



HAL
open science

Epuration des eaux de ruissellement par du bio-adsorbant

Meriem Kajeiou

► **To cite this version:**

Meriem Kajeiou. Epuration des eaux de ruissellement par du bio-adsorbant. Génie civil. Normandie Université, 2021. Français. <NNT : 2021NORMLH01>. <tel-03928908>

HAL Id: tel-03928908

<https://theses.hal.science/tel-03928908v1>

Submitted on 8 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Génie civil

Préparée au sein de Normandie Université Le Havre

Épuration des eaux de ruissellement par du bio-adsorbant

Présentée et soutenue par
Meriem KAJEIOU

Thèse soutenue publiquement le 07 janvier 2021
devant le jury composé de

| | | |
|------------------------------|--|--------------------|
| Mme GROMAIRE Marie Christine | Directrice de recherche – Ecole des Ponts ParisTech | Rapporteur |
| M. GAUTHIER Arnaud | Professeur des universités – Université de Lille | Rapporteur |
| M. HUGUENOT David | Maître de conférences – Université Gustave Eiffel | Examineur |
| M. WANG Huaqing | Professeur des universités – Normandie Université Le Havre | Président du jury |
| M. ALEM Abdellah | Maître de conférences – Normandie Université Le Havre | Encadrant |
| Mme PANTET Anne | Professeur des universités – Normandie Université Le Havre | Directeur de thèse |

Thèse dirigée par Mme PANTET Anne et co-encadrée par M. ALEM Abdellah LOMC,
UMR CNRS 6294.



LABORATOIRE ONDES
et MILIEUX COMPLEXES

RÉSUMÉ

La pollution de l'eau est actuellement une préoccupation environnementale majeure. Les eaux usées, domestiques et industrielles ainsi que les eaux de ruissellement urbaines sont des vecteurs importants de transport de divers macropolluants et micropolluants. Le transfert par infiltration dans les sols, de ces eaux urbaines quand elles sont polluées participe à la dégradation des ressources en eau. La présente étude s'inscrit dans l'amélioration des conditions de rejet des eaux pluviales, qui sont stockées dans des ouvrages végétalisés ou non, appartenant aux techniques alternatives. Il peut s'agir des rejets directs dans le milieu naturel mais aussi les rejets des eaux pluviales par temps de pluie, qui échappent au traitement par la station d'épuration dans le cas de réseaux unitaires. La mise en place d'un dispositif à l'amont des ouvrages de collecte des eaux pluviales réduit les risques de pollution chroniques et limite les risques de pollution accidentels. Parmi les différentes techniques de traitement des eaux, la biosorption est l'une des plus attractives car elle utilise des matériaux biologiques, durables, disponibles et peu coûteux. La biomasse microbienne, la biomasse végétale, ainsi que les coproduits agricoles et les argiles sont les bio-absorbants les plus utilisés. L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'usage des coproduits de lin comme biosorbants pour éliminer les métaux lourds des solutions aqueuses contaminées. L'étude ouvre de nouvelles perspectives aux produits lins, et notamment les matières premières secondaires (anas étoupes de lin). L'étude est basée essentiellement sur des essais batch d'adsorption et de désorption menés avec les fibres d'anas de lin et le charbon actif d'anas de lin. Trois ions métalliques ont été utilisés en solutions monométalliques et en solutions trimétalliques. L'influence de certains paramètres, tels que le pH, les concentrations d'ions métalliques, le temps de contact et la concentration du biosorbant, sur l'efficacité d'adsorption ont été étudiés. Les biomatériaux utilisés ont été caractérisés au MEB et par analyse infrarouge FTIR. Les mesures des concentrations d'ions métalliques ont été déterminées par ICP-AES (plasma à couplage inductif, spectrométrie à émission atomique) et ICP-MS (plasma à couplage inductif, spectrométrie de masse). Les capacités d'adsorption du zinc, cuivre et plomb par des fibres de lin et par le charbon actif d'anas de lin ont été évaluées. Une étude comparative de la biosorption des trois métaux dans les deux systèmes monométalliques et trimétalliques a été menée et l'effet de compétition d'adsorption entre les ions métalliques a été mis en évidence. Alors que la plupart des études de la bioadsorption en littérature s'intéressent aux concentrations de métaux dans la gamme du

mg/L, dans cette étude, on s'est intéressé également aux concentrations métalliques dans la gamme du $\mu\text{g/L}$ qui caractérise généralement les eaux de ruissellement urbaines et naturelles.

Les résultats ont montré une grande efficacité d'adsorption des fibres de lin ainsi qu'une grande affinité chimique du plomb suivi par le cuivre dans toutes les expériences menées. A hautes concentrations ($0,04 \text{ mmol.L}^{-1}$ to $1,2 \text{ mmol.L}^{-1}$), les capacités maximales obtenues (en mmol/kg) sont de $\text{Pb (110)} \approx \text{Cu (115)} > \text{Zn (71)}$ dans le système monométallique et $\text{Pb (90)} \approx \text{Cu (67)} > \text{Zn (3)}$ dans le système trimétallique, indiquant ainsi que le zinc est l'ion le plus affecté par l'effet de compétition avec la présence des autres ions de cuivre et plomb. La biosorption est non seulement dépendante de la nature de l'adsorbant utilisé, mais également des métaux impliqués dans le processus d'adsorption et de leur comportement compétitif sur les sites actifs. La comparaison avec d'autres matériaux lignocellulosiques, a montré que les fibres de lin sont parmi les fibres naturelles les plus efficaces pour l'élimination des métaux lourds.

Les résultats à faibles concentrations ($\text{Zn} \approx 850 \mu\text{g/L}$, $\text{Cu} \approx 350 \mu\text{g/L}$, $\text{Pb} \approx 200 \mu\text{g/L}$) ont eux aussi montré une grande efficacité d'élimination des trois métaux par les fibres de lin. Une meilleure capacité d'adsorption (en mmol/kg) du charbon actif préparé à partir des anas de lin par activation physique a été observée surtout en solution trimétallique avec le même ordre de sélectivité $\text{Pb (104)} > \text{Cu (90)} > \text{Zn (14)}$. Les études des effets du pH et de concentration d'adsorbant ont montré des comportements ioniques similaires avec les fibres de lin et le charbon actif. Une adsorption difficile est observée à faibles pHs, due à une présence importante des ions H_3O^+ et une amélioration de l'adsorption est observée quand la concentration en adsorbant est plus importante, en raison d'une meilleure disponibilité de sites d'adsorption.

Des études de désorption ont été réalisées avec les acides nitrique et chlorhydrique, l'hydroxyde de sodium et l'eau ultra-pure pour récupérer les ions de zinc, cuivre et plomb. Ces études ont contribué à une meilleure compréhension des mécanismes de biosorption. Une désorption importante des trois métaux est obtenue avec les deux acides nitrique et chlorhydrique. Le zinc est complètement désorbé, le cuivre est désorbé à 94%, et le plomb à plus de 70%. Avec l'hydroxyde de sodium, la désorption des métaux est moins efficace avec l'ordre de sélectivité $\text{Zn (62\%)} > \text{Pb (12\%)} > \text{Cu (7\%)}$. Dans l'eau ultrapure, aucun relargage de métaux n'est observé. Ce dernier résultat montre une fixation pérenne des métaux sur les fibres.

ABSTRACT

Water pollution is of a major environmental concern at the time being. Arrays of macropollutants and micropollutants are encountered in wastewaters, industrial effluents and also road runoff. One of the most attractive techniques to remove these pollutants from contaminated effluents is that of biosorption as it employs biological, sustainable and cost-effective materials. Microbial biomass, vegetative biomass in addition to agricultural byproducts and clay are the most common bioadsorbents. Hence, in order to promote local products and thus enhance local economy, the objective of the present work was to investigate flax byproducts as biosorbents to remove toxic heavy metals from contaminated aqueous solutions.

The research was based on batch experiments conducted with both flax fibers and flax-based activated carbon in order to eliminate zinc, copper and lead ions. In each range of experiments, parameters such as pH, metal ion concentrations, contact time and biosorbent concentration were adjusted. Used materials were characterized with SEM (scanning electron microscope) images and FTIR analysis. Metal ion concentrations were measured by means of ICP-AES machine (Inductively coupled plasma, atomic emission spectrometry) and ICP- MS (Inductively coupled plasma, mass spectrometry) by our own care in Cobra laboratory at INSA-Rouen. The work evaluated adsorption capacity of flax fibers and flax-based activated carbon vis-à-vis zinc, copper and lead, and also established a comparison between the three metals biosorption behaviors in two types of systems, monometal and ternary metal systems. While most sorption studies examine metal concentrations in the mg/L range, this work also focused on concentrations in the $\mu\text{g/L}$ range, which usually characterize natural and urban runoff. Furthermore, to recover heavy metals and recycle the biosorbent, desorption studies were performed and contributed to a better understanding of biosorption mechanisms.

The results showed a very good efficiency of flax fibers and a high affinity of lead followed by copper in all conducted experiments. At high tested concentrations (0.04 mmol.L^{-1} to 1.2 mmol.L^{-1}), maximum biosorption capacities (mmol/kg) were of $\text{Pb (110)} \approx \text{Cu (115)} > \text{Zn (71)}$ in the single metal ion solutions and $\text{Pb (90)} \approx \text{Cu (67)} > \text{Zn (3)}$ in the multimetal ion solution, indicating that zinc was very influenced by the presence of lead and copper. Flax fibers have been thus demonstrated very competitive compared to other lignocellulosic materials. It was

also inferred that biosorption not only depends on the nature of used material, but also on metals involved in the process in addition to their competitive behavior for biosorbent sites.

Results at low metal concentrations ($\text{Zn} \approx 850 \mu\text{g/L}$, $\text{Cu} \approx 350 \mu\text{g/L}$, $\text{Pb} \approx 200 \mu\text{g/L}$) also showed a very good removal of zinc, copper and lead by flax fibers. On the other hand, the activated carbon prepared from flax shives by physical activation demonstrated higher adsorption capacities (mmol/kg) in multimetal system with the same selectivity sequence $\text{Pb} (104) > \text{Cu} (90) > \text{Zn} (14)$. pH effect and biosorbent concentration effect demonstrated the same trends of results with both flax fibers and activated carbon. A difficult adsorption was observed at low pHs because of the high presence of H_3O^+ . Also, an enhanced adsorption was observed when adsorbent concentration was higher, owing to a high availability of active sites.

Regarding desorption studies, both nitric and hydrochloric acids, in addition to sodium hydroxide and ultrapure water were used to recover zinc, copper and lead ions at different concentrations. The results showed a high desorption at the use of both nitric and hydrochloric acids, zinc was completely recovered, copper was recovered at 94%, and lead desorption was 73% and 80% respectively, while for sodium hydroxide, ions recovery was difficult and was about $\text{Zn} (62\%) > \text{Pb} (12\%) > \text{Cu} (7\%)$. As for ultrapure water, it was inefficient to desorb those ions from saturated flax fibers. This latter result showed a lasting fixation of heavy metals on fibers.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très chaleureusement tous les membres du jury qui ont accepté d'évaluer le travail de ma thèse, les rapporteurs Mme Marie-Christine GROMAIRE, directrice de recherche à l'école des Ponts Paristech, et M.Arnaud GAUTHIER, professeur des universités à l'université de Lille, et les examinateurs M.Huaqing WANG, professeur des universités à l'université du Havre, M.David HUGUENOT, maître de conférences à l'université Gustave Eiffel, et Mme Mélanie MIGNOT, maître de conférences à l'INSA de Rouen. Je leur suis très reconnaissante.

J'adresse mes remerciements à Mme Anne PANTET, professeur des universités à l'université du Havre-Normandie, qui m'a accueillie dans l'équipe de l'axe GEMP (Géo-environnement et Milieux poreux) du laboratoire LOMC (Laboratoire Ondes et Milieux complexes). Je remercie également M.Abdellah ALEM, maître de conférences à l'université du Havre, qui a participé au co-encadrement de ce travail au LOMC. Je tiens à remercier M.Stéphane MARCOTTE qui m'a accueillie au laboratoire COBRA, et je remercie très sincèrement Mme Soumaya MEZGUICH qui a pris le relais. Un grand merci pour sa disponibilité, sa collaboration et son dévouement.

Je tiens à remercier tous mes collègues de laboratoire, pour leurs conseils et bonne humeur, Nasre-Dine AHFIR, Mohamed AMMAMI, Ahmad BENAMAR, Benoit DUCHEMIN, Séverine FAUVEL, Ahmad EL HAJJAR, Fatima KACHKOUCH, Abderrahmane KHERBECHE, Christine LEBODO, Carole LEGUEN, Abdelouahed LOKMAN, Enze MA, Laila MESRAR, Mohamed OUEIDAT, Nihad SIDDIG Et Mohamed ZAIDI.

Je remercie infiniment ma famille qui m'a soutenue le long de la réalisation de ce travail, ainsi que tous mes enseignants depuis l'école maternelle.

Je remercie enfin tous celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail de thèse.

Tables des matières

| | |
|---|-------------|
| RÉSUMÉ | I |
| ABSTRACT | III |
| REMERCIEMENTS | V |
| LISTE DES FIGURES | XIII |
| LISTE DES TABLEAUX | XVII |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART | 9 |
| 1.1. Origine et nature des polluants dans les eaux de ruissellement | 12 |
| 1.2. Gestion des eaux pluviales et techniques alternatives | 16 |
| 1.2.1. Principaux aménagements pour rétention diffuse | 18 |
| 1.2.2. Les limites de ces aménagements | 23 |
| 1.2.2.1. La rétention des métaux lourds | 24 |
| 1.2.2.2. La dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques | 25 |
| 1.3. Adsorption : Une technique prometteuse de traitement des eaux | 26 |
| 1.3.1. Adsorption des métaux lourds par les biosorbants | 27 |
| 1.3.2. Adsorption des métaux lourds par la matière minérale (carbones, zéolites, argiles) | 34 |
| 1.3.2.1. Les charbons actifs | 34 |
| 1.3.2.2. Les nanotubes de carbones | 37 |
| 1.3.2.3. Les zéolites | 37 |
| 1.3.2.4. Les argiles | 38 |
| 1.3.3. Les mécanismes d'adsorption et les paramètres qui contrôlent la capacité d'adsorption | 39 |
| 1.3.3.1. Complexation de sphère interne et externe | 39 |
| 1.3.3.2. Echange ionique | 40 |
| 1.3.3.3. Influence des paramètres physicochimiques sur l'efficacité d'adsorption | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4. Désorption..... | 42 |
| 1.4.1. Méthodes de traitement..... | 43 |
| 1.4.2.1. Agents de désorption acides..... | 45 |
| 1.4.2.2. Agents de désorption alcalins..... | 45 |
| 1.4.3. Désorption des ions métalliques par des biosorbants végétaux..... | 46 |
| 1.5. Présentation du contexte local..... | 47 |
| 1.5.1. Précipitations et Dépôts atmosphériques dans l'estuaire de la Seine Maritime..... | 47 |
| 1.5.2. Qualité des eaux de ruissellement..... | 53 |
| 1.5.3. Production du lin et valorisation d'un coproduits..... | 54 |
| 1.7. Conclusion..... | 58 |
| | |
| CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES..... | 59 |
| 2.1. Matériaux et produits chimiques utilisés..... | 61 |
| 2.2. Essais d'adsorption et de désorption..... | 67 |
| 2.3. Protocole d'analyse des concentrations de métaux..... | 69 |
| 2.4. Conclusion..... | 72 |
| | |
| CHAPITRE 3 : ADSORPTION COMPÉTITIVE ET NON COMPÉTITIVE DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES FIBRES DE LIN (Article publié dans <i>Chemosphere</i> 2020)..... | 75 |
| Résumé | 77 |
| Abstract | 81 |
| 3.1. Introduction..... | 83 |
| 3.2. Materials and methods | 84 |
| 3.2.1. Preparation of biosorbent | 84 |
| 3.2.2. Batch experiments | 84 |
| 3.2.2.1. Kinetics trials in monometal and multimetal solutions | 87 |
| 3.2.2.2. The study of pH and biosorbent concentration effects | 87 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.2.3. Biosorption curves at equilibrium | 87 |
| 3.3. Results and discussion | 88 |
| 3.3.1. Characterization of biosorbent: SEM and FT-IR analysis | 88 |
| 3.3.2. Biosorption kinetics | 89 |
| 3.3.3. Effect of pH | 91 |
| 3.3.4. Effect of the amount of biosorbent | 92 |
| 3.3.5. Effect of initial concentration | 93 |
| 3.3.6. Biosorption curves in competitive and non-competitive experiments..... | 96 |
| 3.4. Conclusion | 101 |
| Acknowledgments | 101 |
| Supporting information | 103 |

CHAPITRE 4 : DÉSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DES FIBRES DE LIN111

| | |
|---|-----|
| 4.1. Introduction | 113 |
| 4.2. Matériel et méthodes | 113 |
| 4.2.1. Matériel et produits chimiques | 113 |
| 4.2.2. Essais batch | 114 |
| 4.2.3. Cinétique de désorption..... | 114 |
| 4.2.4. Diagramme de désorption à l'équilibre | 116 |
| 4.2.5. Essais de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb en utilisant d'autres concentrations d'agents désorbants | 116 |
| 4.2.6. Essais de désorption des ions de zinc et cuivre dans une solution de plomb.. | 116 |
| 4.3. Résultats | 117 |
| 4.3.1. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb | 119 |
| 4.3.2. Diagrammes de désorption à l'équilibre | 126 |
| 4.3.3. Désorption des ions de zinc, cuivre et plomb sous différentes concentrations d'agents désorbants | 130 |
| 4.3.4. Désorption des zinc et cuivre dans une solution de plomb | 131 |
| 4.4. Conclusion | 136 |

CHAPITRE 5 : ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB PAR LE CHARBON ACTIF D'ANAS DE LIN

| | |
|---|------------|
| (ACFS)..... | 141 |
| 5.1. Introduction | 143 |
| 5.2. Matériel et méthodes | 144 |
| 5.2.1. Adsorbant utilisé | 144 |
| 5.2.2. Essais batch | 144 |
| 5.3. Résultats et discussion | 145 |
| 5.3.1. Analyse infrarouge FTIR..... | 145 |
| 5.3.2. Cinétique d'adsorption du charbon actif ACFS | 146 |
| 5.3.3. Effet du pH..... | 148 |
| 5.3.4. Effet de la concentration d'adsorbant..... | 150 |
| 5.3.5. Analyse des isothermes d'adsorption de l'ACFS | 151 |
| 5.4. Conclusion | 155 |

CHAPITRE 6 : ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DANS DES CONDITIONS PROCHES DES EAUX DE RUISSELLEMENT

| | |
|---|------------|
| | 157 |
| 6.1. Introduction | 159 |
| 6.2. Matériels et méthodes | 159 |
| 6.2.1. Essais de cinétique | 160 |
| 6.2.2. Effet de la concentration initiale | 160 |
| 6.2.3. Effet de la force ionique | 161 |
| 6.2.4. Essais dynamiques | 162 |
| 6.3. Résultats | 162 |
| 6.3.1. Cinétique d'adsorption | 162 |
| 6.3.2. Effet de la concentration initiale | 165 |
| 6.3.3. Effet du pH | 168 |
| 6.3.4. Effet de la force ionique..... | 168 |
| 6.3.5. Effet de l'efficacité de la colonne remplie de sable et de fibres de lin : Cycle adsorption/ désorption | 171 |

| | |
|---|------------|
| 6.4. Conclusion | 176 |
| SYNTHÈSE GÉNÉRALE..... | 179 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 183 |
| PUBLICATIONS ET CONGRÈS | 191 |
| ANNEXES | 193 |
| RÉFÉRENCES..... | 205 |

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Figure 1.1. Mécanismes de transfert dans l'environnement, source INERIS.

Figure 1.2. Influence de l'imperméabilisation des sols sur le cycle de l'eau.

Figure 1.3. Photographie de noue (Cherqui et al., 2016).

Figure 1.4. Ouvrage de biorétention (LeFevre et al., 2014).

Figure 1.5. Représentation de la cellulose.

Figure 1.6. Les formes allotropiques du carbone (Smalley, 1997).

Figure 1.7. Complexes de sphère interne et externe.

Figure 1.8. Précipitations mensuelles au Havre (2019) (Infoclimat.fr)

Figure 1.9. Précipitations et températures journalières au Havre (Juillet et Août 2019) (Infoclimat.fr)

Figure 1.10. Résultats des métaux Zn, Cu et Pb dans les jauges au Havre comparés aux valeurs repères régionales (AtmoNormandie 2018)

Figure 1.11. Répartition de la production de lin en Europe (Confédération européenne du lin et du chanvre (C.E.L.C, 2010))

Figure 1.12. La structure du lin, de la tige aux fibrilles cellulosiques (Yan et al., 2014)

CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Figure 2.1. Etoupes de peignage.

Figure 2.2. Fibres coupées.

Figure 2.3. Image de MEB des fibres coupées.

Figure 2.4. Analyse infrarouge FTIR des fibres coupées.

Figure 2.5. Anas de lin.

Figure 2.6. Anas broyés dans la spatule.

Figure 2.7. Four tubulaire horizontal a) avant pyrolyse du matériau b) après pyrolyse.

Figure 2.8. Image de MEB du charbon actif.

Figure 2.9. Analyse infrarouge FTIR du charbon actif d'anas de lin.

Figure 2.10. Essais batch avec les fibres de lin.

Figure 2.11. Dispositif expérimental des essais en colonne rempli de sable et de fibres de lin a) photo réelle b) schéma expérimental.

Figure 2.12. L'appareil d'analyse de métaux ICP-AES.

Figure 2.13. L'appareil d'analyse de métaux ICP-MS.

CHAPITRE 3 : ADSORPTION COMPÉTITIVE ET NON COMPÉTITIVE DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES FIBRES DE LIN (Article publié dans *Chemosphere* 2020)

Fig. 3.1. Effect of contact time on Zn, Cu and Pb biosorption in single and ternary metal systems at 0.044 mmol.L⁻¹ metal concentration and biosorbent concentration of 2 g.L⁻¹ and pH of 6.4

Fig. 3.2. Effect of pH on Zn, Cu and Pb biosorption onto flax fibers in single and ternary metal systems at 0.044 mmol.L⁻¹ metal concentration and biosorbent concentration of 2 g.L⁻¹.

Fig. 3.3. a) Zn, Cu, and Pb removal in multimetal solution for different adsorbent concentrations (0.25, 0.5, 1, 2, 5 g.L⁻¹). b), c), and d) Comparison of, respectively Zn, Cu, and Pb removal in competitive and non-competitive experiments for the same adsorbent concentrations at 0.044 mmol.L⁻¹ metal concentration and pH of 6.4.

Fig. 3.4. a) The removal (%) and b) adsorption capacity (mmol.kg⁻¹) of Zn, Cu and Pb by flax fibers for different initial concentrations (0.04, 0.08, 0.16, 0.36, 0.67 and 1.2 mmol.L⁻¹) in competitive and non-competitive experiments, at biosorbent concentration of 2 g.L⁻¹ and pH of 6.4.

Fig. 3.5. Experimental data and calculated values from the Langmuir and Freundlich models for a) zinc, b) copper and c) lead in both monometal and ternary metal solutions.

SUPPORTING INFORMATION

Fig. S1. SEM image of flax fibers.

Fig. S2. FT-IR analysis for unloaded flax fibers and loaded flax fibers at the use of 0.04 mmol.L⁻¹, 0.6 mmol.L⁻¹ and 1.2 mmol.L⁻¹ concentrations of Zn, Cu and Pb in the ternary system.

Fig. S3. Pseudo-first order fit for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal ion solution.

Fig. S4. Pseudo-second order fit for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal ion solution.

Fig. S5. Plots of Q_t vs. $t^{\frac{1}{2}}$ obtained for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal form (intra-particle diffusion model).

Fig. S6. Parameter R_L for the studied metals (Zn, Cu, Pb) in both systems, except for zinc in the multimetal system.

CHAPITRE 4 : DESORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DES FIBRES DE LIN

Figure 4.1. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 0,01 M HNO₃.

Figure 4.2. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 0,01 M HCl.

Figure 4.3. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 0,01 M NaOH.

Figure 4.4. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans de l'eau ultrapure.

Figure 4.5. Application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans la solution d'acide chlorhydrique à 0,01 mmol/L.

Figure 4.6. Application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans la solution d'acide nitrique à 0,01 mmol/L.

Figure 4.7. Application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans la solution d'hydroxyde de sodium à 0,01 mmol/L.

Figure 4.8. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,07 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultra-pure.

Figure 4.9. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,1 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultra-pure.

Figure 4.10. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,2 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultra-pure.

Figure 4.11. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,4 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultra-pure.

Figure 4.12. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,04 mmol.L⁻¹ avec HCl, HNO₃ et NaOH à quatre concentrations (0,01 ; 0,001 ; 0,0001 mol.L⁻¹)

Figure 4.13. Taux de désorption des ions de zinc et cuivre préalablement adsorbés sur les fibres de lin en solution bimétallique, dans une solution de plomb à différentes concentrations initiales testées pour les trois métaux (0,04, 0,08, 0,12, 0,16 et 0,20 mmol/L).

Figure 4.14. Taux d'adsorption des ions de zinc et cuivre en solution bimétallique dans la première phase, et taux d'adsorption du plomb et taux de rétention des ions de zinc et cuivre évalués dans la deuxième phase, à différentes concentrations initiales testées pour les trois métaux (0,04, 0,08, 0,12, 0,16 et 0,20 mmol/L).

Figure 4.15. Schéma de synthèse des processus d'adsorption principaux sur les fibres de lin.

Figure 4.16. Schéma de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb en présence des protons H⁺.

CHAPITRE 5 : ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB PAR DU CHARBON ACTIF D'ANAS DE LIN

Figure 5.1. Figure du spectre infrarouge du charbon actif avant et après adsorption.

Figure 5.2. Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb sur le charbon actif à base d'anas de lin et sur les fibres de lin.

Figure 5.3. Les données de cinétique des ions de zinc, cuivre et plomb, et application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Figure 5.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb par l'ACFS.

Figure 5.5. Effet de la concentration d'adsorbant sur le charbon actif ACFS et les fibres de lin.

Figure 5.6. Données des isothermes des ions de a) zinc, b) cuivre et c) plomb pour le charbon ACFS.

CHAPITRE 6 : ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DANS DES CONDITIONS PROCHES DES EAUX DE RUISSELLEMENT

Figure 6.1. Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb.

Figure 6.2. Application des modèles de cinétique pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique.

Figure 6.3. Taux d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb en fonction de la concentration initiale.

Figure 6.4. Capacité d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb en fonction de a) la concentration initiale et b) la concentration initiale.

Figure 6.5. Effet du pH sur le taux d'adsorption des ions Zn, Cu et Pb à faibles concentrations (Zn \approx 900 ; Cu \approx 350 ; Pb \approx 200 $\mu\text{g/L}$).

Figure 6.6. Effet de la force ionique sur le taux d'adsorption des ions Zn, Cu et Pb à faibles concentrations (Zn \approx 900 ; Cu \approx 350 ; Pb \approx 200 $\mu\text{g/L}$). Solutions Sol 0 à sol 5 correspondent à 0, 1, 2, 5, 10, 20 mg/L de concentrations des cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}).

Figure 6.7. Masse cumulée des ions de Zn, Cu et Pb la sortie des colonnes sable et sable + fibres de lin.

ANNEXES

Figure A.1. Les courbes d'étalonnage des ions de a) zinc, b) cuivre et c) plomb de l'ICP-AES.

Figure A.2. Les courbes d'étalonnage des ions de a) zinc, b) cuivre et c) plomb, par l'appareil ICP-MS.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Tableau 1.1. Concentrations de certains métaux dans les eaux de ruissellement.

Tableau 1.2. NMC standard et effets négatifs des métaux lourds dangereux (Babel and Kurniawan, 2003).

Tableau 1.3. Biosorbants végétaux

Tableau 1.4. Exemples de biomasse bactérienne et leurs capacités d'adsorption

Tableau 1.5. Exemples de biosorbants fongiques et capacités d'adsorption

Tableau 1.6. Capacités d'adsorption de certaines algues étudiées dans la littérature

Tableau 1.7. Etudes de désorption par des biosorbants végétaux

Tableau 1.8. Résultats de retombées des métaux dans les jauges dans la région de la Normandie en 2018.

Tableau 1.9. Valeurs réglementaires allemandes et/ou suisses pour l'arsenic, le cadmium, le plomb et le nickel dans les retombées.

Tableau 1.10. Ordres de grandeurs des concentrations moyennes par site pour les parkings et différents types de voiries.

Tableau 1.10. Composition chimique des fibres de lin dans la littérature.

CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Tableau 2.1. Propriétés du sable utilisé dans les essais expérimentaux

Tableau 2.2. Concentrations des étalons pour l'ICP-AES.

Tableau 2.3. Concentrations des étalons pour l'ICP-MS

CHAPITRE 3 : ADSORPTION COMPÉTITIVE ET NON COMPÉTITIVE DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES FIBRES DE LIN

Table 1. Metal concentration added C (mmol/L) and pH values of single and ternary metal batch experiments conducted onto flax fibers at a concentration of biosorbent of 2 g.L⁻¹.

Table 2. Langmuir and Freundlich parameters values.

SUPPORTING INFORMATION

Table S1. Heavy metal removal and adsorption capacity Q_e values obtained at equilibrium

Table S2. The pseudo-first order and pseudo-second order models constants for ternary and single metal ion solutions

Table S3. The intra-particle diffusion model constants for ternary and single metal ion solutions

Table S4. Table of maximum sorption capacities of different biosorbents in literature.

CHAPITRE 4 : DESORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DES FIBRES DE LIN

Tableau 4.1. Concentrations métalliques de Zn, Cu et Pb testées (mmol/L)

Tableau 4.2. Les valeurs des paramètres physicochimiques des essais de désorption à différentes concentrations d'agents désorbants

Tableau 4.3. Les valeurs des paramètres physicochimiques des essais de désorption des zinc et cuivre dans une solution de plomb

Tableau 4.4. Paramètres du modèle de cinétique de désorption pseudo-premier ordre obtenus pour les trois métaux étudiés et les trois agents désorbants à 0,01 M.

Tableau 4.5. Paramètres du modèle de cinétique de désorption pseudo-deuxième ordre obtenus pour les trois métaux étudiés et les trois agents désorbants à 0,01 M.

CHAPITRE 5 : ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB PAR DU CHARBON ACTIF D'ANAS DE LIN

Tableau 5.1. Les valeurs des paramètres de l'étude des isothermes sur l'ACFS

Tableau 5.2. Taux d'adsorption et capacités d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb obtenus pour le charbon actif ACFS et les fibres de lin.

Tableau 5.3. Valeurs de paramètres des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre

Tableau 5.4. Les valeurs de paramètres des modèles Langmuir et Freundlich

Tableau 5.5. Les capacités d'adsorption d'autres charbons actifs dans la littérature

CHAPITRE 6 : ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE ET PLOMB DANS DES CONDITIONS PROCHEES DES EAUX DE RUISSELLEMENT

Tableau 6.1. Paramètres d'essais de cinétique

Tableau 6.2. Paramètres d'essais de cinétique

Tableau 6.3. Paramètres d'essais de cinétique

Tableau 6.4. Valeurs de paramètres des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre

Tableau 6.5. Données obtenues après les cycles adsorption/désorption sur la colonne de sable

Tableau 6.6. Données obtenues après les cycles adsorption/désorption sur la colonne de sable + fibres de lin

Tableau 6.7. Masse totale et pourcentage final de métaux retenus dans les systèmes de filtration sable et sable + fibres de lin, à la fin des essais d'adsorption.

INTRODUCTION





Introduction

Avec le développement démographique et les modes de vie qui s'en suivent, la croissance urbaine est une caractéristique actuelle des sociétés humaines sur tous les continents. Le nombre de mégacités augmente considérablement, surtout en Asie. Les besoins en eau suivent cette évolution. A l'heure actuelle, l'approvisionnement de l'eau est devenu difficile voire dramatique dans certaines régions du monde. Etant fortement impactée par les activités domestiques et industrielles, cette ressource vitale pour l'humanité continue d'être l'objet de nombreux travaux de recherche dans tous les champs disciplinaires. Les pressions anthropiques sont élevées sur le milieu naturel, qui tend de plus en plus à disparaître. Ainsi l'aménagement des territoires qui accompagne cette croissance urbaine doit prendre en considération les écoulements superficiels, naturels ou générés par les ouvrages, afin de préserver au mieux les ressources en eau naturelles, et aussi les restituer au milieu récepteur après usage en l'impactant le moins possible.

Un bassin versant, suite à son urbanisation, voit son bilan hydrologique fortement modifié. En effet, l'imperméabilisation des surfaces génère de grands volumes d'eaux de ruissellement, ainsi que des débits d'écoulement élevés (U.S. EPA, 2003), menaçant ainsi les milieux urbains et péri-urbains d'un grand risque de crues et d'inondations. Ceci s'associe d'une part à une réduction de l'infiltration des eaux dans les sols qui limite la recharge des nappes phréatiques, et d'autre part à une diminution de l'évapotranspiration causée par la diminution des espaces verts (McGrane, 2016). Face à ces grands volumes d'eaux de ruissellement à gérer, les systèmes de gestion des eaux en réseau unitaire et séparatif ont montré leurs limites (Chocat et al., 2001). A ce problème de quantité, s'ajoute la difficulté du traitement de ces eaux de ruissellement. Les eaux de pluie, en lessivant l'atmosphère et les surfaces urbaines, se chargent d'une multitude de polluants dissous et particulaires (Roy-Poirier et al., 2010 ; Flanagan et al., 2018) qui contribuent à bien dégrader la qualité des eaux de ruissellement. Il y est rencontré des métaux lourds, des hydrocarbures, des pesticides, du carbone organique, des matières en suspension et des pathogènes (Bartelt-Hunt et al., 2015).

Le devenir des eaux de ruissellement reste un réel problème pour le milieu naturel récepteur. Quand elles sont collectées dans un système d'assainissement unitaire, elles transitent par une station d'épuration, toutefois en cas de pluies importantes, des rejets mixtes sont inévitables. Lorsqu'elles sont canalisées dans les réseaux d'assainissement séparatifs, ces eaux de ruissellement sont évacuées vers des exutoires intermédiaires tels que les bassins d'orage, conçus pour répondre essentiellement à un problème hydraulique quantitatif. La fonction épuratrice y est discutable et le gestionnaire doit traiter régulièrement les boues accumulées. Des techniques astucieuses comme les chaussées réservoirs ont été développées, néanmoins elles présentent l'inconvénient du colmatage dû à l'accumulation de polluants, rendant difficiles leurs nettoyage et maintenance. L'émergence d'aménagement de gestion des eaux pluviales, dans le cadre de la conception de la ville durable, a permis de gérer les eaux de ruissellement à la source en promouvant la filtration et l'infiltration, la recharge des nappes souterraines, la réduction du ruissellement et le contrôle des flux de polluants.

Parmi ces aménagements, les systèmes de biofiltration, les bassins d'infiltration associés à un réseau de noues sont les systèmes les plus souvent mis en œuvre, visant la réduction des flux hydrauliques ainsi que la rétention des polluants. Par ailleurs, au delà de ces effets, la réalisation d'ouvrages végétalisés est pertinente pour répondre à la nécessité de créer des îlots végétaux pour réguler la température urbaine. Ces ouvrages sont sensibles certes à la pollution accidentelle, mais aussi à la pollution chronique des eaux par effet cumulatif et à long terme. Comme il est difficile de prévoir des maintenances (procédures et fréquences) et d'estimer les coûts de gestion, des modalités de gestion patrimoniale se mettent en place afin de garantir une conception à long terme, avec des objectifs de performances intégrant de plus en plus les multiples aspects liés à la ville durable (Cherqui et al., 2016).

Si l'usage des filtres en textiles synthétiques, placés en amont de l'aménagement, permet de contenir la fraction particulaire, sur laquelle est fixée une grande partie des micropolluants, il persiste dans l'eau des ions en solutés qui ne sont pas retenus. Malgré une littérature très développée sur l'efficacité de ces systèmes à éliminer la pollution des eaux de ruissellement (Skorobokatov et al., 2020), peu d'études se sont intéressées à la fraction dissoute de ces eaux, notamment celle des ions métalliques (Lefevre et al., 2014). L'accumulation progressive des pollutions chroniques peut conduire à une concentration importante de métaux lourds.

Des techniques diverses, issues du traitement des eaux, ont été utilisées pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses, principalement la précipitation chimique (Fan et al., 2008), la coagulation (Sarasa et al., 1998), la floculation et l'ozonation (Konsowa et al., 2003), l'osmose inverse (Alonso et al., 2018) et la filtration membranaire (Kim et al., 2005). Par ailleurs, ces méthodes peuvent être onéreuses et générer des produits toxiques difficiles à éliminer (Kongsricharoern and Polprasent, 1995). Ainsi, face aux limites des méthodes de traitement conventionnelles des micropolluants dissous, de nouvelles technologies ont émergé visant une épuration adéquate et efficace. Parmi les procédés de traitement développés, la biosorption est l'une des techniques les plus prometteuses, compte tenu de sa grande efficacité d'élimination des polluants, particulièrement ceux dissous et notamment les métaux lourds (Singh, 2020). La biosorption est une méthode qui se base sur l'utilisation des matériaux biologiques et écologiques qui agissent en tant qu'adsorbants, permettant l'attachement des polluants à leurs surfaces et ainsi l'épuration des solutions aqueuses contaminées. Nombreux adsorbants ont été investigués dans la littérature, nous citons les fibres de jute (Shukla et Pai, 2005), la cosse de riz (Krishnani et al., 2008), la coquille d'amande et de la noisette (Pehlivan et al., 2009), la paille de blé (Dang et al., 2009 ; Coelho et al., 2016), la sciure du bois (Kaczala et al., 2009), le zeste de la grenade (El-Ashtoukhy et al., 2008) et l'enveloppe du grain de café (Oliveira et al., 2008).

Si l'utilisation des produits biosourcés a été explorée dans les structures de génie civil comme isolant et/ou renfort, nous nous intéressons à mettre en pratique cet usage dans la filtration et la dépollution des eaux. L'usage de géotextile à durée de vie limitée, élaboré avec des fibres végétales a montré à la fois une capacité de rétention mécanique des particules et une adsorption chimique des ions en solution (Abbar, 2018). Ces ions métalliques se trouvent avec des concentrations très variables suivant l'origine de pollution, ainsi que la fréquence des précipitations (Bakr et al., 2020). L'option de choisir le lin revient à sa grande production dans la région de la Normandie. La mise en place des dispositifs de filtration à l'amont des zones de stockage, faciles à remplacer et peu coûteux, permettra d'assurer le stockage d'une eau de ruissellement épurée qui pourra être facilement utilisée en cas de stress hydrique pour différents usages.

Les travaux de recherche se sont donc focalisés sur le traitement des solutions aqueuses contaminées de métaux lourds - zinc, cuivre et plomb - par les coproduits de lin, en vue de leur

usage dans les aménagements de rétention des eaux pluviales. Ces trois ions sont parmi les métaux lourds les plus dominants dans les eaux de ruissellement, mais aussi dans les eaux usées et les eaux industrielles. Ils sont également très toxiques et peuvent provoquer diverses maladies (Salem et al., 2000 ; Nolan, 2003).

L'objectif des travaux de cette thèse est d'examiner les capacités des fibres secondaires, co-produits issus de l'extraction de la fibre noble à usage de textile, de rétention et de relargage des ions métalliques dans différentes configurations, en conditions batchs, en milieu fermé en considérant la compétitivité des ions entre eux. Il s'agit d'étudier **les conditions de rétention des ions métalliques** par des bioadsorbants à base de lin (fibres de lin et charbon actif d'anas de lin), en considérant l'éventualité d'une **désorption** sous l'effet d'un flux d'eau à force ionique moindre. Pour terminer, une étude en conditions proches des concentrations mesurées sur site réel complète l'analyse. Comme en conditions réelles, les études de sensibilité des paramètres sont impossibles, il faut pouvoir anticiper sur l'efficacité du dispositif en usage.

A cette fin, une série d'analyses chimiques fines est menée pour répondre à différents aspects ; la capacité d'adsorption des biosorbants (fibres, charbons actifs) et leurs cinétiques, la compétition entre les espèces ioniques et les éventuels mécanismes de désorption lorsque les conditions de force ionique changent. Les essais de mise en contact et le conditionnement des solutions ont été menés au laboratoire LOMC au Havre, et les analyses chimiques ont été réalisées au COBRA à Rouen.

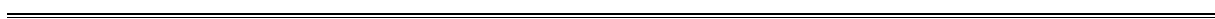
Cette phase préparatoire de travail en laboratoire est indispensable en vue de définir les conditions expérimentales en vraie grandeur d'un dispositif de filtration de gestion des eaux de ruissellement, composé d'un matériau granulaire et de géotextiles de lin, conçu par Abbar (thèse 2018). Ce dispositif est toujours en attente d'équipements et n'a pas pu être encore testé.

Le manuscrit est organisé en six chapitres, le **chapitre 1** s'agit de l'état de l'art et présente les connaissances à l'égard des techniques de remédiation à la pollution des eaux en général et l'adsorption en particulier. Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés dans cette thèse et la méthodologie suivie dans l'investigation de leur efficacité à éliminer les métaux lourds. Les **chapitres 3, 4, 5 et 6** répondent aux objectifs de la thèse et présentent l'analyse des résultats obtenus. Le **chapitre 3** traite le phénomène d'adsorption compétitive sur les fibres de lin, se produisant entre les ions de zinc, cuivre et plomb en solution trimétallique en établissant une

comparaison avec l'adsorption en solutions monométalliques. Le **chapitre 4** s'intéresse au phénomène inverse de l'adsorption, la désorption. Ce chapitre permet de tester le relargage des ions ainsi que la possibilité de la récupération des métaux lourds étudiés. Il permet également de mieux appréhender les processus d'adsorption antérieurement établis. Le **chapitre 5** s'occupe de l'investigation de l'adsorption sur du charbon actif d'anas de lin. Ces derniers ont été modifiés dans l'objectif d'améliorer les capacités épuratoires du lin. Des comparaisons sont établies avec les résultats sur les fibres de lin. Quant au **chapitre 6**, il s'intéresse à l'adsorption des mêmes ions à faibles concentrations, soient des concentrations correspondantes à celles des eaux de ruissellement naturelles, et à la vérification de la validité des phénomènes d'adsorption obtenus à fortes concentrations.



CHAPITRE 1 :
ÉTAT DE L'ART



Chapitre 1 : Etat de l'art

Pour faire face aux problèmes d'imperméabilisation des surfaces urbaines, les collectivités territoriales ont entrepris de nombreux travaux. De nombreux investissements ont été faits avec des aménagements modernes, adaptés aux besoins identifiés. Les ouvrages de grandes dimensions (bassin de rétention à ciel ouvert plus ou moins bien intégré dans l'espace urbain - bassin de stockage enterré mettant en œuvre des techniques de construction spécifiques – tunnel de grand diamètre) nécessitent des opérations de curage conséquentes, car les sédiments, les boues s'y accumulent. De nouvelles approches ont ainsi été développées afin de mieux répondre à ces problèmes générés. Les techniques alternatives ont vu le jour en France au début des années 80s, en vue de gérer les eaux pluviales. L'ingénierie doit associer architectes et urbanistes, afin de proposer des solutions intégrées constituant les trames vertes et bleues dans le paysage urbain, reposant sur de nouveaux concepts urbanistiques intégrant l'eau et le végétal dans la ville durable. Si ces aménagements sont dimensionnés en fonction des volumes ruisselés, il n'est pas possible de faire abstraction de la pollution des eaux pluviales. Face à une pollution chronique de grande variabilité spatiotemporelle, en lien avec le régime pluvieux et l'environnement existant, il est cependant illusoire d'imaginer pour ces ouvrages une fonction autoépuration naturelle. Ainsi le dimensionnement des ouvrages de gestion des eaux, avec un dispositif de dépollution intégrée, doit prendre en compte la quantification des événements pluvieux, et par conséquent la teneur en polluants dans les eaux de ruissellement qui se caractérisent par une forte variabilité. L'examen d'un dispositif de dépollution à base de matières végétales, tel des géotextiles à base de fibres végétales semblent une alternative intéressante, qui nécessite de bien connaître les mécanismes d'adsorption et de désorption.

Afin de contextualiser le cadre général du travail de recherche, à savoir mieux comprendre les mécanismes de rétention des métaux lourds des eaux de ruissellement par des fibres de lin, l'état de l'art proposé est structuré en cinq parties suivant la pertinence des mots clés caractéristiques.

La première traite de l'origine de la pollution des eaux de ruissellement et des transferts. Un focus sera particulièrement développé sur les métaux lourds.

La deuxième présente les approches utilisées actuellement pour la gestion des eaux pluviales, en s'intéressant aux aménagements adaptés à une rétention diffuse des eaux pluviales avec leurs avantages et leurs limites.

La troisième partie est consacrée à l'adsorption comme technique simple et peu coûteuse de traitement des eaux de surface et se focalise particulièrement sur l'élimination des métaux lourds par adsorption sur différents matériaux spécifiquement les biosorbants et les charbons actifs à base de matières végétales.

La quatrième partie s'intéresse au phénomène inverse de l'adsorption qu'est la désorption. Cette partie précise les méthodes utilisées dans la littérature pour récupérer les métaux lourds adsorbés dans le but de protéger l'environnement de l'accumulation de polluants.

Et la cinquième et dernière partie concerne le contexte local de l'étude et présente les données de précipitations et de qualité des eaux dans l'estuaire de la Seine-Maritime ainsi que la production locale du lin.

1.1. Origine et nature des polluants dans les eaux de ruissellement

Les émissions industrielles et celles des véhicules contribuent à charger l'atmosphère en différents types d'aérosols, qui constituent une source de pollution dont les effets sont encore insuffisamment connus. Les dioxines, furanes et métaux lourds sont des polluants auxquelles les populations sont principalement exposées par inhalation ou ingestion du fait que ces polluants s'accumulent le long de la chaîne alimentaire via les végétaux ensuite les animaux et l'être humain. Les végétaux constituent en effet un lieu principal de dépôt de ces retombées atmosphériques polluées. La [figure 1.1](#) schématise les mécanismes de transfert de ces particules polluantes à la nature, sols, végétaux et milieux aquatiques récepteurs. Les substances métalliques sont transmises à la population par inhalation et ingestion à la fois. Les autres

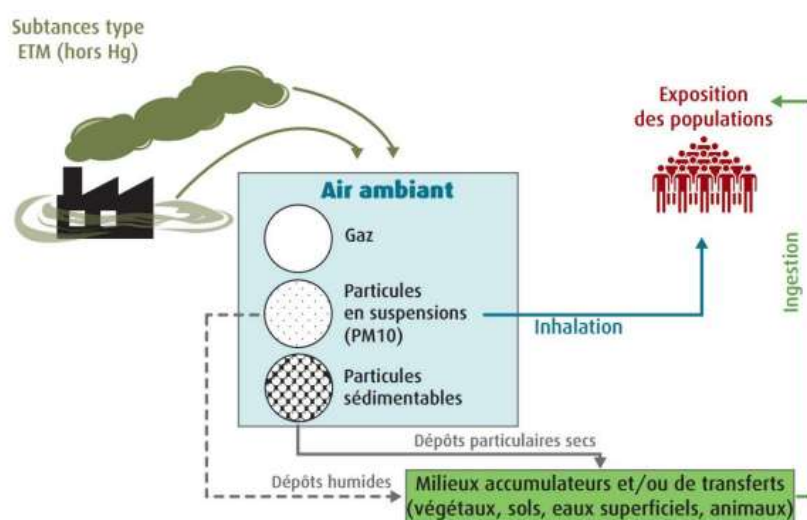


Figure 1.1. Mécanismes de transfert dans l'environnement, source INERIS.

particules de dioxine et furanes, sous forme de dépôts secs ou humides s'accumulent au niveau du sol et de la végétation qui se consomme ensuite par ingestion par les êtres vivants.

Tan et Duan, (2013) ont rapporté que la pollution atmosphérique en Chine résulte en de fortes concentrations en métaux lourds, en raison de la sévérité de pollution issue des sources anthropiques. Selon Luo et al., (2019), les concentrations moyennes de métaux en aérosols la dernière décennie en Chine s'élèvent à 285,37 ng.m⁻³ pour le plomb, 39,92 ng.m⁻³ pour l'arsenic, 75,35 ng.m⁻³ pour le chrome, 12,77 ng.m⁻³ pour le cadmium, 82,35 ng.m⁻³ pour le cuivre et 621.73 ng.m⁻³ pour le zinc. En Iran, dans la province de Kermanshah, 98 échantillons de poussières atmosphériques ont été analysés sur la période du printemps à l'été 2013 dans le cadre de l'étude de Doabi et al., (2018), les résultats montraient des teneurs moyennes importantes, de 210,29 mg/kg en zinc, 47,63 mg/kg en cuivre, 119,53 mg/kg en nickel et 73,74 mg/kg en chrome. Cette multitude de polluants ne proviennent pas uniquement des véhicules qui circulent sur les chaussées mais également des dépôts atmosphériques sous la forme de poussières et toxines (Bakr et al., 2020).

Les précipitations, traversant cette atmosphère chargée et ruisselant sur les différentes surfaces urbaines, sont alors contaminées. Cette contamination est très variable, elle dépend de l'intensité de précipitations, de l'importance de ruissellement, de la nature des matériaux ainsi que la distance traversée par l'écoulement. A ceci s'ajoute un flux provenant des activités à proximité de la surface, notamment pendant les périodes de temps sec, à savoir les produits de nettoyage des rues et les rejets divers des citoyens (Malina et al., 2005).

De nombreuses recherches dans la littérature ont permis d'examiner la qualité des eaux de ruissellement. On retrouve dans l'eau des matières solides qu'on peut classer en trois catégories selon Minton (2005) (1) sédimentables, (2) en suspension et (3) dissous.

Quand ces eaux de ruissellement atteignent le milieu naturel ou sont recueillies par des systèmes d'assainissement, leur qualité est dégradée. Elles sont généralement très chargées en matières en suspensions MES qui jouent le rôle de vecteur de transport des nutriments, et d'autres polluants à savoir les métaux lourds, les hydrocarbures totaux et les pesticides.

Classiquement, les eaux de ruissellement et les eaux de rivières sont d'abord caractérisées par la teneur en matières en suspension. Les matières en suspension (MES) ont des diamètres supérieurs à 0,5 µm, mais dans les eaux de ruissellement, les MES retrouvés ont un diamètre médian généralement compris entre 30 et 40 µm (Chocat et al., 1997). Les matières en suspension peuvent avoir des effets néfastes sur le milieu récepteur (ASCE et WEF, 1992 ;

EPA, 1993). Les MES peuvent en l'occurrence provoquer l'érosion des berges et du fond des cours d'eau, réduire par colmatage la capacité d'emmagasinement des ouvrages notamment les bassins de rétention et affecter le fonctionnement des puisards. En outre, l'augmentation du taux de turbidité dans les rivières peut empêcher certains organismes aquatiques à obtenir l'oxygène dissous dans l'eau nécessaire, et réduire la profondeur de pénétration de la lumière dans l'eau, ce qui nuit à l'activité photosynthétique. Il s'est avéré selon plusieurs travaux (Chocat et al., 1997 ; Pitt et al., 2005 ; Wong et al., 2006) que l'étude des particules en suspension permet d'analyser d'autres composants comme les métaux lourds qui s'attachent aux particules fines, car elles ont un large potentiel d'adsorption.

Dans la phase liquide sous forme de solutés ou fixés aux particules, on trouve des nutriments (azote et phosphore) qui sont indispensables pour la microflore et pour le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Ils se trouvent sous forme organique et minérale (inorganique). Les plantes utilisent en général la forme inorganique. Néanmoins, les apports de ces nutriments vers les eaux douces ont connu une augmentation ces dernières décennies, dûe à l'usage des phosphates et l'emploi des engrais. Il s'est produit une dégradation considérable de la qualité des eaux douces et marines avec des phénomènes d'eutrophisation et des proliférations de phytoplancton et de végétaux. Ce déséquilibre provoque une perturbation des écosystèmes, et une apparition dans certains cas de cyanophycées produisant des neuro-toxiques (Auby, 1994).

Les métaux lourds constituent le groupe des éléments traces métalliques dont la densité atomique est supérieure à $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$. Ils sont considérés comme les polluants les plus toxiques et les plus répandus des contaminants minéraux dans le sol et les systèmes aquatiques (Salem et al., 2000 ; Mohammed et al., 2011). Les métaux lourds proviennent majoritairement de la pollution atmosphérique, des engrais agricoles, des déchets industriels, des industries métallurgiques, et du trafic routier, notamment des véhicules à moteur (carrosserie, garnitures de freins, les fluides, etc), de la combustion du carburant et de la corrosion des barrières de sécurité. En effet, vu la multiplication des activités industrielles, l'utilisation des métaux lourds dans l'industrie a beaucoup augmenté. Ces derniers étant toxiques présentent un danger pour les écosystèmes (Alloway and Jakson, 1991 ; Schmidt, 1997) et la santé publique (Baize, 1997). On trouve parmi ces métaux lourds, le cuivre, le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome, le nickel, l'arsenic et le zinc, qui constituent les contaminants les plus dangereux. Les eaux pluviales, en ruisselant sur les voiries, se chargent de ces micropolluants qui s'introduisent dans les sols et les nappes souterraines lors de l'infiltration. Le [tableau 1.1](#) présente les concentrations totales de certains métaux dans les eaux de ruissellement d'après différentes études. A cause de leur stabilité et grande solubilité dans les milieux aqueux, les eaux contaminées par les métaux

provoquent une multitude de problèmes environnementaux et sanitaires (Akpor et al., 2014). Le [tableau 1.2](#) présente les effets négatifs des métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, et Zn) sur la santé humaine, ainsi que le niveau maximum de contamination standard (NMC) dans l'eau potable, indiqué par l'agence de protection environnementale des États-unis (US EPA).

Tableau 1.1. Concentrations de certains métaux dans les eaux de ruissellement

| Référence | Localisation | Métaux (µg/L) | | | | | |
|---------------------------|-------------------|---------------|-------------|-----------|---------|-------|--------|
| | | Zn | Cu | Pb | Cd | Ni | Cr |
| Bartelt Hunt et al., 2012 | États-unis | 555 | 195 | 103 | — | — | — |
| Gromaire et al., 1999 | Paris, France | 246-3839 | 27-191 | 71-523 | — | — | — |
| Dupuits, 2002 | États-unis | 360-760 | 130-270 | 51-160 | 1,3-2,8 | 15-36 | 7,8-40 |
| Huber et al., 2016 | États-unis | 2231,0 | — | 49,9 | 10,3 | 82,0 | 83,5 |
| Malina et al., 2005 | Texas, États-unis | 127.6 – 166.5 | 16,4 - 18,7 | 5,4 -14,3 | — | — | — |
| Flanagan et al, 2018 | Compans, France | 693 | 258 | 62,9 | 37,2 | 16,2 | 0,63 |
| Gnecco et al., 2005 | Italie | 27,7-758,8 | 0,1-53,3 | 2,3-23,3 | — | — | — |
| Thèse Abbar, 2018 | Le Havre, France | 30-240 | 20-110 | 5-30 | — | — | — |

Tableau 1.2. NMC standard et effets négatifs des métaux lourds dangereux (Babel and Kurniawan, 2003)

| Métaux lourds | Effets négatifs | NMC, mg/l |
|---------------|---|------------------------------|
| As | Maladies cutanées et vasculaires, cancer viscéral | 0,05 |
| Cd | Troubles rénaux, cancérigène | 0,01 |
| Cr | Mal de tête, Diarrhée, Nausées, cancérigène | 0,05 |
| Cu | Lésions hépatiques, la maladie de Wilson, Insomnie | 0,25 |
| Hg | Polyarthrite rhumatoïde, troubles circulatoires et nerveux | 3,0 x 10⁻³ |
| Ni | Dermatite, asthme chronique, cancérigène | 0,20 |
| Pb | Troubles cérébraux, rénaux, troubles circulatoires et nerveux | 6,0 x 10⁻³ |
| Zn | Dépression, léthargie, signes neurologiques, soif accrue | 0,80 |

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAPs**) sont des composés organiques, en général incolores, blancs ou jaunes pâles. Ils sont un groupe omniprésent de plusieurs centaines de composés chimiquement apparentés, persistants sur le plan environnemental avec diverses structures et une toxicité variée. Ils ont des effets toxiques sur les organismes par diverses actions. Généralement, les HAPs pénètrent dans l'environnement par diverses voies et existent en tant que mélange contenant deux ou plus de ces composés, comme la suie par exemple. Certains HAPs sont fabriqués dans l'industrie. Le mécanisme de toxicité est considéré comme être une interférence avec la fonction des membranes cellulaires ainsi que celle des systèmes enzymatiques associés à la membrane. Il a été prouvé que les HAPs peuvent causer des effets cancérigènes et des effets mutagènes et sont des immunosuppresseurs puissants. Des effets ont été documentés sur le développement du système immunitaire, l'immunité humorale et sur la résistance de l'hôte (CCME, 2010). Les HAPs peuvent être formés à la fois lors des processus et en tant que produits de la combustion incomplète, soit des sources de combustion naturelles (feux de forêt et de brousse) ou des sources de combustion artificielles (émissions d'automobiles et fumée de cigarettes). Ainsi, les HAPs sont couramment détectés dans l'air, le sol et l'eau. Par conséquent, les HAPs sont considérés omniprésents dans l'environnement (Baklanov et al., 2007 ; Latimer et al., 2003).

