langmuir. On constate que les ions de cadmium s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). La valeur de n est de 0.25 ce qui signifie que les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant sont assurées par des interactions de types Van Der Waals, ainsi que la surface de l'adsorbant est hétérogène, traduit par le modèle D-R ($R^2 = 0.98$).

References

1. Chenga C., Wanga J., Yanga X., Lia A., Philippe C. *Journal of Hazardous Materials* 264 (2014) 332-341.
2. Demirbas A. *Journal of Hazardous Materials* B109 (2004) 221–226.
3. Li X., Li Y., Ye Z. *Chemical Engineering Journal* 178 (2011) 60– 68.
4. Lv J., Luo L., Zhang J., Christie P., Zhang S. *Environmental Pollution* 162 (2012) 255-261
5. Leandro G.D.S., Reinaldo R., Patrícia D.M. G., Rodrigo B.P, Betina R., Eder C. L., Thais H.M.F., Tatiana C. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 620–628.
6. Ahmad B.A., Ala'a H. A., Nasir A. A., Gavin M. W., Stephen J. A., Mohammad N.M. *Chemical Engineering Journal*. 169 (2011) 20–30.
7. Wendy V.B., Sabine B., Colin D.B. *Environmental Science and Technology*. 40 (2006) 494-500.
8. Gosselink R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J.E.G. *Industrial Crops and Products* 19 (2004) 271–281.
9. Qin F., Wen B., Shan X., Xie Y., Liu T., Zhang S., Khan S. *Environment Pollution* 144 (2006) 669–680
10. Xiao-Feng S., Zhanxin J., Paul Fowler, Yaoguo W. *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 588–598.
11. Y.N. Mata, M.L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J.A. Muñoz. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 555–562.
12. Abdessalem O., Mourad B. *Alexandria Eng. J.* (2012).
13. Abdessalem O., Mourad B. *Desalination and Water Treatment* (2012), DOI:10.1080/19443994.2012.734585.
14. Yun W., Shuzhen Z., Xueyan G., Honglin H. *Bioresource Technology* 99 (2008) 7709–7715.
15. Ayhan D. *Journal of Hazardous Materials* 09 (2004) 221–226

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>