1.2. Gestion des eaux pluviales et techniques alternatives

Avec l'évolution continue de la situation démographique et le développement rapide des milieux urbains, les ressources en eau sont devenues dans un état très critique. La demande en eau se rapproche désormais de la capacité d'approvisionnement en eau, et les mesures du développement durable ne peuvent ainsi plus être respectées. Cette croissance urbaine a également entraîné une modification du bilan hydrologique (Figure 1.2). L'urbanisation génère une augmentation forte des taux de ruissellement, passant de 10 % en zone rurale à 55 % en milieu urbain (Saraswat et al., 2016), et des risques d'inondations à l'origine de sérieux dégâts et une réduction du taux d'infiltration de 15% en milieu urbain au lieu de 50% en milieu naturel. Ces surfaces imperméabilisées (routes, autoroutes, trottoirs, parkings toits) empêchent les eaux de pluie de s'infiltrer dans les sols. Les réseaux traditionnels conçus pour transporter les eaux pluviales ne peuvent plus gérer la quantité importante des volumes d'eaux.

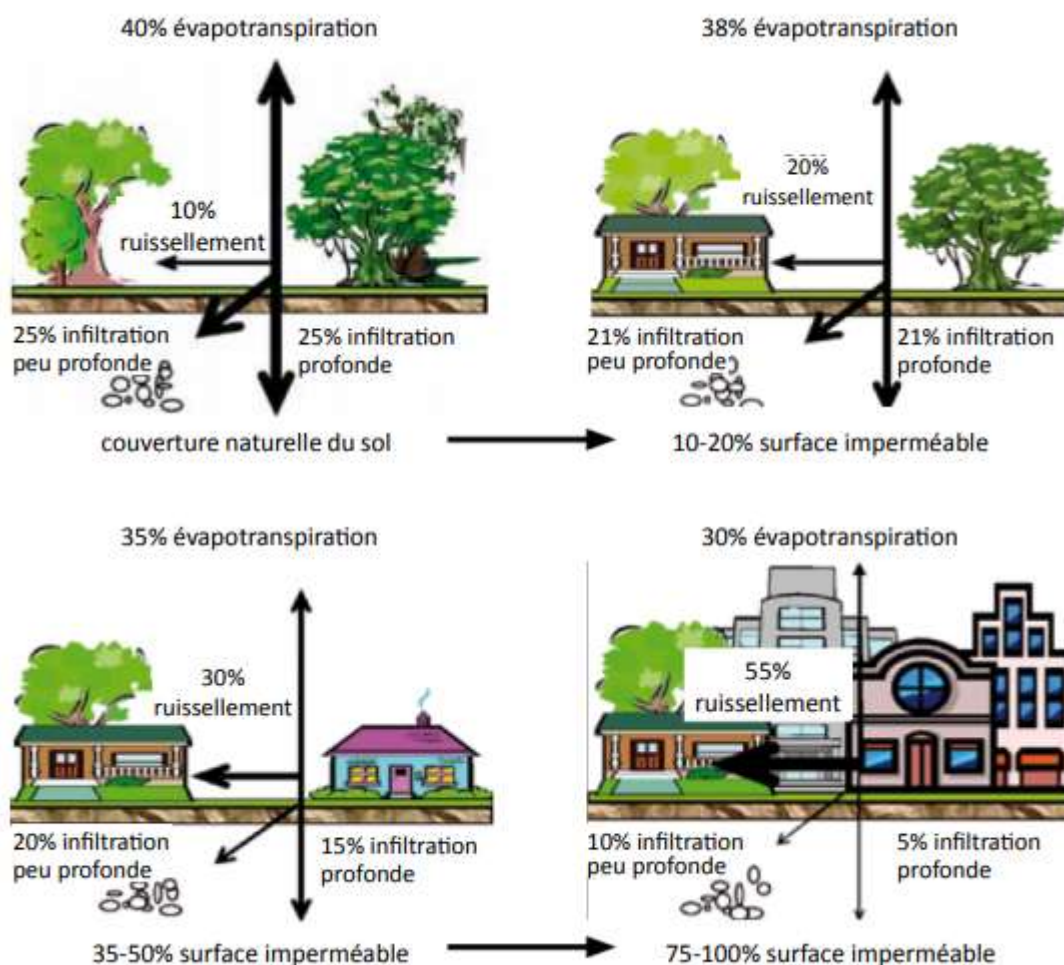


Figure 1.2. Influence de l'imperméabilisation des sols sur le cycle de l'eau.

©<http://www.coastal.ca.gov/nps/watercyclefacts.pdf>

Si en France, la stratégie de gestion des eaux pluviales est connue sous le nom de « contrôle ou gestion à la source », il existe plusieurs nomenclatures qui se rapportent à ce concept, en fonction de la région ou le pays où ces techniques sont utilisées, les plus connues sont les suivantes :

- ✓ LID : Low Impact Development (USA)
- ✓ SUDS : Sustainable urban drainage systems, un terme développé au Royaume Uni, et utilisé en Europe.
- ✓ WSUD : Water sensitive urban design, un terme d'origine australienne
- ✓ IUWM : Integrated Urban Water Management

Le Low Impact Development LID ou le Sustainable urban drainage systems SUDS est une stratégie développée pour la gestion des eaux de ruissellement urbaines à la source. Les pratiques relatives à LID permettent de préserver la qualité des eaux et de protéger l'environnement en se basant sur une approche verte qui tend à conserver le fonctionnement hydrologique naturel d'un site (Coffman, 2002, HUD, 2003), néanmoins, elles demeurent sujet de discussion pour ce qui est de leur efficacité.

Les principes des pratiques LID (PGCo, 1999a, DoD, 2004) concernent l'intégration des stratégies de gestion des eaux dans la planification de site, la gestion des eaux pluviales le plus possible à la source, la promotion des fonctions hydrologiques naturelles, la focalisation sur la prévention plutôt que la remédiation, la réduction des coûts de construction de l'infrastructure des eaux de ruissellement, et aussi l'encouragement des communautés pour la protection environnementale par l'éducation et l'enseignement.

Les objectifs principaux de ces pratiques de LID sont de réduire le volume des eaux de ruissellement à l'amont, de favoriser l'infiltration, de réalimenter les nappes souterraines, protéger les courants d'eaux, améliorer la qualité des eaux y compris par des mécanismes de dépollution comme la filtration, la sorption chimique, la biodégradation, la phytoremédiation et la percolation (Hunt et al., 2010 ; USEPA, 2000a ; CEI, 2008 ; Davis et al., 2009).

Similairement au LID, le sustainable urban drainage system (SUDS) vise au maintien du bon fonctionnement hydrologique des sites aménagés dans le cadre du respect du développement durable.

Le water sensitive urban design (WSUD) est également un terme qui renvoie au concept de la gestion des eaux pluviales mais est plus large que le LID. C'est un concept qui considère la ville un bassin versant durable, s'intéresse davantage aux services associés au cycle d'eau urbain, et encourage le comportement responsable des citoyens vis-à-vis de l'eau (wong et Brown, 2009).

L'integrated urban water management (IUWM) est un paradigme qui n'est pas associé à une zone géographique particulière, il ne se limite pas à la gestion des eaux pluviales mais s'occupe également des eaux usées et des eaux souterraines, en plus de la fourniture d'eau. C'est une approche qui associe le cycle de l'eau aux besoins en eau sur un territoire urbain (Fletcher et al., 2014).

En France, la gestion des eaux pluviales à la source est le terme utilisé pour décrire cette stratégie qui vise le traitement et la réduction des flux hydrauliques des eaux de ruissellement à l'endroit le plus près de là où elles tombent.

1.2.1. Principaux aménagements pour rétention diffuse

Les aménagements comme les structures réservoirs sous voiries et à proximité, les noues, les jardins humides, les micro-bassins et les toitures végétalisées sont des solutions de rétention des écoulements plus diffuses que les grands ouvrages de stockage. Toutefois, ces solutions de gestion du flux pluvial ne sont pas simples, elles demandent des considérations techniques et des analyses spécifiques tant au niveau de la réalisation que de la maintenance, du fait de la diversité des contextes (bassin versant en zones résidentielles ou industrielles, proximité de fort trafic). Les aménagements sont avant tout dimensionnés en fonction des volumes d'eau à traiter (méthodes des pluies, des volumes, des débits variables). Ces différentes méthodes ont des limites et sont à choisir en fonction du bassin versant et des précipitations. Toutefois il semble que malheureusement, avec le temps, des dysfonctionnements imprévus et imprévisibles apparaissent. A long terme, les apports chroniques contribuent à encrasser les dispositifs, nécessitant des travaux lourds. Par ailleurs, il ne peut être exclu, vu le contexte urbain, que des pollutions accidentelles peuvent se produire, leurs effets sont compliqués à gérer et difficiles à justifier économiquement.

✓ Structures réservoirs

Les structures réservoirs à chaussées perméables sont conçues pour stocker temporairement les eaux de ruissellement de surface, en autorisant une infiltration dans le sous-sol (USEPA, 1999b). Les revêtements perméables comprennent les pavés en blocs, les systèmes de grillage en plastique, les asphaltes poreux et les bétons poreux (Dietz, 2007). Il a été montré que les chaussées perméables réduisent les eaux de ruissellement et les charges polluantes associées dans plusieurs endroits (Dietz, 2007 ; Collins et al., 2008; Pezzaniti et al., 2009; Collins et al., 2010; Fassman et Blackbourn 2010; Tota-Maharaj et Scholz 2010; Beecham et al., 2012).

La moyenne de réduction des eaux de ruissellement par les chaussées poreuses varie entre 50% et 93% (Legret et al., 1999 ; Pagotto et al., 2000 ; Rushton, 2001 ; Hunt et al., 2002 ; Dierkes et al., 1999, Meyers et al., 2011). Dans l'étude de suivi d'un parking perméable dans la Caroline du Nord, Hunt et al. (2002) ont montré que 75% des eaux pluviales ont été captées par le milieu poreux. Collins et al. (2008) ont aussi trouvé que les pavés perméables de béton autobloquants peuvent retenir jusqu'à 6 mm sans que le ruissellement se produise.

L'élimination des matières en suspension et des nutriments par les chaussées perméables a fait l'objet de nombreuses études, avec une moyenne de réduction variant de 0% à 94%. [Bean et al. \(2007\)](#) ont mené une étude d'évaluation de la qualité de l'eau sur deux sites, et les résultats étaient variables. Pour le premier site, de basses concentrations de phosphore total TP, de l'azote-ammoniac $\text{NH}_3\text{-N}$, et de hautes concentrations de l'azote-nitrate $\text{NO}_3\text{-N}$ ont été observées. Pour le deuxième site, il n'a été observé que de basses concentrations de $\text{NH}_3\text{-N}$ et de hautes concentrations de $\text{NO}_3\text{-N}$. Les chercheurs relient la présence importante du $\text{NO}_3\text{-N}$ dans les deux sites, aux conditions d'aérobie qui peuvent maintenir la nitrification dans les chaussées.

Quant à l'élimination des métaux, il a été rapporté que la réduction des métaux varie entre 20 % et 99 %. [Fach et Geiger \(2005\)](#) ont utilisé quatre types de béton perméable, pour éliminer des quantités importantes de Cd, Cu, Pb et Zn des eaux d'événements pluvieux artificiels. [Myers et al. \(2011\)](#) ont montré une réduction de 94 % à 99 % de Zn, Cu et Pb dans l'eau stockée dans une chaussée perméable après 144 h. D'autres chercheurs ont observé une dépollution de Zn à 80 % ([Dreelin et al., 2006](#)), [Pagotto et al. \(2000\)](#) ont aussi démontré la performance des chaussées perméables en terme de réduction de cuivre et du plomb.

✓ **Noues (Swales)**

Les noues sont des systèmes de gestion des eaux de ruissellement urbaines, elles se présentent sous forme de chenaux ouverts peu profonds, avec des rives à pentes douces ([Figure 1.3](#)). Elles sont conçues pour gérer les eaux pluviales à travers l'infiltration, la filtration et la sédimentation ([USEPA, 1999c](#), [Kirby et al., 2005](#)). Les noues sont généralement utilisées pour remplacer les systèmes traditionnels (caniveaux) pour transporter les eaux en milieu urbain ([Barrett et al., 1998](#)), toutefois elles peuvent être utilisées dans les environnements agricoles pour le contrôle de l'érosion ([Kirby et al., 2005](#)).

Les noues sont principalement utilisées pour réduire la vitesse des eaux de ruissellement et améliorer la qualité des eaux. La moyenne de rétention des noues varie entre 14% et 98% pour les nutriments et les matières en suspension, et va jusqu'à 98% pour les métaux ([Barrett et al., 1998](#) ; [Bäckström, 2002](#) ; [Yu et al. 2001](#)).



Figure 1.3. Photographie d'une noue (Cherqui et al., 2016)

✓ **Ouvrages de biorétention**

Les ouvrages de biorétention sont généralement des zones de dépression munies d'un substrat filtrant, conçues pour atténuer et traiter les eaux de ruissellement (USEPA, 1999a, PGCo, 2007). Ils conviennent à des installations résidentielles et commerciales (Dietz, 2007), et peuvent être aussi utilisés pour améliorer la qualité des eaux en agriculture (Ergas et al., 2010).

Ces ouvrages se comportent comme des bassins versants naturels (DeBusk and Wynn, 2011), ils jouent un rôle efficace pour collecter les eaux de ruissellement, promouvoir l'infiltration et l'évapotranspiration, favoriser l'alimentation des nappes souterraines, atténuer le débit de pointe, réduire la charge polluante suite à l'utilisation d'une végétation pérenne comme les herbes, les arbustes, les laïches (Figure 1.4) (Dietz and Clausen, 2005 ; Dietz, 2007 ; Davis, 2008 ; Davis et al., 2009 ; Lefevre et al., 2014). Plusieurs études ont été menées pour évaluer l'efficacité des ouvrages de biorétention en matière de réduction des eaux de ruissellement et du débit d'écoulement montrant un rendement de 40% à 97% (Dietz, 2007 ; Davis, 2008 ; Line et Hunt, 2009 ; Davis et al. 2009 ; Roy-Poirier et al.2010 ; Chapman and Horner 2010 ; DeBusk and Wynn, 2011). En Maryland et Caroline du Nord par exemple, les cellules de biorétention

ont pu réduire le débit d'écoulement de 45% minimum (Davis, 2008, Hunt et al., 2008). L'infiltration et l'évapotranspiration jouent un rôle important dans la rétention des eaux de ruissellement. Chapman et Horner (2010) ont montré que 48% à 74% des eaux pluviales s'écoule sous forme d'infiltration et évaporation dans l'ouvrage de biorétention, et 20% à 50% se transforme en exfiltration et évapotranspiration (Li et al., 2009).

La composition de l'ouvrage de biorétention peut jouer un rôle important au niveau de la performance du système. Hsieh et Davis (2005) ont montré qu'un système de biorétention rempli d'un substrat sableux a une grande capacité de dépollution. Par contre, l'efficacité du milieu sableux diminue avec le temps à cause des activités biologiques limitées.

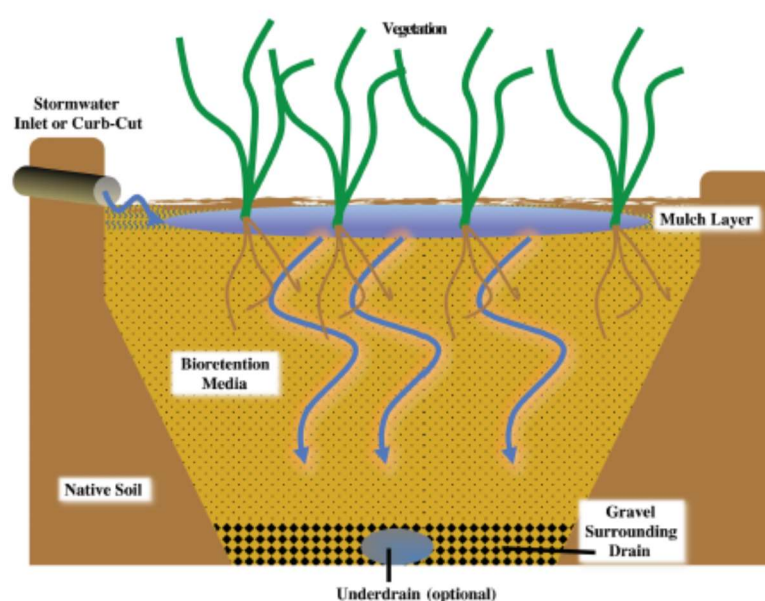


Figure 1.4. Ouvrage de biorétention (LeFevre et al., 2014)

✓ Les toits végétalisés

Un toit végétalisé est un toit de bâtiment partiellement ou complètement couvert de végétation muni de membranes étanches, pour compenser la végétation enlevée lors de la construction (Miller 1998 ; USEPA 2000b). Les toits végétalisés sont utilisés pour contrôler le volume d'eau ruisselée, améliorer la qualité de l'air et de l'eau et promouvoir la conservation de l'énergie (USEPA 2000b). Ils sont classés selon deux catégories, intensifs et extensifs, selon l'épaisseur de la couche du toit et le niveau de maintenance nécessaire (GRRP 2010, Bianchini et Hewage 2012). Ils peuvent contenir des herbes, des fleurs, des arbres ainsi que des systèmes de drainage afin de retenir et acheminer les eaux de pluie ralentissant ainsi la vitesse de ruissellement.

La moyenne de rétention des précipitations des toits végétalisés varie entre 20% et 100% (VanWoert et al., 2005 ; Dietz, 2007 ; Hathaway et al., 2008 ; Fioretti et al., 2010 ; Carpenter et Kaluvakolanu, 2011). Il a été montré que ce rendement diminue avec l'augmentation de la quantité des eaux de pluie (Moran et al., 2005 ; Carter et Rasmussen 2005). En effet, durant un événement pluvieux, une fois la capacité de rétention d'eau du matériau est atteinte, les eaux en excès deviennent des eaux de ruissellement. Dans ce contexte, des études à Georgia Piedmont ont révélé que la capacité de rétention de précipitations des toits extensifs passe de 90% pour un événement de 12 mm à 39% pour un événement de 50 mm (Carter et Rasmussen, 2005). D'autres études ont montré que la profondeur du sol du toit ainsi que la composition de la végétation modifient la performance du système (Dunnnett et al., 2008 ; Buccola et Spolek, 2011).

Concernant l'élimination des polluants, bien que l'étude de terrain de Hathaway et al. (2008) a montré que les toits végétalisés retiennent 64% des eaux pluviales, peu de nutriments sont retenus. En outre, des études ont montré des concentrations importantes de pertes d'azote et de phosphore par les toits sous aucune condition de fertilisation (Hutchinson et al., 2003 ; Monterusso et al., 2004, Moran et al., 2005). Ceci suggère un grand risque de contamination des eaux en cas de pratique de fertilisation (Berndtsson et al., 2006 ; Emilsson et al., 2007).

Les recherches menées sur l'élimination des métaux par les toits végétalisés ont montré différents résultats. Gregoire et Claussen (2011) ont fait le suivi d'un toit végétalisé en Connecticut (États-unis) et ont trouvé que les toits végétalisés peuvent effectivement réduire le zinc et le plomb. Cependant, Alsup et al., (2010) ont montré que les matériaux de toiture tels que l'axis, l'arklyate, le cendre de charbon, le lassénite et l'haydite peuvent constituer une source de métaux lourds dans les eaux de ruissellement.

Ainsi, bien que les toits végétalisés réduisent le volume de ruissellement, leur utilisation comme moyen d'amélioration de qualité des eaux n'est pas complètement approuvée. Il est primordial de prendre des précautions au moment de leur installation, en vue de minimiser les apports en micropolluants aux eaux de ruissellement. Ainsi, faudrait-il prêter attention au choix des matériaux et à la sélection des plantes, et faire des entretiens de maintenance de l'ouvrage de façon régulière.

1.2.2. Les limites de ces aménagements

L'utilisation fréquente des techniques alternatives dans le cadre de la gestion des eaux pluviales a soulevé de nombreuses inquiétudes sur le devenir des micropolluants transportés par l'eau dans le sol et sur la menace qu'ils présentent pour les eaux souterraines. Il est légitime de

s'interroger sur le devenir des micropolluants dans le milieu poreux : sol humide végétalisé et/ou structure réservoir.

Même si le principe de dépolluer à la source est retenu, et que toutes les eaux collectées traversent un dispositif de dépollution (du simple décanteur au décanteur complexe, mais aussi des massifs filtrants, composés de différentes couches filtrantes et drainantes, associées à des filtres synthétiques), avant le stockage provisoire et la restitution dans le milieu naturel, il reste des micro-polluants sous forme solutés. Les géotextiles synthétiques et les lits filtrants à base de sable sont des dispositifs largement utilisés dans les procédés classiques de traitement des eaux (Lassabatere, 2002). Bien que ces dispositifs assurent une bonne rétention des particules solides, ils sont inopérants pour retenir les colloïdes, les réactifs et les micropolluants.

Dans ce contexte, l'usage de filtres à durée de vie limitée à base de fibres naturelles pour la dépollution des eaux est judicieux (Kargi et al., 2006). Les géotextiles à base de fibres végétales sont aussi employés pour leur capacité mécanique à renforcer la stabilisation des talus végétalisés et la protection des rives des cours d'eau (Datye et Gore, 1994, Basu et al., 2019, Prambauer et al., 2019). Les travaux de thèse de Abbar (2018) ont permis de montrer l'efficacité du géotextile de lin à retenir des polluants particuliers et dissous de zinc, cuivre et plomb.

Nous énoncerons les processus principaux intervenant dans le devenir des micropolluants - métaux lourds et HAPs - dans les sols (Werkenthin et al., 2014). On peut classer les processus ayant lieu dans le sol en deux types : un processus conservatif qui modifie uniquement la spéciation et la mobilité des polluants, ce qu'on appelle la **rétention** et un deuxième processus présentant un phénomène dissipatif et s'agit du mécanisme de **dégradation** (Sparks, 2003). Notons que les micropolluants organiques subissent les deux types de processus (tsibart et Gennadiev, 2013 ; Wilcke, 2000), contrairement aux métaux qui ne sont soumis qu'au phénomène de la rétention.

1.2.2.1. La rétention des métaux lourds

La mobilité des métaux dans le sol est principalement régie par la présence et la quantité des constituants dans la phase solide : argile minéralogique, oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse, matière organique du sol, carbonates (Alloway, 2012). L'accumulation des métaux à l'interface solide/eau se fait par des réactions physicochimiques qu'on peut classer en trois types principaux, (i) la physisorption engendrée par des interactions électrostatiques et les interactions de Van der Waals dues à la charge de la surface du sol (Atkins et de Paula, 2012), un processus rapide mais réversible pour les particules non poreuses (ii) la chimisorption, régie

par des liaisons de covalence entre les métaux et les groupes fonctionnels de surface (les hydroxyles et les radicaux libres des molécules organiques) agissant comme des ligands, permet une rétention stable en raison de sa grande énergie de liaison (Atkins et De paula, 2012), et (iii) la précipitation qui développe la structure cristalline du sol et engendre l'immobilisation des métaux lourds dans le cas d'une infiltration d'eau très contaminée (Stumm,1992).

1.2.2.2. La dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des micropolluants organiques non polaires qui, en plus leur sorption dans le sol, subissent les processus de volatilisation et biodégradation.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) ont une grande affinité pour les composants organiques, spécialement les substances humiques (Srogi, 2007 ; Tsibart and Gennadiev, 2013). Leur sorption sur les surfaces externes des particules du sol est souvent considérée instantanée et suivie par un processus semblable à la diffusion, qui est cinétiquement limité (Maliszewska-kordybach, 2005 ; Leroy et al., 2015), ceci tend à diminuer la biodisponibilité des contaminants et peut mener à des rétentions irréversibles (Brusseau et al., 1991). Dans des cas particuliers, où le sol possède une faible matière organique, la matière minérale peut agir comme une phase absorbante des HAPs ou de la matière humique, et la rétention cette fois-ci est complètement réversible (Gabet, 2004).

Les espèces organiques subissent aussi les phénomènes de biodégradation et de volatilisation (Haritash et Kaushik, 2009). On note que selon la masse des composants moléculaires, ces derniers peuvent subir différentes réactions, en effet, les réactions non biologiques concernent les molécules de masse faible, tandis que les molécules de masse importante sont principalement soumises à des processus biologiques, sauf dans les conditions anoxiques (Holman et al. 1999 ; Leroy et al., 2015). La volatilisation est un mécanisme capable de libérer les eaux des hydrocarbures, mais il semble être un mécanisme mineur (leFevre et al., 2012b ; Hong et al., 2006). Or, comme les cellules de biorétention sont conçues pour une infiltration rapide, il y a souvent très peu de temps pour que le transfert eau-air se produise. En outre, beaucoup d'hydrocarbures ont une constante de partition eau-air assez faible (Schwarzenbach et al., 2003). Les composants aromatiques de masse moléculaire plus basse, comme ceux qu'on trouve dans l'essence (par exemple, le BTEX) sont plus susceptibles de se volatiliser des eaux pluviales que les HAPs. Cependant, la plupart des transferts à l'atmosphère se produisent avant que l'écoulement arrive à l'ouvrage de biorétention, plutôt que dans l'ouvrage (LeFevre et al.,

2014). La biodégradation est un élément important qui rentre dans le cadre de développement durable des systèmes, vu que les microorganismes peuvent dégrader ou minéraliser les polluants organiques, en maintenant ou encore régénérant la capacité de la sorption des milieux.

Dans une étude de [LeFevre et al. \(2012a\)](#), 75 échantillons de sol de plus de 50 sites de terrain de champs de biorétention ont été analysés dans le grand terrain de Minneapolis-st.Paul, zone métropolitaine aux États-Unis, pour les résidus d'hydrocarbures pétroliers totaux HPTs. Les concentrations observées ont été en dessous des niveaux réglementaires et également moins importantes dans les sites de biorétention implantés avec une végétation dense et profondément enracinée que dans les sites avec une végétation superficielle. En outre, les concentrations du sol en HPTs étaient trois ordres de grandeurs en dessous de ce qui était prévu, et ce en considérant tous les apports sorbés et les pertes négligeables. Ceci montre que les polluants sorbés ont été dégradés aux niveaux ambiants très bas. La présence des quantités significatives de gènes fonctionnels de biodégradation (monooxygénase du phénol, dioxygénase de naphthalène) et de gènes de bactéries totaux ont indiqué la capacité de biodégrader les hydrocarbures. Ainsi, la biodégradation des HPTs a été confirmée.

1.3. Adsorption : Une technique prometteuse de traitement des eaux

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer les polluants des milieux aquatiques contaminés, notamment la précipitation chimique, la filtration membranaire, l'échange ionique, la coagulation et floculation, et le traitement électrochimique. Néanmoins, ces techniques présentent certains inconvénients, à savoir une faible efficacité, une demande importante en énergie, et nécessitent des conditions d'opération spécifiques et de matériel coûteux ([Eccles, 1999](#) ; [Barakat, 2011](#)). Dès lors, des approches ont été développées dans le but d'apporter de nouvelles techniques, basées sur des processus d'adsorption qui sont moins coûteuses et plus efficaces ([Leung et al., 2000](#) ; [Coelho et al., 2014](#) ; [Santhosh et al., 2016](#)).

L'adsorption est un phénomène de surface qui consiste à fixer les molécules de gaz ou de liquides sur les surfaces solides des matériaux dits adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées sont appelées adsorbat. L'adsorption est souvent accompagnée par son phénomène inverse ; la désorption. Ce dernier représente le transfert des ions adsorbés de la surface de l'adsorbant vers la solution. Selon [Mishra \(2014\)](#), on peut juger la réversibilité de l'adsorption en se basant sur la quantité de l'adsorbat adsorbé par l'adsorbant. Plus l'adsorbat est adsorbé, plus l'adsorption est réversible.

Il existe deux types d'adsorption :

- ✓ La physisorption : on parle de physisorption quand les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de nature électrostatique, il s'agit des forces de Wan der Waals.
- ✓ La chimisorption : L'adsorption est chimique quand des réactions chimiques se produisent entre l'adsorbat et l'adsorbant, par liaison covalente ou ionique.

La physisorption donne lieu à des interactions de faible effet thermique (quelques unités de kj par mol) mais réversibles. La chimisorption quant à elle, est sélective et souvent irréversible, sa chaleur varie de quelques dizaines à de centaines de kj par mol (Gupta et al., 2015 ; Triphati et Ranjan, 2015 ; Singh et Gupta, 2016).

Il existe plusieurs matériaux adsorbants, de natures diverses. Ils peuvent être d'origine minérale, organique ou biologique, exemple, les charbons actifs, les zéolites, l'argile minérale, les sous-produits industriels, les déchets agricoles, la biomasse et les matériaux polymères. En outre, de nouveaux matériaux à base de nanostructures de carbone ont été synthétisés ces dernières décennies comme les nanotubes de carbone, les fullerènes et le graphène. Le choix de l'adsorbant doit dépendre du contaminant qu'on souhaite éliminer, l'idée étant de privilégier les interactions d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat.

1.3.1. Adsorption des métaux lourds par des biosorbants

L'adsorption par les biosorbants est ce qu'on appelle la biosorption. Cette dernière est une technique basée sur des matériaux végétaux écologiques qui peuvent être utilisés dans les ouvrages de filtration et qui permettent de retenir les micropolluants dissous aussi bien que les particules, contrairement aux matériaux ou géotextiles synthétiques qui ne retiennent que la phase particulaire des polluants, et qui eux-mêmes constituent une source de pollution pour l'environnement.

La biosorption des métaux lourds est également un processus récent et prometteur d'élimination des micropolluants des eaux contaminées. Ses avantages majeurs sont sa grande efficacité de réduction de métaux, ainsi que son faible coût économique, dû à l'utilisation d'adsorbants de faible valeur économique ou ce qu'on appelle les adsorbants low-cost.

Les biosorbants peuvent être à l'origine de trois sources (Apiratikul et Pavasant, 2008) :

- a) La biomasse non vivante comme les fibres végétales, les déchets agricoles, à savoir les coquilles, les écorces de fruits, les noyaux de végétaux.
 - b) La biomasse microbienne : Bactéries et champignons.
 - c) La biomasse algale.
-

✓ Biomasse non vivante

Plusieurs formes de biosorbants ont été étudiées dans la littérature, nous citons dans le [tableau 1.3](#) différents biosorbants végétaux investigués dans l'élimination des métaux lourds.

Dans le cadre de la protection de l'environnement et le développement des matériaux « eco-friendly », l'utilisation des fibres végétales est en progression, se substituant même aux fibres synthétiques dans de nombreuses applications. Les principaux composants d'une fibre végétale sont :

- La cellulose : C'est le biopolymère le plus abondant sur terre et représente environ 50 % de la biomasse végétale de la planète. Ce polymère naturel est le constituant majeur des fibres végétales.

La formule brute de la cellulose est $[(C_6H_{10}O_5)_2]_n$. C'est une macromolécule composée de monomères de D-Glucose ($C_6H_{12}O_6$) liés entre eux par une liaison de type osidique. Le motif de répétition constitué de deux glucoses est appelé cellobiose. Comme est montré dans la [figure 1.5](#), la cellulose se compose de plusieurs groupes hydroxyles qui lui donnent un caractère hydrophile important pour l'hydratation de la plante, et qui peuvent favoriser l'adsorption des micropolluants. Cependant, cette caractéristique constitue un inconvénient lors de l'utilisation des fibres dans les matériaux composites.

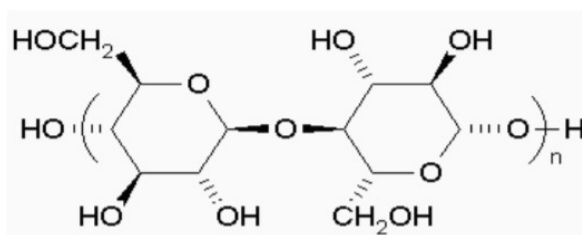


Fig 1.5. Représentation de la cellulose

- Les hémicelluloses : Ce sont également des polysaccharides. Il s'agit des xylogucanes et glucomannanes liés par l'hydrogène à la cellulose dans la paroi primaire, et des xylanes qui sont les principaux polymères dans la paroi secondaire ([Morvan et al., 2003](#)). Les hémicelluloses ont une grande capacité de sorption d'eau ([Cousins, 1978](#)), et leur module d'Young varie considérablement en fonction de la teneur en eau. Ce dernier peut varier entre 0,01 e 8 GPa ([Cousins, 1978](#)).

- La pectine : C'est un hétéropolysaccharide qui consiste en trois sous-unités, à savoir les homogalacturonanes (HG) contenues dans les lamelles mitoyennes et la paroi primaire des fibres, les rhamnogalacturonanes-I et les rhamnogalacturonanes-II (RG-I) et (RG-II) (Voragen et al., 2009). La pectine est présente dans les jonctions entre cellules et dans la paroi primaire, et assure la cohésion des faisceaux (Morvan et al., 2003).

Au niveau de son affinité chimique avec les polluants, il est rapporté que la pectine forme des complexes appelés pectates avec les métaux lourds, à travers les groupes carboxyles de l'acide galacturonique (Celus et al., 2018).

En outre, en ce qui concerne sa capacité de sorption d'eau, elle est considérablement élevée.

- La lignine : Le polymère le plus abondant dans la biomasse végétale après la cellulose. Les lignines sont amorphes de structures très complexes constitués essentiellement d'unités phényle-propanes. Ces unités sont principalement la 4-hydroxyphényl (H), la guaiacyl (G) et la syringyl (S) et il existe d'autres unités aromatiques qui varient selon les espèces de biomasse. Elle est majoritairement présente dans le bois et l'écorce de la plante (Akin et al., 1996).

Tableau 1.3. Biosorbants végétaux

| Localisation | Etude | Biosorbant | Taux d'adsorption (%)/Capacité d'adsorption (mg/g) | | | |
|--------------|------------------------|---|--|------------------|------------------|-------|
| | | | Zn | Cu | Pb | Cd |
| État-Unis | Yu et al., 2001 | Sciure du bois | _____ | 1,79 mg/g 94% | 3,18 mg/g 98% | _____ |
| Taiwan | Annadurai et al., 2003 | Epluchure d'orange | 5,3 mg/g | 3,7 mg/g | 7,8 mg/g | _____ |
| Inde | Shukla et Pai, 2004 | Sciure du bois chargé de colorant | 17,09 mg/g | 8,07 mg/g | _____ | _____ |
| Inde | Shukla et Pai, 2004 | Coquille d'arachide | 7,62 mg/g | 4,47 mg/g | _____ | _____ |
| Inde | Shukla et Pai, 2004 | Coquille d'arachide chargée de colorant | 9,57 mg/g | 7,60 mg/g | _____ | _____ |

| | | | | | | |
|-----------|----------------------------|---------------------------------|--------------|--------------|----------------|------------|
| Inde | Shukla et al., 2004 | Fibres de jute | 3,55 mg/g | 4,23 mg/g | _____ | _____ |
| Turquie | Cay et al., 2004 | Résidu industriel du thé | _____ | 8,64 mg/g | _____ | 11,29 mg/g |
| Inde | Shukla et Pai, 2005 | Sciure du bois | 10,96 mg/g | 4,94 mg/g | _____ | _____ |
| Thaïlande | Arunlertaree et al., 2007 | Coquille d'oeuf | _____ | _____ | 2,5 mg/g 96 % | _____ |
| Denmark | Conrad et al., 2007 | Fibres de coco | 91% | _____ | 97% | _____ |
| Egypte | El Ashtouky et al., 2008 | Pelure de grenade | _____ | 1,31 mg/g | 13,87 mg/g | _____ |
| Pakistan | Aman et al., 2008 | l'épluchure des pommes de terre | _____ | 99,8% | _____ | _____ |
| Suisse | Kaczala et al., 2009 | sciure de Pin | _____ | _____ | 99% | _____ |
| Turquie | Pehlivan et al., 2009 | Coquille de la noisette | _____ | _____ | 90% 28,18 mg/g | _____ |
| Turquie | Pehlivan et al., 2009 | Coquille d'amande | _____ | _____ | 68% 8 mg/g | _____ |
| Turquie | Pehlivan et al., 2009 | Paille d'orge | _____ | 69% | _____ | 88% |
| Serbie | Pejic et al., 2009 | Fibres de chanvre | 0,035 mmol/L | _____ | 0,074 mmol/L | _____ |
| Chine | Chen et al., 2010 | Feuilles de Cinnamomum camphora | _____ | _____ | _____ | 75,82 mg/g |
| Chine | Zhang, 2011 | Compost du fumier laitier | 0,237 mmol/g | 0,428 mmol/g | 0,460 mmol/g | _____ |
| Brésil | Dos Santos et al., 2011 | Fibres de sisal | _____ | 1,34 mg/g | _____ | 1,85 mg/g |
| Espagne | Ramirez-Pérez et al., 2013 | Coquille de moule | _____ | 86% | _____ | _____ |

| | | | | | | |
|-----------|--------------------------------|------------------------------|-----------|--------------|------------|--------------|
| Brésil | Rubio et al., 2013 | Crambe abyssinica H. | _____ | _____ | 65% | 71,2% |
| Brésil | Coelho et al., 2014 | Coquille de la noix de cajou | _____ | _____ | 95% | 87% |
| Espagne | Cutillas-Barreiro et al., 2014 | Ecorce de pin | 77-83% | 84-85% | 98-99% | 78-84% |
| Chine | Zheng et al., 2016 | Les racines de jacinthe | _____ | 0,338 mmol/g | _____ | 0,025 mmol/g |
| Taiwan | Wen et al., 2014 | Résidu du thé noir | _____ | 43,18 mg/g | _____ | _____ |
| Brésil | Coelho et al., 2016 | Paille de blé | 96,1% | 81,8% | _____ | _____ |
| Inde | Malik et al., 2017 | coquille de noix de coco | 67,4% | 88,6% | 72,4% | _____ |
| Indonesie | Herald et al., 2018 | Déchet de tomate | _____ | _____ | _____ | 152 mg/g |
| Indonesie | Herald et al., 2018 | résidu du jus de pomme | _____ | _____ | _____ | 108 mg/g |
| Espagne | Villaescusa et al., 2018 | Résidu de tige de raisin | _____ | 0,159 mmol/g | _____ | _____ |
| Inde | Benerjee et al., 2019 | La coquille de pistache | _____ | 33,25 mg/g | _____ | _____ |
| France | Abbar et al., 2017 | Fibres de lin | 8,45 mg/g | 9,91 mg/g | 10,74 mg/g | _____ |

Les résultats relatifs à ces études montrent une biosorption très favorable des métaux sur les biosorbants notamment les fibres végétales. Les fibres de coco (Conrad et al, 2007) en l'occurrence, ont éliminé 97% des ions de plomb à pH = 2,5 et 91 % des ions de Zn à pH = 4,5. De même pour la paille de blé (Coelho et al., 2016), des taux d'adsorption de 81,8 %, 96,1 %, 81,6 % ont été observés pour les ions de cuivre, de plomb et de cadmium respectivement. Pehlivan et al. (2009) ont testé la capacité d'adsorption de la paille d'orge, les taux observés étaient de 69 % pour les ions de cuivre et 88 % pour les ions de plomb. Shukla et al. (2004) ont utilisé les fibres de jute pour éliminer les ions de zinc, cuivre et nickel et ont montré à l'état brut des capacités d'adsorption de 3,55, 4,23, et 3,37 mg/g respectivement, puis après modification, les fibres de jute oxydées ont réalisé de meilleures capacités d'adsorption respectivement de 8,02, 7,73 et 5,57 mg/g. Quant aux fibres de chanvre, elles ont été employées

pour éliminer les ions de zinc, cadmium et plomb dans des systèmes monométalliques et trimétallique, les capacités d'adsorption maximales obtenues dans les systèmes mono- étaient de 0,078 mmol/L pour les trois métaux, et dans le système tri- de 0,035 mmol/L pour les ions de zinc et cadmium et 0,074 mmol/L pour le plomb (Pejic et al., 2019). Les fibres de sisal ont également été utilisées comme un biosorbant naturel des ions de plomb et cadmium à pH 7, et ont montré des capacités d'adsorption de 1,34 et 1,85 mg/g respectivement (Dos Santos et al., 2011).

✓ Biomasse microbienne

L'élimination de métaux lourds par les bactéries est une technique également reconnue pour son efficacité, nous citons comme exemple *Bacillus cereus* (Pan et al., 2007), *Escherichia coli* (Souiri et al., 2009; Quintelas et al., 2009), et *Pseudomonas aeruginosa* (Gabr et al., 2008; Tuzen et al., 2008). Le tableau 1.4 présente les résultats trouvés pour chaque métal étudié dans chaque étude.

Tableau 1.4. Exemples de biomasse bactérienne et leurs capacités d'adsorption

| Etude | Biosorbant | Taux d'adsorption/ Capacité d'adsorption | | | | | | | | |
|------------------------|-------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Cr ⁶⁺ | Cr ³⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Fe ³⁺ | Mn ²⁺ |
| Pan et al., 2006 | <i>Bacillus cereus</i> | 24 mg/g — 50.32 | 36 mg/g | — | — | — | — | — | — | — |
| Quintelas et al., 2009 | <i>Escherichia coli</i> | — | — | 90% | 60% | — | 85,5% | — | 100% | — |
| Gabr et al., 2008 | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | — | 79 mg/g | — | — | — | 70 mg/g | — | — | — |
| Tuzen et al., 2008 | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | — | 90-97% | 85-95% | — | 86-96% | 80-97% | 90-99% | — | 70-96% |

Les champignons et les levures sont aussi des bio-adsorbants qui se développent rapidement, et peuvent facilement être modifiés génétiquement et morphologiquement. Parmi les biosorbants fongiques on trouve *Aspergillus niger* (Amini et al., 2009, Tsekova et al., 2010), *Rhizopus arrhizus* (Aksu et Balibek, 2007 ; Bahadir et al., 2007), *Saccharomyces cerevisiae* (Cojocar et al., 2009 ; Norton et al., 2003), *Lentinus edodes* (Bayramoğlu et Arıca, 2008), *Phanerochaete chrysosporium* (Iqbal et Edyvean, 2003). Nous présentons dans le tableau 1.5 les capacités d'adsorption obtenues pour les métaux étudiés.

Tableau 1.5. Exemples de biosorbants fongiques et capacités d'adsorption

| Etude | Biosorbant | Taux d'adsorption / Capacité d'adsorption | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| | | Zn ²⁺ | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Cr ⁶⁺ | Hg ²⁺ |
| Amini et al., 2009 | <i>Aspergillus niger</i> | — | — | — | 82,2% 10,14 mg/g | — | — |
| Tsekova et al., 2010 | <i>Aspergillus niger</i> | — | 17,6 mg/g | — | 69,44 mg/g | — | — |
| Aksu et Balibek, 2007 | <i>Rhizopus arrhizus</i> | — | — | — | — | 92,1%- 78 mg/g | — |
| Bahadir et al., 2007 | <i>Rhizopus arrhizus</i> | — | — | 2,64 mg/g 94,39% | — | — | — |
| Cojocaru et al., 2009 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | — | 2,59 mg/g 35-43% | — | — | — | — |
| Norton et al., 2003 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 36,87 mg/g | — | — | — | — | — |
| Bayramoğlu et Arica, 2008 | <i>Lentinus edodes</i> | 33,7 mg/g | — | — | 78,6 mg/g | — | 336,3 mg/g |
| Iqbal et Edyvean, 2003 | <i>Phanerochaete chrysosporium</i> | 50,9 mg/g 39,6% | 102,8 mg/g 68,7% | 135,3 mg/g 88,2% | — | — | — |

✓ Biomasse algale

Les algues sont une biomasse naturelle renouvelable qui a attiré l'attention de plusieurs chercheurs en tant qu'organismes à tester et exploiter dans l'adsorption des métaux lourds. Elles se régénèrent de façon permanente et rapide, d'où leur grand avantage de disponibilité, elles se caractérisent également par leur faible coût, et leur capacité d'adsorption importante (Apiratikul et Pavasant, 2008; Sharma et Garg, 2014).

Dans la littérature, on trouve des recherches ayant testés des algues vertes comme la macro algue marine *Chaetomorpha linum* (Ajjabi et Chouba, 2009), *Caulerpa Lentillifera* (Pavasant et al., 2006), *Ulva lactuca* (El-Sikaily et al., 2007), *Cladophora fascicularis* (Deng et al., 2007), *Ulva reticulata* (Vijayaraghavan et al., 2005) (voir tableau 1.6).

Tableau 1.6. Capacités d'adsorption de certaines algues étudiées dans la littérature

| Etude | Biosorbant | Taux d'adsorption / Capacité d'adsorption | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Cr ⁶⁺ | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ |
| Ajjabi et Chouba, 2009 | <i>Chaetomorpha linum</i> | 88,96 mg/g | — | — | — | 128,78 mg/g | — | — |
| Pavasant et al., 2006 | <i>Caulerpa Lentillifera</i> | 7,94 mg/g | 28,17 mg/g | 4,72 mg/g | — | — | — | — |
| El-Sikaily et al., 2007 | <i>Ulva lactuca</i> | — | — | — | 92% | — | — | — |
| Deng et al., 2007 | <i>Cladophora fascicularis</i> | — | 198,5 mg/g-90% | — | — | — | — | — |
| Vijayaraghavan et al., 2005 | <i>Ulva reticulata</i> | 56,3 mg/g-72.6% | — | — | — | — | 46,5 mg/g-46,7% | 46,1 mg/g-40,7% |

1.3.2. Adsorption des métaux lourds par de la matière minérale (carbones, argiles, zéolites)

1.3.2.1. Les charbons actifs

Les adsorbants à base de charbon actifs sont les plus répandus, vu leurs importantes porosité et surface spécifique qui varie entre 300 et 3000 m²/g (Awoyemi, 2011), ainsi que leurs grandes capacités d'adsorption et leurs différents groupes fonctionnels de surface (carboxyl, carbonyl, phénol, quinone, lactone, et autres). Les matériaux carbonés les plus utilisés pour la production industrielle de charbons actifs sont le charbon, le bois et la coquille de noix de coco (Jusoh et al., 2007 ; kang et al., 2008 ; Fu et Wang, 2011 ; Deliyanni et al., 2015). Ces dernières années, des charbons actifs sont également obtenus à partir d'autres sources abondantes, en l'occurrence les déchets agricoles, vu leur faible coût par rapport au charbon (Anirudhan et Sreekumari, 2011).

Une étude menée par Kongsuwan et al. (2009) sur le charbon actif extrait de la pelure d'eucalyptus a montré que l'adsorption est le mécanisme majeur d'élimination de métaux, la capacité d'adsorption maximale était de 0,45 mmol/g pour le cuivre et 0,53 pour le plomb. Dans une autre étude, Guo et al. (2010) ont montré que le charbon actif à base de la litière de la volaille a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon actif dérivé du charbon et de la noix de coco.

[Karthikeyan et al. \(2005\)](#) ont travaillé sur l'élimination des ions de chrome Cr^{6+} par le charbon actif à base de la sciure de bois de caoutchouc, et ont obtenu un maximum d'adsorption de 44 mg/g à $\text{pH} = 2,0$, ce qui présente une meilleure adsorption par rapport à la sciure du cocotier ([Selvi et al., 2001](#)) (3,6 mg/g), le carbone de la noix de coco ([Babel et kurniawan, 2004](#)) (10,88 mg/g), la bagasse de la canne à sucre (13,4 mg/g) ([Sharma et Forster, 1994](#)), et la sciure de palissandre indien (10 mg/g) ([Garg et al., 2014](#)).

Une autre étude a été menée par [Kobyta et al. \(2005\)](#), sur la capacité d'adsorption du charbon actif à base de noyaux d'abricots. Ces derniers ont été carbonisés, puis activés après un traitement par l'acide sulfurique H_2SO_4 à $200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Il a été trouvé que l'adsorption est très dépendante du pH. Le pH optimal pour éliminer jusqu'à 99,99% les ions de chrome Cr^{6+} était de 1,0, tandis que pour les autres métaux ioniques, le pH le plus favorable variait entre 3,0 et 6,0 pour des efficacités d'adsorption allant de 97,48% à 99,68%. La capacité d'adsorption diminue selon l'ordre suivant $\text{Cr}^{6+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Un résultat similaire a été montré par [Fiol et al., \(2006\)](#) qui ont travaillé sur le charbon actif extrait des déchets de noyaux d'olives générés lors de la production de l'huile d'olive. L'étude réalisée examinait la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les solutions aqueuses. Les effets du temps de contact, du pH, du milieu ionique et des concentrations métalliques initiales ont été étudiés par des essais batch à température ambiante. Le maximum d'adsorption métallique obtenu est de 85%, pour un pH compris entre 5,5 et 6,0. La valeur maximale de la capacité d'adsorption de Langmuir obtenue est de $6,88 \cdot 10^{-5}$ mol/g pour les ions de cadmium Cd^{2+} , ensuite les ions de plomb Pb^{2+} ($4,47 \cdot 10^{-5}$ mol/g), puis les ions de Nickel Ni^{2+} ($3,63 \cdot 10^{-5}$ mol/g), et enfin les ions de cuivre ($3,19 \cdot 10^{-5}$ mol/g). Ces résultats valorisent les déchets de noyaux d'olives dans le traitement des eaux contaminées, malgré leur faible valeur économique. Le charbon actif à base de noyaux d'olives a été aussi préparé sous une température de $650\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h de temps d'activation et 20% de ZnCl_2 , puis employé pour éliminer les métaux du cadmium Cd^{2+} des solutions aqueuses ([Kula et al., 2008](#)). La capacité d'adsorption maximale obtenue est de 1,85 mg/g, sous un temps d'équilibre de 60 min, un $\text{pH} > 6,0$ et une concentration d'adsorbant de 1,0 g/50 mL.

[Alslaibi et al. \(2013\)](#) ont préparé du charbon actif à partir des noyaux d'olives par micro-ondes, pour éliminer les ions métalliques suivants : Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+} . L'efficacité de fixation de métaux obtenue, varie entre 99,32% pour le fer, 98,83% pour le plomb, 98,55% pour le cuivre, 98,36% pour le Zn, 98,32% pour le cadmium et 98,19% pour le nickel, dans les

conditions suivantes : pH = 5,0, temps de contact de 3 h, une concentration métallique initiale de 20 mg/L, et une vitesse d'agitation de 200 rpm.

L'élimination du cuivre et du plomb par du charbon actif a été également étudiée par [El Ashtoukhy et al. \(2008\)](#). Il s'agit d'une étude comparative sur la capacité d'adsorption de la pelure de la grenade et son charbon dérivé. Trois charbons actifs ont été préparés ; CA1, CA2 et CA3. Le matériau a été carbonisé et activé dans un four à moufle à 500 °C pendant 1 h pour donner le CA1. Pour obtenir le CA2, l'écorce de la grenade a été trempée dans l'acide phosphorique et le chlorure de zinc pendant 24 h puis séché et carbonisé comme pour le CA1. Le CA3 quant à lui, a été récupéré en trempant la matière initiale dans l'acide nitrique, puis séché et carbonisé. Les essais batch ont été effectués en fonction du pH, temps de contact, les concentrations initiales et la dose d'adsorbant. Les analyses ont montré que le charbon actif préparé par l'acide nitrique est le plus efficace en matière d'élimination des métaux étudiés, son taux d'adsorption était significativement important, d'environ 96% pour les deux métaux. Le pH optimal correspond à 5,8 et 5,6 pour le plomb et le cuivre respectivement. Le taux d'adsorption du Pb^{2+} et du Cu^{2+} augmente avec le temps, jusqu'à un équilibre de 120 min. En faisant augmenter les concentrations métalliques initiales, le taux d'élimination de métaux diminue tandis qu'il augmente en faisant augmenter la quantité d'adsorbant. Ceci est dû à une disponibilité plus importante des sites d'adsorption vu une plus grande surface de contact à plus grandes quantités.

[Kadirvelu et al. \(2001\)](#) ont préparé du charbon actif à partir de la fibre de coco, pour éliminer les métaux Ni^{2+} des solutions aqueuses. Les paramètres de Freundlich et Langmuir ont montré une adsorption favorable sur ce matériau. La capacité maximale d'adsorption trouvée était de 62,5 mg/g à pH de 5,0 à 30 °C. [Li et al. \(2010\)](#) ont évalué la capacité d'adsorption du charbon actif dérivé de la tige de coton par des essais batch, cette dernière a été trempée dans l'acide phosphorique et activée à une température de 500 °C pendant 60 min. La capacité d'adsorption maximale trouvée par Langmuir est de 119 mg/g, ce qui est supérieur à la capacité d'adsorption du charbon actif dans le marché. Un résultat similaire a été montré par une étude sur le charbon actif à base de la cosse du riz, menée par [Zhang et al. \(2011\)](#), où l'isotherme d'adsorption du cuivre suit le modèle de Langmuir. Le taux d'adsorption des ions Cu^{2+} a atteint 95% à 30 °C et un pH de 5,0. [Park et al. \(2016\)](#) ont testé la capacité d'adsorption du biochar à base de la paille de sésame. Les métaux utilisés sont les ions de zinc, de cuivre, de plomb et du cadmium, et les capacités d'adsorption obtenues étaient respectivement 7 mg/g, 40 mg/g, 88 mg/g et 5 mg/g.

1.3.2.2. Les nanotubes de carbone (Carbon nanotubes CNTs)

Découverts par Iijima (1991) en 1991, les nanotubes de carbone ont été largement étudiés compte tenu de leurs excellentes propriétés et leurs applications attractives dans les méthodes de décapage voltammétrique et électrochimique, ainsi que la détermination des métaux lourds (Rao et al., 2007).

Les nanotubes de carbone sont un sous-produit de la synthèse des fullerènes, qui se présente sous formes de tubes creux, de diamètre nanométrique et de longueur micrométrique. Ils constituent, après le graphite et le diamant, la troisième variété allotropique avec les fullerènes (Figure 1.6). Il existe deux types de CNTs, les nanotubes de carbone mono-feuillet (single-wall carbon nanotubes SWNTs) composé d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, et les nanotubes de carbone multi-feuillets (multi-wall carbon nanotubes MWNTs) composés de plusieurs feuillets de graphène (2 à 50) enroulés les uns autour des autres (Odom et al., 1998).

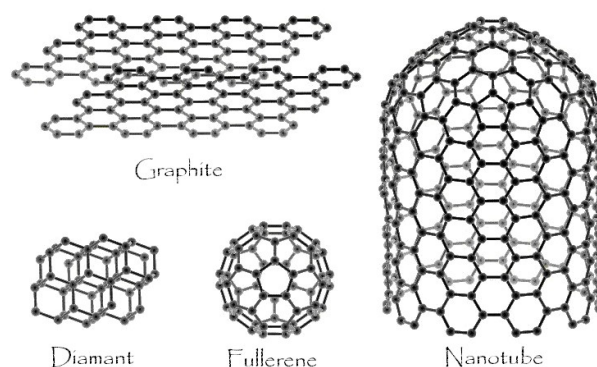


Figure 1.6. Les formes allotropiques du carbone (Smalley, 1997)

Selon les études menées avec les nanotubes de carbone pour éliminer les métaux lourds comme le cuivre (Li et al., 2010), le plomb (Kabbashi et al., 2009), le chrome (Pillay et al., 2006), le cadmium (Luo et Lin, 2009), il a été montré que ces matériaux possèdent un grand potentiel d'adsorption des métaux lourds. Bien que le mécanisme d'adsorption n'est pas simple, il semble être principalement attribué aux attractions électrostatiques et chimiques entre les ions métalliques et les groupes fonctionnels de la surface des CNTs (Rao et al., 2007).

1.3.2.3. Les zéolites

Les zéolites sont des cristaux d'aluminosilicates hydratés, ils se caractérisent par une structure

tridimensionnelle de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Ils peuvent exister dans la nature, dans les sédiments ou les eaux alcalines, et peuvent également être produits industriellement. Ils sont comptés parmi les meilleurs adsorbants, grâce à leur caractère hydrophile, leur importante surface spécifique et leurs propriétés d'échange cationique (Choi et al., 2016). La zéolite naturelle la plus abondante s'agit de la clinoptilolite et a montré une grande capacité à éliminer les métaux lourds (Shaheen et al., 2012).

Il a été montré dans la littérature que les zéolites modifiées ont une meilleure adsorption par rapport aux zéolites naturelles. Nombreuses méthodes existent actuellement pour la modification des zéolites. Parmi ces dernières, on trouve les zéolites nanométriques qui, caractérisées par des pores plus accessibles, favorisent davantage l'adsorption des métaux. En l'occurrence, la zéolite NaX a été beaucoup utilisée surtout pour éliminer les ions de cadmium Cd^{2+} des eaux usées (Ansari et al., 2014 ; Erdem et al., 2004 ; Ibrahim et al., 2010 ; Aliabadi et al., 2013 ; Rad et al., 2014). Rad et al. (2014) ont synthétisé une nanozéolite NaX par une méthode de chauffage par micro-ondes, ensuite les nanofibres NaX ont été préparé par un procédé d'électrospinning. Ils ont trouvé un maximum d'adsorption d'ions de cadmium égal à 838,7 mg/g, soit 80% de rendement à un pH optimal de 5.0. Choi et al. (2016) ont modifié la zéolite en remplaçant Si^{4+} et Al^{3+} dans la maille par des cations échangeables comme Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} . Il a été montré que la zéolite Mg-modifiée possède certains avantages par rapport à celles non modifiées, à savoir son faible coût, son abondance, sa disponibilité et sa non-toxicité, ainsi que de larges pores de 40 - 50 nm. L'expérience a montré une adsorption de plus de 98% d'ions Ca^{2+} à un pH de 7,0. En outre, sa capacité d'adsorption est 1,5 fois supérieure à la zéolite K-modifiée et Na-modifiée, et 2 fois supérieure aux zéolites naturelles.

1.3.2.4. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates hydratés, qui constituent la fraction colloïdale des sols, des sédiments et des roches. Elles peuvent être composées d'un mélange de grains fins minéraux et cristallins de quartz, carbonates et oxydes de métaux (Bhattacharyya et al., 2008). Les argiles sont également des matériaux adsorbants qui possèdent d'excellentes propriétés physicochimiques et structurelles, notamment une grande surface spécifique, une capacité d'échange cationique élevée, et une résistance à l'usure et aux attaques chimiques (Agarwal et Singh, 2016). Elles contiennent au niveau de leur surface des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ et des anions SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- qui peuvent être échangés sans que cela affectent leurs structures (Bhattacharyya et al., 2008). Elles peuvent être classifiées en différentes catégories : Kaolinites, smectites, bentonites et micas.

Bertagnolli et al. (2011) ont employé la bentonite modifiée après calcination à 400 – 500 °C, pour éliminer les ions de cuivre dans un système dynamique. Cette argile traitée a été susceptible d'adsorber le cuivre avec une capacité maximale de 11,89 mg/g.

Jiang et al. (2010) ont utilisé la kaolinite obtenue de Longyan (Chine) pour adsorber les ions de plomb des eaux usées réelles. La kaolinite a pu réduire la concentration du plomb de 160 mg/L à 8 mg/L.

1.3.3. Mécanismes d'adsorption et les paramètres qui contrôlent l'efficacité d'adsorption

L'adsorption des métaux lourds par les différents types d'adsorbants fait appel à plusieurs mécanismes permettant d'éliminer les ions métalliques des solutions aqueuses. Le phénomène d'adsorption repose sur la base de l'électroneutralité d'une solution. Une surface chargée négativement va attirer vers elle des éléments de charge positive en vue d'établir un équilibre et être stable (Durin B, 2006). Il existe deux principaux types d'interactions, la complexation de sphère externe (adsorption non spécifique) et la complexation de sphère interne (adsorption spécifique) (figure 1.7). Plusieurs mécanismes d'adsorption peuvent coexister au sein d'un même système, dépendant des conditions physicochimiques du milieu et de la nature des adsorbants et adsorbats.

1.3.3.1. Complexation de sphère externe/interne

Dans le cas de complexation de sphère externe, l'ion adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et l'interaction est électrostatique. Ce phénomène survient à la surface des minéraux, des argiles et des molécules organiques. Plus la charge du cation est grande, plus l'interaction est forte (Durin B, 2006). Ce type de liaison est considéré faible, et les ions retenus par ce mécanisme sont facilement échangeables, notamment par variation des conditions physicochimiques comme le pH et la force ionique. On parle de complexation de sphère interne lorsque l'ion perd une partie de ses molécules d'eau d'hydratation et se lie aux groupes fonctionnels de surface par des liaisons chimiques. Dans l'étude de l'élimination des métaux lourds par le biochar de la paille de sésame, Park et al. (2016) ont observé la sélectivité d'adsorption $Pb > Cu > Cr > Zn > Cd$ et ont expliqué la grande capacité d'adsorption du plomb Pb^{2+} par un établissement de liaison de sphère interne avec la surface de l'adsorbant. La meilleure affinité du plomb par rapport aux autres ions de cuivre, chrome, zinc et cadmium a été principalement expliquée par sa grande électronégativité ainsi qu'un rayon hydraulique plus petit (4,01 Å) que ceux du cuivre (4,19 Å) et du zinc (4,30 Å). En chimie, l'électronégativité est une grandeur sans dimension qui indique la capacité d'un atome à attirer les électrons dans une liaison chimique avec un autre

élément. Le plomb est également connu pour avoir une affinité importante dans la majorité des sols (Abd-Elfattah et Wada, 1981, Shaheen et al., 2012).

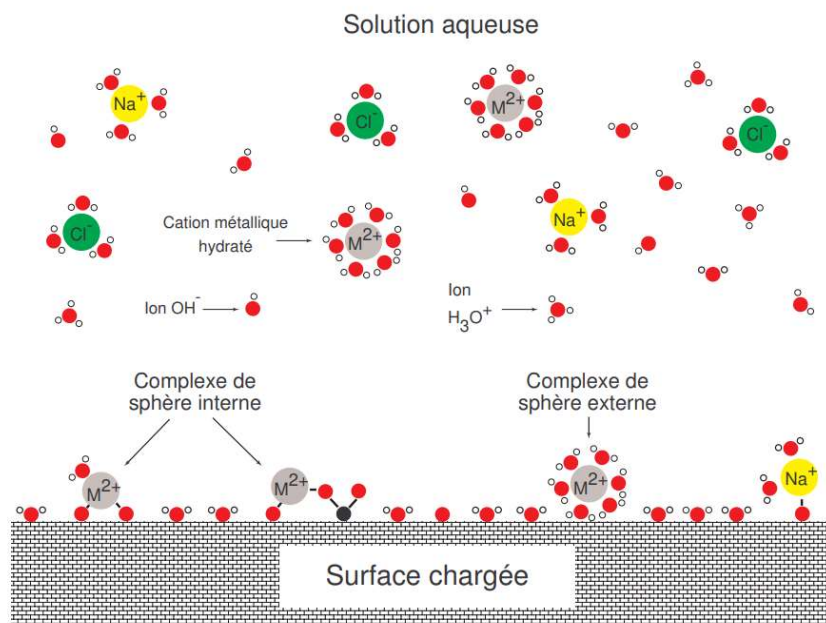


Figure 1.7. Complexes de sphère interne et externe (Durin B, 2006)

1.3.3.2. Échange ionique

En plus de ces deux mécanismes de complexation, l'échange ionique est un mécanisme aussi important, et rapporté être dominant dans les processus d'adsorption dans plusieurs études. C'est un processus chimique réversible qui consiste à remplacer une espèce chimique à la surface du matériau adsorbant par une autre provenant de la solution aqueuse. Chen et al. (2010) ont démontré que le processus de biosorption par la poudre de feuilles de *Cinnamomum camphora* était dominé par l'échange ionique en se basant sur l'analyse infrarouge FTIR et les spectres EDS. Božić et al. (2009) ont étudié l'implication du mécanisme d'échange d'ions dans l'adsorption des ions de Cu, Zn, Mn, Ni, Cd et Fe sur la sciure du bois des arbres feuillus. Les auteurs ont observé que les métaux lourds et protons étaient substitués par des métaux alcalino-terreux contenus dans la structure moléculaire de l'adsorbant, en investiguant la libération de ces ions alcalino terreux dans la solution aqueuse.

1.3.3.3. Influence des paramètres physicochimiques sur l'efficacité d'adsorption

L'adsorption et la biosorption sont très dépendantes des paramètres physicochimiques qui conditionnent l'environnement aqueux, à savoir la température, le pH, la force ionique ainsi que les concentrations initiales des adsorbats et le temps de contact. Généralement, plus ces

facteurs sont élevés, plus le taux de métaux adsorbés est important (Sahu et al., 2009 ; Agarwal et Singh, 2017).

- Le pH est un facteur essentiel qui influence la performance de l'adsorption des métaux lourds. Plusieurs études ont montré qu'à $\text{pH} < 4,0$ se produit la protonation de surface qui résulte en une charge positive de l'adsorbant, empêchant ainsi la liaison des métaux lourds avec l'adsorbant par des forces électrostatiques de répulsion. Inversement, quand le pH augmente, la surface devient plus négative et interagit plus aisément avec les métaux chargés positivement (Chen et al., 2010 ; Li et al., 2018).

D'autre part, les solutions aqueuses à pH faible contiennent une forte concentration des ions H^+ qui rentrent en compétition avec les cations métalliques pour les sites d'adsorption de surface, défavorisant ainsi l'adsorption des métaux lourds. Mais au fur à mesure que le pH augmente, la concentration des ions H^+ diminue et les sites d'adsorption deviennent à nouveau disponibles (Chen et al., 2010 ; Li et al., 2018).

- La force ionique est également un paramètre important qui affecte l'efficacité de l'adsorption. Villaescusa et al. (2004) ont examiné l'influence du chlorure de sodium sur la capacité d'adsorption du résidu de tiges de raisin, et ont observé une diminution considérable du taux d'adsorption des cuivre et nickel quand la force ionique augmentait, à cause de la formation des complexes chlorure de métaux lourds. Zhang. (2011) a aussi observé dans son étude sur l'adsorption du zinc, cuivre et plomb sur le compost du fumier que, plus la force ionique est importante, moins c'est la capacité d'adsorption des cuivre et zinc, tandis que pour le plomb l'effet de la force ionique était négligeable.

- La température est un autre paramètre qu'il faut prendre en considération. Dans certaines études, il a été montré que l'adsorption est favorisée à plus hautes températures. Dans une étude de Malkoc et Nohaglu (2005), le taux d'élimination du nickel a augmenté de 22% quand la température a augmenté de 25 °C à 60 °C. Demirbas et al. (2009) ont également étudié l'effet de température en utilisant le charbon actif à base de coquilles de noisette comme adsorbant, et ont trouvé que la capacité d'adsorption du cuivre augmentait de 48,6 mg/g à 58,3 mg/g quand la température passait de 20 °C à 50 °C. Ce constat a été expliqué par l'augmentation de l'énergie cinétique des ions dans la solution qui permet plus de contact avec l'adsorbant (Demirbas et al., 2009). Weng et al. (2014) attribuent ce phénomène à l'augmentation de la force motrice de diffusion à travers la couche limite externe ainsi que la vitesse de diffusion à l'intérieur des pores.

- La concentration initiale est également un paramètre qui influence la capacité d'adsorption. Dans la majorité des études d'adsorption, des isothermes sont établis afin de décrire la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbant, à une température constante sous des conditions données (pH, force ionique et quantité d'adsorbant) (Tran et al., 2016). Différents modèles d'isothermes ont été développés dans la littérature, à savoir les modèles les plus célèbres de Langmuir et de Freundlich, le modèle de Dubinin-Radushkevich, le modèle de Redlich Peterson, le modèle de BET (Brunauer, Emmet, Teller), le modèle de Temkin, le modèle de Frumkin et bien d'autres.

- Le temps de contact est également un facteur important. La cinétique d'adsorption est une étude importante qui permet de décrire l'évolution de l'adsorption en fonction du temps. Deux modèles de cinétique, à savoir les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre ont été beaucoup employés dans la littérature. Le premier, qui découle de l'équation de Lagergren (1898) réfère à une étape déterminante de physisorption, tandis que le deuxième, proposé par Blanchard et al. (1984), décrit une adsorption contrôlée par la chimisorption. D'autres modèles comme le modèle d'Elovitch et le modèle de diffusion intraparticulaire sont également utilisés pour décrire les processus d'adsorption.

1.4. Pérennité de l'adsorption et risque de désorption

La question du devenir des fibres polluées, mais aussi celle de la réversibilité de l'adsorption en cas de contact avec de l'eau douce ou de l'eau non contaminée se pose.

Sans traitement des adsorbants, les polluants retenus sont susceptibles de se relarguer dans l'environnement, contaminant ainsi les eaux naturelles, la faune et la flore. Le stockage des adsorbants saturés peut être à l'origine des explosions ou d'incidents graves. Ainsi, récupérer les polluants permet de réaliser un rendement économique et environnemental (kyzas et al., 2014).

A cause du risque lié au stockage des adsorbants usés ainsi qu'au coût élevé de la production et la mise en œuvre de certains adsorbants, les recherches récentes se sont orientées vers le développement des méthodes de désorption. Ce processus n'est généralement pas simple, étant donné la grande affinité chimique qu'ont habituellement les polluants avec la surface de l'adsorbant (Zanella et al., 2014). L'objectif donc de la désorption est de chasser les molécules « adsorbat » de la surface de l'adsorbant.

La méthode de désorption permet de récupérer les polluants, diminuer les déchets engendrés par les adsorbants, et contribuer à une meilleure compréhension de mécanismes d'adsorption.

Bien que les études ayant traité l'élimination des polluants des solutions aqueuses par le biais des adsorbants sont nombreuses, on trouve très peu dans la littérature ayant traité de la récupération des métaux lourds ou le risque de relargage des ions après adsorption.

1.4.1. Méthodes de traitement d'adsorbants

Les méthodes de traitement utilisées jusqu'à présent pour la récupération des polluants et par conséquent la régénération des adsorbants sont classés en trois catégories : biologiques, thermiques et chimiques.

La méthode biologique est basée sur l'utilisation des microorganismes – bactéries et champignons – capables de décomposer et de dégrader la biomasse. C'est une méthode qui dépend principalement de la nature des microorganismes et leurs conditions de croissance, de la concentration d'adsorbant, ainsi que de la structure moléculaire des polluants. C'est une approche alternative écologique et économique, qui permet une récupération complète de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Néanmoins, elle a un taux de régénération très lent, et ne convient qu'aux contaminants organiques biodégradables ([Zhu et al., 2009](#)).

La méthode thermique est une méthode largement utilisé en industrie. Elle consiste à convertir à haute température l'adsorbat en gaz ou substance volatile, permettant de réutiliser l'adsorbant. Par ailleurs, c'est une méthode peu efficace, dépend du type de l'adsorbat et l'adsorbant, entraîne des pertes de masse et de capacité d'adsorption, et peut engendrer un dégagement de gaz nocifs ([Vakili et al., 2019](#)).

Quant à la méthode chimique, elle consiste à l'utilisation des solvants – acides ou alcalins – pour extraire les polluants adsorbés dans une solution aqueuse. Elle est très liée à la solubilité des adsorbats, à la concentration du solvant et le pH de la solution. Elle est reconnue par sa grande efficacité, et son traitement très rapide. Cependant, elle peut affecter les propriétés de la surface de l'adsorbant, ce qui résulte en une récupération incomplète de sa capacité d'adsorption ([Vakili et al., 2019](#)).

Ainsi, la sélection de la méthode appropriée de traitement dépend de la nature des adsorbants et adsorbats, ainsi que du coût et des conditions de l'opération. La méthode adoptée doit également être efficace, simple à mettre en œuvre et respectueuse à l'environnement.

Comme l'étude en cours s'intéresse exclusivement aux métaux lourds, nous allons détailler ci-dessous les agents chimiques, souvent impliqués dans le processus de désorption de ces micropolluants préalablement adsorbés par des matériaux issus de la biomasse végétale.

1.4.2. Agents de désorption

1.4.2.1. Agents de désorption acides

Différents agents chimiques, à savoir l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique ont été utilisés pour désorber les métaux lourds des adsorbants issus de la biomasse végétale. Compte tenu du mécanisme d'adsorption des cations au niveau de la surface des adsorbants, ces agents acides sont tout à fait adaptés à la désorption. En effet, à pH faible, une protonation de surface se produit, empêchant ainsi l'adsorption de ces ions chargés positivement. Le milieu acide n'est donc pas convenable à l'adsorption des métaux, au contraire il favorise leur libération.

✓ Acide chlorhydrique HCl

HCl est un acide fort qui a été communément utilisé dans les études de désorption, ceci est dû au fait que la présence des ions H^+ affaiblit les interactions entre les métaux et les groupes fonctionnels se trouvant à la surface de l'adsorbant. Les ions Cl^- peuvent également former des complexes avec les métaux lourds, ce qui résulte en la migration de ces derniers vers la solution (Kim et al., 2011).

Dans une étude, Ding et al. (2016) ont analysé les propriétés de désorption du biochar de la jacinthe d'eau, en utilisant 0,5 mol/L de l'acide HCl . Les résultats ont montré un grand taux de récupération des ions de plomb et cadmium.

Wan et al. (2010) ont aussi évalué la désorption des ions de cuivre et plomb du chitosane en utilisant deux solutions diluées de HCl (pH de 1 et 3). Les taux de désorption étaient au-delà de 93% et 88% respectivement pour le cuivre et le plomb en solution de pH de 1, tandis qu'en solution de pH de 3, les taux variaient de 8% à 13% pour le cuivre et de 29% et 55% pour le plomb quand la concentration a varié de 100 à 2000 mg/L.

✓ Acide nitrique HNO_3

La désorption par le biais de l'acide nitrique a été investiguée dans plusieurs recherches, principalement pour le biochar et les adsorbants à base du chitosane.

En effet, Poonam et al. (2018) ont utilisé le déchet agricole de bagasse pour éliminer les ions de plomb des eaux industrielles issues de la manufacture de batteries. La bagasse a été également modifiée par différentes méthodes chimiques pour développer sa capacité d'adsorption. Ensuite, dans l'objectif de récupérer le biochar de bagasse, l'acide nitrique a été employé à la concentration de 0,1 mol/L, et a permis de désorber 90% du polluant.

Dans une étude sur le chitosane, [Zhao et al., \(2013\)](#) ont utilisé l'acide nitrique à 2 mol/L et ont récupéré 99,91% et 99,18% respectivement les ions de plomb et cadmium.

✓ **Acides sulfurique et phosphorique H_2SO_4 et H_3PO_4**

En plus des acides chlorhydrique et nitrique, les acides sulfurique et phosphorique sont également employés pour récupérer les métaux lourds. [Bhuvaneshwari et al. \(2012\)](#) ont trouvé un maximum de taux de désorption du chrome (VI) de 88% à partir du chitosane, en utilisant une solution de 0,1 mol/L du H_2SO_4 . Dans une autre étude, [Dambies et al. \(2002\)](#) ont étudié l'adsorption et la désorption des ions de l'arsenic (V), par les perles du chitosane. La désorption complète était obtenue en utilisant 0,1 mol/L d'acide phosphorique à pH de 3.

1.4.2.2. Agents de désorption alcalins

Etant donné que les agents de désorption acides peuvent altérer voire détruire la structure de l'adsorbant, les agents de désorption alcalins peuvent constituer une bonne alternative ([Sankararamakrishnan et al., 2006](#)). Parmi les agents de désorption alcalins les plus utilisés, on trouve l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'ammoniac (NH_4OH). Ce sont considérés des bases fortes capables de désorber les métaux lourds. Ceci peut être dû à une plus grande affinité des métaux à réagir avec les OH^- qu'avec les sites d'adsorption. En outre, les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant peuvent s'affaiblir en milieu alcalin, ce qui induit sa libération.

✓ **Hydroxyde de sodium $NaOH$**

[Sankararamakrishnan et al. \(2006\)](#) ont étudié la désorption des ions de chrome (VI) adsorbés sur du chitosane modifié, en utilisant l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium. Les résultats ont montré une meilleure performance de l'hydroxyde de sodium, comme l'acide chlorhydrique déformait les perles du chitosane. Le taux d'adsorption obtenu était de 65% dans les deux premiers cycles, et diminuait pour atteindre 40% dans les cycles suivants jusqu'au dixième.

Dans une autre étude, [Padilla-Rodríguez et al. \(2014\)](#) ont investigué la désorption des ions Arsenic (III) et (IV) à partir du chitosane ferrique, par l'utilisation de l'hydroxyde de sodium en 0.1 M et 1M. Les expériences de régénération d'adsorbant ont montré une désorption complète (100%) de ces ions jusqu'au cinquième cycle dans le cas de 0.1 M NaOH où l'efficacité de désorption était de 82%.

✓ **Ammoniac NH_4OH**

Shen et al. (2013) ont utilisé l'ammoniac sur du chitosane supporté par des billes de verre poreuses comme adsorbant. Les résultats ont montré une désorption complète des ions de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ et Pb^{2+} , ainsi qu'une capacité d'adsorption inchangée au bout de cinq cycles d'adsorption-désorption. Kahu et al. (2016) ont également utilisé de l'ammoniac pour récupérer les ions de chrome (VI) du chitosane phosphaté. Cet agent désorbant a montré de bons résultats de régénération de l'adsorbant utilisé. Au bout du dixième cycle d'adsorption-désorption, l'efficacité d'adsorption était de 70% et la structure de l'adsorbant était inchangée.

1.4.3. Désorption des ions métalliques par des biosorbants végétaux

Peu d'études se sont intéressées à la récupération des ions métalliques fixés sur la biomasse végétale, et encore moins au risque de relargage de ces ions après adsorption. Le tableau 1.7 regroupe quelques études de désorption menées sur des biosorbants végétaux et les résultats en chiffres obtenus pour chaque agent de désorption utilisé.

Tableau 1.7. Etudes de désorption par des biosorbants végétaux

| Biosorbant | Métaux | Agents désorbants/ Taux de désorption | | | | | | Référence |
|--|--------|---------------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------------------|----------|--------------------------|
| | | HCl | HNO ₃ | H ₂ SO ₄ | NaOH | NaNO ₃ | Eau pure | |
| Résidu du thé, feuille d'érable et écorce de mandarine | Zn | 92% | 92,9% | 88% | 21% | _____ | 6% | Abdolali et al., 2015 |
| | Cu | 99% | 98% | 96% | 42% | _____ | 5% | |
| | Pb | 76% | 71% | _____ | 34% | _____ | 2% | |
| | Cd | 96% | 97% | 95% | 19% | _____ | 3% | |
| Paille de blé | Cu | _____ | _____ | _____ | _____ | 13-18% | _____ | Coelho et al., 2016 |
| | Pb | _____ | _____ | _____ | _____ | 2-5% | _____ | |
| | Cd | _____ | _____ | _____ | _____ | 5-9% | _____ | |
| Ecorce d'agrumes | Cd | _____ | 90% | _____ | _____ | 30% | _____ | Njikam et Schiewer, 2012 |
| Pectine de pulpe de betterave à sucre | Cu | 60% | 95-100% | 65% | _____ | _____ | _____ | Mata et al., 2009 |
| | Pb | 80% | ≈ 100% | _____ | _____ | _____ | _____ | |

| | | | | | | | | |
|--|----|-----|--------|-----|---|---|---|--|
| | Cd | 20% | ≈ 100% | 70% | — | — | — | |
|--|----|-----|--------|-----|---|---|---|--|

1.5. Présentation du contexte local

Le présent travail s'intéresse au traitement des eaux contaminées en ions métalliques sous différentes conditions physicochimiques. En vue de son application future dans le domaine de gestion des eaux de ruissellement, il est nécessaire de connaître les spécificités locales afin de mieux poursuivre cette étude à l'échelle régionale, et réaliser un dispositif de filtration des eaux de ruissellement avec le coproduit de lin.

Il a été montré l'importance du bassin versant pour concevoir des systèmes de dépollution. Aussi avant d'étudier les aspects physico-chimiques spécifiques à ce travail, une analyse du contexte local est importante. Cette analyse porte à la fois sur les facteurs climatiques et hydrologiques de la zone estuarienne et sur la production locale du lin.

1.5.1. Précipitations et Dépôts atmosphériques dans l'estuaire de la Seine Maritime

✓ Précipitations au Havre : Le Havre – Octeville (2019)

La vallée et l'estuaire de la Seine constituent un territoire fortement industrialisé qui est soumis à un climat tempéré océanique doux en hiver et frais en été, avec des vents réguliers à forts venant fréquemment de la mer.

La [figure 1.8](#) présente le cumul de précipitations mensuelles au Havre-Octeville de l'année 2019, s'élevant à 760 mm. Celles-ci se répartissent uniformément le long de l'année, avec un maximum en hiver, spécialement les mois d'octobre et novembre avec des précipitations mensuelles de 156 et 165 mm respectivement. Ces pluies hivernales sont également de longue durée et présentent une répartition spatiale assez vaste. Elles peuvent aussi entraîner des ruissellements très importants. Quant aux pluies d'été ([Figure 1.9.](#)), bien qu'elles soient de courte durée (4 jours pour juillet, et 9 jours pour août 2019 approximativement) avec des précipitations de 55,5 mm et 62,4 mm pour les mois de juillet et août 2019 respectivement, et avec des maximums journaliers de 6,3 mm et 12,7 mm, elles peuvent être de très forte intensité, générant également de forts ruissellements.

Les principaux risques naturels sont les inondations, les tempêtes et les raz-de-marée. La ville basse du Havre peut être soumise à des remontées de la nappe phréatique, la plage aussi peut connaître des inondations ou submersions de tempêtes. Elles sont provoquées par la combinaison de vents violents, de fortes vagues et d'un important coefficient de marées.

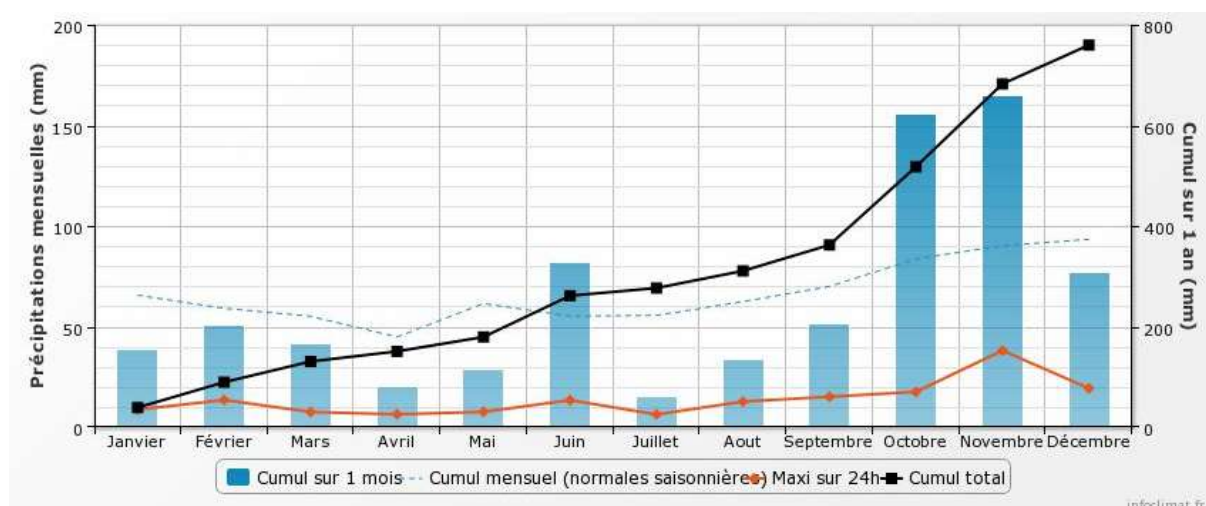


Figure 1.8. Précipitations mensuelles au Havre (2019) (Infoclimat.fr)

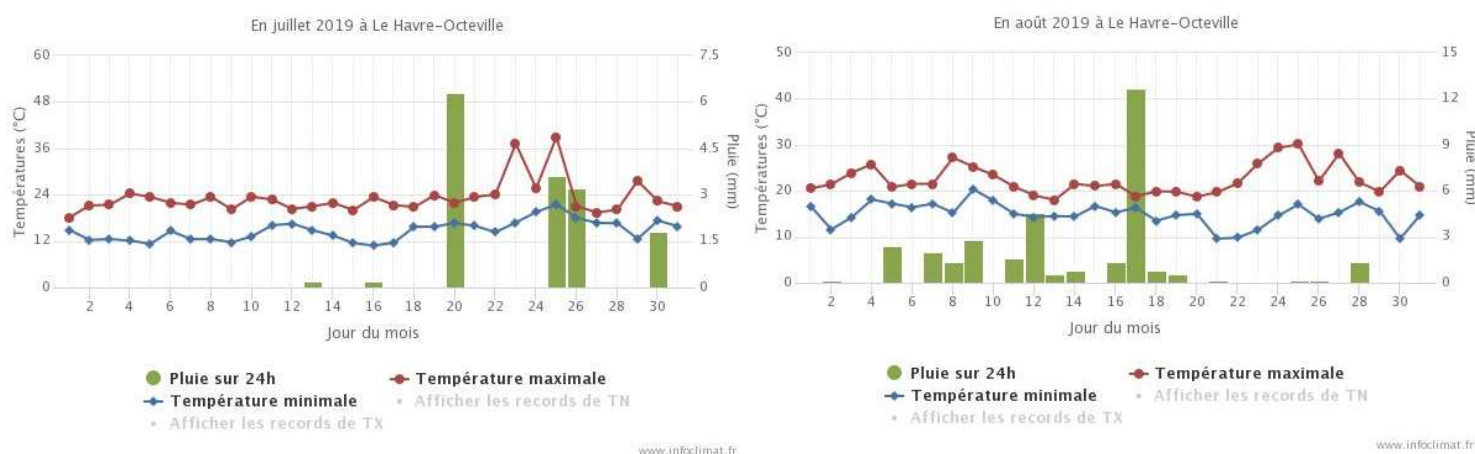


Figure 1.9. Précipitations et températures journalières au Havre (juillet et août 2019) (Infoclimat.fr)

✓ Dépôts atmosphériques

La pollution de l'air est d'une importance capitale, bien que peu de recherches s'y investissent. Elle provoque la mort prématurée de 48 000 personnes en France, selon Santé Publique France. La pollution de l'air se manifeste par la présence de particules fines de micropolluants dans l'atmosphère. En milieu urbain, ces particules peuvent être d'origines diverses, à savoir les transports urbains, les gaz d'échappement de véhicules, la production énergétique et la production industrielle à proximité. Dans l'inventaire 2014 des émissions de gaz à effet de serre

et des polluants atmosphériques de la métropole de Rouen Normandie, le secteur de transport routier occupait la deuxième place après l'industrie avec une contribution de 35%.

En Seine Maritime, Atmo normandie dans le cadre de son programme régional de surveillance de la qualité de l'air fait le suivi et la surveillance de divers polluants au moyen de jauges de dépôts ou bioindication. Elle maintient un observatoire régional des retombées atmosphériques, autour des incinérateurs de la région, élargi aux zones industrielles de Rouen, Le Havre, Caen, Port Jérôme, Evreux Guichainville, Pitres et aux secteurs habités et cultivés aux alentours. L'analyse des particules porte spécifiquement sur les dioxines, furanes et métaux lourds auxquelles les populations sont principalement exposées par inhalation ou ingestion compte tenu de leur accumulation dans la chaîne alimentaire à travers les végétaux (Cf. [figure 1.1 section 1.1](#)).

Le [tableau 1.8](#) regroupe les résultats de retombées atmosphériques de plusieurs métaux lourds : l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le nickel, le plomb, le vanadium et le zinc, dans les jauges en région de la Normandie.

Comme il n'existe pas de valeur réglementaire française sur les données de retombées dans les jauges, les teneurs en métaux sont comparées aux valeurs repères régionales calculées sur la base de données d'Atmo Normandie et aux valeurs réglementaires allemandes ou suisses. Le [tableau 1.9](#) présente ces valeurs réglementaires allemandes/suisses pour les quatre métaux Arsenic, Cadmium, Plomb et Nickel.

Les résultats de métaux obtenus ne dépassent pas les valeurs repères régionales pour tous les sites à l'exception de Tourville la rivière A13 (trafic) où les retombées des métaux dépassent les médianes régionales mais restent largement inférieures au percentile 95* régionale. La proximité du trafic routier pourrait bien être à l'origine de cette pollution métallique plus importante par rapport aux autres sites. Les données de dépôts métalliques atmosphériques en Normandie, généralement très faibles et dépassant rarement les médianes repères régionales, justifient les faibles teneurs en métaux lourds retrouvées dans les eaux pluviales, ainsi que les eaux de ruissellement qui en découlent.

**percentile 95 : En statistiques, le quatre-vingt-quinzième centile est la valeur telle que 95 % des valeurs mesurées sont en dessous et 5 % sont au-dessus.*

Tableau 1.8. Résultats de retombées des métaux dans les jauges dans la région de la Normandie en 2018

| JAUGES 2018 | | Guichainville | La coulouche - Témoin rural | Tourville la rivière A13 (trafic) | ZI Colombelles et alentours | ZI Le Havre et alentours | ZI Rouen - ZI Grand Couronne et alentours | ZI Port Jérome et alentours | Valeurs repères régionales 2009-2017 | |
|---|--|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | nombre d'échantillons | 4 | 7 | 7 | 2 | 24 | 16 | 27 | nombre d'échantillons |
| Métaux (en $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$) | Médiane zone | 0.2 | 0.3 | 1.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | Médiane | 0.3 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | Percentile 95 régional | 3.2 |
| Antimoine (Sb) | Médiane zone | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | Médiane | 0.2 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | Percentile 95 régional | 1.4 |
| Arsenic (As) | Médiane zone | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | Médiane | 0.1 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | Percentile 95 régional | 0.4 |
| Cadmium (Cd) | Médiane zone | 0.5 | 0.6 | 4.0 | 0.6 | 0.6 | 1.2 | 0.3 | Médiane | 0.9 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | Percentile 95 régional | 6.7 |
| Chrome (Cr) | Médiane zone | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | Médiane | 0.2 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Percentile 95 régional | 2.5 |
| Cobalt (Co) | Médiane zone | 2.4 | 2.0 | 46.2 | 5.3 | 4.2 | 5.8 | 2.9 | Médiane | 6.4 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | Percentile 95 régional | 75.6 |
| Cuivre (Cu) | Médiane zone | 9.5 | 13.5 | 37.9 | 13.4 | 9.3 | 16.8 | 11.5 | Médiane | 16.0 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | Percentile 95 régional | 67.6 |
| Manganèse (Mn) | Médiane zone | 0.3 | 0.4 | 2.3 | 0.7 | 2.2 | 1.2 | 0.9 | Médiane | 2.1 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | Percentile 95 régional | 27.7 |
| Nickel (Ni) | Médiane zone | 1.0 | 1.2 | 8.9 | 1.6 | 1.4 | 3.3 | 1.5 | Médiane | 3.0 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Percentile 95 régional | 23.3 |
| Plomb (Pb) | Médiane zone | 0.6 | 0.8 | 2.0 | 1.4 | 1.2 | 1.2 | 0.9 | Médiane | 1.4 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | Percentile 95 régional | 5.7 |
| Vanadium (V) | Médiane zone | 16.4 | 23.3 | 148.0 | 29.1 | 27.3 | 36.2 | 21.0 | Médiane | 39.2 |
| | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | Percentile 95 régional | 301.1 |
| Zinc (Zn) | nombre d'échantillons | 4 | 7 | 7 | 4 | 23 | 7 | 23 | nombre d'échantillons | 486 |
| | Médiane zone | 0.5 | 0.6 | 2.2 | 0.4 | 0.8 | 1.8 | 1.9 | Médiane | 1.2 |
| Dioxines / furanes (en $\text{pg}/\text{m}^2/\text{jour}$ TEQ OMS 2005) | Nb de valeurs > percentile 95 régional | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | Percentile 95 régional | 5.5 |
| | PCDD/F | 0.5 | 0.6 | 2.2 | 0.4 | 0.8 | 1.8 | 1.9 | Médiane | 1.2 |

Tableau 1.9. Valeurs réglementaires allemandes et/ou suisses pour l'arsenic, le cadmium, le plomb et le nickel dans les retombées

| Dépôts de métaux ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$) | Valeur réglementaire annuelle Allemande (TA Luft) et/ou Suisse (Opair) |
|---|--|
| Arsenic | 4 |
| Cadmium | 4 |
| Plomb | 100 |
| Nickel | 15 |

➤ Quelques données sur les retombées atmosphériques du Havre - 2018 :

Une étude a été menée en 2018 par AtmoNormandie sur l'évaluation des teneurs atmosphériques en métaux dans la ville du Havre. La [figure 1.10](#) présente les valeurs obtenues dans les jauges dans chaque site de mesure pour trois métaux zinc, cuivre et plomb. Ces résultats montrent une teneur plus forte en zinc (15 - 220 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$) qu'en cuivre (3 - 80 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$), ainsi qu'une faible teneur en plomb (2 - 9 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$). Globalement, ces valeurs sont inférieures aux valeurs repères régionales, mis à part une forte valeur de cuivre relevé sur le site « Le Havre-AURH » dépassant le percentile 95. Les résultats du site « Apave-Alizées » montrent des valeurs dépassant les médianes repères pour les trois métaux mais inférieures aux percentiles 95, bien qu'il soit un site industriel sous les vents de l'usine de production de nickel ERAMET, de l'incinérateur SEDIBEX, et à proximité de l'usine Renault émettrice de zinc. D'autre part, les valeurs observées sur le site A13 (site proche de l'Autoroute A13) témoignent d'une présence considérable des métaux lourds à proximité du trafic automobile et poids lourds, d'où un apport non négligeable de métaux lourds dans les eaux de pluie, suite aux mécanismes de transfert dans la nature présentés dans la [figure 1.1](#).

En considérant une teneur moyenne de 10 à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$ d'un élément trace métallique (Zn, Cu ou Pb), et une période moyenne sans pluie de 3 jours, avec une pluie journalière moyenne de 1 mm la concentration métallique sera de 30 à 300 $\mu\text{g}/\text{L}$. En considérant un flux de pluie de 0,2 mm/h, la concentration métallique en début de pluie pourrait atteindre 150 à 1500 $\mu\text{g}/\text{L}$ à cause des retombées atmosphériques près d'une station polluée.

La qualité des eaux de ruissellement se trouve ensuite plus dégradée du fait du lessivage des surfaces urbaines sur lesquelles se déposent différents macropolluants et micropolluants provenant de sources multiples (matériaux de construction, trafic routier, industries à proximité), la partie 2.1.2 présente un aperçu des concentrations de quelques polluants dans les eaux de ruissellement en zones urbaines d'après une étude de l'agence de l'eau Seine-Normandie.

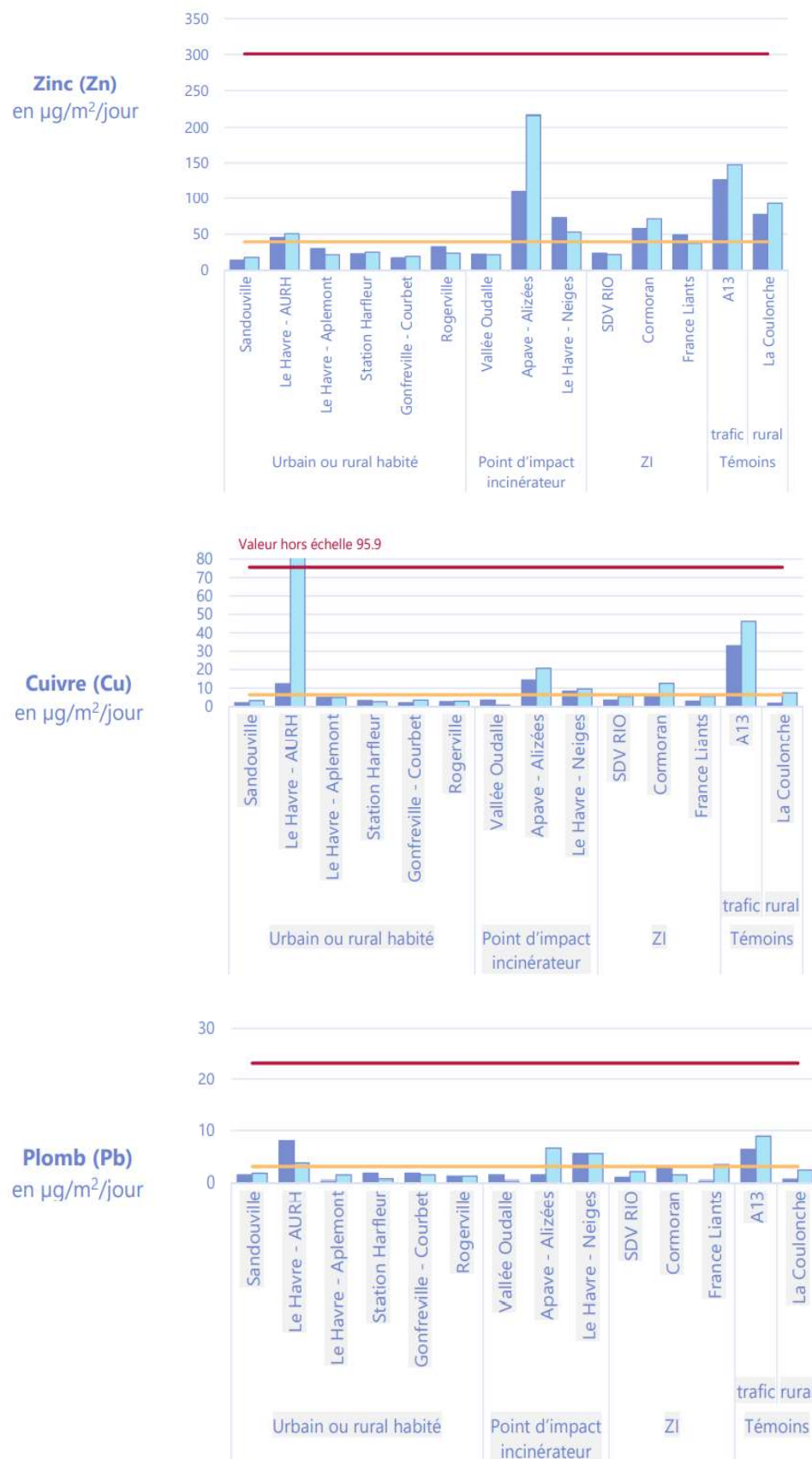


Fig 1.10. Résultats des métaux Zn, Cu et Pb dans les jauges au Havre comparés aux valeurs repères régionales (AtmoNormandie 2018)

1.5.2. Qualité des eaux de ruissellement en zones urbaines

Le [tableau 1.10](#) présente les concentrations moyennes des polluants, y compris des métaux lourds dans les eaux de ruissellement d'après une étude de l'agence de l'eau Seine-Normandie de 2013.

Tableau 1.10. Ordres de grandeurs des concentrations moyennes par site pour les parkings et différents types de voiries

(Valeurs bibliographiques : Fourchette minimum – maximum des concentrations moyennes par site)

| Polluant | Concentrations | | | | |
|------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| | Voirie urbaine | | | Autoroutes | Parkings |
| | Trafic faible | Trafic moyen | Trafic fort | | |
| MES (mg/l) | 11,7 – 117 84,5 | 59,8 – 240 99 | 69,3 – 260 160 | 41,3 – 762 92 | 98 – 150 129 |
| DCO (mg/l) | 70 – 368 120 | | | 107* | 50 – 199 70 |
| Cd (µg/l) | 0,4 – 1,4 0,5 | 0,4 – 13,8 1,9 | | 3,0 – 3,7 3,4 | 1,2* |
| Cu (µg/l) | 47 – 75,9 60,4 | 51,7 – 103,8 97 | 65,6 – 143,5 90 | 16,1 – 120 40 | 6 – 80 43 |
| Pb (µg/l) | 25 – 535 170 | | | 2,4 – 224 100 | 15,4 – 137 78,5 |
| Zn (µg/l) | 129,3 – 1956 407 | | | 70 – 660 119 | 125 – 526 281 |
| HA (µg/l) | 393 – 1359 813 | | | - | |
| HAP (µg/l) | 0,16 – 4,5 0,22 | | | 11,7 – 117 84,5 | 11,7 – 117 84,5 |
| Hct (µg/l) | 160 – 2277 1402 | 4000 – 11000 4170 | | 21,8 – 4760 2391 | 150 – 1000 160 |

* = une seule valeur disponible

Trafic faible : < 3000 véhicules par jour

Trafic moyen : 3000 à 10000 véhicules par jour

Trafic fort : > 10 000 véhicules par jour

Tableau extrait du document de l'Agence de l'eau Seine-Normandie « Outils de bonne gestion des eaux de ruissellement en zones urbaines ». Gromaire M.C., Veiga L., Grimaldi M., Aires N. (2013) : Outils de bonne gestion des eaux de ruissellement en zones urbaines ; Agence de l'eau Seine-Normandie ; 63p.

Les eaux de ruissellement des chaussées de faible trafic sont moins chargées en MES, Cd et Cu que celles des chaussées à fort trafic. Les concentrations de polluants dépendent du type de voiries et de l'intensité du trafic routier. La concentration en MES varie entre 11,7 et 117 mg/L pour le trafic faible et entre 69,3 à 260 mg/L pour le trafic fort soit 1,4 à 5 fois la valeur limite d'un cours d'eau en bon état. Les concentrations de Zn, Cu et Pb sont de l'ordre de quelques centaines de µg/L avec une concentration plus importante en zinc (129,3 – 1956 µg/L) qu'en cuivre (47 – 143,5 µg/L) et plomb (25 – 535 µg/L). Ces teneurs peuvent provenir, en plus des retombées atmosphériques, des composants de véhicules, des consommables de voitures, de l'usure des équipements des routes, ainsi que les rejets d'activités à proximité. Plus particulièrement, le zinc et le cuivre retrouvés dans les voiries et parkings peuvent provenir des émissions de glissières de sécurité galvanisées, des peintures anticorrosion ou des systèmes de freinage de voitures. Le ruissellement des eaux provenant des toitures peut également être à l'origine d'apports importants en cuivre et zinc. Le plomb se trouve avec des concentrations peu élevées en voiries notamment après le passage à l'essence sans plomb en 2000. Ces teneurs en plomb retrouvées en voiries peuvent également être à l'origine du ruissellement de toitures en plomb. Ces polluants font partie de la liste des 33 substances prioritaires (et dangereuses) de la directive Cadre sur l'Eau de 2000 (DCE). A ces polluants s'ajoutent également les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs dont les origines sont multiples, naturelles et anthropiques. Certains sont produits par la combustion incomplète de la matière organique (charbon, fuel, feuille, bois...) et d'autres sont d'origine pétrolière (naphtalène, anthracène...). Ces teneurs en polluants dépendent également de la fréquence des temps de pluie et peuvent être maximales en cas de première pluie après temps sec.

Les métaux lourds se trouvent ainsi avec des concentrations très variables dans les eaux de ruissellement. Selon la source de pollution ainsi que la fréquence des précipitations et l'intensité du ruissellement, leur présence peut être plutôt forte ou faible. Le présent travail s'intéresse au traitement des eaux contaminées en zinc, cuivre et plomb dissous par les fibres de lin. Dans la partie qui suit, nous traitons la production du lin en Normandie.

1.5.3. Une production locale de lin et valorisation d'un coproduit

✓ La culture du lin

En raison des conditions climatiques adéquates et les qualités du savoir-faire des agriculteurs dans les régions Normandie et Hauts de France, la France est considérée l'un des premiers

producteurs mondiaux du lin (Figure 1.11). Selon la confédération européenne du lin et du chanvre, 80% du lin est produit en Europe, plus particulièrement dans les régions Normandes et le Nord Pas de Calais ainsi qu'en Belgique et Pays-bas (Bono et al., 2015). Sur la période 2001-2008, la France a produit 169 000 tonnes/an de lin et de chanvre (Meirhaeghe et Bewa, 2011).

D'après une étude ADEME parue en 2011 sur la disponibilité des fibres végétales à usages de matériaux, la moitié du gisement mondial de fibres provient de la culture du jute, des cocotiers, suivies par le sisal et le lin (Meirhaeghe et Bewa, 2011). Le lin (*Linum usitatissimum*) est l'une des fibres végétales les plus utilisées. Le lin est également l'un des premiers à être extrait, filé et tissé en textiles. Du lin à usage textile a été trouvé dans des tombes en Égypte datant de 5000 av. J.-C. (Dewilde, 1983). Du point de vue économique, le lin est une espèce importante, car produit des fibres libériennes longues allant jusqu'à 90 cm de longueur, réparties en faisceaux dans les tissus externes de la tige (Bourmaud et al., 2018). Ces faisceaux sont dissociés selon le procédé utilisé pour le teillage et résultent en fibres de lin industrielles.

Le lin est dernièrement très utilisé dans les matériaux composites comme renfort (Williams et Wool, 2000), il se trouve actuellement dans des panneaux composites à matrice thermoplastique

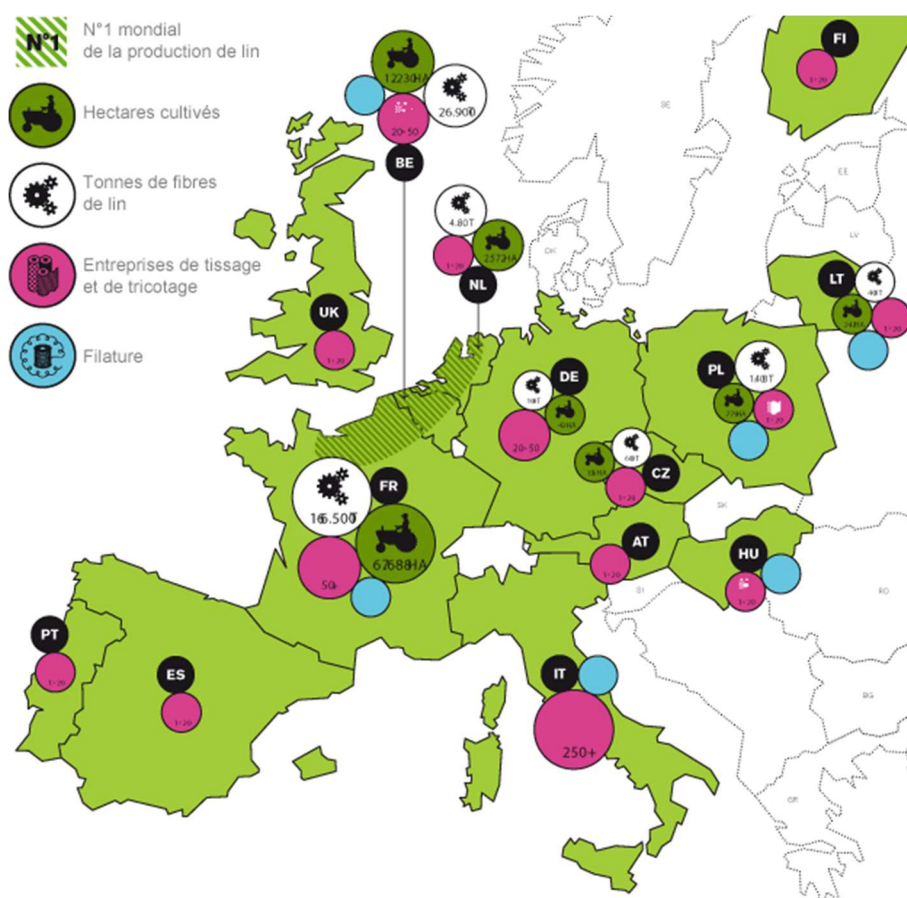


Fig 1.11. Répartition de la production de lin en Europe (Confédération européenne du lin et du chanvre (C.E.L.C, 2010))

pour des éléments de structure interne dans l'industrie automobile (les panneaux de portes de voitures, les toits de voitures) et les palettes thermo-moulées.

✓ Structure de la plante du lin

Au niveau macroscopique, une tige de lin est composée, de l'extérieur vers l'intérieur, d'écorce, de phloème (ou liber) qui enveloppe les faisceaux de fibres, de xylème (moelle interne composée par des cellules riches en lignines) et d'un vide central (Charlet et al., 2007 ; Meirhaeghe et Bewa, 2011). Au niveau méso-scopique, la section transversale d'un faisceau contient entre 10 et 40 fibres qui sont liées entre elles principalement par la pectine (Charlet et al., 2007).

La microstructure de la fibre lin est très complexe, compte tenu des proportions variables des différents matériaux qui la composent et de l'organisation hiérarchique à différentes échelles de longueur (Baley et al., 2002).

A l'échelle microscopique, chaque fibre élémentaire est elle-même constituée de parois cellulaires concentriques, qui diffèrent les unes des autres en termes d'épaisseur et d'agencement de leurs composants constitutifs. Au centre de la fibre élémentaire, les cylindres concentriques contiennent un petit canal ouvert au milieu appelé le lumen qui contribue à l'absorption d'eau (Figure 1.12). La paroi cellulaire externe conçue comme la paroi cellulaire primaire a une épaisseur de 0,2 μm seulement (Bos et Donald, 1999). Sur le côté extérieur, la fine paroi cellulaire primaire recouvre la paroi cellulaire secondaire plus épaisse qui est responsable de la résistance de la fibre et renferme le lumen.

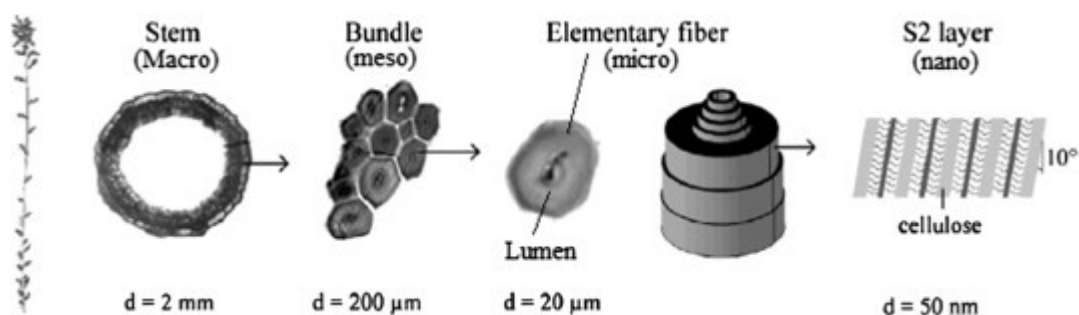


Figure 1.12. La structure du lin, de la tige aux fibrilles cellulosiques (Yan et al., 2014)

✓ Extraction des fibres de lin

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour extraire les fibres végétales de la tige, à savoir des méthodes mécaniques, chimiques, thermiques et enzymatiques. Néanmoins la méthode la plus utilisée dans l'extraction des fibres de lin consiste en deux étapes principales, à savoir le rouissage et le teillage. En Europe, le mode de rouissage le plus utilisé est le rouissage à la rosée « dew-retting » pendant lequel le lin récolté est gardé sur le sol, ce qui conduit à la croissance des microorganismes sur la tige et la dégradation partielle des pectines et hemicelluloses de la paroi cellulaire, responsables de la cohésion des faisceaux de fibres dans les tissus de la tige externe et les fibres élémentaires (Akin et al., 2012 ; Bono et al., 2015). Ce processus facilite l'extraction mécanique des fibres et améliore leur homogénéité et leurs performances mécaniques (Martin et al., 2013). Le dernier processus d'extraction est le teillage qui consiste en une séparation mécanique permettant d'éliminer l'écorce et le xylème et de séparer grossièrement les faisceaux des fibres (Charlet et al., 2007).

✓ Composition biochimique

La composition de la plante de lin est variable, et dépend de plusieurs paramètres à savoir sa variété, son degré de maturité, ses processus de rouissage et décortication des fibres, ainsi que les méthodes utilisées pour la détermination des constituants. Les fibres végétales sont généralement composées de cellulose, d'hémicellulose, de la lignine, de la pectine et d'autres composants (cire, protéines...). Le [tableau 1.11](#) ci-dessous présente les pourcentages de ces composants dans la fibre de lin selon des études de la littérature.

Tableau 2.4. Composition chimique des fibres de lin dans la littérature

| Cellulose (%) | Hémicelluloses (%) | Pectines (%) | Lignines (%) | Référence |
|---------------|--------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| 78.5 | 9.2 | / | 8.5 | (Williams et al., 2000) |
| 71 | 18.6 - 20.6 | 2.3 | 2.2 | (Mohanty et al., 2000) |
| 62 - 71 | 16 - 18 | 1.8 - 2.0 | 2.0 - 5.0 | (Franck, 2005) |
| 71 - 78 | 18.6 – 20.6 | 2.2 | 2.2 | (Bogoeva et al., 2007) |

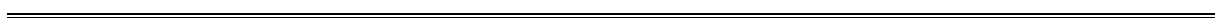
La cellulose est le polymère naturel majeur qui compose la fibre de lin avec un pourcentage entre 62 et 78% ([Tableau 1.11](#)). Les hémicelluloses sont les polysaccharides les plus abondants dans la fibre de lin après la cellulose et constituent 9 à 21% de sa composition. Contrairement à plusieurs plantes végétales, la fibre de lin ne contient que très peu de lignine. La lignine présente dans le lin s'agit de l'acide ferulic, le guaiacyl et le syringyl (Akin et al., 1996).

La fibre de lin contient également 5 à 10% d'eau (Baley et al., 2005 ; Bourmaud et al., 2010). Cette quantité est variable selon l'hygrométrie et la température de l'atmosphère (Hill et al., 2009). Elle se trouve, soit sous forme libre, soit sous forme liée aux groupements hydroxyles des polysaccharides au sein des parois végétales. La quantification ainsi que l'identification des sites de sorption d'eau peuvent se faire par spectroscopie IR et calorimétrie différentielle à balayage (Célineo et al., 2013).

1.7. Conclusion

La protection contre la pollution des ressources en eau est l'un des défis majeurs à l'heure actuelle. Les eaux de ruissellement transportent divers polluants originaires de différentes sources. Ces polluants se composent d'une phase particulaire et une autre dissoute et peuvent contenir des micropolluants organiques et des micropolluants métalliques issus du trafic routier, des activités de construction et de diverses activités industrielles. Des techniques alternatives ont apparues depuis une vingtaine d'années, et visent à gérer ces eaux à la source de pollution en promouvant la filtration et l'infiltration de ces eaux épurées. Par ailleurs, le traitement des polluants dissous, notamment les ions métalliques, est peu étudié dans la littérature. La technique de la biosorption, apparue ces dernières décennies, a montré une grande efficacité d'élimination des polluants dissous particulièrement les métaux lourds. C'est également une technique écologique, respectueuse à l'environnement et de simple mise en œuvre. Les fibres végétales sont l'un des matériaux les plus utilisés en biosorption, ayant montré une grande capacité d'adsorption des ions métalliques. L'adsorption de ces derniers est également dépendante des conditions physicochimiques des eaux. La fibre de lin, un biosorbant naturel et très disponible dans la région Normande, est employée dans cette étude pour éliminer les ions de zinc, cuivre et plomb des solutions aqueuses sous différentes conditions, en vue de la future réalisation d'un dispositif de filtration des eaux de ruissellement réelles sur le territoire havrais.

CHAPITRE 2 :
MATÉRIEL ET MÉTHODES



Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Dans ce travail, les eaux de ruissellement sont représentées par des eaux chargées en ions métalliques de zinc, cuivre et plomb. Les biosorbants utilisés sont des fibres de lin et du charbon actif à base d'anas de lin étudiés en conditions batch, auxquels s'ajoute le sable pour les études en mode dynamique. Ce chapitre s'intéresse au matériel et méthodes, et présente les procédures expérimentales suivies le long des travaux de la thèse. Ainsi, nous présenterons en premier temps les matériaux et produits chimiques utilisés, en deuxième temps les procédures d'essais d'adsorption et de désorption réalisés, et en dernier lieu, le protocole d'analyse de métaux.

2.1. Matériaux et produits chimiques utilisés

✓ Solutions métalliques

Pour étudier les métaux lourds zinc (II), cuivre (II) et plomb (II), 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). Les ions de K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} étudiés dans le **chapitre 6** ont été également préparés à partir de leurs nitrates KNO_3 , ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), $NaNO_3$, et ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) de Fisher Scientific.

L'acide HNO_3 (67%) et l'hydroxyde de sodium $NaOH$ (1 mol/L), commercialisés par Sigma Aldrich (France) ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions aqueuses.

✓ Fibres de lin

Les fibres de lin utilisées dans nos études sont des étoupes de peignage fournies par le groupe Depestele. Il s'agit d'un coproduit obtenu à l'étape de peignage après le teillage et le rouissage (Figure 2.1).

Pour les essais batch, les fibres sont rincées à l'eau pure, puis séchées à l'étuve pendant 24 h à 60 °C, ensuite coupées en petits morceaux de 0.2 – 2 mm (Figure 2.2).

Les fibres ont été caractérisées au microscope à balayage électronique (MEB) et à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La figure 2.3 présente une image au MEB des fibres de lin, avec un grossissement de x 500, et montre la présence exclusive des fibres d'un diamètre de 10 à 20 μm environs.



Figure 2.1. Etoupes de peignage



Figure 2.2. Fibres coupées

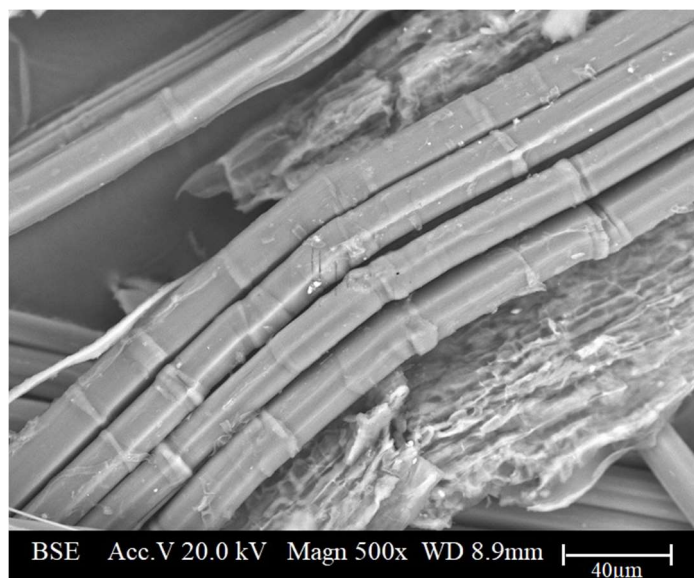


Figure 2.3. Image de MEB des fibres coupées

La connaissance de la nature chimique de la surface de l'adsorbant est nécessaire pour mieux comprendre le processus d'adsorption de certains composés en solution aqueuse. Le spectre infrarouge obtenu par la FTIR et mesuré dans l'intervalle $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ est présenté dans la [figure 2.4](#). Il permet de déterminer la fréquence des vibrations dans les groupes fonctionnels qui se trouvent à la surface des fibres de lin. La bande à 3330 cm^{-1} renvoie à l'existence des groupes phénolique, alcoolique et hydroxyle (O-H), généralement présents dans les matériaux lignocellulosiques ([López Pasquali and Herrera, 1997](#)). Les bandes à 1050 , 1104 et 1156 cm^{-1} suggèrent la présence des liaisons C-O des alcools et des acides carboxyliques. Les bandes de

1638 et 1732 peuvent être reliées à la présence de la liaison C=C, le groupe NH- et la liaison C=O (Monier et al., 2010) qui caractérisent les groupes amides et carboxyliques. Les pics à 2916, 1314, 1368 et 1426 cm^{-1} peuvent être attribués au groupe C-H, également présent dans d'autres adsorbants comme les fibres de sisal (Dos santos et al., 2011), la paille de blé (Coelho et al., 2016). Ces groupes fonctionnels présents dans la lignine, pectine, cellulose et hemicellulose sont reportés d'être impliqués dans le mécanisme d'adsorption des métaux lourds par des réactions de complexation ou échange ionique (Lee and Rowell, 2004).

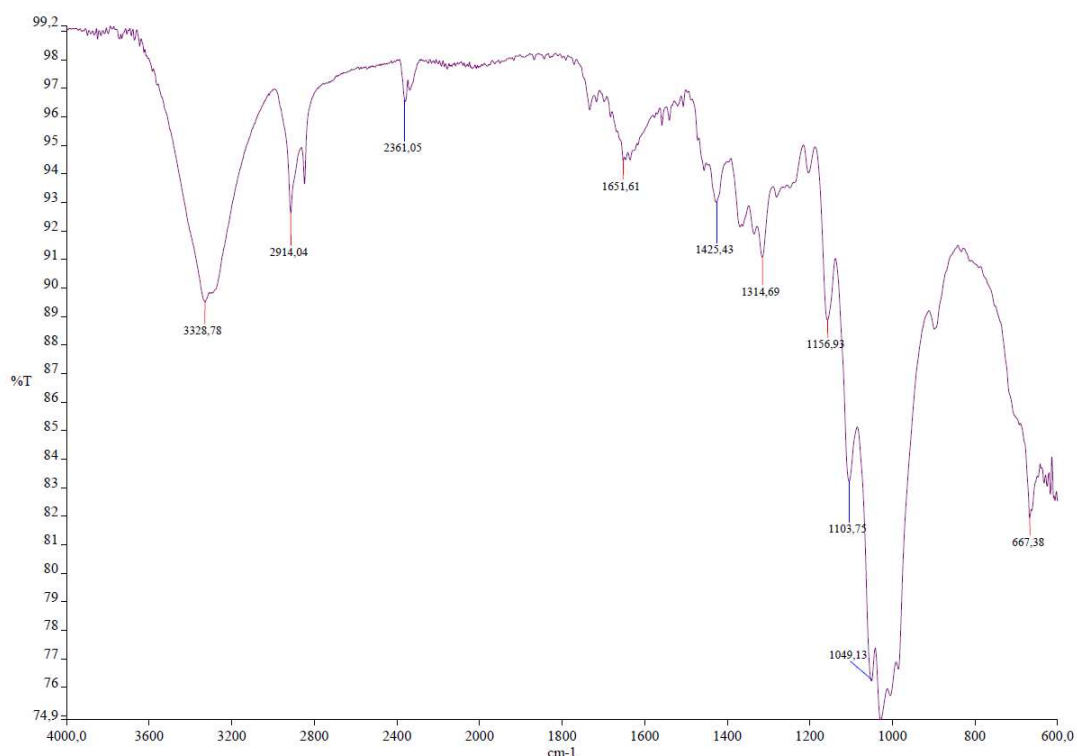


Figure 2.4. Analyse infrarouge FTIR des fibres coupées

✓ Charbon actif d'anas de lin

Le charbon actif d'anas de lin a été préparé au laboratoire LSPC à l'INSA-Rouen.

Pour préparer le charbon actif, les anas de lin ont suivi deux étapes de modification. Tout d'abord, les anas de lin (Figure 2.5) ont été broyés par un broyeur électronique ensuite introduits à l'aide d'une spatule (Figure 2.6) dans un four tubulaire horizontal (Figure 2.7) à l'intérieur duquel se trouve un réacteur à quartz cylindrique de 80 cm de long et 8 cm de diamètre, où les processus de pyrolyse et activation vont avoir lieu. L'installation est équipée d'une conduite de gaz muni de deux vannes indépendantes qui permettent de réguler le débit du gaz du traitement

de l'azote et du dioxyde de carbone qui proviennent des bouteilles de gaz comprimé. Elle est également équipée d'un condenseur au niveau de la conduite de sortie de gaz, qui permet le refroidissement et la séparation de l'eau et du goudron générés lors des processus, ainsi qu'un filtre à coalescence qui permet de retenir le reste de l'humidité et du brouillard du goudron.

Pendant la première étape, les anas ont été pyrolysés à 600 °C sous une atmosphère inerte pendant une heure, avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min. A la fin de la pyrolyse, le matériau est carbonisé et des dépôts de goudron sont constatés sur le réacteur en quartz (Figure 2.7b). Vient ensuite l'étape d'activation avec du dioxyde de carbone CO₂, les anas de lin pyrolysés subissent cette activation pendant une heure avec la même vitesse de chauffage pour obtenir finalement un charbon actif à base d'anas de lin. Une image au MEB du charbon actif obtenu avec un grossissement de x 5000 est présentée dans la figure 2.8 et montre une structure poreuse du charbon avec des pores de 1 µm en moyenne.

Le charbon a été également analysé avec la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier FTIR. Le spectre obtenu était mesuré dans l'intervalle 600 - 4000 cm⁻¹ et est présenté dans la figure 2.9. Celui-ci montre la présence des bandes 1560, 1574 et 1956 cm⁻¹ qui peuvent être à l'origine des vibrations d'élongations C=C ou C=O des carboxylates. La bande 1417 cm⁻¹ renvoie à la présence des vibrations de déformations CH₂ et CH₃. Les bandes 2132, 2167, 2340 et 2359 cm⁻¹ indiquent également la présence des liaisons C=C. Les bandes 3366 et 3616 cm⁻¹ peuvent être à l'origine de liaisons O-H des groupes hydroxyles ou phénoliques. Les bandes 657, 674 et 722 cm⁻¹ indiquent la présence des liaisons C-H ou N-H des groupes amides. Des bandes moins apparentes au voisinage de 1680 cm⁻¹ indiqueraient probablement une présence de la liaison C=O des acides carboxyliques.



Figure 2.5. Anas de lin



Figure 2.6. Anas broyés dans la spatule



a)



b)

Figure 2.7. Four tubulaire horizontal a) avant pyrolyse du matériau b)

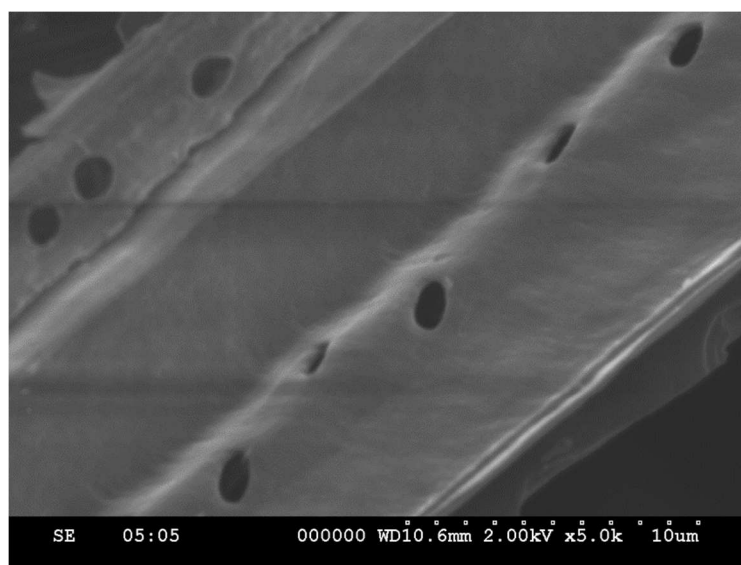


Figure 2.8. Image de MEB du charbon actif

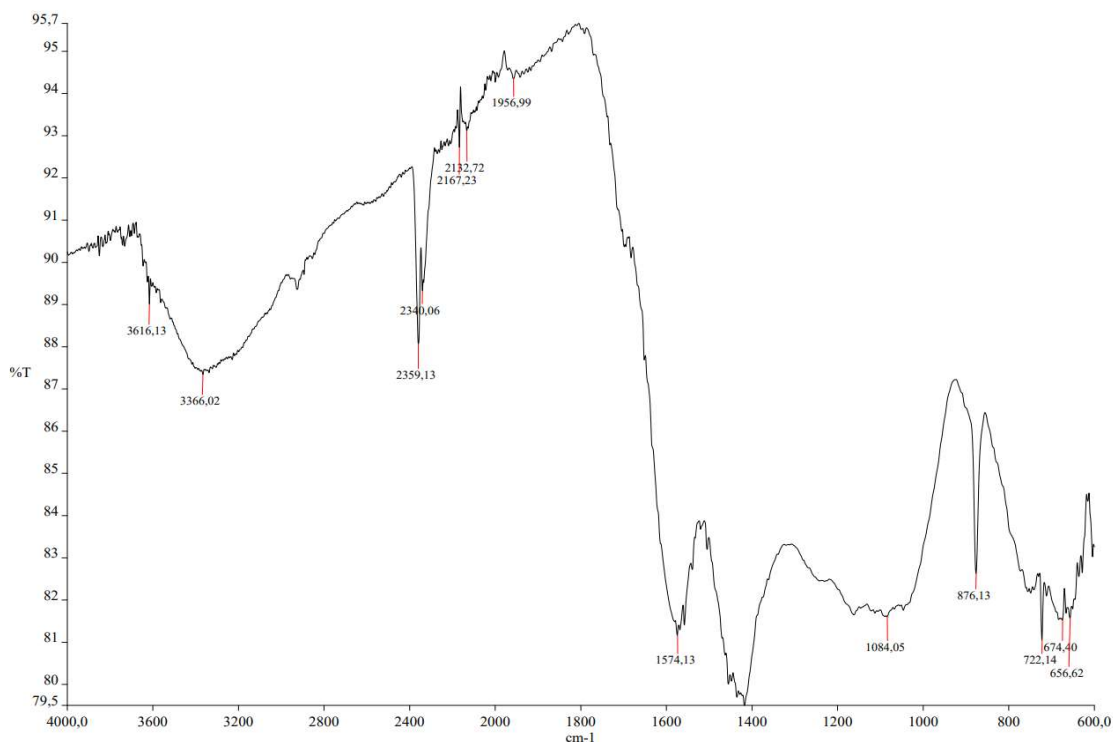


Figure 2.9. Analyse infrarouge FTIR du charbon actif d'anas de lin

Afin de réaliser des essais de filtration en colonnes de laboratoire, un sable commercial a été utilisé. Il est constitué de grains concassés et anguleux de silex de couleur brune, noire à grise, et beige à blanchâtre. Le [tableau 2.1](#) regroupe quelques propriétés caractéristiques du sable (Thèse Abbar, 2018).

Tableau 2.1. Propriétés du sable utilisé dans les essais expérimentaux

| Paramètres | |
|---------------------------------|---------------------|
| Granulométrie (μm) | 600 - 4000 |
| d50 (μm) | 1895 |
| Cu | 3,14 |
| Cc | 1,10 |
| Porosité moyenne (%) | 38 |
| Conductivité hydraulique (m/s) | $5,6 \cdot 10^{-3}$ |
| Teneur en CaCO_3 (%) | 5,00 |
| Potentiel zêta (mV) | 25,3 ($\pm 2,6$) |

2.2. Essais d'adsorption et de désorption

✓ Essais batch

Les essais batch (Figure 2.10) d'adsorption ont été conduits sur des solutions métalliques de zinc, cuivre et/ou plomb. Une masse de fibres de lin ou de charbon actif d'anas de lin (mg) est ajoutée à 200 mL de chaque solution métallique dans un bécher en polyéthylène sous agitation magnétique pendant un temps déterminé. 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. Les concentrations métalliques sont préparées selon les protocoles décrits dans chaque partie de travaux.

Les essais de désorption sont conduits sur les mêmes métaux zinc, cuivre et plomb directement après les essais d'adsorption sur les fibres de lin. 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 ou de l'eau pure. Les mêmes solutions filtrées (après adsorption) sont filtrées une deuxième 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 (plasma à couplage inductif, spectrométrie à émission atomique). 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.

Les solutions métalliques du chapitre 3 sont préparées avec de l'eau déminéralisée, celles des chapitres 4, 5 et 6 sont préparées avec de l'eau ultrapure.

Toutes les expériences ont été menées en triplicata.

✓ Essais en colonne

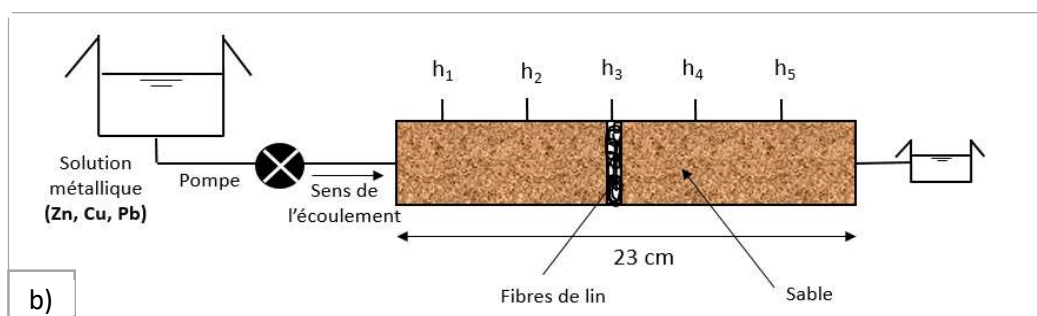
Des essais dynamiques en colonne sur les métaux lourds Zn, Cu et Pb ont été également conduits dans une colonne en plexiglas de 3,6 cm de diamètre et 23 cm de longueur, afin de tester la capacité épuratoire d'un système de filtration constitué de sable + Fibres de lin à fixer les métaux lourds Zn, Cu et Pb à faibles concentrations (Figure 2.11). La colonne est d'abord remplie dans une position verticale du sable et de 1 g de fibres de lin positionné au milieu, et est préalablement saturée de bas en haut avec de l'eau ultrapure afin d'éviter le piégeage des bulles d'air. Des grilles avec des mailles de 200 μm sont posées à l'entrée et la sortie du milieu pour empêcher le lessivage des grains de sable. Elle est ensuite mise en position horizontale, et est alimentée avec un réservoir en amont d'eau pure ou de solution métallique (Zn \approx 850 $\mu\text{g/L}$, Cu \approx 350 $\mu\text{g/L}$, Pb \approx 200 $\mu\text{g/L}$).



Figure 2.10. Essais batch avec les fibres de lin



a)



b)

Figure 2.11. Dispositif expérimental des essais en colonne rempli de sable et de fibres de lin a) photo réelle b) schéma expérimental.

Une pompe doseuse, équipée d'un débitmètre intégré, assure un débit constant pendant chaque essai d'injection. La colonne est également équipée de cinq piézomètres qui permettent de suivre l'évolution de la pression et de vérifier l'homogénéité du milieu poreux. Des essais en colonne remplie du sable seul ont également été menés. Le volume total de la solution trimétallique injecté dans les deux colonnes (sable et sable + fibres) correspond à 60 volumes de pores, soit un volume de 5,4 L. Des échantillons sont prélevés dans l'effluent à la sortie de la colonne à des temps réguliers, et sont analysés avec l'appareil ICP-AES.

Le débit d'écoulement fixé à 30 mL/min est un débit du même ordre de celui de l'écoulement en milieux poreux.

2.3. Protocole d'analyse des concentrations de métaux

Les métaux lourds étaient analysés par moi-même au laboratoire COBRA de l'INSA-Rouen avec les appareils ICP-AES (Plasma à couplage inductif, spectrométrie à émission atomique) (Figure 2.12) et ICP-MS (Plasma à couplage inductif, spectrométrie de masse) (Figure 2.13). Les longueurs d'ondes correspondantes à l'analyse du zinc, cuivre et plomb sont respectivement 206, 224 et 220 nm. Le premier permet de mesurer des concentrations de l'ordre du mg/L, alors que la deuxième mesure des éléments traces métalliques de l'ordre du µg/L et ng/L. Lors de chaque analyse, 6 étalons sont préparés pour calibrer les appareils. Les tableaux 2.2 et 2.3 présentent les concentrations des étalons préparés.

Tableau 2.2. Concentrations des étalons pour l'ICP-AES

| Étalon | Zn (mg/L) | Cu (mg/L) | Pb (mg/L) |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|
| E₀ | Blanc | Blanc | Blanc |
| E₁ | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| E₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| E₃ | 1 | 1 | 1 |
| E₄ | 5 | 5 | 5 |
| E₅ | 10 | 10 | 10 |

Tableau 2.3. Concentrations des étalons pour l'ICP-MS

| Etalon | Zn ($\mu\text{g/L}$) | Cu ($\mu\text{g/L}$) | Pb ($\mu\text{g/L}$) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E ₀ | Blanc | Blanc | Blanc |
| E ₁ | 1 | 1 | 1 |
| E ₂ | 10 | 10 | 10 |
| E ₃ | 50 | 50 | 50 |
| E ₄ | 100 | 100 | 100 |
| E ₅ | 200 | 200 | 200 |

Tout comme les échantillons, les étalons sont acidifiés à 0,1% d'acide nitrique HNO₃ pour l'ICP-AES, et 0,1% d'acide nitrique spécifique pour les ETM pour l'ICP-MS.

Les courbes d'étalonnage obtenues pour les deux appareils sont présentées en [annexes 3](#) et [4](#) respectivement ([Figure A.1](#) pour l'ICP-AES et [Figure A.2](#) pour l'ICP-MS). Les limites de détection calculées étaient de 19,2 $\mu\text{g/L}$, 0,9 $\mu\text{g/L}$ et 2,1 $\mu\text{g/L}$ respectivement pour le zinc, le cuivre et le plomb pour l'appareil ICP-AES, et 0,98 $\mu\text{g/L}$, 0,12 $\mu\text{g/L}$ et 0,09 $\mu\text{g/L}$ respectivement pour l'appareil ICP-MS.

**Figure 2.12. L'appareil d'analyse de métaux ICP-AES.**



Figure 2.13. L'appareil d'analyse de métaux ICP-MS.

2.4. Conclusion

En conclusion, le programme expérimental suivant est proposé :

Dans le chapitre 3, tous les essais d'adsorption sont menés sur deux types de solutions ; monométalliques - où chaque cation des ions de zinc, cuivre et plomb se trouve seul en solution - et tri-métalliques où les trois cations sont coprésents à concentrations molaires égales (de 0,04 mmol/L à 1,2 mmol/L). La cinétique d'adsorption, les effets de pH, de la concentration d'adsorbant, et des concentrations métalliques sont étudiés. Les isothermes d'adsorption sont également établis pour les deux systèmes métalliques (tri- et mono-). Les objectifs de cette partie sont d'évaluer la capacité des fibres de lin à adsorber les ions de zinc, cuivre et plomb, d'analyser le phénomène de compétition qui peut avoir lieu quand les trois métaux sont ensemble et de donner un aperçu sur les mécanismes de biosorption impliqués dans le processus d'élimination des métaux lourds.

Le chapitre 4 étudie la désorption des ions de zinc, cuivre et plomb en solution trimétallique préalablement adsorbés sur les fibres de lin, les agents désorbants utilisés sont les acides nitrique et chlorhydrique, et l'hydroxyde de sodium, en plus de l'eau ultra-pure. L'étude de la cinétique de désorption est établie pour chaque agent chimique et pour les mêmes concentrations des études de cinétique d'adsorption du chapitre 3. L'influence de la variation

des concentrations des ions étudiés ainsi que celles des agents chimiques sont étudiés. Plus loin, l'étude de désorption des ions de zinc et cuivre en solution monométallique du plomb est investiguée. Ce chapitre permet d'analyser la possibilité de récupérer ces métaux toxiques, le risque de relargage dans de l'eau non minéralisée, ainsi que de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption.

Le chapitre 5 examine la capacité d'adsorption du charbon actif d'anas de lin en solution tri-métallique de zinc, cuivre et plomb. La cinétique d'adsorption, les effets de pH et de la concentration d'adsorbant sont étudiés et les isothermes établis. Les concentrations testées sont similaires aux concentrations du chapitre 3, l'objectif étant d'améliorer les capacités d'adsorption, d'établir une comparaison entre les deux types d'adsorbants, et d'examiner le phénomène d'adsorption sur un charbon actif à base d'un coproduit agricole.

Dans le chapitre 6, la capacité d'adsorption des fibres de lin est investiguée dans un système tri-métallique de zinc, cuivre et plomb sous des conditions proches de celles des eaux de ruissellement. Les concentrations massiques testées ($Zn \approx 850 \mu\text{g/L}$, $Cu \approx 350 \mu\text{g/L}$, $Pb \approx 200 \mu\text{g/L}$) sont équivalentes aux concentrations qu'on trouve dans les eaux de ruissellement urbaines réelles et qui sont de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g/L}$ (tableau 1.1). En outre, l'influence de la présence d'autres ions dans la solution notamment le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium est également investiguée. Le but de ce chapitre est d'étudier la performance d'adsorption des fibres de lin dans des conditions des concentrations massiques très faibles afin d'évaluer leur adaptation à épurer les eaux de ruissellement dans des systèmes de filtration, et d'examiner ensuite les phénomènes observés et les comparer à ceux obtenus dans le chapitre 3. Des essais complémentaires en mode dynamique sur des colonnes ont également été menés avec les mêmes faibles concentrations.





CHAPITRE 3 :

**ADSORPTION COMPÉTITIVE ET NON
COMPÉTITIVE DES IONS DE ZINC,
CUIVRE ET PLOMB DANS LES
SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES
FIBRES DE LIN**



Adsorption compétitive et non-compétitive des ions de zinc, cuivre et plomb des solutions aqueuses par les fibres de lin

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans deux types de systèmes, trimétallique et monométallique. L'objectif étant d'évaluer la capacité d'adsorption des fibres de lin et d'analyser le phénomène de compétition se produisant entre les ions quand ils sont simultanément présents en solution. Dans le résumé, les figures référencées sont à consulter soit dans l'article, soit dans le « supporting information ».

Résumé

Une étude expérimentale a été menée sur l'adsorption par les fibres de lin, des ions de zinc, cuivre et plomb dans deux types de systèmes trimétallique et monométallique. Les objectifs sont d'évaluer la capacité d'adsorption des fibres et d'analyser l'effet de compétition entre les trois ions quand ils sont présents simultanément en solution. Des essais batch ont été menés avec les deux types de solution sous différentes conditions.

Des essais de cinétique avec des solutions monométallique et trimétallique ont été conduits avec une concentration métallique de 0,045 mmol/L, un pH de 6,4 et une concentration d'adsorbant de 2 g/L. Ces essais ont permis de faire une première analyse de l'adsorption de ces ions et de définir le temps d'équilibre pour tous 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 $Pb > Cu > Zn$ 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 80,1% et 60,0% ont été observés respectivement dans les systèmes monométalliques et trimétalliques (Figure 3.1). 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 3.1). 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. Afin de décrire la cinétique d'adsorption, les données d'adsorption ont été appliquées aux modèles pseudo-premier ordre (Figure S3,

tableau S2) et pseudo-deuxième ordre (Figure S4, tableau S2) ainsi qu'au modèle de diffusion intra-particulaire (Figures S5, tableau S3). Le plomb et le cuivre suivent mieux le modèle pseudo deuxième ordre, tandis que les résultats du zinc sont mieux ajustés par le modèle pseudo-premier ordre. Ceci nous mène à supposer des réactions de chimisorption pour le plomb et le cuivre et de faibles liaisons dues aux forces électrostatiques pour le zinc. Le modèle intraparticulaire appliquée suggère que le processus d'adsorption implique plusieurs mécanismes et ne peut être réduit à la diffusion intra-particulaire.

Les essais d'adsorption menées avec des pH différents entre 1,8 et 6,4 ont montré une grande influence du pH de la solution sur l'efficacité d'adsorption des trois ions pour les deux types de systèmes monométallique et trimétallique (Figure 3.2). Le taux d'adsorption diminue significativement avec la diminution du pH de la solution, montrant un grand effet de la présence des ions H^+ . Ces derniers, occupant les différents sites d'adsorption, repoussent les ions métalliques chargés positivement et empêchent ainsi leur adsorption. Par ailleurs, l'ordre de sélectivité $Pb > Cu > Zn$ est toujours observé dans les deux types de solution et une adsorption plus forte des trois métaux en solution monométallique est observée.

L'étude de l'effet de la concentration de l'adsorbant a montré une adsorption des ions métalliques qui augmente avec la quantité d'adsorbant en solution (Figure 3.3). Ce résultat était prévisible, et s'explique par une plus grande disponibilité de sites d'adsorption au fur et à mesure que la concentration d'adsorbant augmente. Les mêmes constats sur la sélectivité d'adsorption et sur une meilleure adsorption de métaux en solution monométallique sont observés.

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 (Figure 3.4a). 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 3.4b).

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.

Afin de décrire les caractéristiques des processus d'adsorption, les courbes de biosorption ont été établies et ajustées aux modèles de Langmuir et Freundlich. Le premier modèle suppose une surface homogène et que tous les sites actifs sont de même énergie, tandis que le second décrit une surface hétérogène et ne montre aucune saturation limite. La capacité d'adsorption expérimentale a été représentée en fonction de la concentration à l'équilibre pour chaque système et pour les trois métaux, et comparée aux résultats des modèles de Langmuir et Freundlich, sauf pour le zinc en solution trimétallique (Figure 3.5). En effet, la courbe de biosorption expérimentale de ce dernier ne peut être ajustée par ces deux modèles. Globalement, le modèle de Langmuir était le mieux adapté pour ajuster les résultats expérimentaux dans les deux systèmes, à l'exception du cuivre en solution trimétallique où les résultats suivaient mieux le modèle de Freundlich, ce qui indique une probable adsorption multicouche du cuivre sur les fibres de lin en présence des autres cations.

Les capacités d'adsorption Q_{max} (mmol.kg⁻¹) obtenues par le modèle de Langmuir suivent l'ordre $Pb (81.61) > Cu (57.48) > Zn (8.03)$ dans le système compétitif et change d'ordre $Cu (121.57) > Pb (111.68) > Zn (76.40)$ dans le système non-compétitif. Elles sont aussi plus faibles en solution trimétallique qu'en solution monométallique comme il a été montré précédemment. Le ratio $\frac{Q_{max_{mono}}}{Q_{max_{tri}}}$ pour chaque ion où $Q_{max_{mono}}$ et $Q_{max_{tri}}$ sont respectivement

les capacités maximales en solution monométallique et trimétallique indique que le zinc est 10 fois moins adsorbé dans le système compétitif, tandis que le cuivre et le plomb sont respectivement 2 fois et 1,4 fois moins retenus par rapport au système monométallique.

Cette étude a montré que les ions de zinc sont très influencés par l'effet de compétition, et peuvent être échangés plus facilement par d'autres ions, contrairement aux ions de cuivre et surtout du plomb qui sont moins impactés par la présence des autres ions métalliques à cause de leur grande affinité chimique avec les fibres de lin témoignant des liaisons covalentes plus fortes avec les sites actifs du biosorbant.

Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers

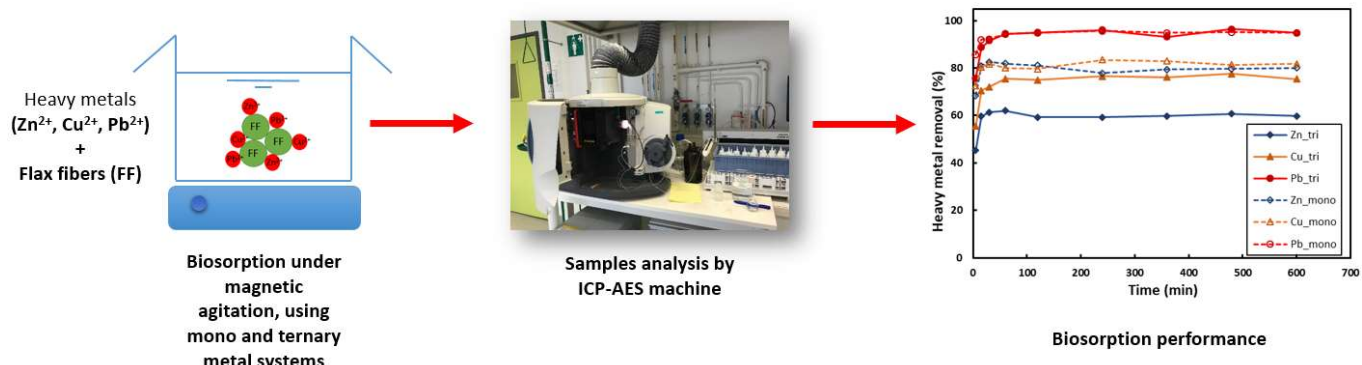
Meriem KAJEIOU¹, Abdellah ALEM¹, Soumaya MEZGHICH², Nasre-Dine AHFIR¹, Mélanie MIGNOT², Christine DEVOUGE-BOYER², Anne PANTET¹

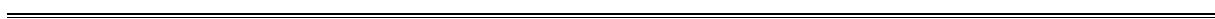
¹Normandie Univ, UNIHAVRE, UMR 6294 CNRS, LOMC, 76600 Le Havre, France.

²Normandie Univ, INSA Rouen, UMR 6014 CNRS, COBRA, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

Abstract: Competitive and non-competitive batch experiments were conducted on flax fibers to study Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} ions biosorption performance. Biosorption efficiency was dependent on contact time, pH, and biosorbent concentration. The results under competitive conditions were different from those obtained in non-competitive form. A high affinity of lead, with a selectivity sequence in general of $Pb > Cu > Zn$ was observed. The biosorption data fitted very well the Langmuir model for lead in both types of solutions and for zinc and copper in the monometal form. The fit with the Freundlich model was not as successful, except for copper in the ternary system. Regarding zinc under competitive conditions, the sorption process was quite difficult and thus the equilibrium data could not fit well the adsorption models. The maximum adsorption capacities ($mmol.kg^{-1}$) were respectively 112, 122 and 71, for Pb, Cu and Zn in the single metal ion solution and 82, 57 and 8 only in the ternary, showing thus a high competition between metal ions when added simultaneously. Overall, lead could still be efficiently removed in spite of the presence of other ions while zinc would be overcome in the presence of lead and copper.

Keywords: Heavy metals; Competition; Biosorbent; Biosorption curves; Adsorption models





3.1. Introduction

Water resources contamination is one of the greatest and most current challenges. It is a serious problem which can lead to dangerous risks on human health, flora, wildlife and also environment. Discharge of effluents from industrial runoff, wastewater, agricultural fields and also road runoff are the major sources of water bodies pollution, that release high levels of toxic pollutants (Jern, 2006). These latter include essentially (1) total suspended solids as silts and clays and organic matters, (2) heavy metals such as lead, cadmium, chromium, mercury, zinc, nickel and copper ions, (3) nutrients, mainly phosphate and azote, (4) antibiotics and also (5) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Jern, 2006; Flanagan et al., 2019). All these pollutants are very persistent in the environment, especially heavy metals, due to their toxicity nature and non-biodegradability (Jern, 2006). Therefore, various technologies have been developed for metal ions removal. Among these, biosorption is one of the most attractive methods, based on metal binding to biological adsorbents. Different types of inexpensive biosorbents have been explored, they include dead biomass like agricultural waste and vegetative fibers, as well as living biomass such as microbial and bacterial organisms. Among these biosorbents, we list wool fibers (Balköse et al., 1992), modified jute fibers (Shukla and Pai, 2005), rice husk (Krishnani et al., 2008), pomegranate peel (El-Ashtoukhy et al., 2008), hazelnut and almond shell (Pehlivan et al., 2009b), pine bark (Cutillas-Barreiro et al., 2014), wheat straw (Coelho et al., 2016) that have been explored for their high capacity of removing heavy metals from contaminated aqueous solutions. The present work focused on the use of flax fibers as biosorbent, in order to remove zinc, copper and lead ions under competitive and non-competitive conditions. The choice of this plant material, is related to its low cost and high availability. The Normandy region is one of the most prolific producers of flax in France and in Europe (Meirhaeghe and Bewa, 2011). Depestele Group, for instance, has developed numerous applications of this natural material in civil engineering. Actually, flax has been extensively used in the manufacture of woven fabrics, insulation materials and non-woven geotextiles (Ouagne et al., 2013).

Results of a previous study realized by Abbar et al., (2017) showed a good capacity of flax fibers to remove zinc, copper and lead ions from aqueous solutions in a ternary system at equal massic concentrations. However, numerous questions have been raised after that work, especially regarding concentration effect and adsorption behaviors in non-competitive form for each ion, in order to judge the competition effect which may occur when the three metals are added simultaneously. With regards to heavy metals competition, relatively few studies have

considered both single and multi-element systems in biosorption studies. [Park et al. \(2016\)](#), for instance, evaluated adsorption behaviors of zinc, copper, cadmium, chromium and lead adsorption onto sesame straw biochar and found that multimetal and monometal adsorption behaviors were not similar. Similarly, [Pejic et al. \(2009\)](#) explored the removal of zinc, cadmium and lead ions from aqueous solutions by short hemp fibers and reported that the maximum total uptake capacity for each zinc and cadmium in monometal solutions (78 mmol.kg^{-1}) were different from multimetal solution (35 mmol.kg^{-1}), while for lead it was quite the same (78 mmol.kg^{-1} and 74 mmol.kg^{-1} respectively). However, as long as we know, no previous studies have dealt with zinc, copper and lead ions biosorption onto flax fibers in both single and multimetal ion trials. In view of that, a series of biosorption experiments of these three metals were performed in both single and ternary batch systems. The objectives were (i) to compare biosorption capacities of the three metals under competitive and non-competitive forms, and (ii) to evaluate the competition effect on each metal biosorption onto flax fibers when the three metals are added simultaneously. Different conditions, resulting from changing parameters such as contact time, biosorbent concentration and pH, were investigated. Pseudo-first order and pseudo-second order kinetics and intraparticle diffusion models were tested for the adsorption kinetic studies when Langmuir and Freundlich models were used to fit the biosorption data. The goal of this study is to test afterwards a full-scale stormwater device as a biofiltration system, in order to purify industrial and road runoff.

3.2. Materials and methods

3.2.1. Preparation of biosorbent

Flax tows were obtained from Depestele group in Normandy. They were defibrated after retting and scutching processes of linen, which consist of separating the fibers from the straws. Hence, the retrieved biosorbent consisted of flax byproduct. Initially, the tows were rinsed with deionized water to remove dirt, and then dried in the oven for 24 h at $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The fibers were next cut into small pieces of 0,2 - 2 mm. Scanning electron microscope images and FT-IR spectrum were performed with S-3000N scanning electron microscope and Perkin Elmer spectrum BX FT-IR instrument respectively. The spectrum of flax fibers was measured by a Fourier Transform Infrared Spectrometer within the range $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ in order to determine the vibration frequency in the functional groups before and after adsorption.

3.2.2. Batch experiments

Adsorption experiments in both competitive and non-competitive forms have been conducted at a temperature of 18°C in order to determine adsorption characteristics of flax fibers for zinc,

copper and lead ions. The biosorbent was added to 200 mL of the metallic solution initially prepared from zinc nitrates hexahydrated, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, copper nitrates trihydrate $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ and lead nitrates $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$, all purchased from Fisher Scientific (France). The pH was adjusted by adding 1M NaOH or 1M HNO_3 solution, purchased from Sigma Aldrich (France).

All solutions were prepared with deionized water and all experiments were run in triplicate.

3.2.2.1. Kinetics trials in monometal and mulimetal solutions

Single and ternary metal ion experiments were conducted in continuously stirred beakers containing 200 mL of zinc, copper and lead ions solutions at a concentration respectively of $0.044 \text{ mmol.L}^{-1}$, $0.042 \text{ mmol.L}^{-1}$ and $0.042 \text{ mmol.L}^{-1}$ under the ternary form, and $0.045 \text{ mmol.L}^{-1}$, $0.045 \text{ mmol.L}^{-1}$ and $0.046 \text{ mmol.L}^{-1}$ under the single form. The pH was adjusted to 6.4 and the amount of biosorbent was 400 mg. The monometal and multimetal solutions were shaken for 5, 15, 30 and 60 min and 2, 4, 6, 8 and 10 h using magnetic agitators, then filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ nylon membrane filter. Samples of 40 mL were retrieved from the filtrated solutions and acidified with 1% of nitric acid, then stored in polyethylene bottles at 4°C for no more than three days. Zinc, copper and lead ions concentrations were determined in the liquid fractions by means of ICP-AES (Inductively coupled plasma, Atomic emission spectrometry) in COBRA laboratory at INSA-Rouen (France). The ICP-AES spectrometer (ICAP6300, ThermoFisher Scientific, USA) was regularly verified and was calibrated at each time of use.

The limits of detection were calculated as three times the standard deviation of the blank matrix and corresponded to $19.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($2.94 \cdot 10^{-4} \text{ mmol.L}^{-1}$) for Zn, $0.9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($1.42 \cdot 10^{-5} \text{ mmol.L}^{-1}$) for Cu, and $2.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($1.01 \cdot 10^{-5} \text{ mmol.L}^{-1}$) for Pb. The limits of quantification were calculated as ten times the standard deviation of the blank matrix and corresponded to $64.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($9.79 \cdot 10^{-4} \text{ mmol.L}^{-1}$) for Zn, $3.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($4.72 \cdot 10^{-5} \text{ mmol.L}^{-1}$) for Cu, and $7.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($3.38 \cdot 10^{-5} \text{ mmol.L}^{-1}$) for Pb. The amount of each adsorbed metal (mmol.kg^{-1}) per unit of weight of adsorbent, or adsorption capacity Q_t was calculated as the difference between the concentration added at the start, called also initial concentration C_i (mmol.L^{-1}), and the concentration of the remaining metal C_t (mmol.L^{-1}) in the dissolved fraction after any time t of adsorption, all over solid liquid ratio $\frac{m}{V}$ (kg.L^{-1}) where m is the dried mass of adsorbent and V the volume of the adsorbate solution:

$$Q_t = \frac{C_i - C_t}{m} V \quad (3.1)$$

The removal (%) of each heavy metal was calculated as the amount adsorbed (mmol.L^{-1}) over the concentration added at the start:

$$\text{Removal}(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Kinetic trials describe the biosorption behavior as a function of time, but also helps determine an equilibrium time that will be maintained for next adsorption experiments.

To better describe the kinetics of zinc, copper and lead biosorption onto flax fibers, the experimental data was applied to pseudo-first and pseudo-second order kinetic models and intraparticle diffusion model.

Introduced by Lagergren (1898), pseudo-first order kinetic model is obtained by integrating the following general equation

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_n(Q_e - Q_t)^n \quad (3.3)$$

for $n = 1$:
$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3.4)$$

Eq (4) becomes as follows:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.5)$$

Where Q_e is the adsorption capacity at equilibrium and k_1 (min^{-1}) the rate constant of the pseudo-first order model.

The pseudo-second order kinetic model is obtained from equation (3) for $n = 2$ (Ho and McKay, 1999):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.6)$$

Integrating for the boundary conditions $Q_t = 0$ at $t = 0$ and Q_t at time t , and rearranging the equation, we obtain:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3.7)$$

where k_2 is the rate constant of pseudo-second order biosorption ($\text{kg. mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

According to the theory of [Weber and Morris, \(1963\)](#), the intraparticle diffusion model is expressed by:

$$Q_t = k_{pi}t^{\frac{1}{2}} + c_i \quad (3.8)$$

where k_{pi} is the intra-particle diffusion rate constant ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) and c_i is a constant related to the thickness of the boundary layer. The higher is the value of c_i , the greater is the effect of the boundary layer. The adsorption process is completely governed by intra-particle diffusion if the plot of Q_t versus $t^{\frac{1}{2}}$ gives a straight line passing through the origin.

3.2.2.2. The study of pH and biosorbent concentration effects

In order to examine the influence of pH on flax biosorption, 400 mg of flax fibers has been maintained in contact with 200 mL of zinc, copper and lead ions solutions, in both competitive and non-competitive forms under 60 min of magnetic agitation. The concentration of heavy metals in all experiments was about $0.045 \text{ mmol.L}^{-1}$, and the pH values tested were 1.8, 3.0, 4.0 and 6.4. pH was not raised upper to 7.0 in order to avoid the precipitation of the metal ions ([Abbar et al., 2017](#)).

The study of biosorbent concentration effect was also carried out at equal molar concentrations of $0.044 \text{ mmol.L}^{-1}$ in both types of metal ion systems, and the tested concentrations were 0.5 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 2 g.L^{-1} and 5 g.L^{-1} .

3.2.2.3. Biosorption curves at equilibrium

For each batch test, a mass of 400 mg of flax fibers was added within 200 mL of zinc, copper and/or lead ions solutions, in monometal and ternary metal systems. The solutions were shaken for 60 min. Parameters values of the adsorption experiments are presented in [Table 3.1](#).

Table 3.1. Metal concentration added C (mmol/L) and pH values of single and ternary metal batch experiments conducted onto flax fibers at a concentration of biosorbent of 2 g.L^{-1}

| Ternary metal solutions | | | | Monometal solutions | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|------|-------------------------------|------|--------------------------|------|-------------------------------|------|
| C(mmol.L ⁻¹) | | | pH | Zn | | Cu | | Pb | |
| Zn | Cu | Pb | | C(mmol.L ⁻¹)) | pH | C(mmol.L ⁻¹) | pH | C(mmol.L ⁻¹)) | pH |
| 1.258 | 1.231 | 1.213 | 6.38 | 1.195 | 6.43 | 1.243 | 6.28 | 1.237 | 6.38 |
| 0.677 | 0.681 | 0.713 | 6.26 | 0.664 | 6.45 | 0.739 | 6.35 | 0.719 | 6.30 |
| 0.364 | 0.371 | 0.381 | 6.35 | 0.359 | 6.35 | 0.378 | 6.45 | 0.375 | 6.27 |
| 0.167 | 0.175 | 0.191 | 6.46 | 0.178 | 6.50 | 0.176 | 6.45 | 0.187 | 6.48 |
| 0.081 | 0.086 | 0.079 | 6.40 | 0.093 | 6.50 | 0.082 | 6.46 | 0.098 | 6.32 |
| 0.044 | 0.042 | 0.042 | 6.45 | 0.045 | 6.45 | 0.045 | 6.40 | 0.046 | 6.47 |

Data obtained from adsorption experiments were adjusted to the Langmuir (Eq. (9)) and Freundlich (Eq. (10)) models.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.9)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.10)$$

Where Q_m (mmol.kg⁻¹) is the maximum adsorption capacity, K_L (L.mmol⁻¹) the Langmuir constant related to the adsorption energy, and K_F (L^{1/n}.mmol^(1-1/n).kg⁻¹) and n (dimensionless) are the Freundlich coefficients in Eq. (4).

The essential characteristic of Langmuir model, expressed in term of dimensionless separation factor R_L was defined as:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3.11)$$

This parameter may indicate the nature of adsorption to be either unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable $0 < R_L < 1$, or irreversible ($R_L = 0$).

We specify that in all the presented figures ahead, results related to zinc, copper and lead are referred to as Zn_tri, Cu_tri and Pb_tri respectively in the multimetal system, and Zn_mono, Cu_mono and Pb_mono in the monometal system.

3.3. Results and discussion

3.3.1. Characterization of biosorbent: SEM and FT-IR analysis

SEM images of dried flax fibers were performed, one of these is presented in Fig. S1 (SI) with BSE mode and magnification of 500.

The resulted FT-IR spectrum of unloaded flax fibers, presented in the Fig. S2 in SI, indicated the presence of several functional groups for binding metal ions. The band at 3330 suggests the presence of phenolic, alcoholic or acidic hydroxyl groups (O-H), generally present in lignocellulosic materials (López Pasquali and Herrera, 1997). Bands at 1050, 1104 and 1156 cm⁻¹ can be related to a C-O stretching of alcohols and carboxylic acids. The peaks at 1638 and 1731 can be assigned to the stretching vibrations of C=C, NH-group and C=O (Monier et al., 2010), which indicate the presence of carboxyl groups and amides. The bands at 2916, 1314 1368 and 1426 can be attributed to the C-H group, also found in sisal fibers used for lead and

cadmium biosorption (Dos santos et al., 2011), and other biosorbents such as wheat straw (Coelho et al., 2016) and *Crambe abyssinica* Hochst seeds (Rubio et al., 2013). These functional groups present in lignin, pectin and hemicellulose are reported to be involved in the adsorption mechanism and responsible for metal binding (Lee and Rowell, 2004). The FT-IR analysis of flax fibers after 60 min adsorption showed no specific difference at the use of 0.044 mmol.L⁻¹ concentration of zinc, copper and lead in the ternary system (Fig. S2), same bands were observed, which may suggest an abundance of active sites and that only few of them were engaged in the biosorption process. At the use of higher concentrations, 0.6 mmol.L⁻¹ and 1.2 mmol.L⁻¹, the peaks previously observed at 1638 and 1731 disappeared and the ones at 1368, 1426 were significantly dissipated (Fig. S2). This finding means that biosorption process involved chemical reactions between studied metals and existent functional groups. Also, the transmittance of the curves after adsorption was higher which confirms less present functional groups on the biosorbent after adsorption.

3.3.2. Biosorption kinetics

Each of zinc, copper and lead ions removal by flax fibers was plotted as a function of time and presented in Fig. 1, for both ternary and single metal ion solutions. Adsorption behavior was almost the same either in competitive or non-competitive form. Adsorption was very fast in the first 15 min then attained equilibrium within 60 min. This result has also been found by other authors, when using waste beer yeast (Han et al., 2006) and seashells powder (Bozbaş and Boz, 2016), and was explained by a quick sites saturation. We also notice that for the three metals, the adsorption is a bit faster in the single metal ion solution (Fig. 1a, b, and c). As regards to the removal rate, it was higher in the single metal form for the three metals. Metal removal was significantly more important in the single ion solution for Zn (62.0% and 81.8% respectively in the ternary and the single metal ion solution), slightly more important for Cu (75.4% and 80.1% respectively in the ternary and single metal ion solutions), and quite the same for lead (94.4%) (Fig. 1a, b, and c). In the ternary metal ion solution (Fig. 1d), the adsorption selectivity was in the order Pb > Cu > Zn, which is a similar result as Krishnani et al., (2008), Pehlivan et al., (2009), Coelho et al., (2016) and Cutillas-Barreiro et al., (2014), found using different biosorbents mentioned in section 3.1. The difference in metals adsorption percentages as well as adsorption capacities at equilibrium between both types of solutions (Table S1 in SI) highlighted the competition taking place between metals when they are added simultaneously especially for zinc and copper. Besides, lead was still the most favorable removed heavy metal in both forms.

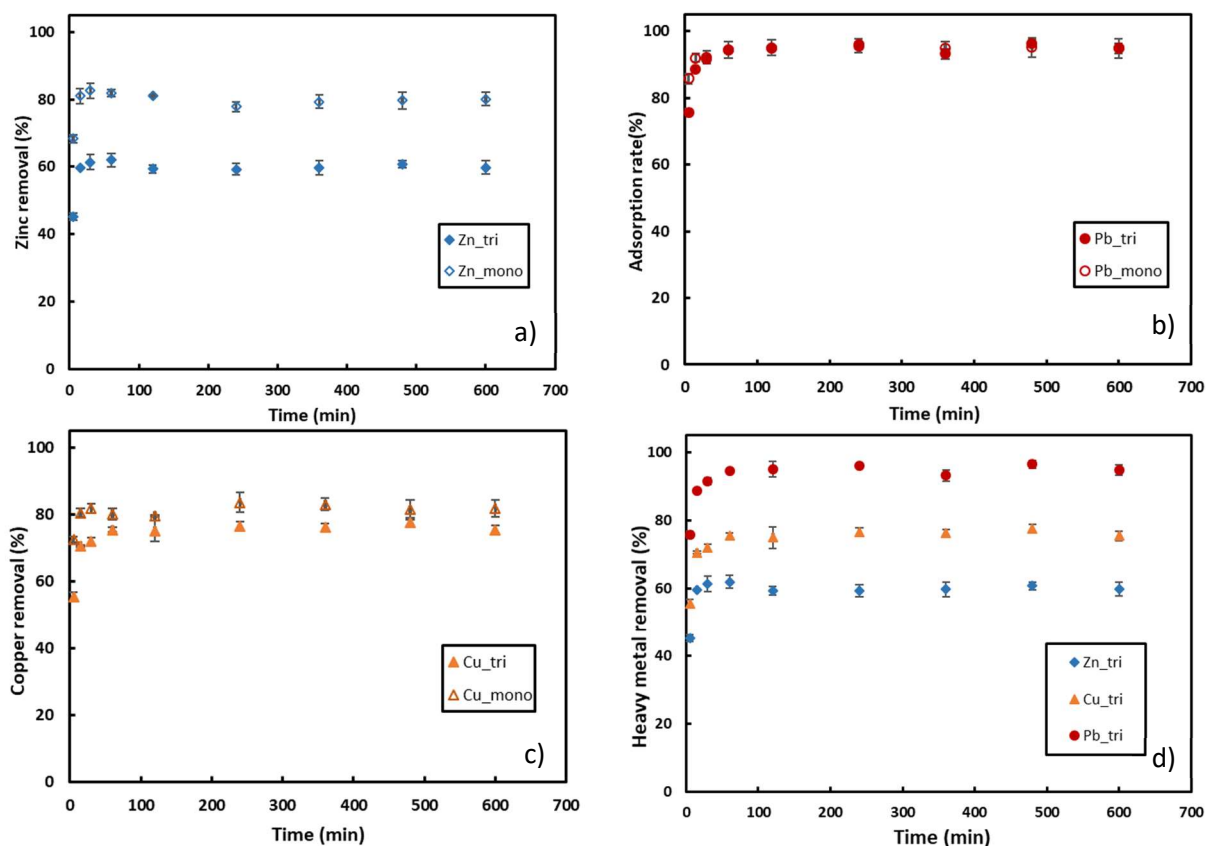


Fig. 3.1. Effect of contact time on Zn, Cu and Pb biosorption in single and ternary metal systems at $0.044 \text{ mmol.L}^{-1}$ metal concentration and biosorbent concentration of 2 g.L^{-1} and pH of 6.4

To describe zinc, copper and lead biosorption onto flax fibers in single and ternary metal ion solutions, the experimental data were applied to pseudo first order (Figure S3 in SI) and pseudo-second order (Figure S4 in SI) models. Adsorption capacities obtained from the pseudo-first order and pseudo-second order models were very close to the ones observed experimentally (Table S2 in SI). Lead data showed a better fit with the pseudo-second order with high correlation coefficients of 0.97 and 0.98 respectively in the monometal and ternary systems (Table S2 in SI), which assumes a chemisorption reaction due to valency forces through sharing or exchange of electrons between flax fibers and divalent metals, and thus a strong chemical bonding with functional groups. This model has been successfully applied to metal ions adsorption from aqueous solutions onto various materials, mainly vegetative fibers, activated carbons, bacteria and agricultural waste (Ho, 2006). Zinc data, on the contrary, exhibited a better adjustment with the pseudo-first order model in both systems (Table S2 in SI), which may indicate that zinc adsorption was controlled by weak interactions such as van der Waal's forces between flax and zinc ions, generated by the surface charge density of the adsorbent, explaining thus the weak attachment of zinc to flax fibers compared to lead and copper.

Similarly to lead, copper data showed a better fit with the pseudo-second order model in the non-competitive system with a correlation coefficient of 0.98, while in the competitive system no specific difference could be observed between both models, which indicated that both physisorption and chemisorption may be involved in the adsorption mechanism when the three metals are simultaneously added.

In order to analyze the rate limiting step, the intra-particle diffusion model was also used. The data exhibited multilinear plots in this study for all the investigated metals (Fig. S5); suggesting that more than one step influenced the process of biosorption and that other mechanisms may be involved besides intra-particle diffusion (Duan et al., 2016). The values of k_{pi} and c_i for all stages are listed in Table S3 in SI. It is reported that the first stage describes an instantaneous adsorption where the adsorbate migrates from the aqueous solution towards the external surface of the solid, representing a film diffusion. The second step concerns a gradual adsorption, where adsorbate migrates within the pores of adsorbent. The third and final equilibrium stage, also revealed very rapid, cannot be considered the rate controlling step. Hence, the overall rate is either governed by film diffusion or intra-particle diffusion or both. In addition, the obtained linear lines did not pass through the origin, this deviation can be related to the difference in the mass transfer rate in the initial and final stages of adsorption (Tan et al., 2009).

3.3.3. Effect of pH

Solution pH is a very essential parameter in adsorption process. It has been very well documented in literature. The effect of pH variation on the removal of metal ions by flax fibers is shown in Fig. 3.2. Metal biosorption efficiency was very dependent on pH, it decreased along with pH decreasing for the three metals Zn, Cu and Pb. Similarly to Antunes et al., (2003) and Dang et al., (2009) who investigated brown seaweed and wheat straw biosorption respectively, the results indicated that at lower pH, there might be more competition for the active sites between H^+ and metal ions, resulting in a very low biosorption of metals. This may also be explained by electrostatic repulsion forces occurring between the surface and the studied cations once active sites are occupied by the protons H^+ . In addition, it has been reported in literature that functional groups which act like active sites for metal binding, may react differently depending on pH. The same sorption selectivity of $Pb > Cu > Zn$, as in section 3.3.2, was observed at all pH values tested. Regarding competitive and non-competitive experiments for the three ions, it was apparent that each metal removal was higher in the non-competitive form, at all pH values. Overall, biosorption efficiency greatly depended on solution pH and reached its optimal at 6.4 for the three metals in both mono and multimetal systems.

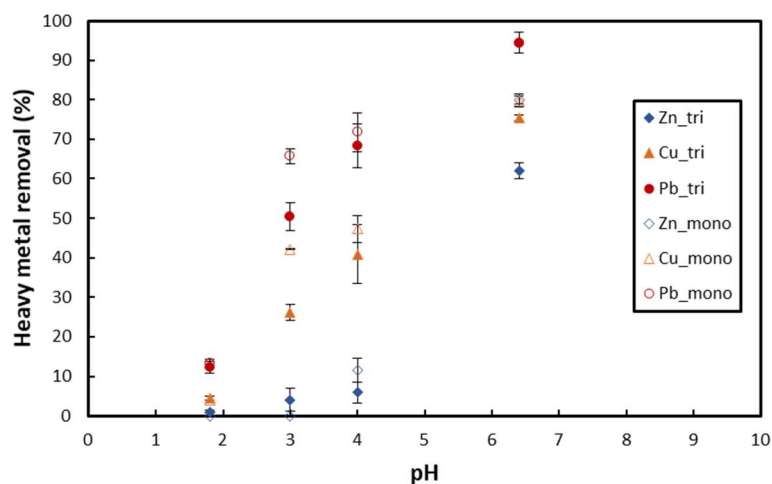


Fig. 3.2. Effect of pH on Zn, Cu and Pb biosorption onto flax fibers in single and ternary metal systems at $0.044 \text{ mmol.L}^{-1}$ metal concentration and biosorbent concentration of 2 g.L^{-1} .

3.3.4. Effect of the amount of biosorbent

The effect of biosorbent concentration on zinc, copper and lead ions adsorption was studied in both single and multimetal forms at the concentration of $0.044 \text{ mmol.L}^{-1}$ and pH around 6.4. The removal of the three metals was found to increase rapidly with the increase in biosorbent concentration in all experiments (Fig. 3.3), showing higher availability of active sites. In multimetal solution, lead removal was observed to be the highest and zinc removal the least at all biosorbent concentrations. Thus the sequence was still $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ as previously shown in sections 3.3.2 and 3.3.3 However, zinc ion turned out to be well adsorbed when high amount of biosorbent was utilized, mainly at biosorbent concentration of 5 g.L^{-1} , where no difference was noticed between copper and zinc removal (Fig. 3.3a), owing to the abundance of exchangeable sites, as similarly found in previous studies as Han et al., (2006), El-Ashtoukhy et al., (2008) and Abbar et al., (2017). Regarding the competition effect, it was very visible for zinc removal in the multimetal solution (Fig. 3.3b). In competitive experiments, Zn removal increased from 4.0% to 62.0% while in non-competitive experiments it increased from 30.1% to 81.8%, when biosorbent concentration increased from 0.25 g.L^{-1} to 2 g.L^{-1} . The difference of Zn removal between mono and multimetal solutions was though insignificant at the use of 5 g.L^{-1} of flax

fibers. A similar behavior was shown in copper and lead removal as functions of biosorbent concentration (Fig. 3.3c, Fig. 3.3d), but only from 0.25 g.L^{-1} up to 1 g.L^{-1} . Beyond the concentration of 1 g.L^{-1} , a slight decrease of copper and lead removal was shown in the single

metal ion solution, which can be explained by particle interaction such as aggregation of biosorbent that may lead to a decrease in total surface area (Shukla et al., 2002; Semerjian, 2018). Therefore, the biosorbent concentration of 2 g.L⁻¹ was maintained in all subsequent experiments.

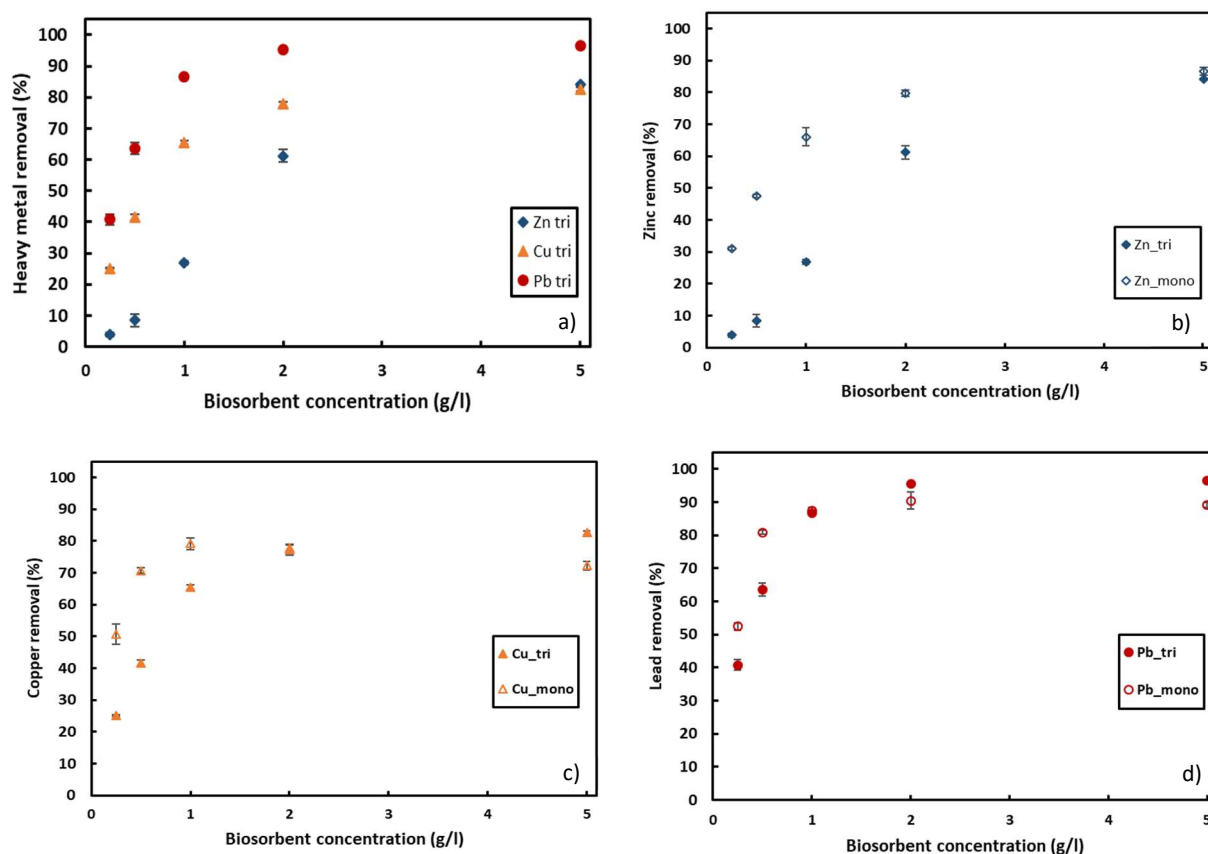


Fig. 3.3. a) Zn, Cu, and Pb removal in multimetal solution for different adsorbent concentrations (0.25, 0.5, 1, 2, 5 g.L⁻¹). b), c), and d) Comparison of, respectively Zn, Cu, and Pb removal in competitive and non-competitive experiments for the same adsorbent concentrations at 0.044 mmol.L⁻¹ metal concentration and pH of 6.4.

3.3.5. Effect of initial concentration

To study the effect of initial concentration of heavy metals, metal ion solutions of zinc, copper and lead were prepared in both single and multimetal forms, with initial concentrations ranging from 0.04 mmol.L⁻¹ to 1.2 mmol.L⁻¹ (See Table 1). For each adsorption experiment, 400 mg of flax fibers was added to 200 mL of metal ion solution. Figure 3.4a and Figure 3.4b show heavy metal removal and adsorption capacity, respectively, as functions of added concentrations for the three heavy metals studied, in both types of systems. When initial concentration increased, heavy metal removal generally decreased for the three metals in both single and ternary metal

solutions (Fig. 3.4a) while adsorption capacity increased for all metals except for Zn in the ternary solution (Fig. 3.4b) where it decreased.

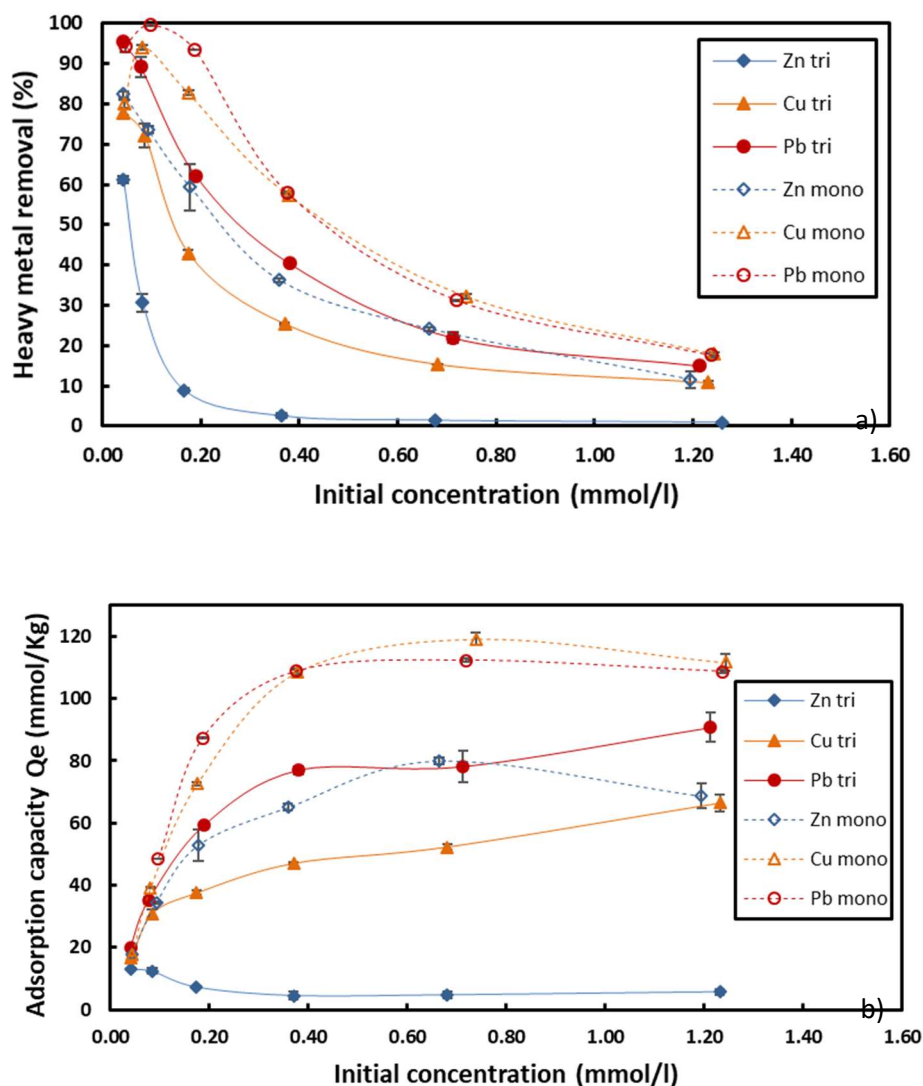


Fig. 3.4. a) The removal (%) and b) adsorption capacity (mmol.kg^{-1}) of Zn, Cu and Pb by flax fibers for different initial concentrations (0.04, 0.08, 0.16, 0.36, 0.67 and 1.2 mmol.L^{-1}) in competitive and non-competitive experiments, at biosorbent concentration of 2 g.L^{-1} and pH of 6.4.

In non-competitive experiments, the sorption sequence was in the order $\text{Pb} \gg \text{Cu} > \text{Zn}$ for trials with the lowest molar concentrations (0.04, 0.08, 0.16 and 0.36 mmol.L^{-1}) with optimal adsorption capacity values of 108.76, 108.5 and 65.08 mmol.kg^{-1} respectively (Fig. 3.4b), corresponding to 58.0%, 57.5% and 36.2% of metal removal (Fig. 3.4a), obtained at the initial concentration of 0.36 mmol.l^{-1} . Whereas for the highest concentrations (0.67 and 1.2 mmol.L^{-1}), the selectivity sequence changed to $\text{Cu} \gg \text{Pb} > \text{Zn}$ with maximum adsorption capacity values

of 119.2, 112.3 and 80.1 mmol.kg⁻¹ respectively, corresponding to 32.3%, 31.3% and 24.1% of metal removal, obtained at the initial concentration of 0.67 mmol.L⁻¹. A slight decrease of sorption capacity was shown at 1.2 mmol.L⁻¹ for the three ions.

On the other hand, the competitive experiments showed the selectivity sequence Pb > Cu >> Zn at all times, and also a considerable favorable retention for lead and copper comparing with zinc (Fig. 3.4a). Lead sorption capacities increased from 19.9 to 90.7 mmol.kg⁻¹, when the initial concentration increased from 0.04 to 1.2 mmol.L⁻¹, although its removal percentage decreased from 94.4% to 15.0%. Similarly, copper sorption capacities increased from 16.1 to 66.4 mmol.kg⁻¹ with the increase of initial concentration, while its removal percentage decreased from 75.4% to 10.8%. For zinc, the adsorption behavior was different, sorption capacities were very low decreasing from 13.0 to 2.7 mmol.kg⁻¹, and its removal percentage also decreased from 62.0% to 0.9%, when initial concentrations increased from 0.04 to 1.2 mmol.L⁻¹. Zinc was thus the less adsorbed ion in all experiments. Comparing competitive and non-competitive experiments, zinc was also the most affected ion by the presence of other ions, its sorption was very considerably higher in the non-competitive trials (from 18.23 to 80.1 mmol.kg⁻¹) than in the competitive trials (from 13.0 to 2.7 mmol.kg⁻¹). For copper, the competition effect was also visible. Its sorption was higher in the non-competitive (from 17.9 to 119.2 mmol.kg⁻¹) than in the competitive experiments (from 16.1 to 66.4 mmol.kg⁻¹). Concerning lead, the impact of competition was the less important but still quite visible between the non-competitive (21.9 to 112.3 mmol.kg⁻¹) and competitive trials (19.9 to 90.7 mmol.kg⁻¹).

Therefore, higher affinity with active sites was mainly observed for lead ions, as previously shown by Al-Asheh and Duvnjak, (1998) and Park et al., (2016) at the use of pine bark and sesame straw biochar respectively, which allows faster interaction with functional groups. As evidenced in FT-IR analysis in section 3.3.1, flax fibers contain negatively charged functional groups that are able to complex metals. The studies developed by Guo et al., (2008) and Lee and Rowell, (2004) have demonstrated that the carboxylic and phenolic groups present in lignin play an important role in adsorption processes. They can induce complexes formation with heavy metals through the coordination bonds. In addition, and according to several researches, it has been suggested that ion exchange is one of the most responsible mechanisms in biosorption process. Chen et al. (2010) demonstrated that biosorption process using Cinnamomum camphora leaves powder was dominated by ion-exchange mechanism based on activation energies of the reactions. Božić et al. (2009) showed that heavy metals and protons were substituted by the alkali-earth metals contained in the molecular structure of sawdust of

deciduous trees, by investigating the release of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ and H^+ from the adsorbent. It is also worthwhile to mention that the sorption capacities for the three metals in both systems followed the same order as their electronegativities $\text{Pb} (2.33) > \text{Cu} (1.90) > \text{Zn} (1.65)$ (McBride, 1994), which is one of the justifications put forward to explain this selectivity order, also found in studies using chitosan and egg shell (Shaheen et al., 2013), pine bark (Cutillas-Barreiro et al., 2014), and sesame straw biochar (Park et al., 2016). This is in particular attributed to the fact that metal ions with higher electronegativities exhibit higher attractions for electrons (Deng et al., 2019). Another explanation is that the hydrated radius of lead (4.01 Å) is smaller than that of copper (4.19 Å) and zinc (4.30 Å), which enables lead to form stronger bonds with most functional groups (Park et al., 2016).

Regarding the ionic interaction effect between monometal and multimetal systems, one of the methods consists in evaluating the ratio R of the ion sorption capacity in the multimetal system $Q_{e\text{-mult}}$ to the ion sorption capacity in the monometal system $Q_{e\text{-mono}}$ (Mohan and Chander, 2001), in a way that for $R > 1$, the ion sorption is promoted in the multimetal system, and for $R < 1$ the ion sorption gets overcome by the presence of other ions, and for $R = 1$ no interaction occurs between ions. In this study, a destructive effect was mainly shown for zinc ions in the ternary metal system as zinc removal got promptly decreasing with the increase of metal initial concentrations. Its sorption capacities were also the lowest and quite constant, unlike zinc behavior in the single metal form, where sorption capacity joined the same behavior as copper and lead sorption capacities. In the ternary system, the ratios $R(\text{Zn})$ varied between 0.14 and 0.06 once beyond the initial concentration of 0.08 mmol.L^{-1} , while for copper it was ranged between 0.52 and 0.43, and for lead between 0.84 and 0.68. Other works have reported this destructive effect in multimetal aqueous solutions, such as the work developed by Reynel-Avila et al., (2016), which used flamboyant and bush mango biomasses in binary systems of Pb^{2+} - Ni^{2+} and Pb^{2+} - Cd^{2+} . Monometal experiments showed that cadmium and nickel were considerably affected by the presence of lead whose adsorption capacities in single and binary systems were almost identical ($R(\text{Pb}) \approx 1$). A similar behavior was observed in a ternary metal system of Pb^{2+} - Cu^{2+} - Cd^{2+} , using wheat straw as biosorbent (Coelho et al., 2016). Cadmium ions were efficiently removed in the single metal ion experiments (metal removal ranging from 90.6% to 81.5%) but were overcome by the presence of lead and copper especially at the highest concentration of 6.0 mmol.L^{-1} where only 23.4% of cadmium was removed.

3.3.6. Biosorption curves in competitive and non-competitive experiments

Adsorption curves are essential to describe adsorption characteristics at a constant temperature. For that purpose, several adsorption models have been established in literature, the most common used are the Langmuir and Freundlich models. The first assumes a homogeneous surface and that all active sites have equal energies, while the second describes a heterogeneous surface and shows no limit saturation. To study biosorption curves of the three ions by flax fibers, experimental adsorption capacity at equilibrium Q_e was plotted against equilibrium concentration C_e and compared with the Langmuir and Freundlich models for both monometal and multimetal solutions (Fig. 3.5), except for zinc in the ternary system as zinc adsorption capacity was significantly low and promptly decreased when added concentration increased. Hence, zinc adsorption curve in the ternary system couldn't fit the models and obtained values of K_L and n were meaningless, which confirmed a very difficult adsorption of zinc on active sites. On the other hand, and based on the calculated values (Table 3.2), it can be inferred that the Langmuir model provides a slightly better fit for flax fibers suggesting thus a monolayer adsorption, besides for copper in the ternary system where the Freundlich showed a better adjustment, indicating a probable multilayer adsorption of copper when other ions are co-existent.

The monolayer adsorption capacities Q_{max} (mmol.kg⁻¹) of flax fibers determined using the Langmuir model followed the order Pb (81.61) > Cu (57.48) > Zn (8.03) in the competitive experiments, and changed to Cu (121.57) > Pb (111.68) > Zn (76.40) in the non-competitive experiments. All adsorption capacities were lower in the multimetal solution, as shown in section 3.3.5. The ratio $\frac{Q_{max_{mono}}}{Q_{max_{multi}}}$ of each metal where $Q_{max_{mono}}$ and $Q_{max_{multi}}$ are the maximum sorption capacities in the mono and multimetal systems respectively, indicated that zinc adsorption was 10 times lower in the competitive experiments, while copper and lead adsorption were only 2 and 1.4 times lower respectively. This clearly showed that zinc ions were very affected by competition and easily exchanged by other metals. In addition, the Langmuir constant K_L , related to the affinity of the binding sites was higher in the non-competitive experiments for copper and lead (Table 3.2), showing a stronger affinity with the adsorbent active sites. Furthermore, the parameter R_L was represented in Fig. S6 in SI for all conducted experiments except for zinc in the multimetal solution. Fig. S6 (SI) indicated a very favorable adsorption for the studied metals in the single form where $0.02 < R_L(\text{Zn}) < 0.41$, $0.01 < R_L(\text{Cu}) < 0.32$ and $0.003 < R_L(\text{Pb}) < 0.09$. In the multimetal system, R_L got higher but still indicating a good adsorption for copper and lead as $0.02 < R_L(\text{Cu}) < 0.39$ and $0.01 < R_L(\text{Pb}) < 0.22$. The competition effect was thus very important for zinc, and less visible for copper and

lead. Similarly, in a study conducted by [Mahamadi and Nharringo, \(2010\)](#) on *Eichhornia crassipes*, it has been shown that cadmium and zinc ions were overcome in the presence of lead. [Park et al. \(2016\)](#) have also found that cadmium and zinc adsorption were respectively 17.2 and 4.85 times lower in the multimetal system of (Cd, Zn, Cu, Cr, Pb) using sesame straw biochar. [Liu and Lian \(2019\)](#) have reported as well that the adsorption of cadmium and nickel ions on biogenic vaterite were reduced by 82.42% and 65.09% respectively in the presence of copper.

Compared to other lignocellulosic materials in the scientific literature, flax fibers adsorption capacity was very competitive (see [Table S4 in SI](#)). The maximum adsorption capacity of zinc using flax fibers ($76.40 \text{ mmol.kg}^{-1}$) was more important than that of jute fibers ($54.30 \text{ mmol.kg}^{-1}$) and hemp fibers ($35.00 \text{ mmol.kg}^{-1}$) ([Shukla et al., 2005](#); [Pejic et al., 2009](#)). Also, the maximum adsorption capacity of copper ($121.57 \text{ mmol.kg}^{-1}$) was higher than those reported for bornean oil palm shell ($27.63 \text{ mmol.kg}^{-1}$), barley straw ($73.01 \text{ mmol.kg}^{-1}$), jute fibers ($66.56 \text{ mmol.kg}^{-1}$) and sawdust ($28.16 \text{ mmol.kg}^{-1}$) ([Chong et al., 2013](#); [Pehlivan et al., 2009a](#); [Shukla et al., 2005](#); [Yu et al., 2001](#)). For lead, flax fibers biosorption ($111.68 \text{ mmol.kg}^{-1}$) was very high comparing with sisal fibers ($6.47 \text{ mmol.kg}^{-1}$), sawdust ($15.40 \text{ mmol.kg}^{-1}$), bornean oil palm shell ($16.36 \text{ mmol.kg}^{-1}$), chitosan ($25.62 \text{ mmol.kg}^{-1}$), rice husk ($40.11 \text{ mmol.kg}^{-1}$), almond shell ($38.99 \text{ mmol.kg}^{-1}$), and hemp fibers ($74.00 \text{ mmol.kg}^{-1}$) ([Dos Santos et al., 2011](#); [Yu et al., 2001](#); [Chong et al., 2013](#); [Zulkali et al., 2006](#); [Pehlivan et al., 2009b](#); [Pejic et al., 2009](#)), very close to that of barley straw ($111.96 \text{ mmol.kg}^{-1}$), and slightly lower than those of hazelnut shell ($136.00 \text{ mmol.kg}^{-1}$) and cashew nut shell ($138.27 \text{ mmol.kg}^{-1}$) ([Pehlivan et al., 2009b](#); [Coelho et al., 2014](#)). Based on these results, it has been shown that flax fibers had a very good adsorption capacity and therefore it is a very efficient material for water treatment and heavy metals removal.

Using the Freundlich model, the Freundlich constant $K_F (L^{1/n} \cdot \text{mmol}^{(1-1/n)} \cdot \text{kg}^{-1})$ related to the adsorption capacity was in the order Pb (92.66) > Cu (63.28) > Zn (8.03) in multimetal solution and Cu (128.52) > Pb (120.65) > Zn (80.10) in monometal solution ([Table 3.2](#)). Comparing the ratio $\frac{K_{Fmono}}{K_{Fmulti}}$ for each metal, it followed the order Zn (9.98) > Cu (2.02) > Pb (1.30) indicating that zinc was very affected by competition while lead and copper were not very influenced, similarly as demonstrated above with the Langmuir model. Furthermore, the Freundlich constant n ranging between 2 and 10 ([Table 3.2](#)), attested that the biosorption was very favorable for all the ions, except again for zinc in the ternary metal system where n value was meaningless. Therefore, both adsorption models showed the same behavior of ions, even though a better adjustment was generally shown with the Langmuir rather than the Freundlich model.

Table 3.2. Langmuir and Freundlich parameters values

| Heavy Metal | Adsorption system | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-------------|--|--|--|----------------|--|-------------|----------------|
| | | Q _{max} (mmol.kg ⁻¹) | K _L (L.mmol ⁻¹) | R ² | K _F (L ^{1/n} .mmol ^(1-1/n) .kg ⁻¹) | n | R ² |
| Pb | Pb²⁺ | 111.68 ± 0.3 | 224.10 ± 1.0 | 0.958 | 120.65 ± 0.3 | 7.45 ± 0.03 | 0.737 |
| | Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ | 81.61 ± 3.6 | 84.55 ± 8.8 | 0.984 | 92.66 ± 4.4 | 5.03 ± 0.3 | 0.960 |
| Cu | Cu²⁺ | 121.57 ± 0.1 | 40.00 ± 0.2 | 0.964 | 128.52 ± 3.1 | 4.48 ± 0.04 | 0.789 |
| | Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ | 57.48 ± 1.8 | 35.61 ± 4.4 | 0.854 | 63.28 ± 2.0 | 4.25 ± 0.2 | 0.963 |
| Zn | Zn²⁺ | 76.40 ± 6.0 | 32.36 ± 2.5 | 0.963 | 80.10 ± 5.4 | 4.78 ± 0.7 | 0.824 |
| | Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ | 8.03 ± 0.7 | - | - | 8.03 ± 0.7 | - | - |

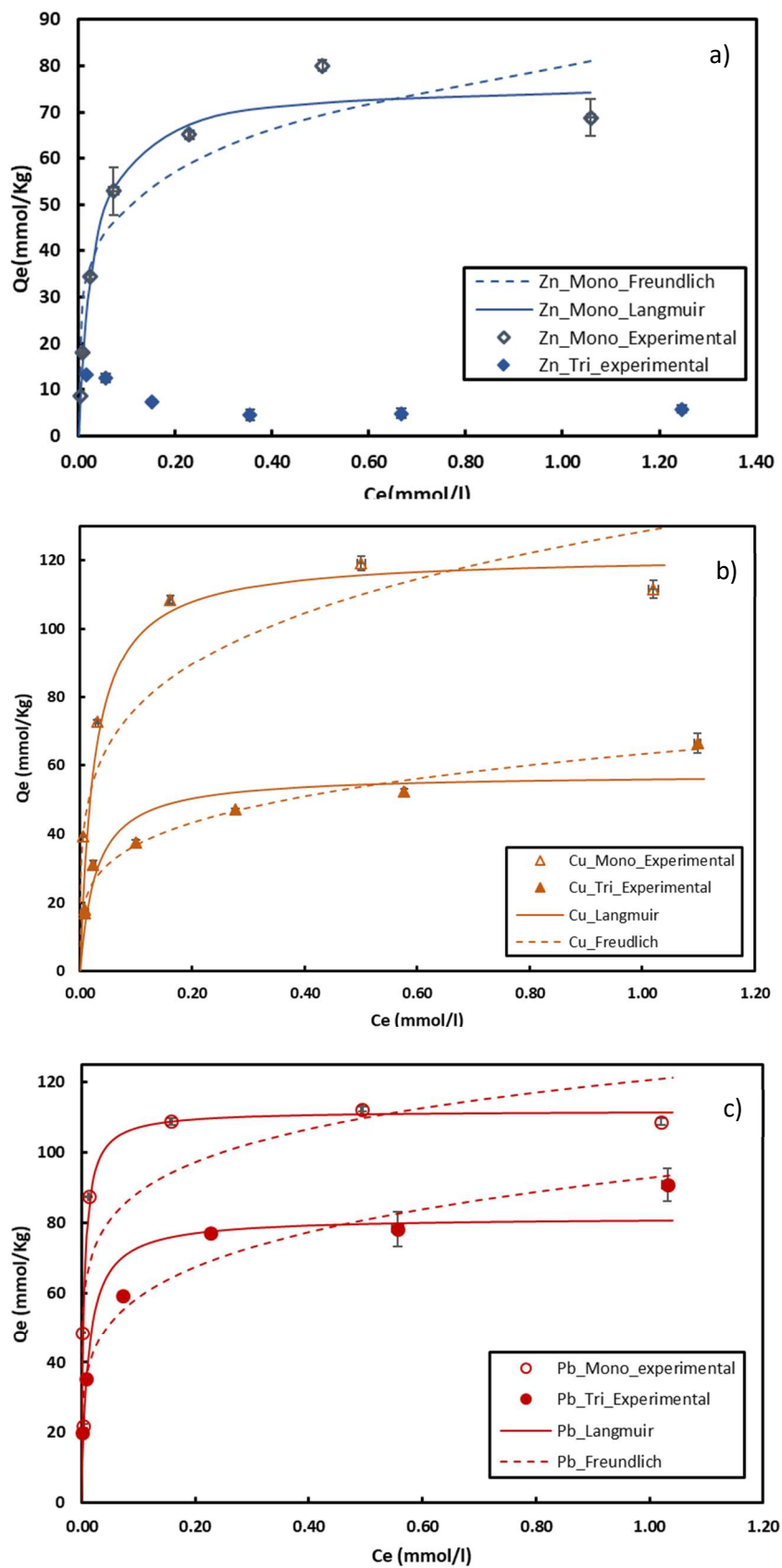


Fig. 3.5. Experimental data and calculated values from the Langmuir and Freundlich models for a) zinc, b) copper and c) lead in both monometal and ternary metal solutions.

3.4. Conclusion

Flax fibers byproduct were used to remove heavy metals from aqueous solutions. A series of batch experiments were performed adding lead, copper and zinc ions, either simultaneously or individually. The aim of the study was to evaluate and compare adsorption behavior of these metals in two conditions. The obtained results under competitive conditions were different from those obtained in non-competitive conditions. The adsorption efficiency of flax fibers related to each heavy metal was higher in the single metal ion solution, and the order of the adsorption selectivity was $Pb \approx Cu > Zn$ and changed to $Pb > Cu \gg Zn$ in the multimetal solution. Lead was the most retained metal in multimetal solution followed by copper, while zinc was very considerably affected by the presence of other ions. Electronegativity, hydrated radius, and ions interactions with functional groups were the main justifications of this finding, in addition to ion exchange which was reported to be the most dominant mechanism in biosorption process. On the other hand, the effectiveness of the ions removal was found to be very dependent on the aqueous solution pH, contact time, initial concentration of metals and biosorbent concentration.

Based on the overall results, flax fibers demonstrated a high biosorption capacity of heavy metals in both forms of solutions, except for zinc in the multimetal solution. It is thus an available and efficient low-cost material for water treatment, whose recycling should be promoted. Hence, in order to regenerate flax fibers and judge the reversibility of biosorption, further studies will be conducted to evaluate ions desorption and investigate conditions of ions release.

Acknowledgments

This work was supported by French higher education and scientific research ministry and Depestele Group. We acknowledge Benoît Duchemin for his technical help in LOMC laboratory (UMR 6294 CNRS).

Supporting Information

Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers

Meriem KAJEIOU^{1, *}, Abdellah ALEM¹, Soumaya MEZGHICH², Nasre-Dine AHFIR¹, Mélanie MIGNOT², Christine DEVOUGE-BOYER², Anne PANTET¹

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

²*Normandie Univ, INSA Rouen, UMR 6014 CNRS, COBRA, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France*

* *Corresponding author: meriem.kajeiou@univ-lehavre.fr*

75, Rue Bellot, 76600 Le Havre France

Tel: (33) 02.35.21.72.61

Fax: (33) 02.35.21.71.98

Number of pages: 6

Number of figures: 6

Number of tables: 4

Declarations of interest: none

The supporting information contains details pertaining to ‘Results and discussion’ section.

Table S1. Heavy metal removal and adsorption capacity Q_e values obtained at equilibrium

Table S2. The pseudo-first order and pseudo-second order models constants for ternary and single metal ion solutions

Table S3. The intra-particle diffusion model constants for ternary and single metal ion solutions

Table S4. Table of maximum sorption capacities of different biosorbents in literature

Fig. S1. SEM image of flax fibers

Fig. S2. FT-IR analysis for unloaded flax fibers and loaded flax fibers at the use of 0.04 mmol.L⁻¹, 0.6 mmol.L⁻¹ and 1.2 mmol.L⁻¹ concentrations of Zn, Cu and Pb in the ternary system

Fig. S3. Pseudo-first order fit for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal ion solution

Fig. S4. Pseudo-second order fit for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal ion solution

Fig. S5. Plots of Q_t vs. $t^{\frac{1}{2}}$ obtained for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal form (intra-particle diffusion model)

Fig. S6. Parameter R_L for the studied metals (Zn, Cu, Pb) in both systems, except for zinc in the multimetal system

3.2. Biosorption kinetics

Table S1. Heavy metal removal and adsorption capacity Q_e values obtained at equilibrium

| | Single metal solution | | | Ternary metal solution | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------|-------|------------------------|-------|-------|
| | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb |
| Heavy metal removal (%) | 81.8 | 80.1 | 94.4 | 62.0 | 75.4 | 94.4 |
| Q_e (mmol.kg ⁻¹) | 18.23 | 17.91 | 21.87 | 13.54 | 15.90 | 19.90 |

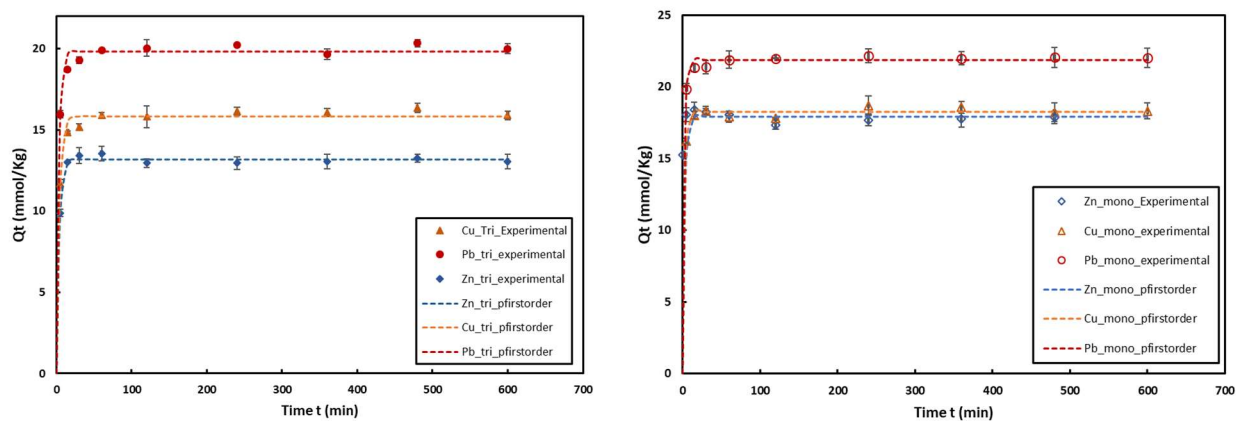


Fig. S3. Pseudo-first order fit for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal ion solutions

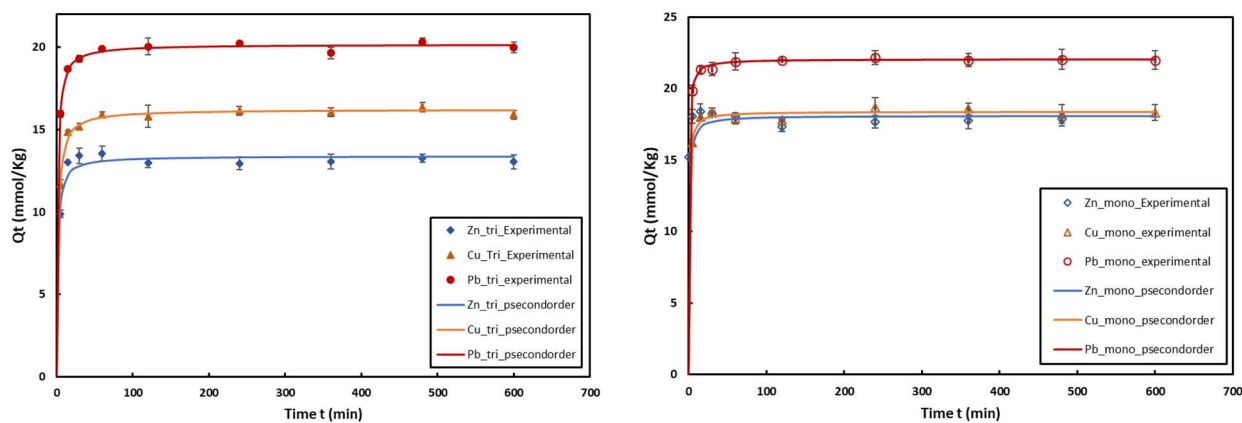


Fig. S4. Pseudo-second order fit for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal ion solutions

Table S2. The pseudo-first order and pseudo-second order models constants for ternary and single metal ion solutions

| | Studied metals | $Q_{e,exp}$ (mmol.kg ⁻¹) | Pseudo-first order | | | Pseudo-second order | | |
|-----------------------------------|----------------|---|-----------------------------------|----------------------------|-------|--------------------------------|---|-------|
| | | | Q_e (mmol.kg ⁻¹) | k_1 (min ⁻¹) | R^2 | Q_e (mmol.kg ⁻¹) | k_2 (kg.mmol ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 |
| Single metal ion solution | Zn | 18.23 | 17.93 | 0.379 | 0.967 | 18.08 | 0.074 | 0.806 |
| | Cu | 17.91 | 18.23 | 0.439 | 0.922 | 18.40 | 0.087 | 0.979 |
| | Pb | 21.87 | 21.84 | 0.479 | 0.882 | 22.04 | 0.082 | 0.976 |
| Ternary metal ion solution | Zn | 13.54 | 13.18 | 0.277 | 0.888 | 13.39 | 0.052 | 0.670 |
| | Cu | 15.90 | 15.83 | 0.261 | 0.850 | 16.22 | 0.034 | 0.828 |
| | Pb | 19.90 | 19.80 | 0.322 | 0.837 | 20.18 | 0.038 | 0.973 |

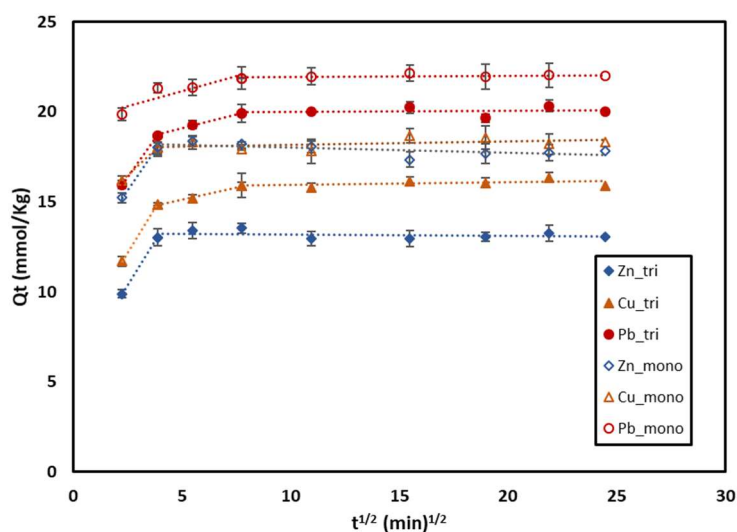
**Fig. S5.** Plots of Q_t vs. $t^{\frac{1}{2}}$ obtained for Zn, Cu and Pb in single and ternary metal forms (intra-particle diffusion model)

Table S3. The intra-particle diffusion model constants for ternary and single metal ion solutions

| | Studied metals | Intra-particle diffusion model | | | | | |
|----------------------------|----------------|---|---|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | $k_{p1}(\text{mmol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$ | $k_{p2}(\text{mmol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$ | $k_{p3}(\text{mmol.kg}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$ | $c_1(\text{mmol.kg}^{-1})$ | $c_2(\text{mmol.kg}^{-1})$ | $c_3(\text{mmol.kg}^{-1})$ |
| Single metal ion solution | Zn | 1.72 | ≈ 0.000 | - | 11.37 | 18.31 | - |
| | Cu | 1.10 | 0.018 | - | 13.75 | 17.98 | - |
| | Pb | 0.33 | 0.005 | - | 19.52 | 21.91 | - |
| Ternary metal ion solution | Zn | 1.92 | ≈ 0.000 | - | 5.60 | 13.27 | - |
| | Cu | 1.94 | 0.270 | 0.014 | 7.36 | 13.68 | 15.78 |
| | Pb | 1.67 | 0.310 | 0.006 | 12.22 | 17.53 | 19.92 |

3.6. Biosorption curves in competitive and non-competitive experiments

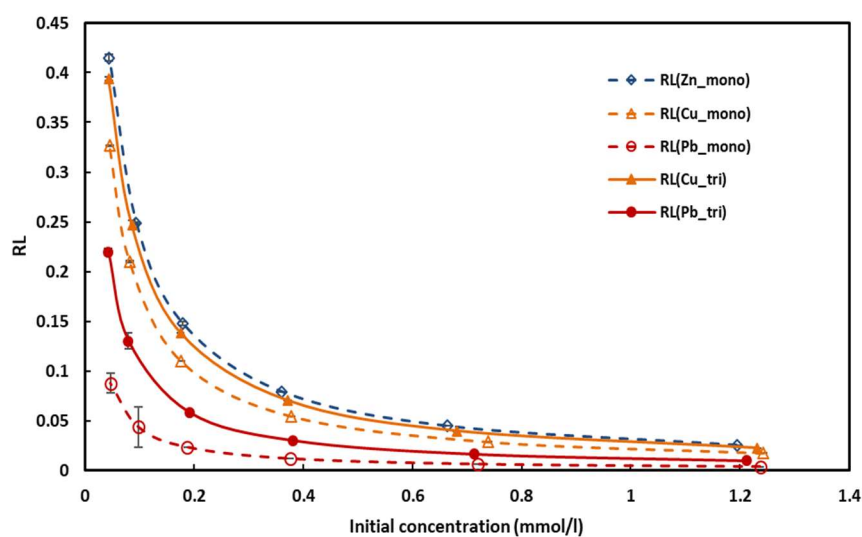
**Fig. S6.** Parameter R_L for the studied metals (Zn, Cu, Pb) in both systems, except for zinc in the multimetal system

Table S4. Table of maximum sorption capacities of different biosorbents in literature

| Unmodified Biosorbent | Adsorption capacity (mmol.kg ⁻¹) | | | Reference |
|------------------------|---|---------------|---------------|-------------------------|
| | Zinc | Copper | Lead | |
| Cashew nut shell | | | 138.27 | Coelho et al, 2014 |
| Bornean oil palm shell | | 27.63 | 16.36 | Chong et al., 2013 |
| Hemp fibers | 35.00 | | 74.00 | Pejic et al., 2009 |
| Barley straw | | 73.01 | 111.96 | Pehlivan et al., 2009a |
| Almond shell | | | 38.99 | Pehlivan et al., 2009b |
| Hazelnut shell | | | 136.00 | Pehlivan et al., 2009b |
| Wheat straw | | 180.00 | | Dang et al., 2009 |
| Rice husk | | | 40.11 | Zulkali et al., 2006 |
| Chitosan | | | 25.62 | Zulkali et al., 2006 |
| Sisal fibers | | | 6.47 | Dos Santos et al., 2011 |
| jute fibers | 54.30 | 66.56 | | Shukla et al., 2005 |
| Sawdust | | 28.16 | 15.40 | Yu et al., 2001 |
| Flax fibers | 71.43 | 114.94 | 109.89 | Present study |



CHAPITRE 4 :

**DÉSORPTION DES IONS DE ZINC,
CUIVRE ET PLOMB DES FIBRES DE
LIN**



Chapitre 4

Désorption des ions de zinc, cuivre et plomb des fibres de lin

4.1. Introduction

Afin de mieux approfondir notre compréhension du phénomène d'adsorption et évaluer les conditions de relargage des métaux adsorbés et la possibilité de régénération du biosorbant utilisé, des essais de désorption ont été réalisés dans des conditions différentes.

La désorption est le processus inverse de l'adsorption, par le biais duquel les métaux adsorbés à la surface de l'adsorbant se séparent de ce dernier, et permet ainsi de récupérer les polluants et réutiliser les adsorbants. Malgré la simplicité de l'adsorption des polluants sur la surface des adsorbants, le processus de désorption demeure assez compliqué en raison de la grande affinité qu'ont les adsorbats avec la surface des adsorbants (Vakili et al., 2019).

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de l'étude de la désorption des métaux préalablement adsorbés sur les fibres de lin. L'étude porte sur la cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb préalablement adsorbés en solution trimétallique à la concentration initiale de 0,04 mmol/L. Différents agents désorbants sont testés : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'hydroxyde de sodium et l'eau ultrapure. Les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre développés pour modéliser la cinétique d'adsorption ont été adaptés pour décrire la cinétique de désorption. Différentes concentrations des adsorbants ont été ensuite testées. Enfin, une série d'essais d'adsorption avec des solutions bimétalliques de zinc et cuivre à des concentrations différentes a été menée. Ces essais ont été suivis d'essais de désorption dans une solution de plomb pour évaluer le risque de relargage des ions préalablement adsorbés dans ces conditions.

4.2. Méthodologie

4.2.1. Matériel

Les fibres de lin sont utilisées comme adsorbants. Les mêmes sels étaient utilisés pour la préparation des solutions d'ions de zinc, cuivre et plomb (section 2.2.1). Pour la préparation des solutions de désorbants, L'acide chlorhydrique 1M HCl, l'acide nitrique 1M HNO₃ et l'hydroxyde de sodium 1M NaOH ont été obtenus chez Fisher Scientific (France).

4.2.2. Essais batch

Les essais batch consistent en des essais d'adsorption suivis par des essais de désorption. Les essais d'adsorption sont menés de la même façon que dans le chapitre 3, avec une concentration d'adsorbant de 2 g/L et un pH initial de 6,4.

4.2.2.1. Cinétique de désorption

4.2.2.1.1. Essais de cinétique

Pour établir une cinétique de désorption, des essais d'adsorption ont été menés en solution trimétallique de 200 mL de Zn, Cu et Pb à 0,04 mmol/L et une masse d'adsorbant de 400 mg, pendant le temps d'équilibre de 60 min. Après chaque essai d'adsorption, la solution a subi deux filtrations, une première avec un papier filtre de 1 μm pour récupérer les fibres de lin pour être réutilisées dans l'étude de la désorption, et une deuxième filtration avec un papier filtre en nylon de 0,45 μm pour récupérer des échantillons de 40 mL pour des analyses avec l'ICP-AES. Ces analyses permettent de définir la concentration de chaque ion métallique dans la solution à l'équilibre dans l'essai d'adsorption et de déduire ce qui a été retenu par la masse de fibres. Les fibres récupérées sont remises dans des solutions de 200 mL d'agents désorbants de HCl, HNO₃ et NaOH à 10⁻² mol/L, pour des temps de contact de 5, 15, 30, 60 min et 2 h, 4 h et 6 h. Les solutions ont été ensuite filtrées avec un papier filtre de 0,45 μm et des échantillons de 40 mL sont récupérés pour des analyses avec l'ICP-AES. Le taux de désorption a été calculé par la formule suivante :

$$TD(\%) = \frac{C_{ds}}{C_i - C_e} \cdot 100 \quad (4.1)$$

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 pour les essais de cinétique), 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).

On définit Q_R (mmol/kg) la quantité des métaux retenue par les fibres de lin après désorption par unité de masse, elle est calculée comme suit :

$$Q_R = \frac{C_i - C_e - C_{ds}}{\frac{m}{V}} \quad (4.2)$$

Le temps de contact de désorption de 60 min était maintenu pour les essais suivants.

4.2.2.1.2 Modèles de cinétique de désorption

Contrairement aux nombreuses études sur l'adsorption, peu d'études se sont intéressées à la désorption et il n'existe pas à notre connaissance de modèles spécifiques à la désorption dans la littérature. Certains auteurs ont proposé d'adapter les modèles développés pour l'adsorption à la désorption (Njikam et Shiewer 2012). Dans cette étude, les modèles de cinétique d'adsorption - pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre ont été utilisés pour décrire le processus de désorption.

Le modèle pseudo premier ordre assume que la vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de sites occupés de métaux (Njikam et Shiewer 2012), et peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_R}{dt} = -k_{1,ds} Q_R \quad (4.3)$$

Où $k_{1,ds}$ est la constante de cinétique de désorption premier-ordre.

En tenant compte des conditions aux limites, à $t = 0$, $Q_R = Q_e$ avec Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre après l'essai d'adsorption définie dans le chapitre 3, l'intégration de l'équation (4.3) donne :

$$Q_R(t) = Q_e e^{-k_{1,ds}t} \quad (4.4)$$

Le modèle pseudo-deuxième ordre assume que la vitesse de désorption est proportionnelle au carré du nombre de sites occupés de métaux (Njikam et Shiewer 2012), et peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_R}{dt} = -k_{2,ds} Q_R^2 \quad (4.5)$$

Où $k_{2,ds}$ est la constante de cinétique de désorption deuxième-ordre.

En considérant les conditions aux limites citées ci-dessus, l'intégration de l'équation (4.5) donne :

$$Q_R(t) = \frac{Q_e}{1+Q_e k_{2,ds}t} \quad (4.6)$$

4.2.2.2. Effet de la concentration métallique initiale

Différentes concentrations (notées système 1 à 5) ont été testées en solution trimétallique pour évaluer les taux de désorption en utilisant trois agents désorbants, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'hydroxyde de sodium à des concentrations de 10^{-2} mol/L, et l'eau ultrapure. Les essais de désorption étaient réalisés avec un temps de contact de 60 min. La procédure suivie durant les phases adsorption et désorption est décrite dans la section 4.2.2.1. Le [tableau 4.1](#) présente les concentrations de chaque ion métallique de chaque système.

Tableau 4.1. Concentrations métalliques de Zn, Cu et Pb testées (mmol/L)

| Concentration mmol/L | Zn | Cu | Pb | Concentration d'adsorbant | pH initial |
|-------------------------|-------|-------|-------|------------------------------|------------|
| Système 1 | 0,044 | 0,044 | 0,045 | 2 g.L ⁻¹ | 6,4 |
| Système 2 | 0,073 | 0,072 | 0,070 | | |
| Système 3 | 0,113 | 0,110 | 0,103 | | |
| Système 4 | 0,207 | 0,207 | 0,212 | | |
| Système 5 | 0,447 | 0,450 | 0,431 | | |

4.2.2.3. Effet de la concentration de l'agent désorbant

Des essais d'adsorption suivis de la désorption ont été menés avec des solutions trimétalliques avec une concentration initiale de chaque métal autour de 0,045 mmol/L. Pour la phase de désorption, trois concentrations différentes de chaque agent désorbant ont été testés, 10^{-2} mol/L, 10^{-3} mol/L et 10^{-4} mol/L. La procédure suivie durant les phases adsorption et désorption est décrite dans la section 4.2.2.1.

4.2.2.4. Essais de désorption des ions de zinc et cuivre dans une solution de plomb

L'étude de l'adsorption en conditions de compétitivité (chapitre 3) a montré une grande affinité chimique des ions de plomb avec les fibres de lin et une très faible adsorption des ions de zinc en présence des ions de plomb et de cuivre.

L'objectif de cette partie est d'étudier la désorption possible d'ions de zinc et cuivre préalablement retenues par les fibres de lin après remise de ces dernières dans une solution de plomb. Des essais batch d'adsorption ont été préalablement conduits jusqu'à l'équilibre avec

des solutions bimétalliques de cuivre et zinc. Les fibres sont ensuite récupérées et remises dans des solutions monométalliques de plomb jusqu'à l'équilibre. La procédure suivie durant les phases adsorption et désorption est décrite dans la section 4.2.2.1. Nous introduisons ici le paramètre du taux de rétention des ions pour le zinc et le cuivre qui correspond au pourcentage final des ions restant fixés par les fibres de lin après le cycle adsorption-désorption :

$$TR(\%) = \frac{C_i - C_e - C_{ds}}{C_i} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Le [tableau 4.2](#) présente les concentrations des ions de zinc et cuivre testées en solutions bimétalliques, et la concentration initiale du plomb dans la solution monométallique.

Tableau 4.2. Les valeurs des paramètres physicochimiques des essais de désorption du zinc et cuivre dans une solution de plomb

| Concentration mmol/L | Système bimétallique | | Système mono- | Concentration d'adsorbant | pH initial |
|-------------------------|----------------------|-------|---------------------|------------------------------|------------|
| | Phase adsorption | | Phase de désorption | | |
| | Zn | Cu | Pb | | |
| Expérience 1 | 0,047 | 0,044 | 0,046 | 2 g.L ⁻¹ | 6,4 |
| Expérience 2 | 0,086 | 0,087 | 0,081 | | |
| Expérience 3 | 0,139 | 0,125 | 0,121 | | |
| Expérience 4 | 0,162 | 0,158 | 0,162 | | |
| Expérience 5 | 0,233 | 0,203 | 0,195 | | |

4.3. Résultats et discussion

4.3.1. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb en système trimétallique : Effet de l'agent désorbant

Les [figures 4.1](#), [4.2](#), [4.3](#) et [4.4](#) présentent 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, respectivement.

Les taux de désorption dans les [figures 4.1](#) et [4.2](#) indiquent une forte désorption des trois ions des fibres de lin avec l'utilisation des acides nitrique HNO₃ 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. La même sélectivité de désorption est donc observée pour les deux agents désorbants avec des taux de désorption similaires, malgré une désorption légèrement supérieure pour le plomb en utilisant l'acide nitrique. Ces taux de désorption élevés ont également été observés par d'autres chercheurs. Citons ici l'étude de désorption des ions de plomb, cuivre et cadmium avec la pectine de betterave à sucre (Mata et al., 2009), l'étude de désorption des ions de zinc, cuivre, plomb et cadmium en utilisant une biomasse (MMBB) combinant le résidu du thé, la feuille d'érable et l'écorce de mandarine (Abdolali et al., 2015) ainsi que l'étude de désorption des ions de plomb avec la sargasse (Martins et al., 2006).

Sous des conditions acides, la surface de l'adsorbant se trouve fortement protonisée par les ions H_3O^+ , ce qui provoque un détachement des ions préalablement fixés sur l'adsorbant notamment par échange ionique (Ozdes et al., 2009 ; Abdolali et al., 2015).

Dans le cas de l'utilisation de l'hydroxyde de sodium NaOH, on remarque une désorption des ions de zinc qui augmente avec le temps de contact avec un temps d'équilibre estimé à 60 min (Figure 4.3). Une désorption de 38% est observée au bout de cinq minutes de contact et s'élève à 62% à 60 min. Pour les ions de cuivre et plomb, la désorption est significativement plus faible et leur comportement est relativement plus stable. Pour le plomb, le taux de désorption est passé de 12% à 5 min à 18% à 60 min, et pour le cuivre de 2,5% à 7%. Contrairement aux acides, la sélectivité observée est de Zn (62 %) > Pb (12%) > Cu (7%). L'hydroxyde de sodium montre donc un potentiel très faible pour le détachement des métaux, surtout pour le cuivre et le plomb. Le même constat a été établi par Abdolali et al. (2015) dans l'étude de la désorption des ions de zinc, cuivre, plomb et cadmium de la biomasse (MMBB) avec le même agent désorbant. Des taux de désorption de 20%, 42%, 36% et 19% ont été constatés respectivement pour le zinc, cuivre, plomb et cadmium.

La cinétique de désorption dans l'eau ultrapure (Figure 4.4) montre clairement une fixation pérenne des métaux lourds sur les fibres de lin, avec un léger relargage des ions métalliques dans la solution ne dépassant pas 7% et inférieur à 3% et à 0,7% respectivement pour le zinc, cuivre et plomb. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Abdolali et al., 2015.

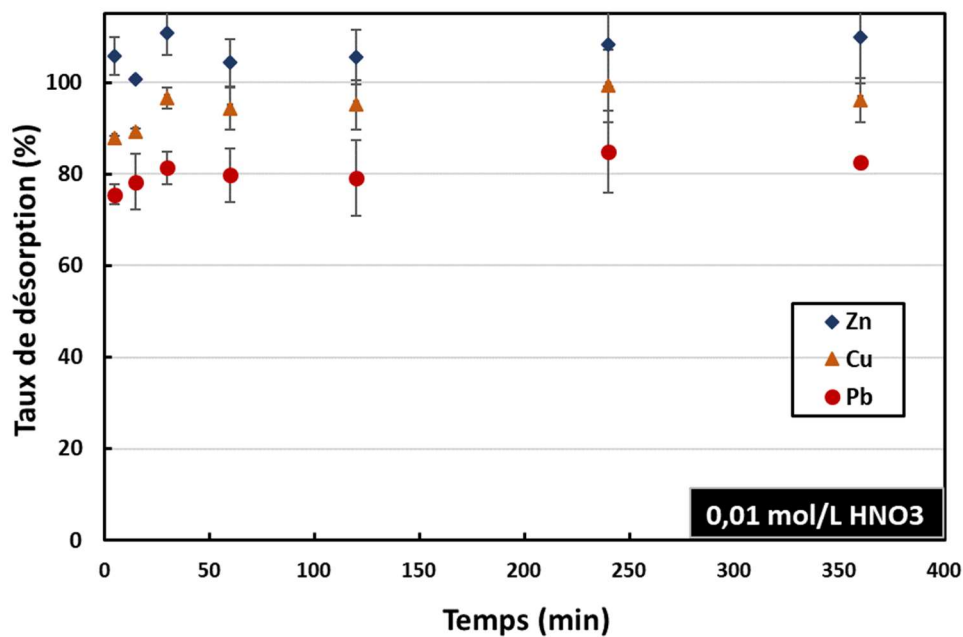


Figure 4.1. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 10^{-2} mol/L HNO₃

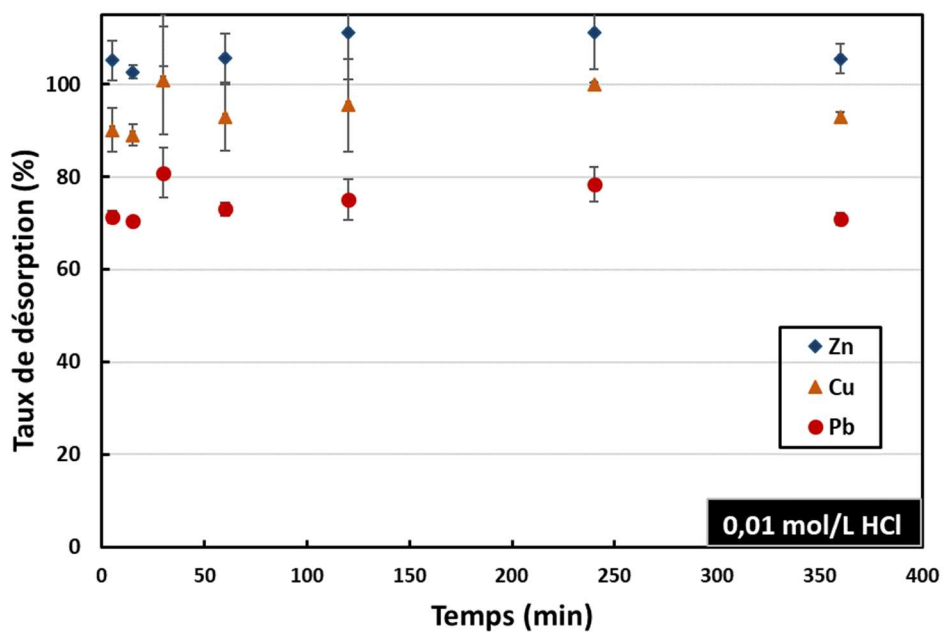


Figure 4.2. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 10^{-2} mol/L HCl

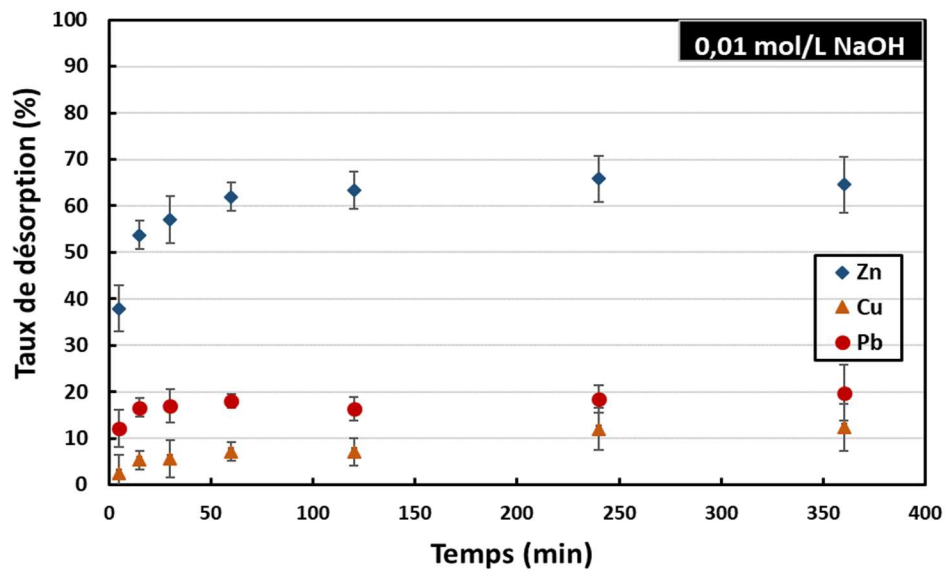


Figure 4.3. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb avec 10^{-2} mol/L NaOH.

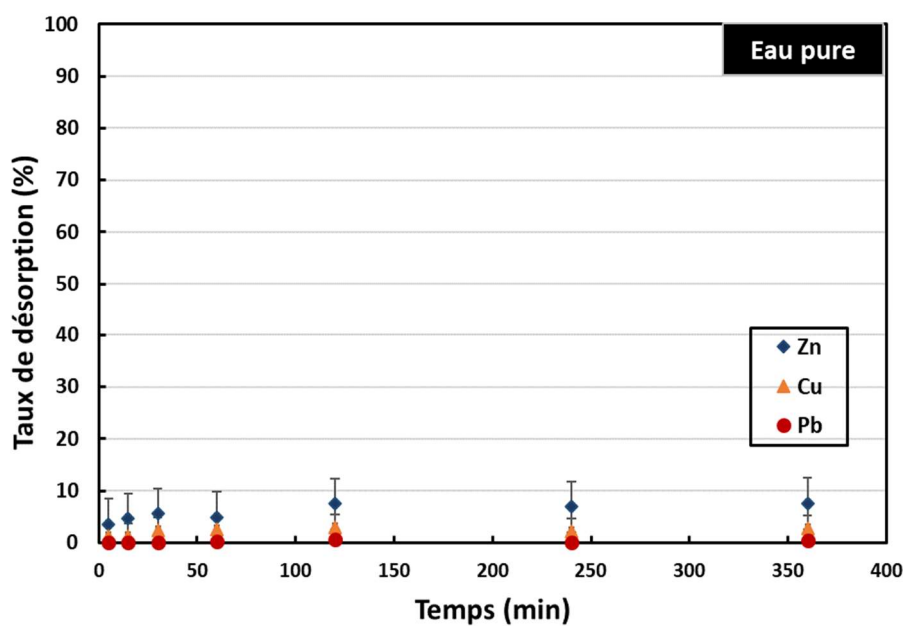


Figure 4.4. Cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans de l'eau ultrapure.

Comme pour l'étude de l'adsorption, il est important de modéliser la cinétique de désorption pour mieux décrire ce phénomène dans le temps. Comme peu d'études ont traité le phénomène de désorption et encore moins sa modélisation, on propose d'adapter les modèles d'adsorption aux données de la désorption, comme dans l'étude de [Njikam et Shiewer, \(2012\)](#). Les modèles de cinétique premier et deuxième ordre présentés dans la section 4.2.2.1 ont été appliqués aux données de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb des fibres de lin.

Dans la solution à 10^{-2} mol/L d'HCl, la désorption du zinc suit mieux le modèle pseudo premier ordre avec un coefficient de corrélation de 0,943 et une capacité Q_e proche de la capacité obtenue expérimentalement ([Tableaux 4.3 et 4.4, Figure 4.5](#)). La désorption du cuivre suit assez bien le modèle pseudo-premier ordre. Cependant le modèle pseudo-deuxième ordre est le plus adapté avec un coefficient de corrélation de 0,980. Aucun des deux modèles n'est adapté pour simuler les résultats de désorption du plomb même si la capacité Q_e obtenue par les deux modèles est très proche de la capacité expérimentale ([Tableaux 4.3 et 4.4](#)).

Dans la solution à 10^{-2} mol/L de HNO₃, les désorptions des trois métaux suivent globalement mieux le modèle pseudo deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation entre de 0,963 et 0,989 respectivement pour le zinc et le cuivre, et un coefficient plus faible de 0,766 pour le plomb ([Figure 4.6](#)). Les résultats de la désorption dans la solution à 10^{-2} mol/L NaOH, ne peuvent être représentés par les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre ([Tableaux 4.3 et 4.4, Figure 4.7](#)).

Les données de l'eau ultrapure n'ont pas été modélisées, étant donné l'absence de désorption des trois métaux dans ces conditions.

Tableau 4.3. Paramètres du modèle de cinétique de désorption pseudo-premier ordre obtenus pour les trois métaux étudiés et les trois agents désorbants à 10^{-2} mol/L.

| Pseudo-premier ordre | Métaux étudiés | 0,01 M HCl | | | 0,01 M HNO ₃ | | | 0,01 M NaOH | | |
|----------------------|----------------|------------|---------------------|-------|-------------------------|---------------------|-------|-------------|---------------------|-------|
| | | Q_e | $k_{1,ds}$ | R^2 | Q_e | $k_{1,ds}$ | R^2 | Q_e | $k_{1,ds}$ | R^2 |
| | Zn | 11,24 | $5,4 \cdot 10^7$ | 0,943 | 11,41 | 118,54 | 0,963 | 5,70 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,359 |
| | Cu | 15,46 | $4,6 \cdot 10^{-1}$ | 0,969 | 16,61 | $4,2 \cdot 10^{-1}$ | 0,975 | 16,07 | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | 0,757 |
| | Pb | 20,92 | $1,6 \cdot 10^{-1}$ | 0,258 | 21,35 | $2,4 \cdot 10^{-1}$ | 0,629 | 18,27 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,268 |

Tableau 4.4. Paramètres du modèle de cinétique de désorption pseudo-deuxième ordre obtenus pour les trois métaux étudiés et les trois agents désorbants à 10^{-2} mol/L.

| Pseudo-second ordre | Métaux étudiés | 0,01 M HCl | | | 0,01 M HNO ₃ | | | 0,01 M NaOH | | |
|---------------------|----------------|------------|---------------------|-------|-------------------------|---------------------|-------|-------------|---------------------|-------|
| | | Q_e | $k_{2,ds}$ | R^2 | Q_e | $k_{2,ds}$ | R^2 | Q_e | $k_{2,ds}$ | R^2 |
| | Zn | 11,24 | $5,4 \cdot 10^7$ | 0,943 | 11,41 | $5,4 \cdot 10^7$ | 0,963 | 8,44 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,478 |
| | Cu | 15,46 | $9,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,980 | 16,60 | $6,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,989 | 16,26 | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | 0,764 |
| | Pb | 21,10 | $9,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,505 | 21,26 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 0,766 | 19,02 | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | 0,272 |

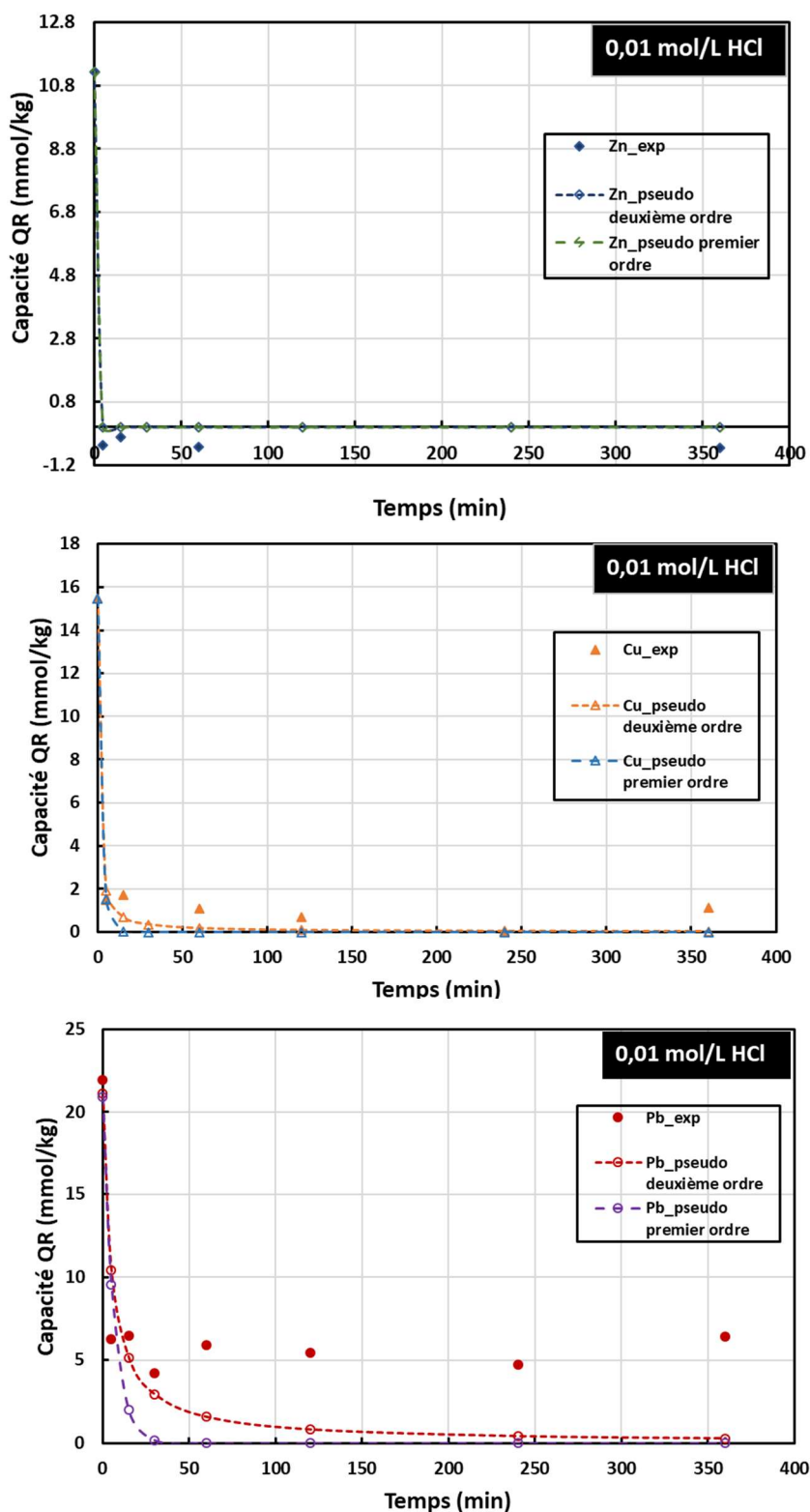


Figure 4.5. Application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans la solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol/L.

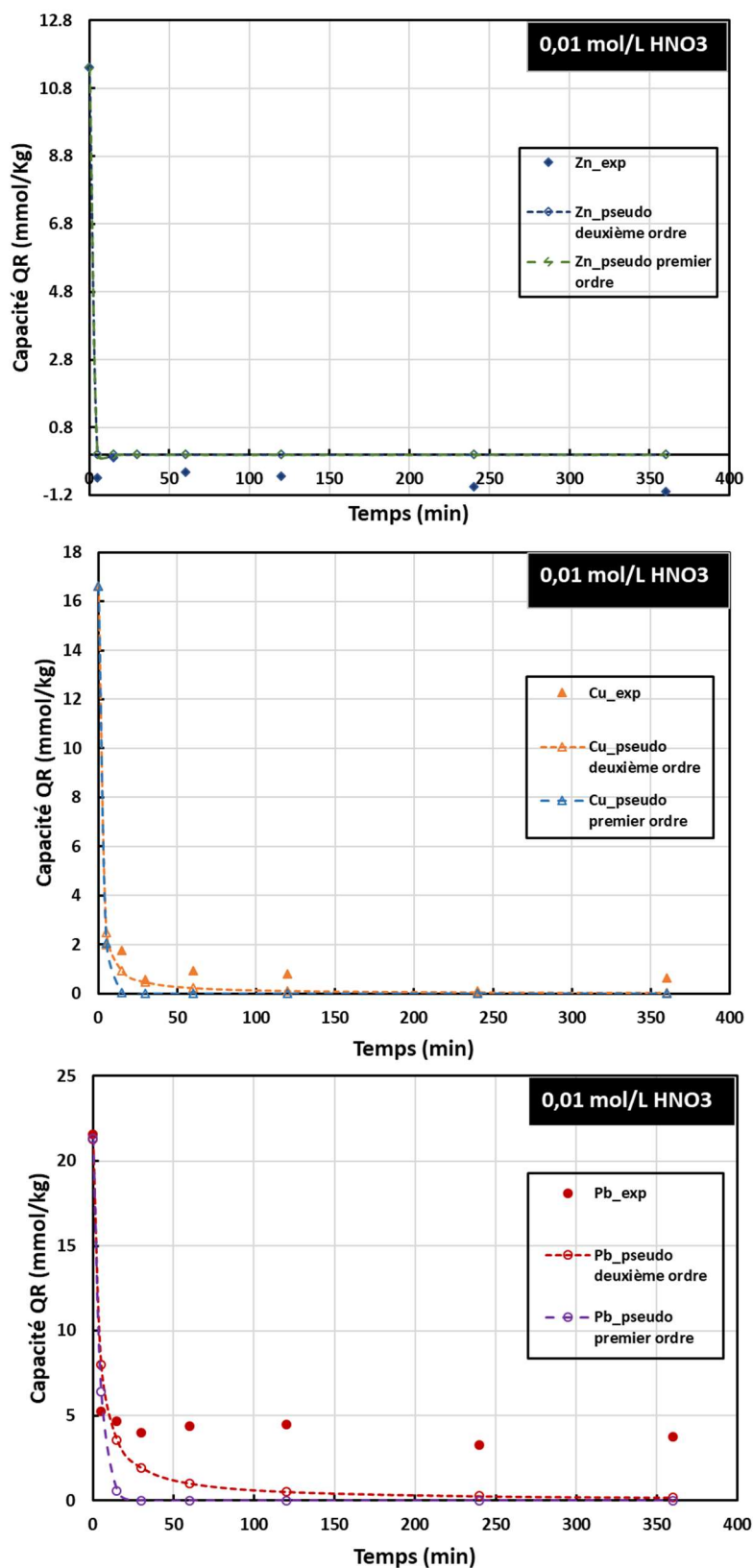


Figure 4.6. Application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans la solution d'acide nitrique à 10^{-2} mol/L.

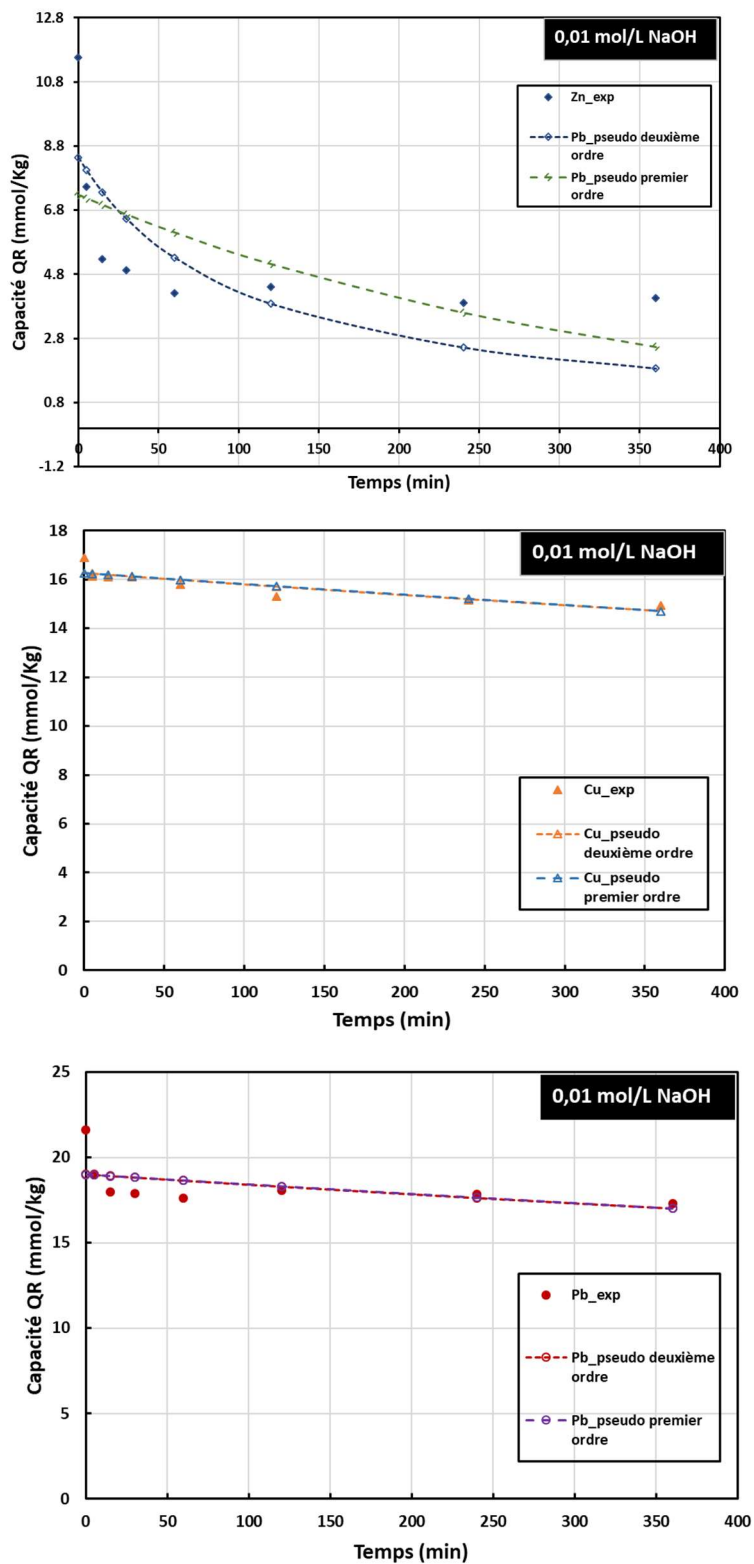


Figure 4.7. Application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur les données de cinétique de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans la solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol/L.

4.3.2. Effet de la concentration initiale des métaux : Diagrammes de désorption à l'équilibre

Des essais de désorption ont été menés avec les mêmes agents désorbants avec une concentration 0,01 M, et des concentrations métalliques initiales différentes allant de 0,04 à 0,4 mmol/L (systèmes 1 à 5). L'objectif est d'étudier l'effet de la concentration initiale d'ions métalliques sur la désorption. On n'a pas testé des concentrations plus fortes en raison de la très pauvre adsorption du zinc dès que la concentration atteint 0,4 mmol/L, comme il a été montré dans le chapitre 3. Il est donc difficile d'analyser la désorption des trois métaux, alors que seuls les cuivre et plomb s'adsorbent.

Les figures 5.8, 5.9, 5.10 et 5.11 présentent les résultats de désorption obtenus pour les trois métaux aux concentrations 0,07 mmol/L (syst.2), 0,1 mmol/L (syst.3), 0,2 mmol/L (syst.4) et 0,4 mmol/L (syst.5). Globalement, l'efficacité de désorption est élevée avec les désorbants acides. Peu de différence entre l'acide nitrique et chlorydrique est observée. La désorption est clairement plus faible avec l'hydroxyde de sodium, pour toutes les concentrations métalliques testées. L'eau ultrapure, elle est inefficace pour provoquer la libération des ions métalliques liés aux fibres de lin ; le taux de désorption est très faible pour le zinc et le cuivre et presque nul pour le plomb. En d'autres termes, pas de relargage observé en eau ultrapure.

Avec les désorbants acides, la sélectivité de désorption $Zn > Cu > Pb$ est confirmée et est l'inverse de la sélectivité d'adsorption. Ce résultat traduit le fait suivant : L'ion qui s'adsorbe le plus favorablement est celui qui se désorbe le moins, dans les acides. En d'autres termes, l'ion avec le plus d'affinité chimique avec l'adsorbant est celui qui se détache le moins facilement de ce dernier. Le plomb, en l'occurrence, vu sa grande affinité chimique avec les fibres de lin liée à son électronégativité élevée et son rayon hydraulique faible (Voir Chapitre 3), a le taux de désorption le moins élevé. Dans leur étude de désorption du zinc, cuivre et plomb avec de la biomasse MMBB comme adsorbant, Abdolali et al. (2015) ont montré que le plomb était le moins libéré en solution acide, toutefois l'ordre de désorption était différent de celui observé dans la présente étude. De plus cet ordre n'était pas l'inverse de l'ordre de sélectivité d'adsorption.

Le zinc est complètement récupéré dans la solution, ce qui peut être dû à la faiblesse des liaisons du zinc établies pendant le processus d'adsorption avec les sites d'adsorption ; l'ion de zinc ayant une faible affinité chimique avec la surface d'adsorbant comme il a été montré dans le Chapitre 3. Ces éléments suggèrent un mécanisme d'adsorption dominé par une adsorption

physique appelée physisorption qui est réversible (Tran et al., 2016). La présence des ions H_3O^+ affaiblit l'interaction électrostatique entre les ions et la surface de l'adsorbant (Kahu et al., 2016). Cette réversibilité d'adsorption est aussi observée pour le cuivre et le plomb, mais que partiellement avec une désorption moins importante que celle du zinc. La quantité de cuivre et plomb qui demeure fixée sur la surface des fibres de lin à la fin de la désorption peut justifier la présence de liaisons chimiques plus solides avec la surface des fibres, et qui est principalement à l'origine des réactions de complexation avec les groupes fonctionnels présents au niveau des fibres (Tran et al., 2016). Les interactions entre les métaux lourds et les sites actifs peuvent en effet être reliés à la force des liaisons chimiques ; plus l'indice de covalence d'un ion métallique est grand, plus son potentiel de former des liaisons covalentes avec la surface de l'adsorbant est important (Nieboer et McBryde, 1973). Les indices de covalence des ions de zinc, cuivre et plomb sont respectivement 4,54, 6,53 et 6,61, ce qui est en phase avec les sélectivités d'adsorption et de désorption obtenues.

Par ailleurs, bien que dans certaines études, ces désorbants acides peuvent être utilisés pour modifier la surface des adsorbants comme dans l'étude de Velazquez-Jimenez et al. (2013), il est rapporté dans la littérature que les acides réduisent la surface spécifique et le nombre de pores des adsorbants (Ronda et al., 2013). D'autres études ont également montré que les acides HCl et HNO_3 peuvent endommager la surface des adsorbants (Abdolali et al., 2015).

Pour l'agent désorbant NaOH, la sélectivité de désorption observée est différente de celle observée avec les désorbants acides. Le zinc reste l'ion le plus désorbé avec des taux de désorption compris entre 62% et 42%. Le plomb se désorbe relativement plus facilement que le cuivre, avec une différence moyenne de 6%, avec toutefois des taux de désorption pour ces deux métaux assez faibles, compris entre 7% et 15%. L'ordre de désorption résultant avec ce désorbant est $Zn > Pb > Cu$. L'utilisation du NaOH est très peu efficace pour la régénération des fibres de lin chargées de cuivre et de plomb.

L'eau ultrapure seule n'est pas appropriée pour récupérer les métaux fixés sur l'adsorbant, mais assure une fixation pérenne de ces métaux. Les taux de désorption sont très faibles et ne dépassent pas 2% pour le plomb, 6% pour le cuivre et 8% pour le zinc sauf à la concentration de 0,4 mmol.L⁻¹ où le taux de désorption du zinc s'élève à 39%. Comme ces taux de désorption incluent les pertes des solutions métalliques filtrées, et comme l'adsorption du zinc à la concentration 0,4 mmol/L ne dépasse pas 1%, la valeur calculée du taux de désorption pour cet ion à la concentration 0,4 mmol/L n'est pas significative.

Les acides nitrique et chlorhydrique sont efficaces pour la récupération des ions de zinc, cuivre et plomb suivant l'ordre $Zn > Cu > Pb$. L'hydroxyde de sodium ne permet qu'une libération partielle du zinc en moyenne de l'ordre de 50% et un très faible relargage du plomb et du cuivre. La désorption des ions fixés sur les fibres dans l'eau ultrapure est pratiquement négligeable, ce qui assure une absence de relargage de ces ions métalliques en eau ultrapure non chargée.

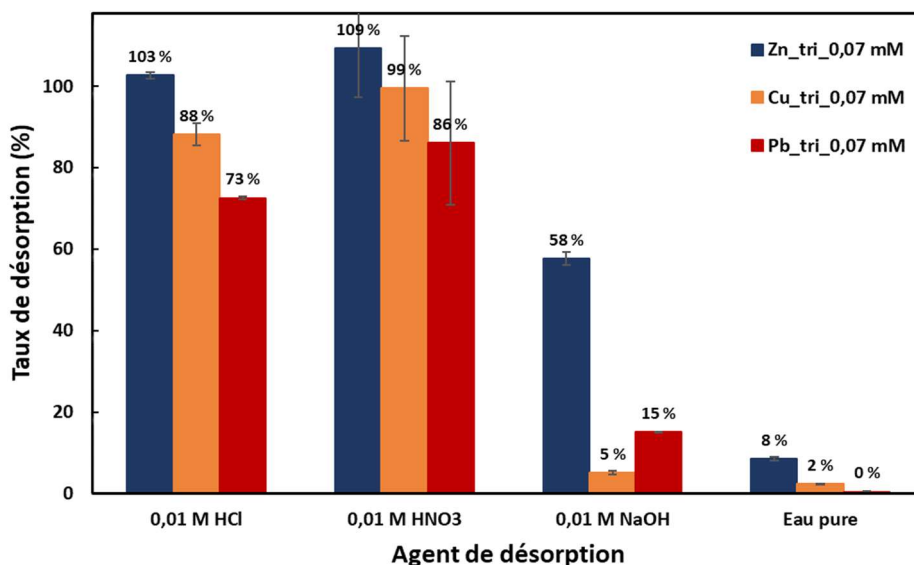


Figure 4.8. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,07 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultrapure.

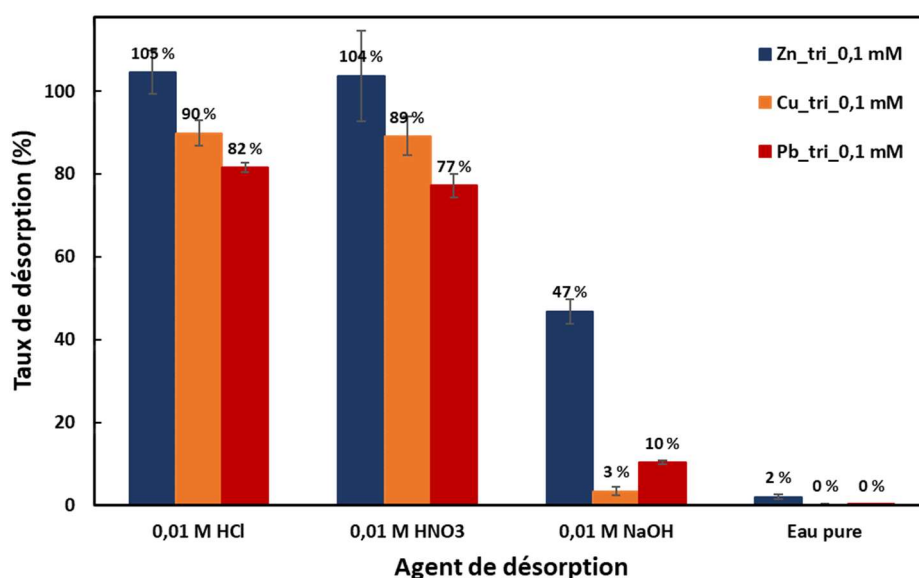


Figure 4.9. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,1 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultrapure.

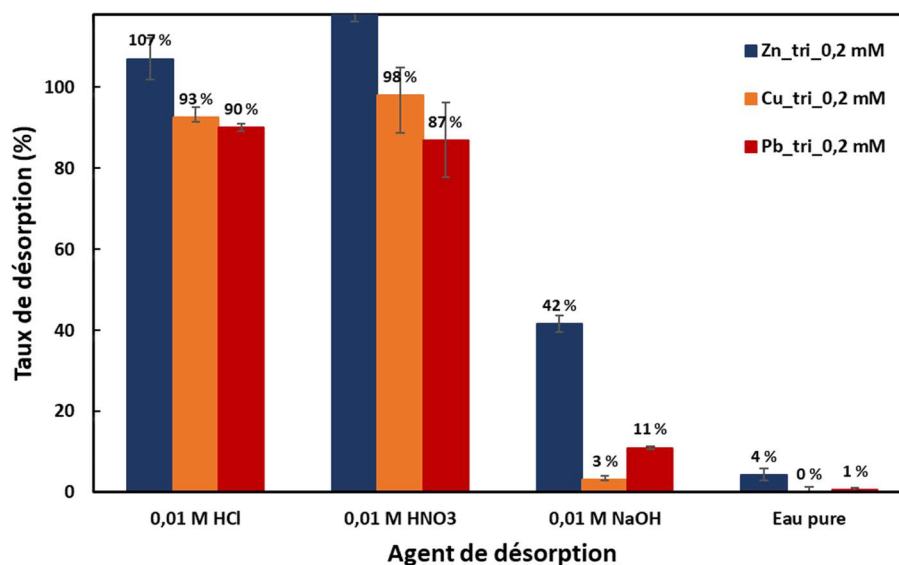


Figure 4.10. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,2 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultrapure.

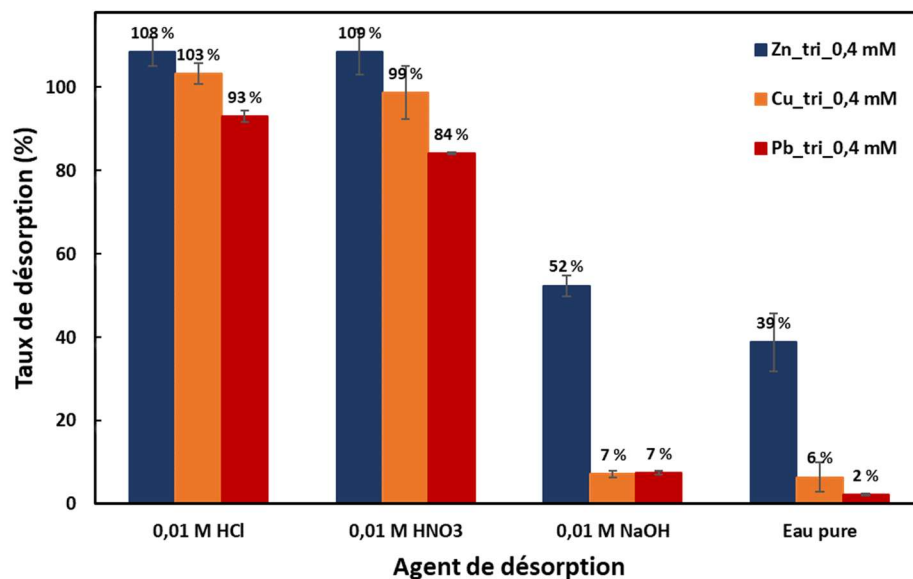


Figure 4.11. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,4 mmol/L avec 0,01 M HCl, 0,01 HNO₃, 0,01 NaOH et eau ultrapure.

4.3.3. Effet de la concentration de l'agent désorbant

La concentration de l'agent de désorption est un paramètre important qui peut avoir une grande influence sur l'efficacité et la sélectivité de récupération des métaux en solution. En plus de la concentration 0,01 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 de métaux prise était de 0,04 mmol.L⁻¹, soit la même concentration dans les essais de cinétique. Les résultats obtenus montrent clairement un accroissement de l'efficacité de désorption avec la concentration des agents désorbants de 10^{-4} à 10^{-2} mol.L⁻¹, pour les trois métaux (Figure 5.12).

Pour les concentrations respectives de 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ de HCl, les taux de désorption sont de 0%, 21% et 73% pour le plomb ; de 7%, 54% et 93% pour le cuivre ; de 38%, 92% et 100% pour le zinc. L'ordre de sélectivité de désorption Zn > Cu > Pb est confirmé aux différentes concentrations de l'agent désorbant. La chute de désorption est très forte pour les trois métaux lorsque la concentration du désorbant passe de 10^{-2} mol.L⁻¹ à 10^{-4} mol.L⁻¹. Les concentrations 10^{-3} mol.L⁻¹ à 10^{-4} mol.L⁻¹ s'avèrent insuffisantes pour avoir une désorption satisfaisante des ions métalliques.

Une évolution similaire de la désorption des ions est observée avec l'acide nitrique. Les taux et la sélectivité de désorption sont de Zn (104%) > Cu (94%) > Pb (80%) ; Zn (100%) > Cu (63%) > Pb (30%) et Zn (45%) > Cu (12%) > Pb (1%) respectivement pour les concentrations 10^{-2} mol.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10^{-4} mol.L⁻¹ de la solution HNO₃. Ces taux de désorption sont légèrement supérieurs à ceux observés en solution de HCl. La désorption des trois métaux est meilleure avec l'acide nitrique que l'acide chlorhydrique.

Dans une solution alcaline NaOH, la désorption des ions métalliques est plus faible à la concentration 10^{-2} mol.L⁻¹ avec des taux de Zn (57%) > Pb (16%) > Cu (6%). Il n'y a pas de désorption d'ions métalliques avec les concentrations 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10^{-4} mol.L⁻¹ du désorbant, sauf pour le zinc où une légère désorption de 12% en solution de 10^{-3} mol.L⁻¹ de NaOH est observée.

La tendance globale de baisse d'efficacité de désorption avec la diminution de la concentration des acides chlorhydrique et nitrique est un résultat attendu en raison de la faible quantité d'ions H₃O⁺ dans la solution qui permet peu de détachement des ions fixés sur l'adsorbant (Abdolali et al., 2013). 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 (Velazquez et al., 2013) qui peuvent être d'origines électrostatiques ou de liaisons de complexation de sphère externe.

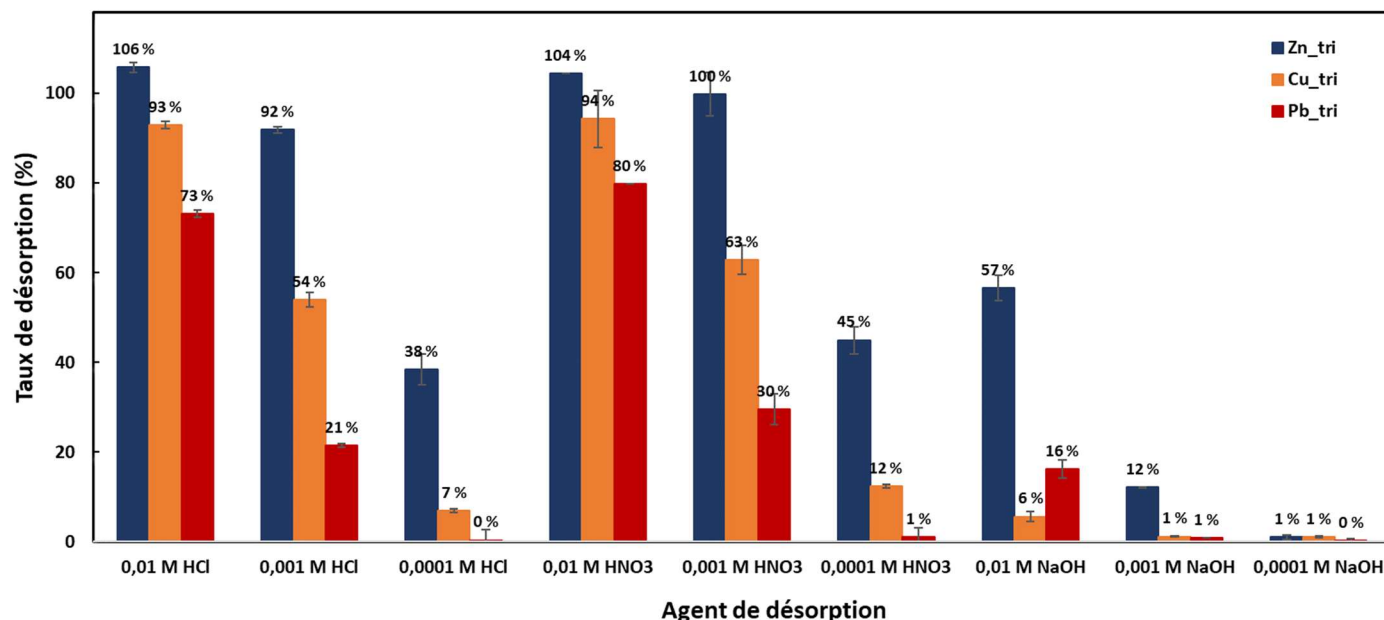


Figure 4.12. Taux de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb à 0,04 mmol.L⁻¹ avec HCl, HNO₃ et NaOH à quatre concentrations (10⁻²; 10⁻³; 10⁻⁴ mol.L⁻¹)

4.3.4. Désorption des ions de zinc et cuivre dans une solution de plomb

L'objectif de cette partie de l'étude est de voir s'il existe un risque de désorption des ions de zinc et cuivre préalablement adsorbés par les fibres de lin plongées dans une solution de plomb. La figure 4.13 présente les histogrammes des taux de désorption des ions de zinc et cuivre dans la solution de plomb à différentes concentrations métalliques initiales testées. La figure 4.14 présente les taux d'adsorption des ions de zinc et cuivre à la fin de la phase d'adsorption en solution bimétallique, et les taux de rétention de ces mêmes ions après la phase de désorption. Rappelons que le taux de rétention est le taux d'ions qui restent fixés sur les fibres de lin à la fin de la phase de désorption dans la solution du plomb, calculé par rapport à la concentration initiale. Le taux d'adsorption du plomb qui intervient dans cette deuxième phase est également présenté dans la figure 4.14.

Dans la première phase de biosorption en solution bimétallique, une bonne adsorption du cuivre et du zinc, dans l'ordre $\text{Cu} > \text{Zn}$ est observée, avec des taux d'adsorption variant de 87% à 55% pour le cuivre, et de 69% à 17% pour le zinc, quand la concentration métallique initiale augmente de 0,04 mmol/L à 0,20 mmol/L (Figure 4.13). Ces taux correspondent à des capacités d'adsorption de 19,23 à 55,01 mmol/kg pour le cuivre et 16,16 à 20,00 mmol/kg pour le zinc. Ces taux et capacités obtenus sont supérieurs à ceux obtenus en solution trimétallique (chapitre 3). A titre d'exemple le taux et la capacité d'adsorption à la concentration métallique initiale de 0,04 mmol/L en solution trimétallique étaient de 61% et 13,15 mmol/kg pour le zinc et 78% et 16,83 mmol/kg pour le cuivre.

Une meilleure affinité d'adsorption du cuivre est de nouveau observée par rapport au zinc en solution bimétallique. L'absence du plomb a également permis une meilleure adsorption à ces deux ions, en raison d'une plus grande disponibilité de sites d'adsorption et une compétition moins forte.

Pour évaluer l'effet de compétition d'adsorption entre les ions présents simultanément dans la solution bimétallique, on introduit le ratio R défini par le rapport Q_{e-bi}/Q_{e-mon} , où Q_{e-bi} et Q_{e-mon} sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre de l'ion en solution bimétallique et en solution monométallique. Rappelons que $R > 1$ signifie que l'adsorption est promue dans le système bimétallique, $R < 1$ signifie que l'adsorption de l'ion est devancée par la présence d'un autre ion, et pour $R = 1$, aucune interaction ne se produit entre les deux ions présents simultanément dans la solution (Mohan and Chander, 2001). Pour le zinc, R vaut 0,90, 0,57 et 0,32 respectivement pour les concentrations initiales 0,04, 0,08 et 0,16 mmol/L. Ce résultat montre l'effet de compétition défavorable à l'adsorption du zinc, cet effet s'accroît avec la concentration métallique initiale. Ces ratios sont néanmoins plus élevés que ceux calculés dans le cas du système trimétallique (Q_{e-tri}/Q_{e-mono}) et qui valaient 0,73, 0,36 et 0,14 pour les mêmes concentrations initiales, ce qui montre un effet de compétition moins important en solution bimétallique qu'en solution trimétallique. Concernant le cuivre, l'effet de compétition est moins important. Les ratios sont de 1,07, 0,87 et 0,71 en solution bimétallique alors qu'ils étaient de 0,94, 0,79 et 0,52 en solution trimétallique.

Globalement, l'adsorption des ions de cuivre et zinc est plus favorable en solution bimétallique qu'en solution trimétallique.

Dans la phase de désorption, les fibres chargées de cuivre et zinc récupérées après la phase

d'adsorption sont plongées dans une solution de plomb à une concentration identique à la concentration initiale des ions de zinc et cuivre de la phase adsorption. Après un temps de contact de 60 minutes, la solution est filtrée et les concentrations des ions de zinc, cuivre et plomb sont déterminées suivant la procédure décrite dans la section 4.2.2.1. Le taux d'adsorption du plomb et les taux de désorption du zinc et du cuivre sont ensuite déterminés.

La [figure 4.13](#) présente les taux de désorption du cuivre et du zinc en fonction de la concentration de la solution de plomb. La désorption du zinc est très importante par rapport à celle du cuivre. Les taux de désorption de ces deux ions augmentent de 18% à 90% pour le zinc, et de 2% à 42% pour le cuivre, quand la concentration de la solution de plomb passe de 0,04 à 0,2 mmol/L. Le détachement de ces deux ions en présence du plomb confirme une meilleure affinité chimique du plomb ainsi que la priorité de celui-ci à être adsorbé malgré le fait que les fibres soient déjà chargées des deux autres ions. L'affinité chimique d'un polluant avec un adsorbant spécifique agit comme une force motrice d'une adsorption performante ([Singh et al., 2020](#)). La désorption plus importante du zinc confirme la faible liaison chimique de cet ion avec les fibres de lin.

La [figure 4.14](#) regroupe les courbes représentant les évolutions des taux d'adsorption du cuivre et du zinc à la fin de la phase d'adsorption et les taux de rétention du cuivre et du zinc après la phase de désorption en fonction de la concentration métallique initiale ainsi que l'évolution du taux d'adsorption du plomb en fonction de la concentration initiale de plomb dans la solution désorbante.

La courbe notée TA_Pb dans la [Figure 4.14](#) présente le taux d'adsorption du plomb en fonction de la concentration du plomb initiale. Les taux d'adsorption du plomb sont très élevés et varient de 98% à 61% quand la concentration initiale de plomb augmente de 0,04 mmol/L à 0,20 mmol/L. Ces taux correspondent à des capacités d'adsorption de 22,62 à 59,88 mmol/kg.

Les courbes de rétention notées TR_Zn et TR_Cu sur la [Figure 4.14](#) présentent le pourcentage final d'ions qui restent adsorbés sur les fibres après la phase de désorption en fonction de la concentration initiale (concentration initiale de chaque ion dans les solutions de cuivre et zinc dans le premier processus d'adsorption). L'analyse des courbes TA_Pb, TR_Zn et TR_Cu confirme l'ordre de sélectivité d'adsorption sur les fibres, $Pb > Cu > Zn$, obtenu dans l'étude de l'adsorption en solution trimétallique (chapitre 3). De plus, les taux de rétention du cuivre et du zinc ainsi que le taux d'adsorption du plomb obtenus sont très proches des taux d'adsorption

obtenus en système trimétallique (chapitre 3). Ce constat suggère un établissement d'équilibre entre les deux phénomènes d'adsorption et de désorption, qui résulte en un équilibre similaire à celui survenu en solution trimétallique en phase d'adsorption (chapitre 3).

Les ions de zinc et cuivre se sont libérés en solution de telle sorte former un nouvel équilibre dans le nouveau système. Ainsi, même si les fibres sont initialement chargés d'ions métalliques, cette fixation n'est pas irréversible, un nouvel équilibre peut se former quand ces fibres seront mises dans une autre solution ionique. Ce résultat montre également qu'il est peu probable que l'adsorption du zinc soit due à une chimisorption, en raison de la grande réversibilité de ce processus résultant en 90% de désorption (Velazquez et al., 2013). Le cuivre, par contre, est moins désorbé, et plus de 50% de celui-ci reste attaché aux fibres pour toutes les concentrations testées.

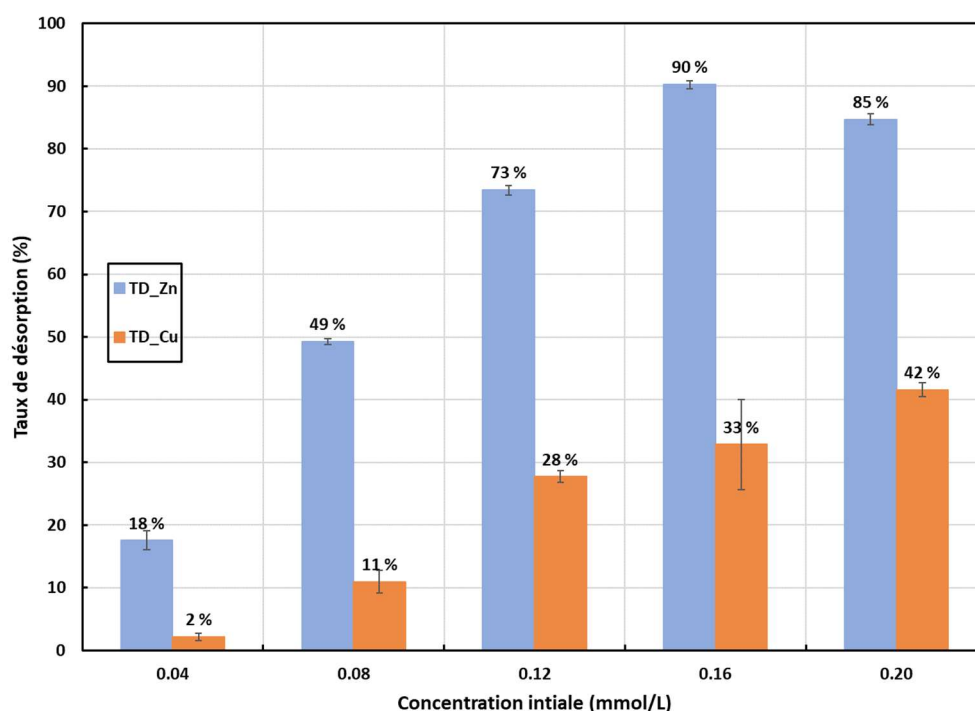


Figure 4.13. Taux de désorption des ions de zinc et cuivre préalablement adsorbés sur les fibres de lin en solution bimétallique, dans une solution de plomb à différentes concentrations initiales testées pour les trois métaux (0,04, 0,08, 0,12, 0,16 et 0,20 mmol/L).

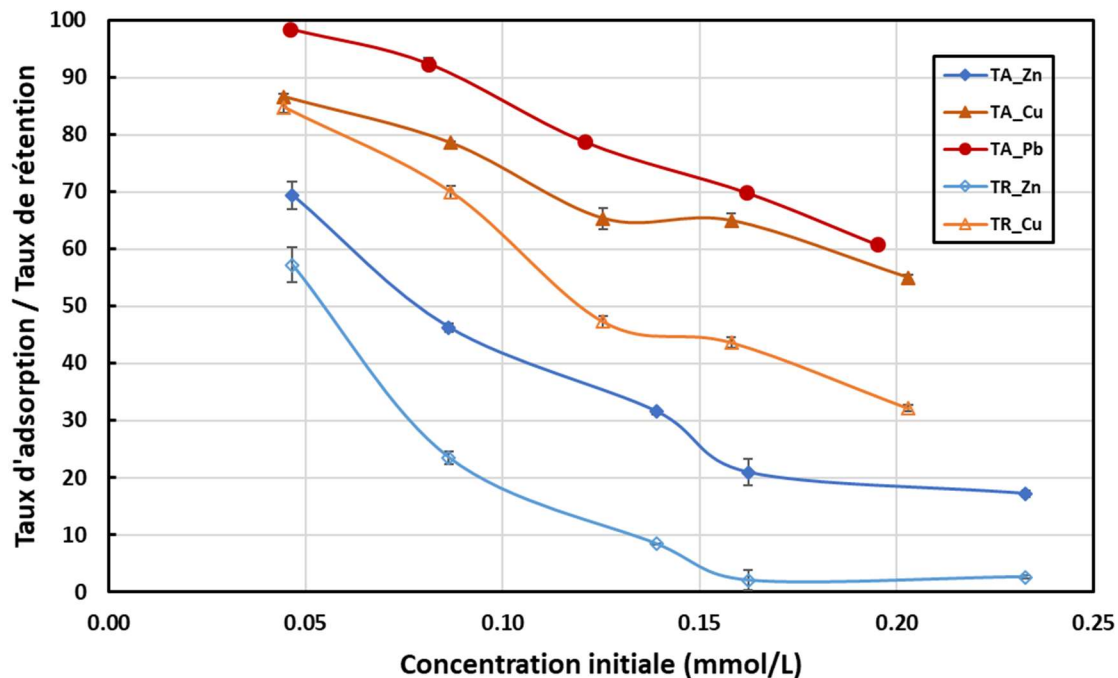


Figure 4.14. Taux d'adsorption des ions de zinc et cuivre en solution bimétallique dans la première phase, et taux d'adsorption du plomb et taux de rétention des ions de zinc et cuivre évalués dans la deuxième phase, à différentes concentrations initiales testées pour les trois métaux (0,04, 0,08, 0,12, 0,16 et 0,20 mmol/L).

4.4. Conclusion

Les fibres de lin ont été utilisées dans un cycle adsorption-désorption des ions de zinc, cuivre et plomb. Les acides nitrique et chlorhydrique à 10^{-2} mol.L⁻¹ ont été efficaces pour la désorption de ces ions avec un ordre de sélectivité de désorption inverse de celui obtenu dans l'adsorption Zn (104%) > Cu (94%) > Pb (80%) et Zn (106%) > Cu (93%) > Pb (73%) respectivement. La cinétique de désorption est très rapide. L'hydroxyde de sodium a été moins efficace pour la désorption des ions, avec des taux de désorption dans l'ordre Zn (62%) > Pb (12%) > Cu (7%). En présence d'eau ultrapure, aucune désorption ne se produit.

Le zinc est l'ion le plus relâché par les fibres, confirmant ainsi des liaisons faibles probablement du type physisorption. Le cuivre et le plomb sont moins désorbés, confirmant une affinité chimique plus forte avec les fibres de lin et des liaisons chimiques plus fortes.

L'influence du type et de la concentration de l'agent chimique désorbant sur la désorption ont été mises en évidence. Plus la concentration de l'agent chimique désorbant est élevée, meilleure c'est la désorption des métaux fixés sur les fibres, avec toujours le même ordre Zn > Cu > Pb. L'étude du cycle adsorption, des ions de cuivre et zinc en solution bimétallique, suivie de la désorption dans une solution de plomb a permis de confirmer la grande affinité chimique du plomb, puis du cuivre avec les fibres de lin. Les taux de rétention de métaux obtenus après le cycle adsorption-désorption sont similaires aux taux d'adsorption obtenus en système trimétallique.

Globalement, il a été montré à travers cette étude que la biosorption des métaux lourds étudiés sur les fibres de lin est réversible dans des conditions éloignées des conditions naturelles, et que différentes variables influent sur la sélection d'un agent désorbant adéquat pour la récupération des polluants, à savoir le type de la biomasse, les métaux utilisés, et la concentration des substances. Par ailleurs, certains agents désorbants principalement acides, peuvent entraîner un endommagement de surface. D'autres études sont nécessaires afin d'analyser les changements que subit la surface de l'adsorbant et réparer cet endommagement dans le but de réutiliser l'adsorbant.

Concernant les phénomènes d'adsorption et de désorption, les résultats expérimentaux des chapitres 3 et 4 appuyés par la modélisation de la cinétique et des isothermes, suggèrent l'implication simultanée de plusieurs mécanismes dans le processus d'adsorption, à savoir la

chimisorption regroupant principalement la complexation et l'échange ionique, et la physisorption impliquant des mouvements de diffusion à l'intérieur des pores de l'adsorbant ainsi que des interactions électrostatiques (Figure 4.15).

Compte tenu du comportement des ions de zinc, cuivre et plomb à la surface des fibres de lin, on suppose que l'adsorption du plomb est due principalement à des réactions de complexation de sphère interne avec les groupes fonctionnels oxygénés des fibres, tandis que le zinc s'attache très probablement à la surface par des interactions électrostatiques. Le cuivre témoigne peut-être concerné par les deux types de mécanismes.

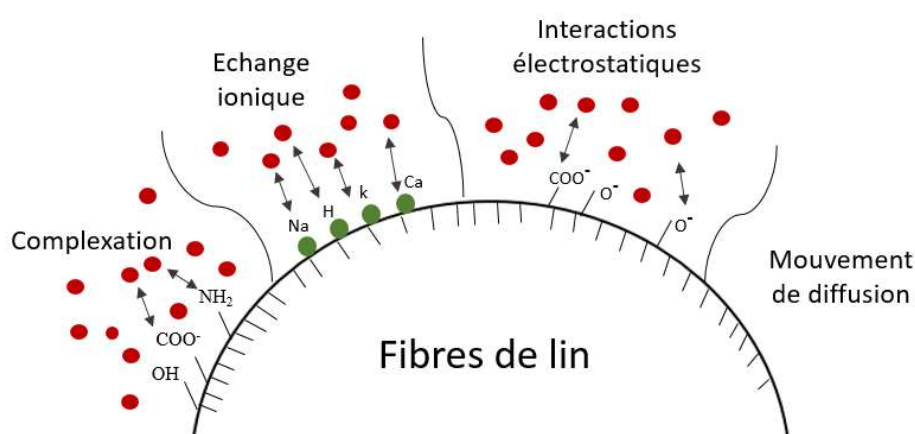


Figure 4.15. Schéma de synthèse des processus d'adsorption principaux sur les fibres de lin

Ces constats s'expliquent principalement par la grande électronégativité du plomb (2,33) par rapport à celle du cuivre (1,95) et la pauvre électronégativité du zinc (1,65). L'électronégativité est rapportée d'être un paramètre important permettant la liaison covalente avec les différents groupes fonctionnels – groupes hydroxyles, phénoliques, carboxyliques - de la surface de l'adsorbant. D'autre part, le rayon hydraulique moins important du plomb justifie également sa forte adsorption par rapport aux deux autres ions, en lui permettant d'établir de plus fortes liaisons. Le zinc, ayant le rayon hydraulique le plus important parmi les trois ions, est plus susceptible d'établir des liaisons électrostatiques. Ces mêmes raisons expliquent la forte voire entière désorption du zinc en présence des ions H_3O^+ qui affaiblissent les liaisons chimiques des ions métalliques avec la surface de l'adsorbant (Figure 4.16). En milieu acide, un échange ionique se produit entre les éléments adsorbés sur la surface et les éléments présents en solution

et ainsi provoque la libération des ions métalliques adsorbés. Les ions H^+ protonisent également la surface et influencent la charge de l'adsorbant. Le plomb, très probablement adsorbé par des liaisons de complexation de sphère interne, est le moins désorbé et donc le moins récupéré en solution. Ceci car les liaisons de sphère interne sont des liaisons fortes et moins faciles à casser par rapport aux liaisons dues aux forces électrostatiques.

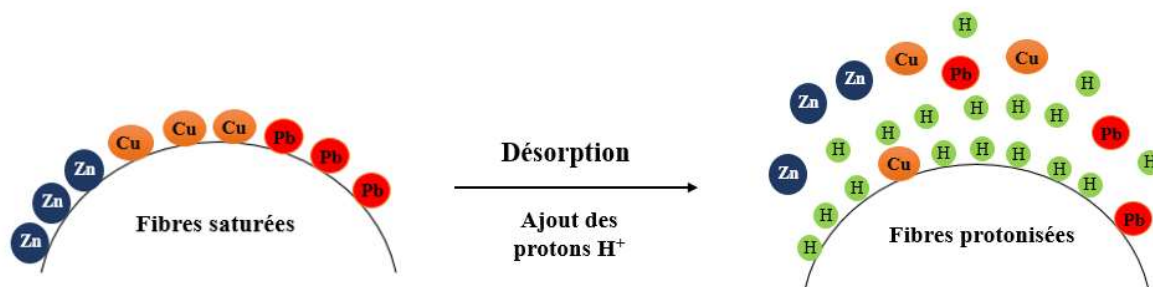


Figure 4.16. Schéma de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb en présence des protons H^+





CHAPITRE 5 :

ADSORPTION DES IONS DE ZINC, CUIVRE

ET PLOMB PAR LE CHARBON ACTIF

D'ANAS DE LIN



Chapitre 5

Adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb par le charbon actif d'anas de lin

5.1. Introduction

A cause de la cherté des produits industriels, la préparation des charbons actifs s'est focalisée ces dernières années sur la transformation de la biomasse végétale et les coproduits agricoles comme produits alternatifs, peu coûteux et plus respectueux de l'environnement.

Les matériaux lignocellulosiques sont des précurseurs prometteurs pour la préparation des charbons actifs, en raison de leur composition chimique, et de leur grande disponibilité. La composition chimique spécifiquement est un paramètre important qui conditionne les propriétés d'adsorption du charbon actif (Yagmur et al., 2013). Diverses études antérieures ont été menées sur le développement de charbons actifs à base de coproduits agricoles, à savoir le charbon actif à base de noyaux d'abricots (Koby et al., 2005), le charbon actif à base de la fibre de coco (Kardivelu et al., 2001), le charbon actif à base de la pelure d'eucalyptus (Kongsuwan et al., 2009) et bien d'autres (Cf. 1.3.2.1). Les anas de lin sont l'un de ces matériaux lignocellulosiques, qui contiennent 50% de cellulose et 25% de lignine (Ogah et Afiukwa, 2014 ; Hu et al., 2014), et qui sont mis à l'étude dans ce chapitre.

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est d'investiguer la capacité d'adsorption d'un charbon actif obtenu à partir des anas de lin, et de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus avec les fibres de lin dans le chapitre 3. Les trois ions métalliques de zinc, cuivre et plomb sont testés en solution trimétallique. Des essais de cinétique sont conduits et les effets du pH, de la concentration d'adsorbant et de la concentration initiale sont analysés. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont utilisés pour l'analyse des données des isothermes.

5.2. Matériel et méthodes

5.2.1. Préparation du charbon actif

Les anas de lin, coproduit de lin, ont subi le processus de la pyrolyse à 600 °C en atmosphère inerte ensuite le processus d'activation par le dioxyde de carbone à 600 °C avec une vitesse de chauffage de 1° C/min, dans un four tubulaire (Figure 2.10).

Le charbon actif récupéré, obtenu avec un rendement de 33,6%, est sous forme granulaire. Il sera noté ACFS dans la suite de l'étude.

5.2.2. Essais batch

Les essais batch d'adsorption ont été conduits selon la procédure décrite dans le chapitre 3. Les essais ont été menés avec la concentration 0,045 mmol/L en zinc, cuivre et plomb. Les pHs testés étaient de 1,8 - 3,0 - 4,0 et 6,4, et les concentrations en adsorbant testées étaient de 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L, et 5 g/L. Les essais de cinétique ont été menés pendant des temps de contact de 5, 15, 30, 60 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, et 10 h, et avec la concentration en adsorbant de 2 g/L. Un volume de 40 mL est récupéré après chaque essai, acidifié avec 0,1% d'acide nitrique et stocké à 4 °C pour être analysé avec l'ICP-AES.

Pour l'étude des isothermes d'adsorption avec le charbon actif, les concentrations initiales des métaux testées sont présentées dans le [tableau 5.1](#).

Tableau 5.1. Les valeurs des paramètres de l'étude des isothermes sur l'ACFS

| Concentrations métalliques (mmol/L) | | | pH | Concentration ACFS |
|-------------------------------------|-------|-------|-----|--------------------|
| Zn | Cu | Pb | | |
| 0,044 | 0,044 | 0,044 | 6,4 | 2 g/L |
| 0,078 | 0,074 | 0,073 | | |
| 0,193 | 0,212 | 0,212 | | |
| 0,339 | 0,319 | 0,308 | | |
| 0,596 | 0,578 | 0,558 | | |
| 0,8137 | 0,756 | 0,712 | | |

La capacité d'adsorption Q_t (mmol/kg) et le taux d'adsorption TA (%) pour chaque métal sont calculés par les relations (3.1) et (3.2) présentées dans le chapitre 3, et les équations des modèles de Langmuir et Freundlich sont présentées par les relations (3.9) et (3.10) dans le chapitre 3 également.

Dans toutes les figures, les résultats relatifs aux ions de zinc, cuivre et plomb par le charbon actif d'anas de lin sont notés Zn_AC, Cu_AC et Pb_AC respectivement, et ceux relatifs aux fibres de lin sont notés Zn_FF, Cu_FF et Pb_FF respectivement.

5.3. Résultats

5.3.1. Analyse infrarouge FTIR

Comme il a été montré dans la section 2.2.1, le charbon actif obtenu contient majoritairement des liaisons du type C=C. La figure 5.1 présente les spectres infrarouges des charbons actifs préparés avant et après adsorption en système trimétallique à la concentration 0,045 mmol/L.

Le spectre après adsorption montre quelques différences, à savoir l'apparition de la bande 1241 cm^{-1} qui indique probablement l'apparition de la liaison C-O des acides carboxyliques, ainsi que la disparition de la bande 722 cm^{-1} de la liaison C-H. Ces différences sont survenues suite au processus d'élimination des ions de zinc, cuivre et plomb en solution et peuvent être reliées à un échange ionique ou complexation de surface avec les métaux.

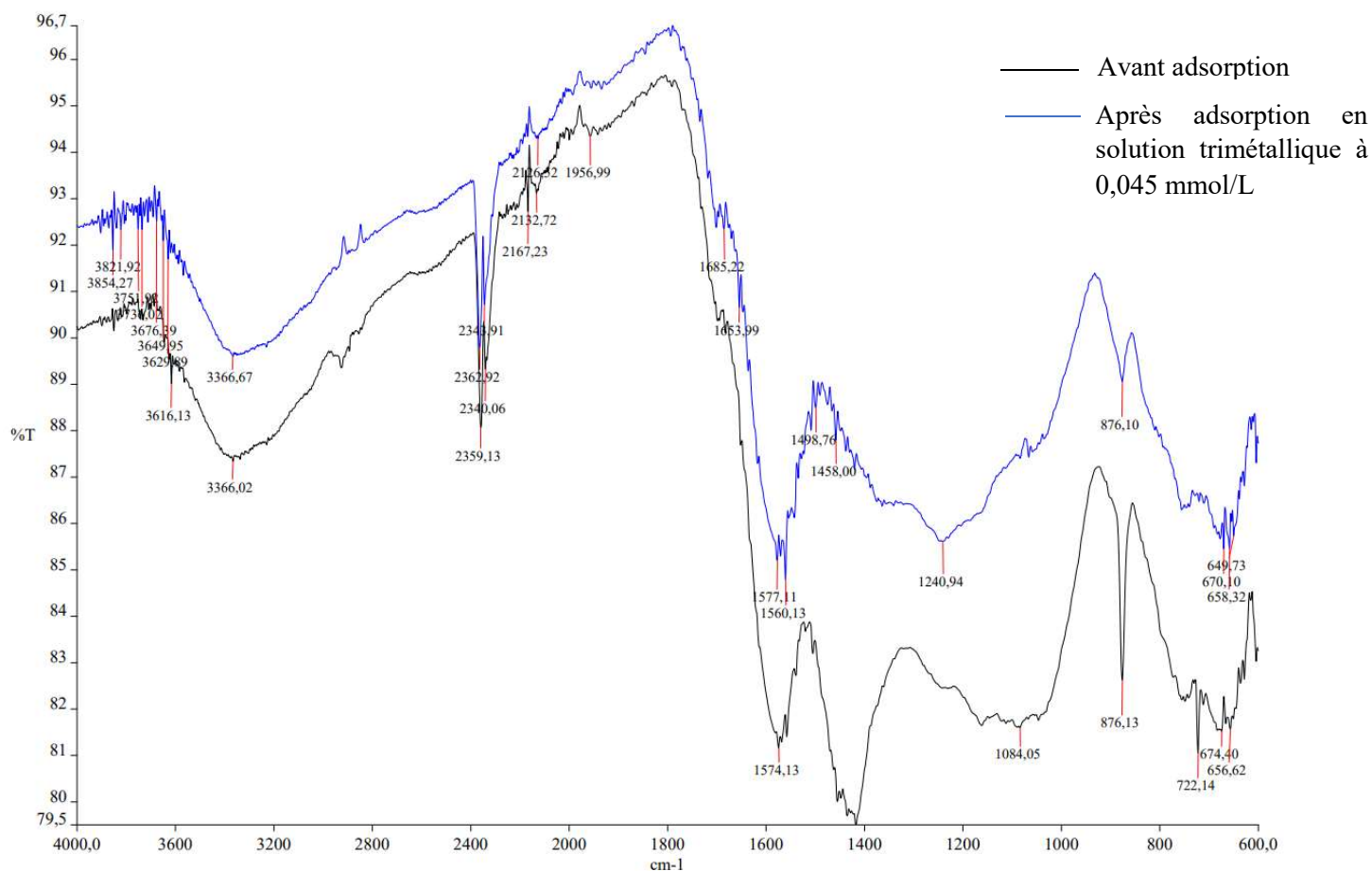


Figure 5.1. Figure du spectre infrarouge du charbon actif avant et après adsorption

5.3.2. Cinétique d'adsorption du charbon actif

La [figure 5.2](#) présente les taux d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb obtenus pour le charbon actif ACFS et les fibres de lin. L'adsorption des trois métaux par le charbon actif augmente très vite dans les premières cinq minutes, au delà elle continue de croître graduellement jusqu'au temps d'équilibre estimé à 60 min. Le [tableau 5.2](#) récapitule les taux d'adsorption et la capacité d'adsorption obtenus avec le charbon actif et les fibres de lin, pour les trois métaux. L'adsorption par le charbon actif est nettement meilleure pour le zinc et le cuivre. Les taux d'adsorption et les capacités d'adsorption de ces deux métaux sont très supérieurs à ceux obtenus avec les fibres de lin (88% - 21,4 mmol/kg et 62% - 13,5 mmol/kg respectivement pour le zinc, et 97% - 22,1 mmol/kg, et 75% - 15,9 mmol/kg respectivement pour le cuivre). Peu de différence est observée pour le plomb qui est presque totalement adsorbé par les deux adsorbants (97% avec le charbon et 94% avec les fibres). Ces résultats indiquent que le charbon actif offre plus de sites d'adsorption en raison de sa structure poreuse et sa meilleure surface spécifique plus grande ([Rao et al., 2006](#)). Ils montrent aussi une grande affinité chimique des trois ions avec le charbon actif, avec un ordre de sélectivité $Pb \approx Cu > Zn$. L'abondance de sites d'adsorption minimise le phénomène de compétition, ce qui permet une meilleure adsorption des trois ions, surtout le zinc.

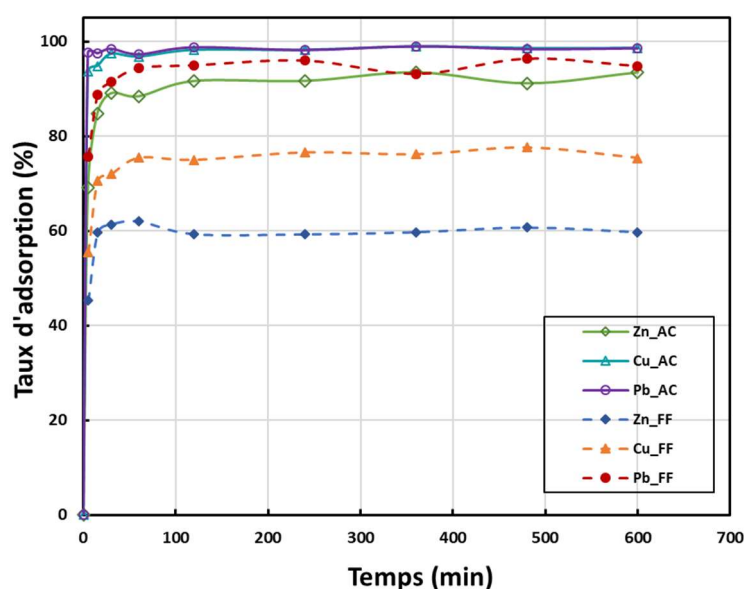


Figure 5.2. Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb sur le charbon actif d'anas de lin et sur les fibres de lin

Comme au chapitre 3, les modèles de cinétique pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre ont été appliqués sur les données de cinétique obtenus par le charbon actif (Figure 5.3). Les valeurs des paramètres caractéristiques sont présentées dans le tableau 5.3. Globalement, les données de cinétique suivent mieux le modèle pseudo-deuxième vu la valeur élevée du coefficient de corrélation pour les trois métaux. Les capacités d'adsorption obtenues par ces modèles sont également très proches à celles obtenues expérimentalement pour les trois ions étudiés (Tableau 5.3). Ce modèle suppose que la phase limitante de l'adsorption est essentiellement de la chimisorption. Le modèle pseudo-deuxième ordre a été le mieux adapté pour simuler les résultats d'adsorption de beaucoup de charbons actifs dans la littérature, tel que le charbon actif à base de la sciure du bois pour l'élimination du chrome (VI) (Karthikeyan et al., 2005) et le charbon actif du figuier pour l'élimination des ions de cuivre et nickel (Gupta et al., 2017).

Tableau 5.2. Taux d'adsorption et capacités d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb obtenus pour le charbon actif ACFS et les fibres de lin

| | Taux d'adsorption (%) | | | Capacités d'adsorption (mmol/kg) | | |
|---------------------------|-----------------------|------|------|----------------------------------|-------|-------|
| | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb |
| Charbon actif ACFS | 88,4 | 96,8 | 97,3 | 21,47 | 22,10 | 23,44 |
| Fibres de lin | 62,0 | 75,4 | 94,4 | 13,54 | 15,90 | 19,90 |

Tableau 5.3. Valeurs de paramètres des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre

| | Pseudo-premier ordre | | | Pseudo-deuxième ordre | | |
|-----------|----------------------|-------|-------|-----------------------|--------|-------|
| | Q_e | k_1 | R^2 | Q_e | k_2 | R^2 |
| Zn | 22,00 | 0,279 | 0,898 | 22,51 | 0,0267 | 0,967 |
| Cu | 22,68 | 0,638 | 0,526 | 22,80 | 0,158 | 0,815 |
| Pb | 23,33 | 1,023 | 0,973 | 23,35 | 0,924 | 0,977 |

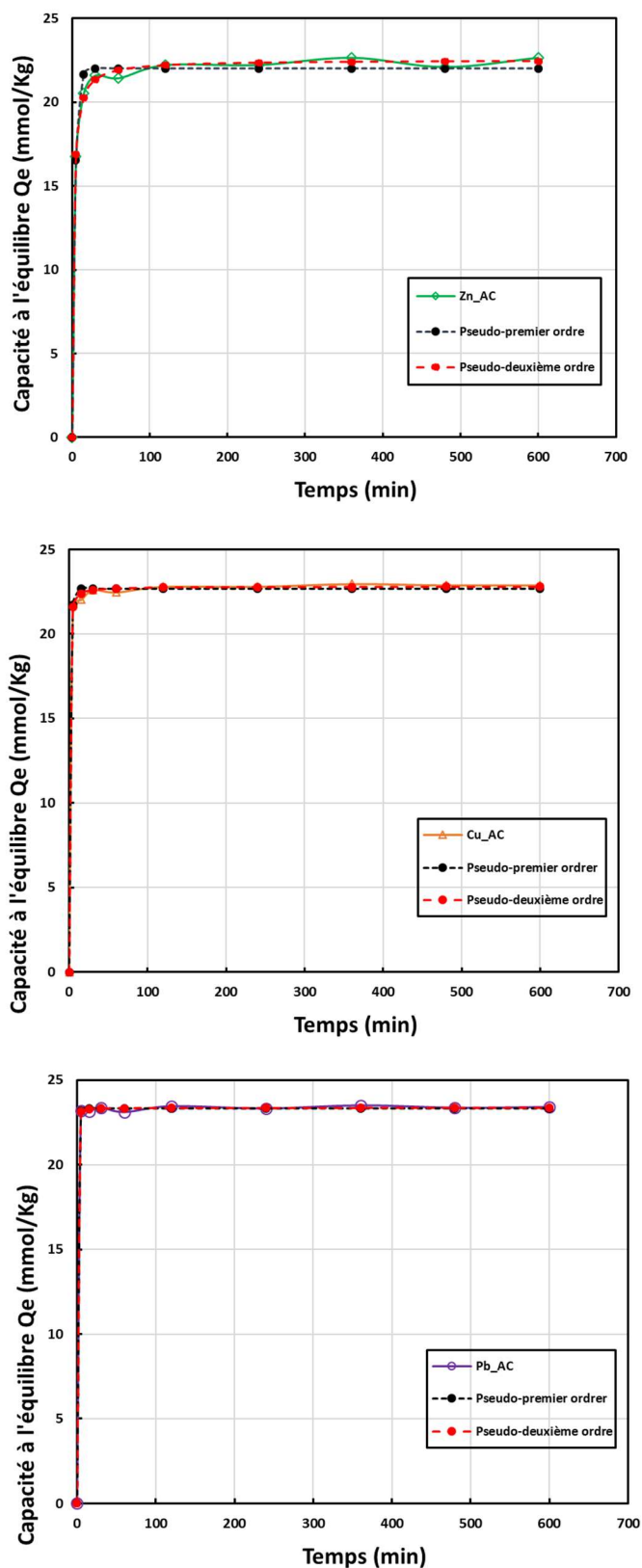


Figure 5.3. Les données de cinétique des ions de zinc, cuivre et plomb, et application des modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

5.3.3. Effet du pH

Le pH de la solution régit la spéciation des métaux ainsi que la dissociation des sites fonctionnels (Kazemipour et al., 2008). Ainsi il est un paramètre important dans l'adsorption de métaux lourds. Avec l'utilisation de l'ACFS, l'influence du pH est similaire à celle montrée dans le chapitre 3 avec les fibres de lin. La figure 5.4 montre que l'élimination des ions de zinc, cuivre et plomb dépend fortement du pH. Avec la diminution du pH de 6,4 à 1,8, le taux d'adsorption diminue considérablement pour les trois métaux testés, il passe de 98% à 2% pour le plomb, de 96% à 17% pour le cuivre et de 88% à 5% pour le zinc. Cette chute peut être reliée à la présence d'une charge positive à la surface de l'adsorbant qui entraîne une répulsion des ions métalliques qui sont chargés positivement, de la surface de l'adsorbant (Onyancha et al., 2008, Mazaheri et al., 2015). En outre, il est rapporté qu'à pH faible, les ions H^+ présents en solution rentrent en compétition avec les cations étudiés autour des sites actifs, ce qui résulte en une faible adsorption métallique (Kazemipour et al., 2008, Milojković et al., 2019).

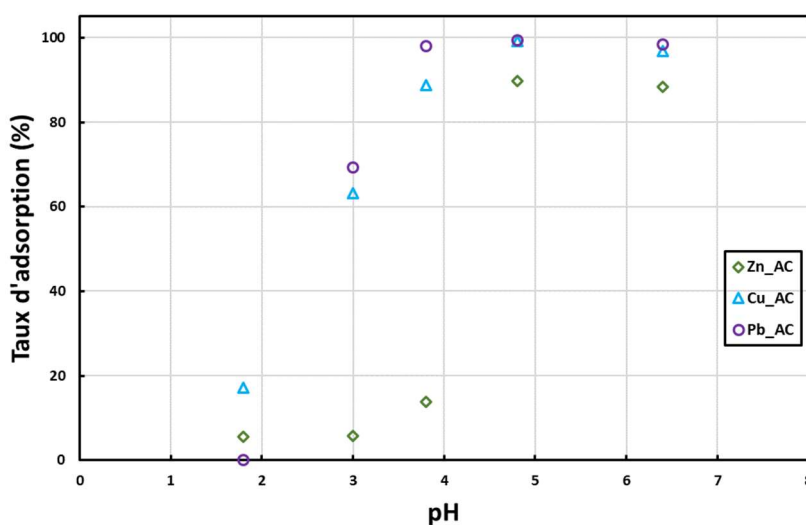


Figure 5.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb par l'ACFS.

5.3.4. Effet de la concentration d'adsorbant

La [figure 5.5](#) montre l'évolution des taux d'adsorption pour le zinc, cuivre et plomb en fonction de la concentration pour les deux adsorbants, l'ACFS et les fibres de lin. Pour les trois métaux, l'adsorption augmente avec la concentration de l'adsorbant (avec les mêmes temps de contact). L'élimination des trois métaux est meilleure avec le charbon actif qu'avec les fibres de lin. La différence d'adsorption est plus importante aux faibles concentrations d'adsorbants, surtout pour le zinc.

Ce résultat traduit un effet de compétition important entre les ions quand la quantité d'adsorbant est faible et donc moins de sites d'adsorption disponibles, ce qui résulte en une adsorption sélective des ions de plomb et de cuivre au dépend du zinc qui est nettement moins adsorbé. Ainsi avec 1 g/L d'adsorbant, le taux d'adsorption du zinc est de 27% avec les fibres de lin et de 73% avec le charbon actif. La différence des taux d'adsorption entre les deux adsorbants est plus faible pour le cuivre et le plomb. Les taux d'adsorption, respectivement avec les fibres de lin et le charbon actif, sont de 65% et 96% pour le cuivre et 86% et 96% pour le plomb. Le plomb est l'ion pour lequel la différence d'adsorption avec les deux adsorbants est la plus faible. Ce résultat s'explique par sa grande affinité chimique avec différents types de biosorbants comme il a été montré dans le chapitre 3 et relevé par d'autres études ([Li et Wang, 2009](#) ; [Wang et al., 2010](#) ; [Imamoglu et al., 2008](#)). L'ordre de sélectivité $Pb \approx Cu > Zn$ obtenu avec l'ACFS est similaire à celui obtenu avec les fibres de lin. Notons qu'avec 5 g/L de charbon actif, les taux d'adsorption obtenus sont quasiment identiques pour les trois métaux, montrant ainsi une abondance de sites actifs d'adsorption et l'absence de compétition entre les trois métaux.

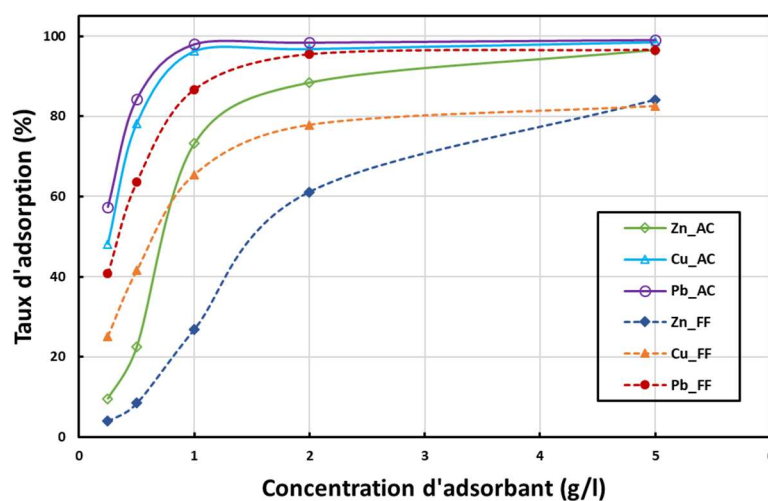


Figure 5.5. Effet de la concentration d'adsorbant sur le charbon actif ACFS et les fibres de lin.

5.3.5. Isothermes d'adsorption de l'ACFS

Comme dans toute étude d'adsorption, les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans l'analyse et la description de la relation entre la concentration d'adsorbat dans la phase liquide (la solution aqueuse) et la phase solide (l'adsorbant), à une température donnée et sous des conditions données de pH, de pression, et de masse d'adsorbant. D'après le [tableau 5.4](#) et la [figure 5.6](#), le calage des données d'adsorption du plomb, est meilleur avec le modèle de Freundlich, sachant que le calage avec le modèle de Langmuir reste aussi satisfaisant. L'adsorption du cuivre suit correctement les deux modèles avec des coefficients de corrélation proches de 0,9. Le zinc, contrairement aux plomb et cuivre, est très faiblement adsorbé par le charbon actif à partir de la concentration 0,2 mmol/L. Comme il est montré dans la [figure 5.6](#), la capacité d'adsorption du zinc diminue quand la concentration des métaux augmente, un comportement contraire à celui du cuivre et du plomb.

Les capacités d'adsorption maximales obtenues par le modèle de Langmuir sont respectivement de 13,87, 90,26 et 104,04 mmol.kg⁻¹ pour le zinc, cuivre et plomb, et sont supérieures à celles obtenues par les fibres de lin qui sont respectivement de 8,03, 57,48 et 81.61 mmol.kg⁻¹.

La pyrolyse et l'activation des anas de lin a entraîné une augmentation des capacités d'adsorption de 72,0%, 57,0% et 27,5% respectivement pour le zinc, cuivre et plomb. En comparant ces résultats avec les études dans la littérature sur les charbons actifs, on constate que l'ACFS présente une grande capacité d'élimination du plomb ([tableau 5.5](#)), supérieure à plusieurs autres charbons actifs tels que le charbon actif du noyau d'olive ([Fiol et al., 2006](#)), le charbon actif de la noisette ([Imamoglu et al., 2008](#)) et de la coquille du palmier ([Issabayeva et al., 2010](#)). Cette capacité d'adsorption du plomb est similaire celle du charbon actif du noyau d'abricot ([Mouni et al., 2011](#) ; [Kobyas et al., 2005](#)) et est inférieure à celle du charbon actif de litière de la volaille étudié par [Guo et al. \(2010\)](#). Les capacités d'adsorption du cuivre et du zinc étaient inférieures aux valeurs obtenues par d'autres chercheurs sur d'autres charbons actifs, Néanmoins, compte tenu des différences des conditions de chaque étude, la comparaison reste indicative.

Bien que le modèle de Langmuir suppose une surface homogène du matériau, il a donné des résultats satisfaisants dans de nombreuses études où la surface était connue être hétérogène (Asasian et al., 2012). Ainsi, de futures études sont nécessaires pour analyser la surface de l'adsorbant ACFS et établir les mécanismes régissant les liaisons métalliques des ions.

L'ordre de sélectivité observé $Pb > Cu > Zn$ pour l'ACFS est similaire à celui observé avec les fibres de lin, et d'autres adsorbants dans la littérature notamment les charbons actifs comme le charbon actif de la litière de la volaille (Guo et al., 2010) et celui du noyau d'olive (Fiol et al., 2006).

L'adsorption sur le charbon actif telle que documentée dans la littérature est principalement due à l'échange ionique (Song et al., 2018) et la complexation de surface (Guo et al., 2010). Les groupes fonctionnels de l'ACFS apparents par infrarouge dans cette étude, notamment les groupes hydroxyles et carboxyliques, pourraient bien être impliqués dans l'élimination des ions. Sajjadi et al. (2019) dans son étude sur l'élimination des ions de plomb sur un charbon actif du bois de pistache a démontré par des études de thermodynamique que l'adsorption du plomb sur ce matériau était reliée à des mécanismes physicochimiques ainsi que des interactions physiques, à savoir l'échange ionique, la complexation et des interactions électrostatiques. Song et al. (2018) ont constaté, par une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, une diminution significative des cations Na^+ , K^+ au niveau du charbon actif préparé à base de la cosse de riz, après adsorption des ions de plomb, ce qui suggère des réactions d'échange ionique avec les ions de plomb dans le processus d'adsorption. Dans la même étude, suite à une réduction de l'élément de l'oxygène, les groupes fonctionnels oxygénés se sont avérés responsables de liaisons avec les métaux lourds dans le processus d'adsorption (Song et al., (2018), Li et al., 2003). Dans une autre étude de Puziy et al. (2004), l'analyse d'un charbon synthétique activé par l'acide phosphorique a montré la présence des groupes fonctionnels phénoliques, carboxyliques et groupes acides phosphatés, responsables sur la liaison des métaux lourds à la surface.

Globalement, la structure chimique de l'adsorbant ainsi que sa surface spécifique sont les éléments responsables de la bonne capacité d'adsorption des charbons actifs, en plus de la taille des pores (Ahmedna et al., 1997 ; Kazemipour et al., 2008).

Tableau 5.4. Les valeurs de paramètres des modèles Langmuir et Freundlich

| Ion étudié | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------|--|---|----------------|---|------|----------------|
| | Q _{max} (mmol.kg ⁻¹) | K _L (L.mmol ⁻¹) | R ² | K _F (L.kg ⁻¹) | n | R ² |
| Zn | 13,87 | - | - | | | - |
| Cu | 90,26 | 162,87 | 0,890 | 111,34 | 5,24 | 0,851 |
| Pb | 104,04 | 301,17 | 0,868 | 142,13 | 4,63 | 0,956 |

Tableau 5.5. Les capacités d'adsorption d'autres charbons actifs dans la littérature

| Adsorbant | Capacité d'adsorption (mmol.kg ⁻¹) | | | Référence |
|------------------------------------|--|--------------|---------------|----------------------------------|
| | Zn | Cu | Pb | |
| C.A du noyau d'abricot | ----- | ----- | 103,18 | Mouni et al., (2011) |
| C.A de la litière de la volaille | 235,5 | 404,5 | 600,0 | Guo et al., (2010) |
| C.A de la coquille du palmier | ----- | 230,0 | 90,0 | Issabayeva et al., (2010) |
| C.A du noyau d'abricot | ----- | 380,96 | 110,28 | Kobyas et al., (2005) |
| C.A du noyau d'olive | ----- | 31,9 | 44,7 | Fiol et al., (2006) |
| C.A de la noisette | ----- | 104,64 | 62,98 | Imamoglu et al., (2008) |
| C.A des déchets lignocellulosiques | 32,0 | 264,0 | ----- | Aguayo-Villarreal et al., (2017) |
| C.A de la plante du figuier | ----- | 363,18 | ----- | Gupta et al., (2017) |
| ACFS | 13,87 | 90,26 | 104,04 | L'étude en cours |

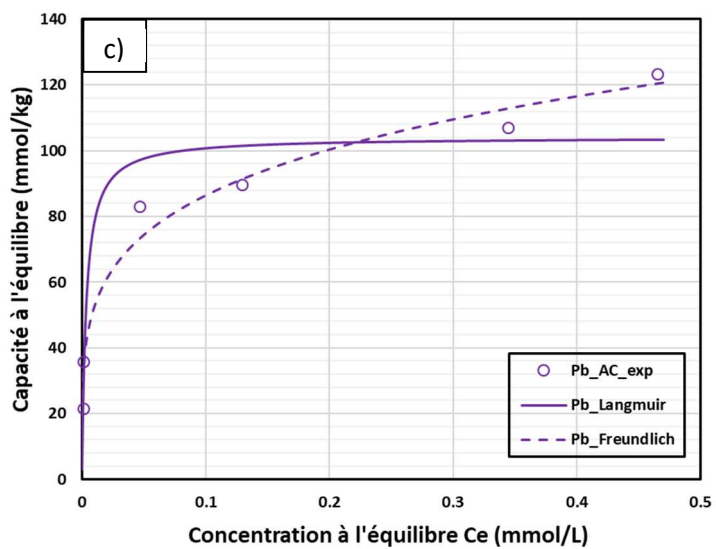
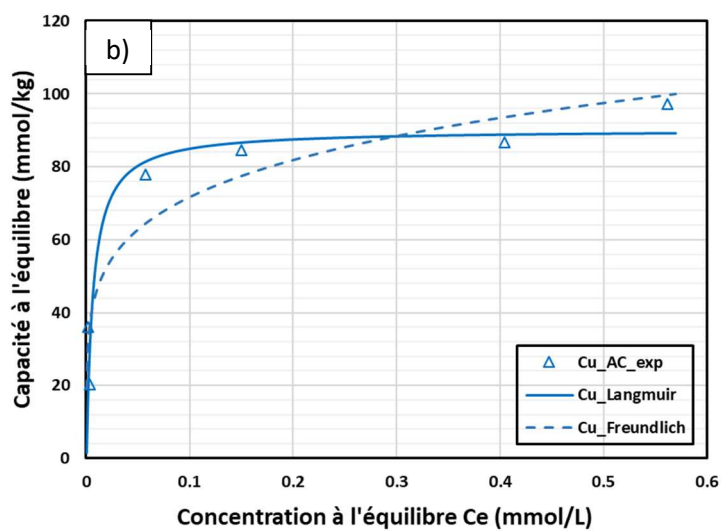
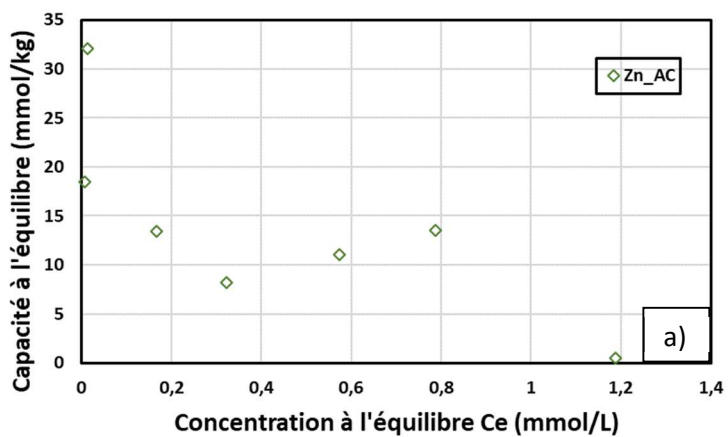


Figure 5.6. Données des isothermes des ions de a) zinc, b) cuivre et c) plomb pour le charbon ACFS.

5.4. Conclusion

Un charbon actif (ACFS) a été produit à partir des anas de lin par pyrolyse suivie d'activation physique au dioxyde de carbone CO₂ à température 600 °C. Il a été ensuite utilisé dans l'élimination des ions de zinc, cuivre et plomb à différentes concentrations molaires et à différents pHs en solution trimétallique. Les résultats de l'ACFS se sont avérés prometteurs et ont été comparés à ceux obtenus par les fibres de lin en solution trimétallique. Ils ont également témoigné d'une grande capacité d'adsorption du charbon actif utilisé. La cinétique d'adsorption est très rapide avec des taux d'adsorption de 88,4%, 96,8% et 97,3% respectivement pour le zinc, cuivre et plomb atteints après un temps de contact de 60 min. Ces taux sont plus élevés que ceux obtenus avec les fibres de lin et qui étaient de 62,0%, 75,4% et 94,4%. La différence est ainsi plus remarquable pour le zinc suivi par le cuivre, mais négligeable pour le plomb. Les études du pH et de la concentration en adsorbant ont permis d'établir les mêmes constats observés avec les fibres de lin. La présence des ions H⁺ diminue fortement l'adsorption des métaux étudiés, notamment en raison des forces électrostatiques et de leur grande affinité chimique. Les taux d'adsorption des ions sont plus importants quand la quantité d'adsorbant est importante, en raison d'une meilleure disponibilité des sites d'adsorption permettant également une adsorption très favorable du zinc. Les capacités d'adsorption maximales de Langmuir sont de 104,04 mmol.kg⁻¹ pour le plomb, 90,26 mmol.kg⁻¹ pour le cuivre et 13,87 mmol.kg⁻¹ pour le zinc, soit 27,5%, 57,0% et 72,0% respectivement d'augmentation par rapport aux capacités obtenues avec les fibres de lin. Le charbon actif d'anas de lin s'avère être un bon choix d'élimination des ions de plomb et de cuivre dans un système multimétallique, mais il l'est moins pour le zinc à concentrations élevées.

Afin de réaliser de meilleures adsorptions, il serait judicieux de préparer d'autres charbons actifs en variant les paramètres de départ, surtout que la température est un élément essentiel dans la modification de la structure des matériaux, en plus des agents d'activation utilisés. D'autres charbons actifs à base d'anas de lin peuvent être obtenus par activation chimique également. Des études ultérieures seront nécessaires pour caractériser ces charbons actifs et mieux interpréter les processus d'adsorption impliqués dans l'élimination des métaux étudiés.



CHAPITRE 6 :

**BIOSORPTION DES IONS DE ZINC,
CUIVRE ET PLOMB DANS DES
CONDITIONS PROCHES DES EAUX DE
RUISSELLEMENT**



Chapitre 6

Biosorption des ions de zinc, cuivre et plomb dans des conditions proches des eaux de ruissellement

6.1. Introduction

Comme il a été décrit dans la section 1.3, l'adsorption est une technique très efficace d'élimination des polluants des eaux contaminées (Bhatnagar et al., 2010). Un grand nombre d'études dans la littérature traite la biosorption des métaux lourds par différents types de biosorbants (Section 1.3.1). Ces études ont toutes montrées une grande capacité d'adsorption des biosorbants utilisés. Cependant, la très grande majorité de ces études s'intéressent à la biosorption à des concentrations en métaux très élevées, de l'ordre d'une dizaine voire de centaines de mg/L, correspondant aux concentrations rencontrées dans des eaux industrielles très chargées en polluants. La biosorption avec des concentrations métalliques faibles est très peu documentée. Les études décrites dans les chapitres 3 et 5 ont montré une bonne efficacité des fibres de lin et du charbon actif d'anas de lin dans l'élimination d'ions métalliques présents à fortes concentrations dans les solutions. L'étude faisant l'objet de ce chapitre s'intéresse précisément à la biosorption des ions de zinc, cuivre et plomb à des concentrations plus faibles de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, proches des concentrations des eaux de ruissellement. Il s'agit de tester l'efficacité des fibres de lin à éliminer la pollution métallique présente à faible concentration dans une solution. Les concentrations métalliques dans les eaux de ruissellement sont très faibles, cette étude doit nous permettre d'envisager ou non l'usage des fibres de lin dans des systèmes de filtration de ces eaux. Les concentrations testées sont de ($\text{Zn} \approx 850$; $\text{Cu} \approx 350$; $\text{Pb} \approx 200 \mu\text{g/L}$). Le choix de ces concentrations est dicté par les concentrations réelles que nous trouvons dans les eaux de ruissellement. L'étude consiste à établir la cinétique d'adsorption et à investiguer les effets de la concentration métallique initiale, du pH et de la force ionique.

6.2. Matériel et méthodes

Les essais batch ont été conduits conformément au protocole décrit au chapitre 3. Les analyses des échantillons nécessitant une meilleure précision ont été menées avec l'appareil ICP-MS (Plasma à couplage inductif-Spectrométrie de masse).

6.2.1. Essais de cinétique

Pour réaliser les essais de cinétique, 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 6.1](#) regroupe les principaux paramètres d'essais.

Tableau 6.1. Paramètres d'essais de cinétique

| Temps d'essai (min) | pH | Concentration adsorbant (g.L ⁻¹) | Concentrations (µg.L ⁻¹) | | |
|-----------------------------------|-----|--|--------------------------------------|--------|--------|
| | | | Zn | Cu | Pb |
| 5 -15-30-60-120 - 240-360-480-600 | 6,4 | 2 g.L ⁻¹ | 870,80 | 341,44 | 195,12 |

Les solutions sont ensuite filtrées à travers un papier filtre en nylon de 0,45 µm, et des échantillons de 40 mL sont prélevés, acidifiés à 0,1% par l'acide nitrique ultrapure, en vue d'être analysés par l'ICP-MS (Plasma à couplage inductif - Spectrométrie de masse). Les analyses sont faites en triplicate.

Les modèles pseudo-premier et pseudo deuxième sont appliqués aux données de cinétique pour mieux décrire le processus d'élimination de métaux.

6.2.2. Effet de la concentration initiale

Des essais avec variation du pH et de la concentration métallique ont été menées et les résultats ont été comparés aux résultats des études menées à fortes concentrations. Le [tableau 6.2](#) présente les concentrations métalliques testées.

Tableau 6.2. Paramètres d'essais de l'effet de la concentration métallique

| Concentrations métalliques ($\mu\text{g/L}$) | | | pH | Concentration adsorbant (g/L) |
|--|--------|-------|-----|--|
| Zn | Cu | Pb | | |
| 1035,0 | 1086,0 | 983,0 | 6,4 | 2 g.L^{-1} |
| 812,9 | 883,9 | 755,2 | | |
| 595,0 | 642,1 | 565,7 | | |
| 461,1 | 430,4 | 383,2 | | |
| 195,6 | 184,8 | 197,7 | | |
| 98,8 | 123,8 | 98,1 | | |
| 51,0 | 48,4 | 50,4 | | |

6.2.3 Effet de la force ionique

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la force ionique sur l'adsorption des ions par les fibres de lin. Pour cela, des ions que nous trouvons dans les eaux de ruissellement ont été introduits dans les solutions métalliques. Il s'agit des ions de calcium Ca^{2+} , de potassium K^+ , de sodium Na^+ et de magnésium Mg^{2+} . Les concentrations de ces ions sont généralement importantes et sont de l'ordre du mg/L dans les eaux naturelles (Flanagan et al., 2018). Des essais d'adsorption ont été menés à 60 min sur des solutions de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le [tableau 6.3](#) présente les concentrations initiales mesurées par l'ICP-MS pour les métaux Zn, Cu et Pb, et les concentrations des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} mesurées par l'ICP-AES.

Tableau 6.3. Paramètres d'essais de l'effet de la force ionique

| | Concentrations ($\mu\text{g/L}$) | | | Concentrations (mg/L) | | | | Force ionique (mg/L) |
|-------------------|------------------------------------|-------|-------|----------------------------------|--------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| | Zn | Cu | Pb | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | |
| Solution 1 | 913,7 | 372,0 | 217,2 | 0,984 | 0,696 | 1,18 | 1,29 | 10.29 |
| Solution 2 | 893,3 | 358,8 | 203,4 | 2,03 | 1,51 | 2,24 | 3,61 | 17.84 |
| Solution 3 | 871,7 | 349,6 | 204,3 | 5,00 | 3,93 | 5,20 | 4,71 | 28.58 |
| Solution 4 | 920,9 | 374,4 | 229,6 | 10,19 | 9,33 | 10,00 | 10,25 | 54.86 |
| Solution 5 | 916,8 | 377,5 | 223,0 | 18,55 | 19,43 | 17,17 | 19,84 | 97.62 |

6.2.4. Essais dynamiques

En complément des essais bach, des essais de filtration ont été menés sur des colonnes de laboratoire remplies soit de sable seul soit de sable + fibres de lin. L'objectif est d'étudier l'efficacité épuratoire du mélange sable + fibres de lin traversé par une solution métallique de zinc, cuivre et plomb à faibles concentrations. Les mêmes paramètres de concentration et pH des essais bach sont utilisés. Les essais ont été réalisés avec un débit de 30 mL/min.

6.3. Résultats

6.3.1. Cinétique d'adsorption

La [figure 6.1](#) présente la cinétique d'adsorption menée à faibles concentrations ($Zn = 870,8$; $Cu = 341,4$; $Pb = 195,1 \mu\text{g/L}$) sous un pH de 6,4 et une concentration en adsorbant de 2 g/L. L'évolution de l'adsorption en fonction du temps est très rapide pour les trois métaux, avec une allure identique à celle observée à fortes concentrations. Le temps d'équilibre peut également être estimé à 60 min, au bout duquel les taux d'adsorption étaient de 88,7% pour le zinc, 80,9% pour le cuivre et 91,7% pour le plomb. La sélectivité d'adsorption est dans l'ordre $Pb > Zn > Cu$, qui est différente de celle observée pour les fortes concentrations (Cf. chapitre 3) et qui était dans l'ordre $Pb > Cu > Zn$. Ce changement d'ordre de sélectivité est dû d'une part à l'utilisation des concentrations massiques différentes qui résultent en une concentration molaire plus importante pour le zinc (0,013 mmol/L) que pour le cuivre (0,005 mmol/L) et le plomb (0,0009 mmol/L) et d'autre part à la quantité d'adsorbant utilisée qui offre une grande disponibilité de sites d'adsorption, d'où la très bonne adsorption des ions notamment pour le zinc. En d'autres termes, avec la concentration de 2 g/L d'adsorbant et les faibles concentrations d'ions dans la solution, peu de compétition a lieu entre les métaux en raison d'une abondance de sites d'adsorption.

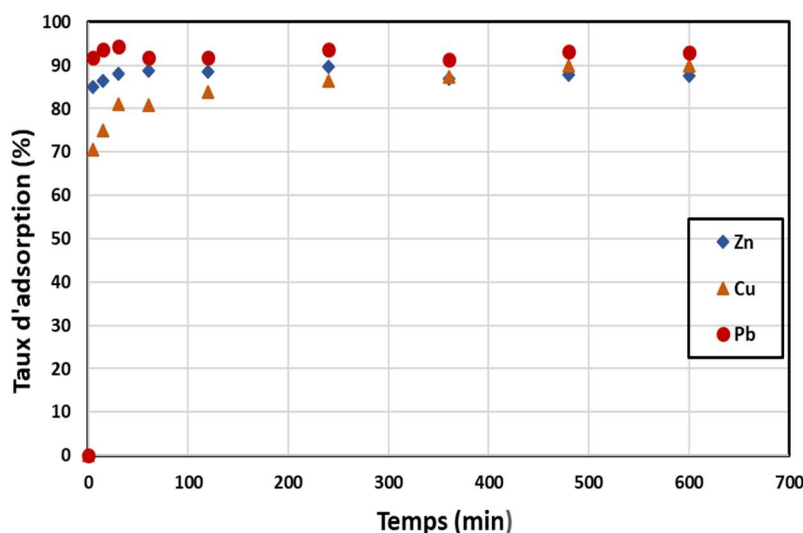


Figure 6.1. Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb.

Ces données de cinétique ont été appliquées aux modèles premier et deuxième ordre et les valeurs des paramètres des deux modèles sont présentées dans le [tableau 6.4](#). Les coefficients de corrélation ainsi que les capacités d'adsorption obtenues montrent un bon ajustement avec ces deux modèles pour les trois métaux, sauf pour le cuivre où une meilleure corrélation avec le modèle pseudo-deuxième ordre est observée. Ainsi, un ensemble de mécanismes de physisorption et de chimisorption peut être supposé dans le processus d'adsorption de ces métaux sur la surface des fibres. Toutefois les modèles ne permettent pas d'identifier les mécanismes réellement impliqués.

Dans les deux cas – fortes et faibles concentrations – les ions de zinc, cuivre et plomb ont montré une grande affinité chimique avec les fibres de lin et sont adsorbés avec de grands taux d'adsorption.

Tableau 6.4. Valeurs de paramètres des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre

| | Q_{exp} ($\mu\text{g/g}$) | Pseudo-premier ordre | | | Pseudo-deuxième ordre | | |
|-----------|----------------------------------|---------------------------|-------|-------|---------------------------|--------|-------|
| | | Q_e ($\mu\text{g/g}$) | k_1 | R^2 | Q_e ($\mu\text{g/g}$) | k_2 | R^2 |
| Zn | 357,04 | 396,71 | 2,44 | 0,978 | 396,71 | 12,44 | 0,978 |
| Cu | 128,12 | 145,22 | 0,350 | 0,825 | 148,85 | 0,0049 | 0,925 |
| Pb | 87,75 | 95,51 | 2,44 | 0,988 | 97,51 | 12,00 | 0,988 |

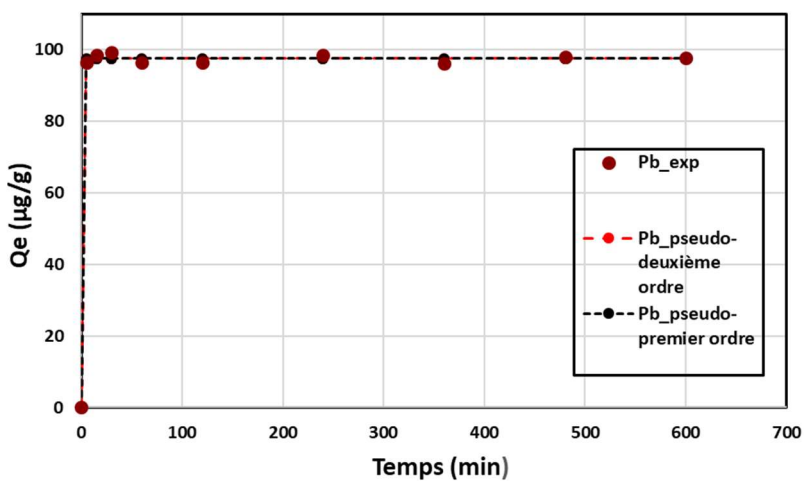
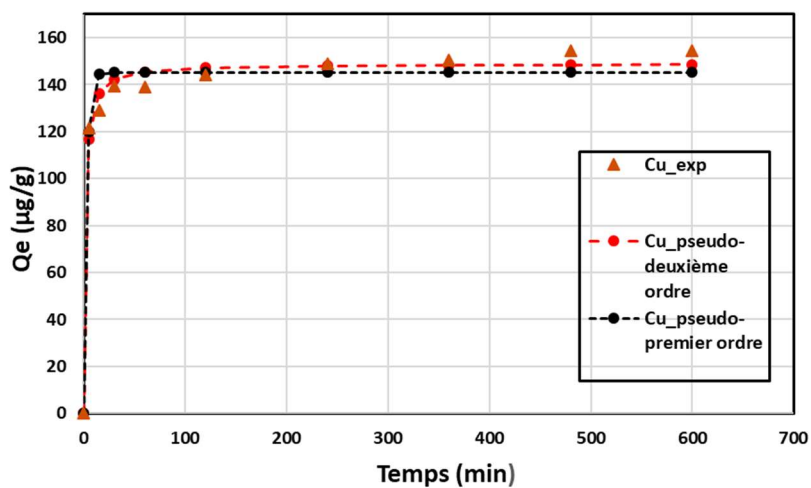
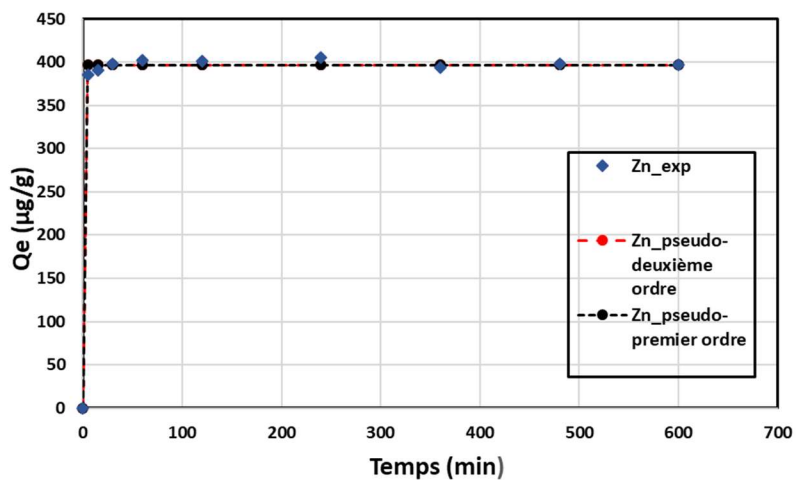


Figure 6.2. Application des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre aux données de cinétique de zinc, cuivre et plomb.

6.3.2. Effet de la concentration initiale

La figure 6.3 présente le taux d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb en fonction de la concentration initiale. La figure 6.4 présente la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale (figure 6.4.a) et la concentration à l'équilibre (figure 6.4.b) pour les trois métaux. Le comportement des ions est différent de celui observé à fortes concentrations (Cf. chapitre 3).

On note peu d'évolution des taux d'adsorption des trois métaux avec la concentration initiale. Cette stabilité pour les trois ions est liée à la grande disponibilité des sites d'adsorption par rapport aux faibles concentrations métalliques testées et par conséquent un phénomène pas ou peu présent. Ces conditions permettent une meilleure adsorption des trois ions, contrairement aux conditions de l'étude avec des fortes concentrations où la quantité d'adsorbant est limitée par rapport au nombre d'ions métalliques présents en solution, ce qui crée un phénomène de compétition fort sur les sites actifs disponibles.

Les capacités d'adsorption (Figure 6.4.a) augmentent linéairement avec la concentration métallique initiale et sont très proches pour les trois ions. Seul l'essai avec la concentration 1 mg/L montre une différence de capacité d'adsorption suivant l'ordre de sélectivité $Pb > Cu > Zn$ qui indique probablement l'influence du phénomène de compétition à partir de cette concentration métallique. En outre, dans ces conditions d'essais, on n'observe pas de capacité d'adsorption limite, pour aucun ion. Le zinc, bien qu'il soit en solution trimétallique, suit le même comportement du cuivre et du plomb et n'est pas influencé par la présence des autres ions.

Les concentrations à l'équilibre (figure 6.4.b) obtenues montrent également une absence de capacité limite de saturation. Les concentrations à l'équilibre du plomb sont les moins élevées, montrant la grande affinité chimique du plomb avec les fibres de lin à faibles concentrations également. Concernant le zinc, contrairement au cas de fortes concentrations, les capacités d'adsorption augmentent en fonction de la concentration à l'équilibre. L'absence de valeurs limites de capacité d'adsorption n'est pas un résultat surprenant. Comme la quantité d'adsorbant utilisé est très importante, les sites d'adsorption n'ont pu être saturés à ces concentrations métalliques faibles, contrairement aux essais avec des fortes concentrations où des valeurs limites des capacités d'adsorption ont été observées. Les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich ne peuvent être appliqués aux essais dans ces conditions.

Très peu d'études sur l'adsorption se sont intéressées aux faibles concentrations métalliques. L'étude de [Conrad et Hansen \(2005\)](#) sur l'adsorption des fibres de coco a montré une adsorption très favorable des ions de zinc et plomb avec des taux d'adsorption de 91% et 97% respectivement pour des concentrations $< 1000 \mu\text{g/L}$ et $< 200 \mu\text{g/L}$. Le modèle de Langmuir ne pouvait pas être appliqué aux données de l'étude, et l'application du modèle de Freundlich se traduisait par une courbe quasi-linéaire avec une constante n de Freundlich très proche de 1. Ce résultat était conforme au caractère de surface hétérogène des fibres de coco, et supposait une multitude de mécanismes d'adsorption impliqués dans l'adsorption du zinc et plomb.

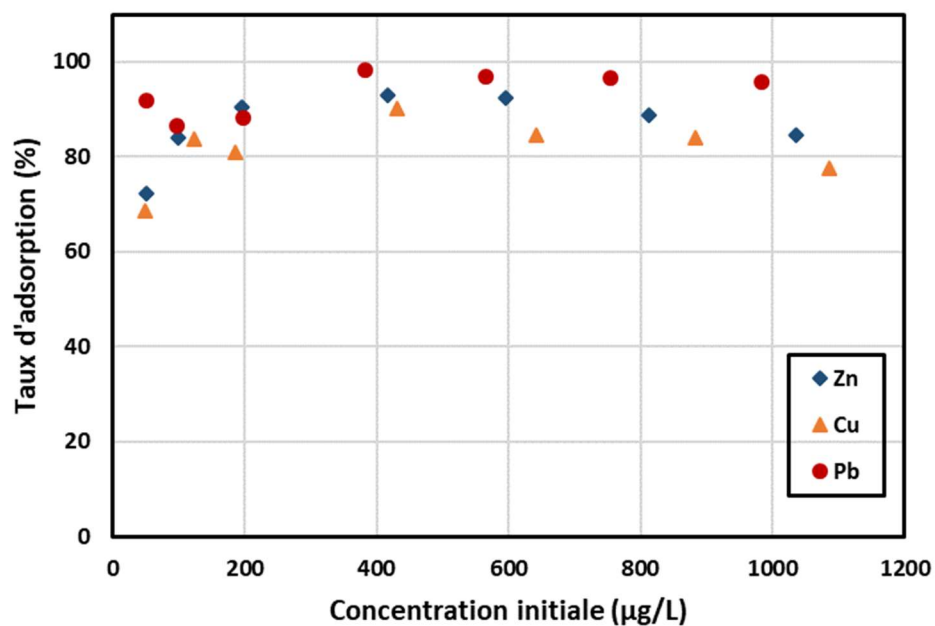


Figure 6.3. Taux d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb en fonction de la concentration initiale

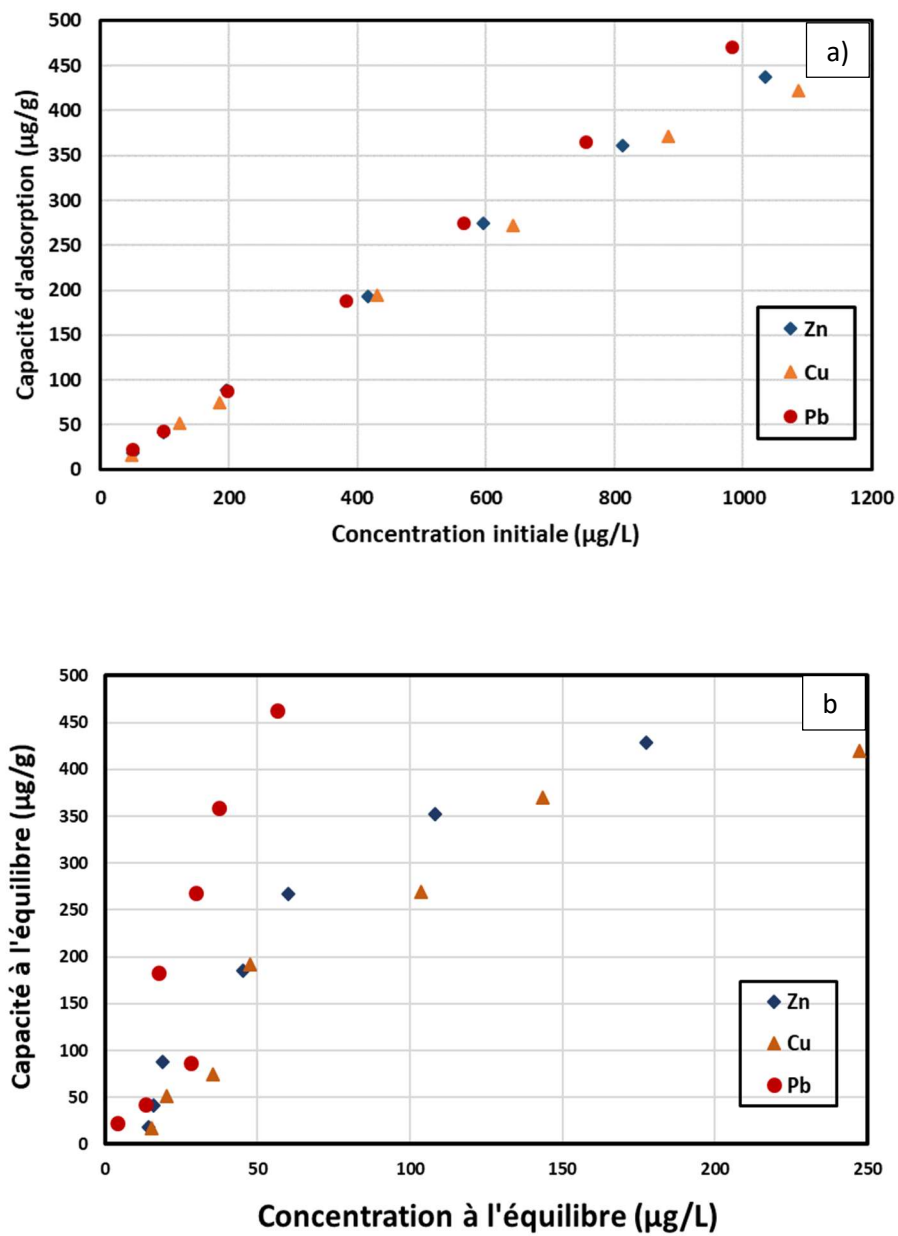


Figure 6.4. Capacité d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb en fonction de a) la concentration métallique initiale et b) la concentration à l'équilibre

6.3.3. Effet du pH

Comme aux chapitre 3 et 5, l'effet du pH a été investigué, afin de décrire le comportement d'adsorption des ions à faibles concentrations en fonction du pH. Similairement aux études à fortes concentrations, les ions ont montré une difficulté d'adsorption à pH faible (Figure 6.5). Ceci est dû à la présence significative des ions H^+ dans la solution qui empêchent la bonne adsorption du zinc, cuivre et plomb. L'adsorption augmente avec le pH jusqu'à un pH autour de 7. Au-delà, l'adsorption diminue, à cause de la présence des ions HO^- qui peuvent interagir avec les ions métalliques et diminuer ainsi leur interaction avec les groupes fonctionnels.

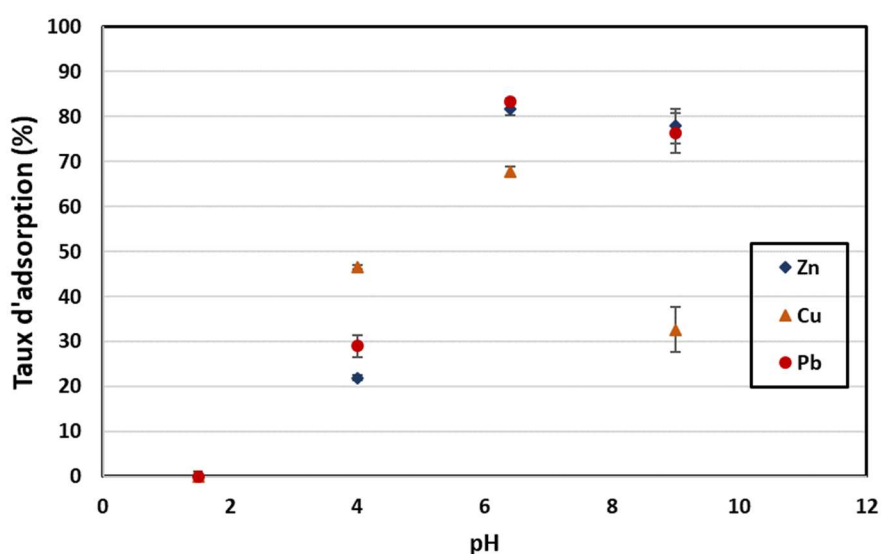


Figure 6.5. Effet du pH sur le taux d'adsorption des ions Zn, Cu et Pb à faibles concentrations (Zn \approx 900 ; Cu \approx 350 ; Pb \approx 200 μ g/L).

6.3.4. Effet de la force ionique

La force ionique est un paramètre important dans l'étude de l'adsorption des métaux lourds. Elle peut être d'une influence considérable sur l'élimination des ions des solutions aqueuses (Onyancha et al., 2008). La salinité, ou l'ajout des cations ou anions sont les éléments responsables de la variation de la force ionique dans un système.

Afin d'investiguer l'influence de la force ionique, les cations Ca^{2+} , K^+ , Na^+ et Mg^{2+} ont été introduits dans le système trimétallique de (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) à concentrations égales. Les ions zinc, cuivre et plomb sont maintenues à faibles concentrations comme dans l'étude de la cinétique (Zn \approx 900 ; Cu \approx 350 ; Pb \approx 200 μ g/L) (Section 6.3.1). Les paramètres des essais sont

regroupés dans le [tableau 6.3](#). La [figure 6.6](#) présente les taux d'adsorption obtenus pour les cinq solutions 1 à 5 en plus de la solution 0 qui correspond au système trimétallique seul (sans ajout de cations). Les concentrations des cations Ca^{2+} , K^+ , Na^+ et Mg^{2+} dans les solutions 1 à 5 sont respectivement de 1, 2, 5, 10, et 20 mg/L.

La présence des autres cations a une influence significative sur l'adsorption du zinc par les fibres de lin. Le taux d'adsorption du zinc diminue graduellement avec la concentration des autres cations présents dans la solution. Il passe de 89% dans la solution 0 à 50% dans la solution 5. L'influence de la présence des autres cations sur l'adsorption du cuivre est nettement moins importante. En effet celle-ci passe de 81% dans la solution 0 à 70% dans la solution 5. Notons qu'aucune évolution de l'adsorption n'est observée dans les solutions 0 à 3 où le taux d'adsorption reste autour de 80%, la chute de l'adsorption n'est constatée qu'en présence de fortes concentrations des autres cations (solutions 4 et 5). Le plomb a un comportement différent avec une légère augmentation du taux d'adsorption qui passe de 92% dans la solution 0 à 98% dans la solution 2, au delà il reste constant autour de 98%.

Ainsi, le zinc est le plus influencé par l'augmentation de la force ionique par l'ajout des autres cations, alors que le cuivre est peu affecté. L'effet sur le plomb est peu significatif avec un effet légèrement favorable, l'adsorption du plomb augmente très légèrement avec la force ionique.

On trouve dans la littérature des études qui montrent que l'adsorption des ions métalliques est favorisée en présence d'autres cations et d'autres qui indiquent le contraire. [Zhang. \(2011\)](#) a étudié l'effet de la force ionique sur l'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb par le fumier composté. Les résultats ont montré que l'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de NaNO_3 , pour les trois métaux dans l'ordre $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$. Cette diminution a été expliquée par la compétition des ions Na^+ sur les sites d'adsorption. Cependant, l'influence sur le plomb était négligeable. Il a été également reporté que les ions les plus fortement liés sont peu influencés par l'effet de la force ionique ([Aksu et al., 2007](#) ; [Zhang. 2011](#)). Par ailleurs, selon les théories de la chimie de surface, la double couche électrique diminue avec l'augmentation de la force ionique, ce qui influence les interactions électrostatiques et conduit à une adsorption réduite de certains ions ([Onyanha et al., 2008](#)). Parallèlement, [Villaescusa et al. \(2004\)](#) ont observé une réduction d'adsorption des ions de cuivre et nickel sur la tige de raisin, quand la force ionique augmentait par l'ajout du NaCl , en raison de la formation des chlorures de métaux qui ont une faible affinité d'adsorption.

D'autres études ont montré que l'augmentation de la force ionique favorisait l'adsorption

comme pour le plomb dans notre étude. C'est le cas de l'adsorption du nickel et de l'arsenic par du déchet du thé vert en présence des ions Cl^- (et al., 2016). Ce constat suggère que les ions se trouvant mieux adsorbés sont à l'origine d'une liaison de complexation de sphère interne (Goldberg, 2014). Ce constat rejoint également les observations sur la forte adsorption du plomb, dans le système trimétallique (chapitre 3), malgré la présence des ions de zinc et cuivre.

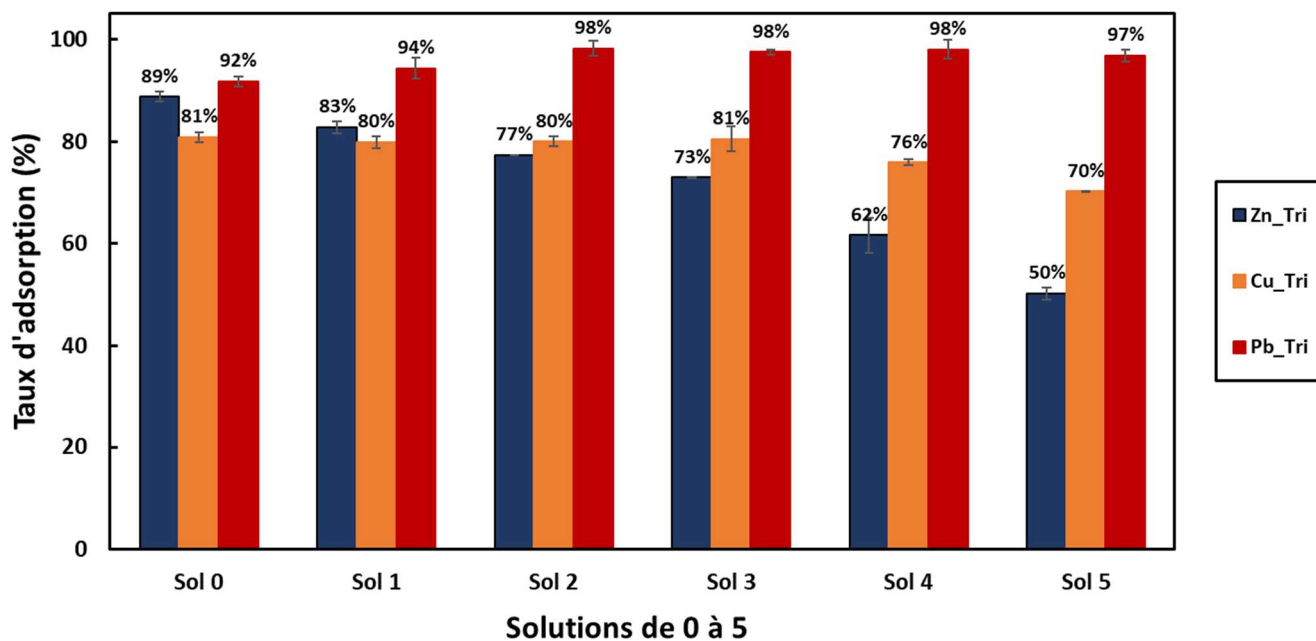


Figure 6.6. Effet de la force ionique sur le taux d'adsorption des ions Zn, Cu et Pb à faibles concentrations ($\text{Zn} \approx 900$; $\text{Cu} \approx 350$; $\text{Pb} \approx 200 \mu\text{g/L}$). Solutions Sol 0 à sol 5 correspondent à 0, 1, 2, 5, 10, 20 mg/L de concentrations des cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}).

6.3.5. Efficacité de la colonne remplie de sable et de fibres de lin à faibles concentrations : Cycle adsorption/Désorption

En complément des essais batch, des essais en colonne ont été réalisés afin de tester la capacité du système sable + fibres de lin à fixer les métaux présents dans l'écoulement traversant la colonne. L'essai comporte deux phases i) une phase d'adsorption dans laquelle la colonne est traversée par un écoulement en continu, avec un débit constant, d'une solution trimétallique de zinc, cuivre et plomb à faibles concentrations métalliques suivie ii) d'une phase de désorption dans laquelle la colonne est traversée par un écoulement d'eau ultrapure au même débit.

La [figure 2.14](#) présente le schéma du dispositif expérimental utilisé, et les paramètres d'essais sont explicités dans la section 2.2.2.

Les essais dynamiques ont montré une adsorption efficace des ions de zinc, cuivre et plomb à faibles concentrations ($Zn \approx 900$; $Cu \approx 350$; $Pb \approx 200$ $\mu\text{g/L}$) dans les deux colonnes - colonne remplie de sable seul et colonne remplie de sable + fibres de lin. Les concentrations des ions métalliques restituées à la sortie de la colonne sont présentées dans les [tableaux 6.5 et 6.6](#) pour les colonnes de sable seul et de sable + fibres de lin respectivement.

On remarque une très forte adsorption des trois métaux pour les deux systèmes, sable seul et sable + fibres de lin. La forte adsorption des ions métalliques par le sable seul a déjà été montrée dans les travaux de thèse de [Abbar \(2018\)](#). Cette bonne adsorption du sable revient au cortex de silex qui est très poreux et qui permet de retenir les métaux lourds.

La [figure 6.7](#) présente le cumul de la masse restituée de chaque ion métallique à la sortie des deux systèmes de filtration étudiés. Cette masse augmente graduellement avec le nombre de volumes de pores injectés et suit l'ordre $Zn > Cu > Pb$ attestant une meilleure adsorption du plomb dans les deux colonnes, suivi par le cuivre et ensuite le zinc. La masse restituée pour les trois métaux à la sortie de la colonne remplie de sable et de fibres de lin est moins importante, avec peu de différence pour le plomb. Les masses totales (μg) des ions déposés dans les deux systèmes de filtration à la fin des essais d'adsorption, ainsi que les pourcentages qui correspondent par rapport à la masse totale injectée, sont regroupés dans le [tableau 6.7](#). La présence de 1g de fibres dans la colonne a permis la rétention supplémentaire de 157,29 μg de zinc, 67,26 μg de cuivre et 29,32 μg de plomb après 60 volumes de pores de solution injectée. On remarque aussi que la concentration en zinc à la sortie augmente constamment avec le nombre de volume de pores injecté, contrairement au cuivre et au plomb qui sont moins présents et avec des concentrations assez proches de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{g/L}$ à la sortie de la

colonne dans les deux cas. Ces concentrations sont légèrement plus grandes dans le cas de la colonne de sable que dans la colonne de sable + fibres de lin.

L'essai d'adsorption est suivi par l'essai de désorption avec l'injection de l'eau ultra-pure pour étudier le risque de relargage de métaux lourds préalablement adsorbés par le système de filtration. Les résultats des essais de désorption montrent un relargage très faible des métaux adsorbés dans les deux systèmes avec un relargage légèrement plus important du zinc ([Tableaux 6.5 et 6.6 - Phase de désorption](#)). Ces résultats sont en accord avec les résultats des essais batch (Cf. chapitre 4) menés avec les fibres de lin. Les masses totales d'ions relarguées dans les effluents dans les essais de désorption sont respectivement de 137,40 µg, 27,49 µg et 7,84 µg pour le zinc, cuivre et plomb pour la colonne du sable, ce qui correspond à 3,27 %, 1,62 % 0,69 % respectivement des masses préalablement adsorbées. Pour la colonne du sable + fibres, les masses désorbées sont respectivement de 189,98 µg, 9,52 µg et 11,65 µg pour le zinc, cuivre et plomb et correspondent à 4,36 %, 0,54 % 1,01 % respectivement des masses déposées dans la colonne.

Pour les deux systèmes : sable seul et sable + fibres de lin, on peut conclure que les ions sont fixés de façon pérenne dans la colonne même si un léger relargage est observé pour les ions de zinc. L'adsorption de cet ion est la moins favorable - avec une adsorption basée sur des liaisons chimiques faibles dues à des interactions électrostatiques ou de diffusion dans les pores des matériaux. Le plomb et le cuivre sont mieux retenus dans la colonne confirmant une adsorption probablement dominée par des liaisons covalentes fortes de chimisorption. Néanmoins, les résultats de cette étude n'ont pas pu mettre en évidence les limites d'adsorption du système sable + fibres, compte tenu de faibles valeurs de concentrations restituées à la sortie de la colonne pour le cuivre et le plomb. Dans les travaux menés par [Abbar \(2018\)](#), avec des concentrations de Zn = 3,23 mg/L, Cu = 2,1 mg/L et Pb = 2,36 mg/L, et un débit de 70,2 mL/min, il a été montré qu'après l'injection de 10 Vp pour le zinc et 20 Vp pour le cuivre et le plomb, ces métaux n'étaient plus retenus efficacement dans la colonne remplie de sable seul. Dans la colonne remplie de sable et géotextiles de lin, l'efficacité d'adsorption était meilleure, la pollution métallique à la sortie de la colonne n'était visible qu'à partir de 20 Vp injectés pour le zinc et 40 Vp pour les cuivre et plomb. De 60 Vp à 120 Vp, la concentration des métaux à la sortie du système augmentait significativement en fonction du nombre de pores et suivait le même ordre de sélectivité observé $Pb > Cu > Zn$ dans les essais batch avec des fortes concentrations (Cf. chapitre 3), montrant la grande affinité chimique du plomb avec le sable et les fibres de lin.

Les résultats de désorption menés dans ce chapitre sont très encourageants, cependant, une totale absence de désorption ne peut être garantie à la sortie du système de filtration avec l'utilisation d'autres types de solutions que celles utilisées dans ce chapitre.

Tableau 6.7. Masse totale et pourcentage final de métaux retenus par les systèmes de filtration sable et sable + fibres de lin, à la fin des essais d'adsorption

| | Masse totale retenue (μg) | | | Pourcentage final de métaux retenus (%) | | |
|----------------------------------|--|---------|---------|---|-------|-------|
| | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb |
| Colonne de sable | 4201,15 | 1695,06 | 1126,06 | 90,6% | 93,0% | 96,1% |
| Colonne de sable + fibres | 4358,45 | 1762,33 | 1155,38 | 94,0% | 96,0% | 98,7% |
| Différence observée | 157,29 | 67,26 | 29,32 | 4,6% | 3,0% | 2,6% |

Tableau 6.5. Résultats des essais d'adsorption – désorption sur la colonne de sable.

| Nb de Vp | Colonne de sable | | | | | | | | | | | | |
|----------|--|-------|-------|--|-------|------|--|---------|---------|--|---------|---------|---------|
| | Phase ADSORPTION : Concentrations restituées (µg/L) | | | Phase DÉSORPTION : Concentrations restituées (µg/L) | | | Phase ADSORPTION : Masse cumulée restituée (µg) | | | Phase DÉSORPTION : Masse cumulée restituée (µg) | | | |
| | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb | |
| 6 Vp | 11,38 | 11,81 | 1,40 | 29,23 | 1,86 | 0,98 | 6,15 | 6,38 | 0,76 | 15,79 | 1,00 | 0,53 | |
| 12 Vp | 19,72 | 12,97 | 1,20 | 27,81 | 3,47 | 1,01 | 16,79 | 13,38 | 1,41 | 30,80 | 2,87 | 1,07 | |
| 18 Vp | 32,36 | 13,75 | 1,30 | 28,01 | 3,60 | 1,03 | 34,27 | 20,81 | 2,11 | 45,93 | 4,82 | 1,63 | |
| 24 Vp | 50,08 | 33,92 | 4,55 | 26,26 | 5,12 | 1,25 | 61,31 | 39,13 | 4,56 | 60,10 | 7,58 | 2,31 | |
| 30 Vp | 62,71 | 30,29 | 3,03 | 24,56 | 4,60 | 1,17 | 95,17 | 55,48 | 6,20 | 73,36 | 10,07 | 2,94 | |
| 36 Vp | 87,37 | 51,47 | 10,22 | 27,90 | 8,63 | 3,68 | 142,35 | 83,28 | 11,72 | 88,43 | 14,73 | 4,93 | |
| 42 Vp | 101,50 | 28,29 | 5,04 | 26,34 | 10,10 | 1,97 | 197,16 | 98,55 | 14,44 | 102,65 | 20,18 | 6,00 | |
| 54 Vp | 146,65 | 16,33 | 11,49 | 21,45 | 4,51 | 1,14 | 355,53 | 116,19 | 26,85 | 125,82 | 25,06 | 7,23 | |
| 60 Vp | 147,15 | 19,45 | 33,73 | 23,83 | 6,87 | 2,05 | 435,00 | 126,69 | 45,06 | 137,40 | 27,49 | 7,84 | |
| | | | | | | | Masse totale déposée (µg) | 4201,15 | 1695,06 | 1126,06 | 4063,75 | 1667,57 | 1118,21 |

Tableau 6.6. Résultats des essais d'adsorption – désorption sur la colonne de sable + fibres de lin.

| Nb de Vp | Colonne de sable + Fibres de lin | | | | | | | | | | | | |
|----------|--|-------|------|--|-------|-------|--|---------|---------|--|---------|---------|---------|
| | Phase ADSORPTION : Concentrations restituées (µg/L) | | | Phase DÉSORPTION : Concentrations restituées (µg/L) | | | Phase ADSORPTION : Masse cumulée restituée (µg) | | | Phase DÉSORPTION : Masse cumulée restituée (µg) | | | |
| | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb | Zn | Cu | Pb | |
| 6 Vp | 9,67 | 17,57 | 1,81 | 34,91 | 3,41 | 8,74 | 5,22 | 9,49 | 0,98 | 18,85 | 1,84 | 4,72 | |
| 12 Vp | 17,26 | 15,43 | 1,90 | 4,96 | 22,26 | 9,81 | 14,54 | 17,82 | 2,01 | 43,13 | 12,02 | 5,29 | |
| 18 Vp | 24,51 | 12,18 | 3,14 | 57,34 | 9,38 | 11,62 | 27,78 | 24,40 | 3,70 | 74,09 | 5,06 | 6,27 | |
| 24 Vp | 28,41 | 9,72 | 1,17 | 31,51 | 4,96 | 6,23 | 43,12 | 29,64 | 4,34 | 91,11 | 2,68 | 3,37 | |
| 30 Vp | 36,67 | 9,18 | 1,21 | 41,32 | 39,47 | 8,25 | 62,92 | 34,60 | 4,99 | 113,42 | 21,31 | 4,45 | |
| 36 Vp | 44,32 | 8,41 | 6,93 | 29,69 | 5,03 | 5,71 | 86,85 | 39,15 | 8,73 | 129,45 | 2,72 | 3,09 | |
| 42 Vp | 51,20 | 7,19 | 1,22 | 29,23 | 5,01 | 5,60 | 114,50 | 43,03 | 9,39 | 145,24 | 2,70 | 3,02 | |
| 54 Vp | 93,37 | 8,96 | 4,62 | 27,13 | 6,26 | 8,42 | 215,33 | 52,70 | 14,38 | 174,54 | 6,77 | 9,09 | |
| 60 Vp | 115,50 | 12,46 | 2,52 | 28,59 | 5,11 | 4,73 | 277,70 | 59,43 | 15,74 | 189,98 | 9,52 | 11,65 | |
| | | | | | | | Masse totale déposée (µg) | 4358,45 | 1762,33 | 1155,38 | 4168,47 | 1752,80 | 1143,73 |

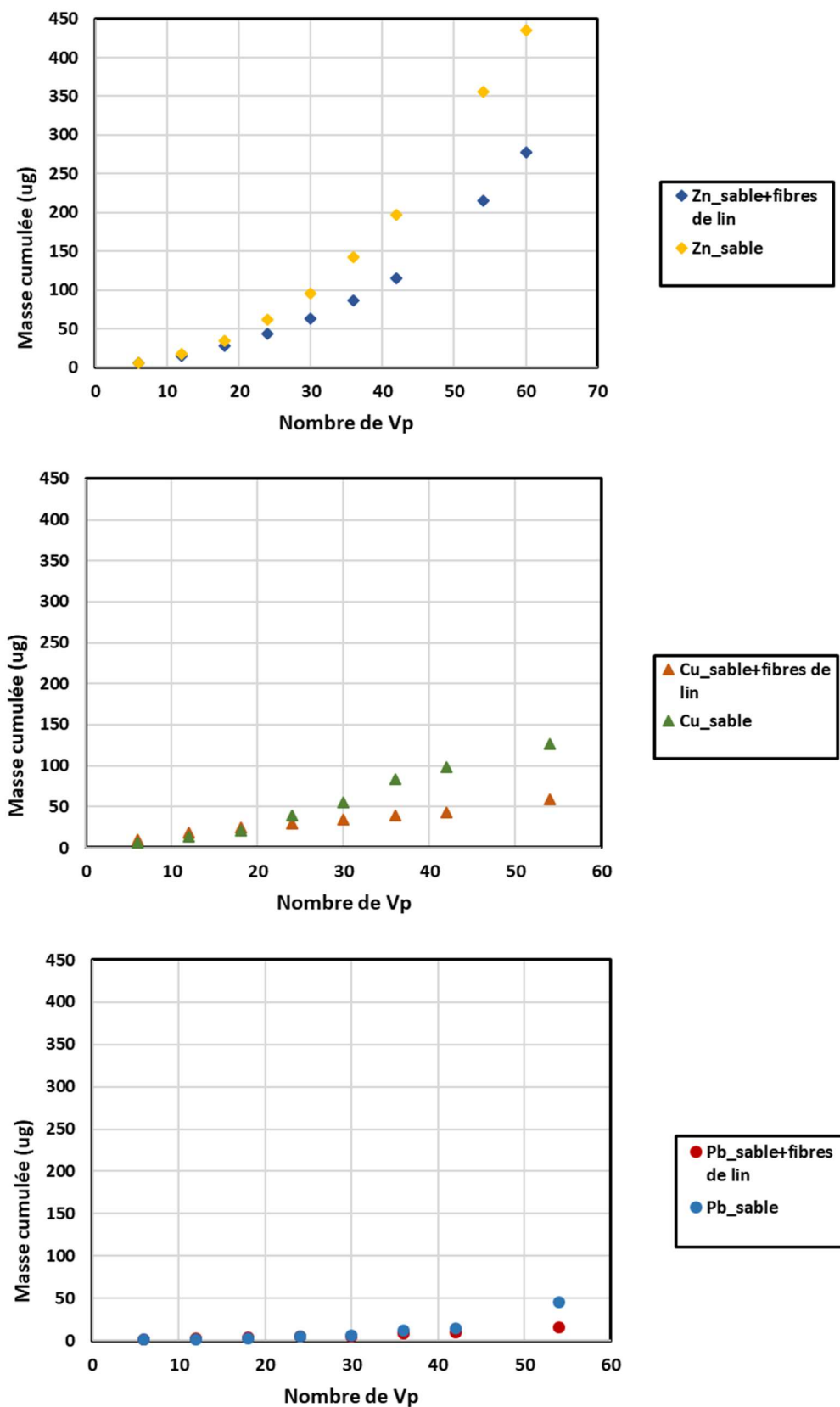


Figure 6.7. Masse cumulée des ions de Zn, Cu et Pb la sortie des colonnes sable et sable + fibres de lin.

6.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la capacité d'adsorption des métaux lourds par les fibres de lin a été investiguée sous des conditions proches de celles des eaux de ruissellement. La cinétique de bisorption, ainsi que les études des effets du pH et de la concentration métallique ont montré une grande efficacité d'adsorption à faibles concentrations et à un pH autour de 6,4 correspondant à celui des eaux de ruissellement.

Les résultats de la cinétique montrent une tendance générale similaire aux résultats obtenus à fortes concentrations, avec une vitesse d'adsorption rapide au début et un temps d'équilibre autour de 60 min. Cependant l'ordre de sélectivité $Pb > Zn > Cu$ est différent de celui observé pour les fortes concentrations (Cf. chapitre 3) en raison des concentrations différentes en métaux, ainsi qu'une grande disponibilité de sites d'adsorption réduisant fortement le phénomène de compétition. Les résultats relatifs à l'effet de la concentration initiale ont montré un comportement différent, particulièrement pour le zinc. Ce dernier s'adsorbe très favorablement pour toutes les faibles concentrations testées, contrairement au cas de fortes concentrations où il se trouve entièrement exclu des sites d'adsorption à cause de la présence du plomb et du cuivre. Ceci s'explique par une grande abondance de sites d'adsorption, ainsi qu'une présence plus forte d'ions de zinc en nombre par rapport aux autres métaux.

L'augmentation de la force ionique par l'ajout des cations les plus dominants dans les eaux de ruissellement - Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ - a également été investiguée et a montré une influence sur l'adsorption des ions étudiés. L'adsorption du zinc diminue graduellement jusqu'à atteindre 39 % avec l'augmentation de la concentration de ces cations. Le cuivre est moins influencé, avec une baisse globale en adsorption de 11%, tandis que le plomb est toujours bien adsorbé en présence de ces cations avec une légère hausse ne dépassant pas 6%. Les essais de filtration en colonne en cycle adsorption-désorption ont montré une adsorption efficace des ions étudiés et une absence de relargage avec de l'eau ultrapure sauf pour le zinc où un léger relargage est observé. Les essais en colonne ont ainsi confirmé l'efficacité d'adsorption des deux systèmes dans le cas des faibles concentrations.



SYNTHÈSE GÉNÉRALE





Les coproduits de lin ont été utilisées dans l'objectif d'éliminer les ions métalliques – zinc, cuivre et plomb – des solutions aqueuses contaminées. Les fibres de lin ont montré de bonnes capacités d'adsorption de ces ions dans les deux systèmes compétitifs et non compétitifs d'abord à la concentration de 0,045 mmol/L avec un ordre de sélectivité de $Pb > Cu > Zn$, montrant ainsi que le plomb est l'ion le plus favorablement adsorbé et le zinc le plus influencé par l'effet de compétition en solution trimétallique. Ce résultat a été confirmé dans l'étude des isothermes, montrant des capacités maximales de 82, 57 et 8 mol/Kg respectivement pour le plomb, cuivre et zinc dans le système trimétallique contre 112, 119 et 80 mmol/kg respectivement dans le système monométallique. Cet ordre de sélectivité a été également retrouvé avec le charbon actif à base d'anas de lin en système trimétallique qui a montré des capacités d'adsorption supérieures à celles des fibres de lin, soit 104, 90 et 14 mmol/Kg pour le plomb, cuivre et zinc respectivement. Ces résultats montrent clairement une grande affinité chimique des ions de plomb et cuivre avec les fibres de lin ainsi que le charbon actif d'anas de lin, et aussi un effet de compétition important qui empêche l'adsorption du zinc en présence des autres ions. Cet 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 (4,19Å) 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, contrairement au zinc.

Les fibres ont également montré une bonne adsorption à faibles concentrations ($Zn \approx 850 \mu\text{g/L}$, $Cu \approx 350 \mu\text{g/L}$, $Pb \approx 200 \mu\text{g/L}$) avec des taux d'adsorption de 89%, 81% et 92% pour le zinc, cuivre et plomb. Ainsi, compte tenu de la grande concentration des fibres utilisées (2 g/L) par rapport aux concentrations ioniques, les trois ions s'adsorbaient très favorablement et l'effet de compétition n'y était plus. Par ailleurs, l'effet de la force ionique a montré une influence sur l'adsorption de ces ions. Le taux d'adsorption du zinc a particulièrement diminué avec l'ajout des cations - Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ - jusqu'à atteindre 39 % avec l'augmentation de la concentration de 1 mg/L à 10 mg/L. Le cuivre était moins influencé, avec une baisse globale en adsorption de 11%, tandis que le plomb était toujours très favorablement adsorbé en présence de ces cations. Le zinc, encore une fois, était l'ion le plus influencé par la présence des autres ions en solution. Les essais en colonne remplie de sable et de 1g de fibres de lin à faibles concentrations ont également montré une grande capacité épuratoire des trois ions.

Les essais de désorption dans les solutions d'acide nitrique et chlorhydrique à des concentrations de 10^{-2} mol/L ont montré une désorption importante des ions préalablement adsorbés sur les fibres de lin avec un ordre de désorption de Zn (104%) > Cu (94%) > Pb (80%), soit l'ordre inverse de la sélectivité d'adsorption. L'hydroxyde de sodium était moins efficace avec des taux de désorption de Zn (62%) > Pb (12%) > Cu (7%). Le zinc était l'ion le plus relargué par les fibres de lin, confirmant ainsi des liaisons faibles probablement du type physisorption. Le cuivre et le plomb étaient moins désorbés, confirmant des liaisons chimiques plus fortes de type chimisorption. L'eau ultrapure, par ailleurs, a montré une pérennité de fixation des ions.

Ces résultats d'adsorption sur les fibres de lin et le charbon actif d'anas de lin, et ceux de désorption par les fibres de lin nous mènent à supposer que les liaisons établies entre le plomb et la surface d'adsorbant sont dues à la chimisorption, principalement la complexation de sphère interne et l'échange ionique, tandis que les liaisons de zinc sont très probablement dues à la physisorption impliquant des mouvements de diffusion à l'intérieur des pores de l'adsorbant ainsi que des interactions électrostatiques. Le cuivre, lui, peut être concerné par les deux types de liaisons.

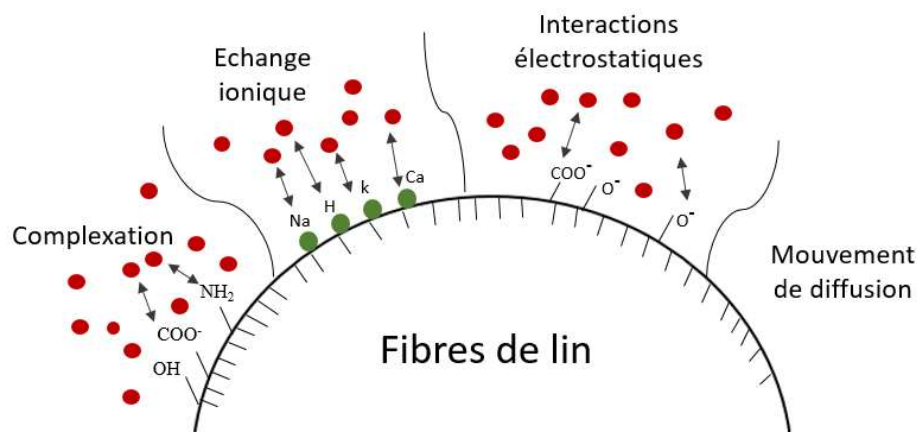


Schéma de synthèse des processus d'adsorption principaux sur les fibres de lin

CONCLUSION ET PERSPECTIVES



Conclusion générale et perspectives

La contamination des eaux de ruissellement en milieu urbain devient un problème chronique impactant la qualité des eaux de surface ou souterraines. Le but de ces travaux de thèse est d'étudier des procédés d'élimination des ions métalliques dissous par biosorption avec des coproduits de lin et d'analyser leur efficacité pour envisager la conception d'un ouvrage expérimental de filtration des eaux de ruissellement sur le territoire havrais.

Les essais d'adsorption avec les trois métaux zinc, cuivre et plomb en solution mono-métallique ou tri-métallique ont montré une bonne efficacité d'adsorption des fibres de lin dans les deux systèmes compétitifs et non-compétitifs. Les capacités maximales d'adsorption sont plus importantes en solution monométallique, respectivement 71, 128 et 112 mmol/kg pour le zinc, cuivre et plomb. Elles sont de 8, 57, et 82 mmol/kg respectivement en solution trimétallique. L'ordre de sélectivité d'adsorption est - $Pb > Cu > Zn$ - dans les deux cas. Les études de cinétique, des effets de la concentration de l'adsorbant et du pH menés à la concentration métallique 0,04 mmol/L ont confirmé ce résultat. La cinétique d'adsorption est très rapide et l'équilibre est atteint au bout de 60 min de contact. A faible pH, une difficulté d'adsorption des ions est observée, liée à la présence des ions H^+ en solution. Ces derniers chargent positivement l'adsorbant et empêchent l'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb par des forces électrostatiques répulsives. Avec des quantités importantes d'adsorbant, la disponibilité des sites d'adsorption augmente et l'effet de compétition diminue. Ainsi, l'adsorption des trois métaux augmente.

Le tracé des isothermes a globalement montré une meilleure corrélation avec le modèle de Langmuir, supposant ainsi une surface homogène de l'adsorbant et une adsorption monocouche. Toutefois, le cas du zinc en solution trimétallique est écarté car les capacités d'adsorption du zinc diminuent en fonction de la concentration à l'équilibre, en raison de sa coexistence avec le cuivre et plomb en solution qui empêche sa bonne adsorption.

Les essais de désorption des ions de zinc, cuivre et plomb adsorbés sur les fibres ont été menés avec des solutions acides (nitrique HNO_3 et chlorhydrique HCl), une solution basique (hydroxyde de sodium $NaOH$), et de l'eau ultra-pure. Une grande désorption de ces ions est observée à différentes concentrations métalliques en solution tri-métallique (0,04, 0,07, 0,1 et 0,2 mmol/L) avec une concentration de 10^{-2} mol/L des agents désorbants acides et basique. Le zinc est entièrement désorbé avec les désorbants acides, le cuivre est désorbé à plus de 90% et le plomb à plus de 70%. L'hydroxyde de sodium est moins efficace pour la désorption des trois

métaux avec des taux variant de 42% à 52% pour le zinc, 3% à 7% pour le cuivre et 7% à 15% pour le plomb. L'ordre de désorption $Zn > Cu > Pb$ est inverse à celui d'adsorption. Cet ordre de désorption était attendu, compte tenu de la faible adsorption du zinc observé en présence du cuivre et du plomb, témoignant de sa facilité à être échangé par d'autres ions. Dans l'eau ultrapure, on note une absence de relargage des ions adsorbés. Ce dernier résultat atteste de la pérennité de l'adsorption des ions métalliques sur les fibres de lin.

Sous les concentrations 10^{-3} mol/L et 10^{-4} mol/L des agents de désorption, l'efficacité de désorption est moins élevée. Une chute considérable des taux de désorption est observée avec la concentration 10^{-4} mol/L pour les trois ions, résultants en 38% et 45% seulement de désorption de zinc, 7% et 12% pour le cuivre et aucune désorption du plomb avec les acides chlorhydrique et nitrique respectivement. Aucune désorption n'a été observée avec l'hydroxyde de sodium à 10^{-4} mol/L. Ces résultats montrent que la concentration de l'agent de désorption a été montrée est un paramètre important dans l'efficacité de désorption des métaux.

L'étude de désorption des ions de zinc et cuivre dans une solution monométallique de plomb a permis de confirmer les phénomènes obtenus en adsorption trimétallique. Suite à la remise des fibres chargées en zinc et cuivre dans la solution de plomb, ce dernier s'est adsorbé très favorablement. Parallèlement, un pourcentage d'ions de zinc et de cuivre s'est désorbé dans la solution de plomb. A l'équilibre, on retrouve des taux d'adsorption des trois métaux proches de ceux obtenus dans l'étude de l'adsorption du système trimétallique.

Pour améliorer l'adsorption des ions métalliques, un charbon actif d'anas de lin, préparé au laboratoire LSPC de l'INSA-Rouen, a été testé. Il a montré une meilleure capacité d'adsorption en comparaison avec les fibres de lin, avec une hausse de 72%, 56% et 27% respectivement pour le zinc, cuivre et plomb, en solution trimétallique. Les capacités maximales obtenues sont de 13,87, 90,26 et 104,04 mmol/kg respectivement. Les études de cinétique, des effets de pH et de la concentration en adsorbant ont montré les mêmes observations obtenues avec les fibres de lin. La sélectivité d'adsorption - $Pb > Cu > Zn$ - est similaire à celle observée avec les fibres. Les résultats d'isothermes d'adsorption du plomb ont montré un meilleur calage avec le modèle de Freundlich, le calage avec le modèle de Langmuir restant aussi satisfaisant. Les isothermes d'adsorption pour le cuivre sont correctement calées par les deux modèles. Le zinc, étant très faiblement adsorbé, ses isothermes ne peuvent être simulées.

En vue de l'utilisation des fibres de lin dans un ouvrage de filtration des eaux de ruissellement dans le territoire havrais, des essais d'adsorption (en batch et en colonne) dans des conditions

proches de celles des eaux de ruissellement ont été réalisés. A faibles concentrations métalliques ($Zn \approx 850 \mu\text{g/L}$, $Cu \approx 350 \mu\text{g/L}$, $Pb \approx 200 \mu\text{g/L}$), les fibres de lin restent efficaces avec des taux d'adsorption de 89%, 81% et 92% pour le zinc, cuivre et plomb. L'influence des cations fréquemment présents dans les eaux de ruissellement, comme les ions de calcium Ca^{2+} , magnésium Mg^{2+} , potassium K^+ et sodium Na^+ , a également été examinée. La variation de la force ionique par ajout de ces cations a principalement une influence sur la capacité d'adsorption du zinc dont le taux d'adsorption chute de 89% à 50% quand la concentration de ces cations varie de 0 à 20 mg/L. La variation de la force ionique a peu d'influence sur l'adsorption du cuivre et presque aucune sur le plomb, suggérant ainsi une fixation pérenne de ces deux métaux sur les fibres de lin en présence de ces cations. Les essais de filtration en colonne remplie de sable et de fibres de lin ont montré une très bonne efficacité épuratoire avec les mêmes faibles concentrations. Le composite sable-fibres retient respectivement 94,0%, 96,0% et 98,7% des ions de zinc, cuivre et plomb, contenus dans la solution injectée dans la colonne. Aucun relargage des ions de cuivre et plomb n'est observé suite à une circulation d'eau ultrapure. Un faible relargage de zinc est observé.

Perspectives de recherche

Ce travail ne s'est intéressé qu'aux trois composés métalliques, les plus présents dans les eaux de ruissellement et il a été montré les nombreuses interactions suggérant des mécanismes d'interfaces qui nécessiteront une caractérisation approfondie des fibres de lin et du charbon actif. Des investigations sur l'élimination d'autres micropolluants dissous, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les pesticides, les alkylphénols et les phtalates qui peuvent également s'adsorber, doivent compléter l'étude de l'épuration des eaux de ruissellement. Il est important de confirmer l'efficacité des adsorbants à base de fibres végétales en présence de ces molécules, qui pourront se dégrader. Si les essais batch s'avèrent pertinents pour étudier les interactions entre les composés ioniques, la fixation des molécules organiques sera plus complexe à étudier. Le co-transport des pollutions métalliques, sur les particules ou par solutés ioniques, doit être examiné dans les essais de colonne afin de prévoir les effets de colmatage dans le milieu filtrant.

L'ensemble de ces études en laboratoire doivent permettre l'optimisation de la conception d'un dispositif de filtration constitué de sable et de fibres de lin qui sera installé sur un site havrais à l'entrée d'une noue. Une caractérisation approfondie des spécificités locales, (précipitations, retombées atmosphériques) sera nécessaire pour préciser la variabilité des conditions

physicochimiques des eaux de ruissellement et les effets sur les performances épuratoires du dispositif. Les conditions de saturation de l'adsorption des fibres et les risques de désorption des polluants, de colmatage éventuel doivent être également précisés pour définir la durée de vie des filtres. Une attention particulière sera donnée à la dégradabilité des fibres de lin et le développement bactériologique pouvant se produire suite aux cycles saturation-désaturation. L'impact de la dégradabilité sur l'adsorption et la désorption des polluants devra être étudié. Si l'usage des fibres de lin se généralise dans la gestion intégrée des eaux de ruissellement et peut même être étendue pour le traitement des eaux usées domestiques et industrielles, le devenir de quantités importantes de fibres polluées devra être examiné par désorption. Une étude de marché devra accompagner son développement.





Publications et congrès

Publication en revue internationale

- **Kajeiou, M.**, Alem, A., Mezghich, S., Ahfir, N. D., Mignot, M., Devouge-Boyer, C., & Pantet, A. (2020). Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers. *Chemosphere*, 127505.

Congrès international

- **Mai 2020** : Congrès international **EGU 2020**, vienne, Autriche.
M.Kajeiou, A.Alem, A.Pantet, S.Mezghich, N-D.Ahfir. Heavy metals removal by flax fibers to a further use in urban runoff management systems. *Participation en ligne*.

Congrès nationaux

- **Mai 2021** : Congrès national de l'**AUGC 2021**, 38^{ème} rencontre universitaire de génie civil – Concours René Houbert, France. **M.Kajeiou**. Adsorption et désorption des métaux lourds par les fibres de lin. *Participation orale*.
 - **Juin 2019** : Congrès national de l'**AUGC 2019**, 37^{ème} rencontre universitaire de génie civil, Nice, France.
M.Kajeiou, A.Alem, S.Mezghich, A.Pantet. Adsorption compétitive des métaux lourds sur les fibres de lin. *Participation orale*.
 - **Novembre 2018** : 8^{èmes} Journées doctorales de l'hydrologie urbaine (**JDHU 2018**), Paris, France.
M.Kajeiou, A.Alem, A.Pantet, S.Mezghich, N-D.Ahfir. Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb sur les fibres de lin. *Participation orale*.
 - **Octobre 2018** : Conférence **ECOMAT 2018** sur les écomatériaux, Saint Nazaire, France. **M.Kajeiou**, B.Abbar, A.Alem, A.Pantet, S.Marcotte, N-D.Ahfir. Epuration des eaux de ruissellement par du bioadsorbant. *Participation orale*.
-



ANNEXES





Annexe 1

Les principales méthodes de traitement des eaux industrielles :

1. La précipitation chimique

La précipitation chimique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'industrie pour éliminer les métaux lourds, en raison de sa mise en œuvre simple et peu coûteuse (Ku et Jung, 2001). Elle consiste à utiliser des agents chimiques qui réagissent avec les métaux lourds pour former des précipités insolubles. Ces derniers sont ensuite séparés de l'eau par filtration ou sédimentation. Les processus de précipitation conventionnels comprennent généralement la précipitation d'hydroxydes et de sulfures. Cette méthode ne s'avère être efficace que pour traiter les eaux contenant des concentrations élevées en métaux lourds, à faibles concentrations elle est peu performante (Bilal et al., 2013).

2. La filtration membranaire

La filtration membranaire est une méthode prometteuse d'élimination de métaux lourds. Elle consiste à la séparation des polluants sous l'effet d'un gradient de pression, grâce à une membrane jouant le rôle d'un tamis moléculaire. Toutefois, malgré son rendement élevé, cette technique n'est pas économique dû aux coûts élevés d'exploitation et de maintenance. Les processus de filtration incluent l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse.

L'ultrafiltration est un processus de séparation à basse pression à travers une membrane à pores très fins (2 nm – 50 nm) (Bilal et al., 2013). Elle est basée sur l'utilisation des surfactants (*Micellar enhanced ultrafiltration*) ou des agents complexants polymères (*Polymer enhanced ultrafiltration*). Elle est non destructrice puisqu'elle ne fait pas intervenir des réactions ou changements d'états, et est donc relativement peu énergétique.

L'osmose inverse utilise une membrane semi-perméable (de taille de pores < 2 nm) permettant au fluide de se dissocier des contaminants. Cette technique est susceptible d'éliminer une large gamme d'espèces solubles dans l'eau. Elle est en l'occurrence utilisée dans la désalinisation de l'eau de mer (Shahalem et al., 2002). Par ailleurs, elle nécessite beaucoup d'énergie, ainsi qu'une maintenance et restauration des membranes.

La nanofiltration est un processus intermédiaire qui se situe entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Son rendement élevé, et sa faible consommation d'énergie en comparant avec l'osmose inverse, font d'elle une technique prometteuse d'élimination de métaux lourds des eaux usées et industrielles (Bilal et al., 2013).

L'électrodialyse est une autre méthode de filtration qui consiste à la séparation des ions de la solution aqueuse en appliquant un champ électrique. Ceci est réalisé par l'utilisation des membranes d'échange cationique ou des membranes d'échange anionique. Ce processus a été largement utilisé dans la production des eaux potables à partir des eaux marines, le traitement des eaux industrielles et la production du sel (Sadrzadeh et al., 2009).

3. La coagulation et floculation

La coagulation et floculation, généralement suivies de sédimentation et filtration, constituent un procédé de traitement physico-chimique d'épuration des eaux. Il est principalement utilisé pour éliminer les particules colloïdales. La coagulation consiste à déstabiliser les colloïdes en supprimant les forces inter-colloïdales, par le biais des coagulants comme l'aluminium, le chlorure de fer et le sulfate ferreux (El Samrani et al., 2008). Quant à la floculation, son objectif est de faciliter la sédimentation des particules. Ainsi, par l'ajout d'un floculant, généralement un polymère, les colloïdes se rassemblent, formant des agglomérats appelés « *flocs* » qui peuvent être éliminés par filtration. Cette technique n'est pas reconnue d'être durable, ni écologique, à cause de son coût opérationnel et l'accumulation des boues toxiques régénérées par le processus (Bilal et al., 2013). En outre, les coagulants et floculants traditionnels ne sont pas adaptés pour éliminer les métaux lourds.

4. L'échange ionique

L'échange ionique est également une approche de traitement des eaux qui a été beaucoup utilisée pour éliminer les métaux lourds. Elle se caractérise par sa grande efficacité, sa cinétique rapide, et ne régénère pas des coproduits toxiques (Kang et al., 2004 ; Cavaco et al., 2007). Les résines d'échange ionique, surtout synthétiques, ont une grande capacité d'échanger les cations avec les métaux lourds se trouvant dans les solutions aqueuses (Alyüz et al., 2009). Bien que les résines d'échange ionique donnent de très bons résultats, elles doivent néanmoins être constamment remplacées pour assurer une bonne efficacité, ce qui résulte en un coût onéreux.

5. Le traitement électrochimique

La méthode électrochimique implique le dépôt des métaux sur la surface d'une cathode, et permet ainsi leur récupération dans leur état élémentaire. C'est un traitement souvent combinée avec d'autres techniques comme l'ultrafiltration ou la coagulation (Chen et al., 2004). Néanmoins, cette technique demande un investissement en capital important ainsi qu'une demande couteuse en électricité, ce qui limite son application.

Annexe 2

Préparation des charbons actifs

Il existe deux processus de production du charbon actif, l'activation physique et l'activation chimique. La première est la plus commune des méthodes de production du charbon actif. Ce processus se déroule en deux étapes. La première étape, la carbonisation, consiste à pyrolyser le matériau dans une atmosphère inerte à une température moyenne entre 300 et 800 °C (Pallarés et al., 2018). Pendant cette étape, les liaisons C-O et C-C se rompent et la fraction volatile du matériau précurseur, formée de gaz et de goudron, se libère. Un résidu carboné riche en anneaux aromatiques carbonés, appelé « char », est alors obtenu. Ayant une structure poreuse rudimentaire, une deuxième étape d'activation est nécessaire afin d'élargir la porosité existante et améliorer la capacité d'adsorption. Au début de l'activation, le carbonisat subit les processus suivants :

- L'élimination de dépôts de goudron
- L'ouverture des pores rudimentaires formés lors de la pyrolyse
- Le développement de nouveaux pores

Ensuite, le processus majeur qui s'installe le long de l'activation est l'élargissement des pores tandis que les premiers processus deviennent très réduits (Zhang et al., 2014).

Les agents activants les plus répandus sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison des deux. Ce choix revient à la nature endothermique de leurs réactions ((1) et (2) respectivement), ce qui permet de faciliter le contrôle du processus.

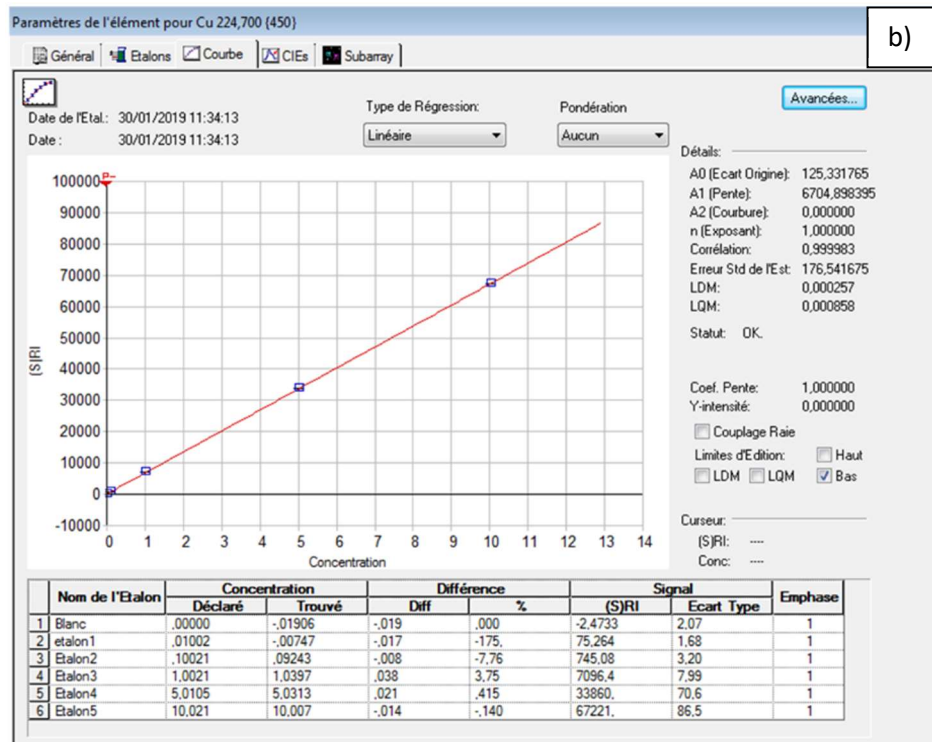
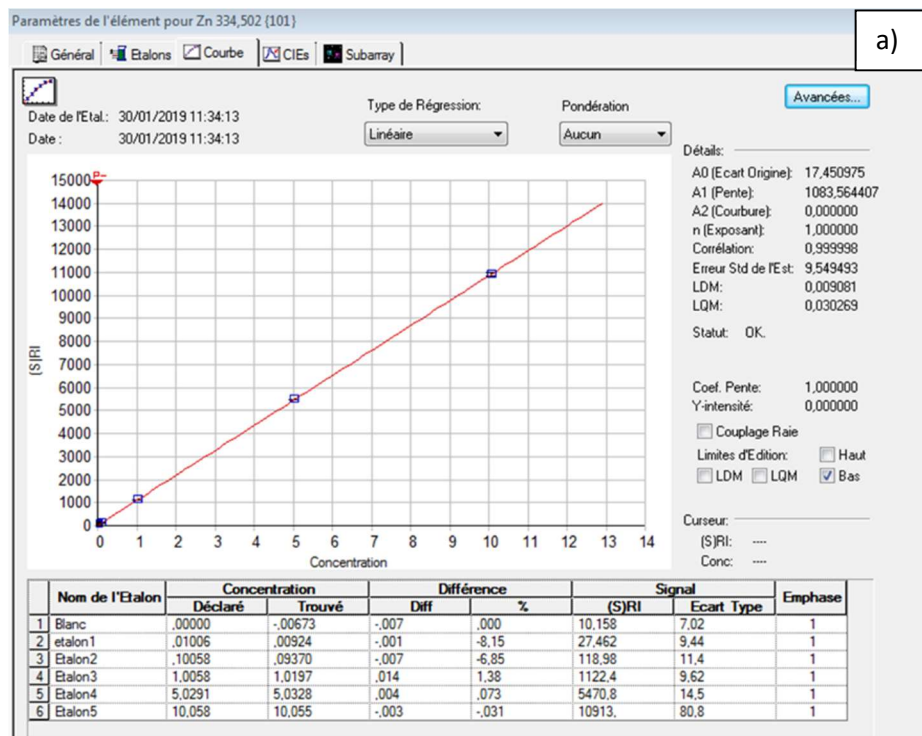


En outre, le dioxyde de carbone favorise le développement des micropores (largeur inférieure à 2 nm), alors que la vapeur d'eau favorise l'élargissement des micropores. Ainsi, les charbons actifs préparés par la vapeur d'eau présentent plutôt un volume important de mésopores (largeur entre 2 et 50 nm) et de macropores (largeur supérieure à 50 nm) (Molina-Sabio et al., 1996). Seuls les micropores et les mésopores sont responsables sur la capacité d'adsorption des charbons actifs.

Le matériau précurseur peut également subir une activation chimique qui permet d'obtenir en une seule étape, un charbon actif avec de bonnes qualités d'adsorption. Dans ce cas, le matériau est imprégné d'un agent chimique comme l'hydroxyde de potassium KOH, l'acide sulfurique H₃PO₄, ou le chlorure de zinc ZnCl₂ et est soumis à un processus de carbonisation à des températures modérées (550 °C). Le charbon actif résultant est ensuite lavé pour éliminer les agents ajoutés (Pallarés et al., 2018).

Les caractéristiques du charbon actif en tant qu'adsorbant, à savoir sa capacité d'adsorption et sa sélectivité envers les espèces chimiques à adsorber, dépend principalement de sa structure microcristalline conditionnée par la nature du matériau précurseur et le processus d'activation qu'il a subi, en plus des conditions de la pyrolyse, le degré de température et le temps d'activation. Le matériau résultant peut également avoir une porosité très variée, avec des pores allant de moins de 1 nm à plus de 1000 nm. L'application finale du charbon actif est déterminée selon sa porosité et les propriétés chimiques de sa surface.

Annexe 3



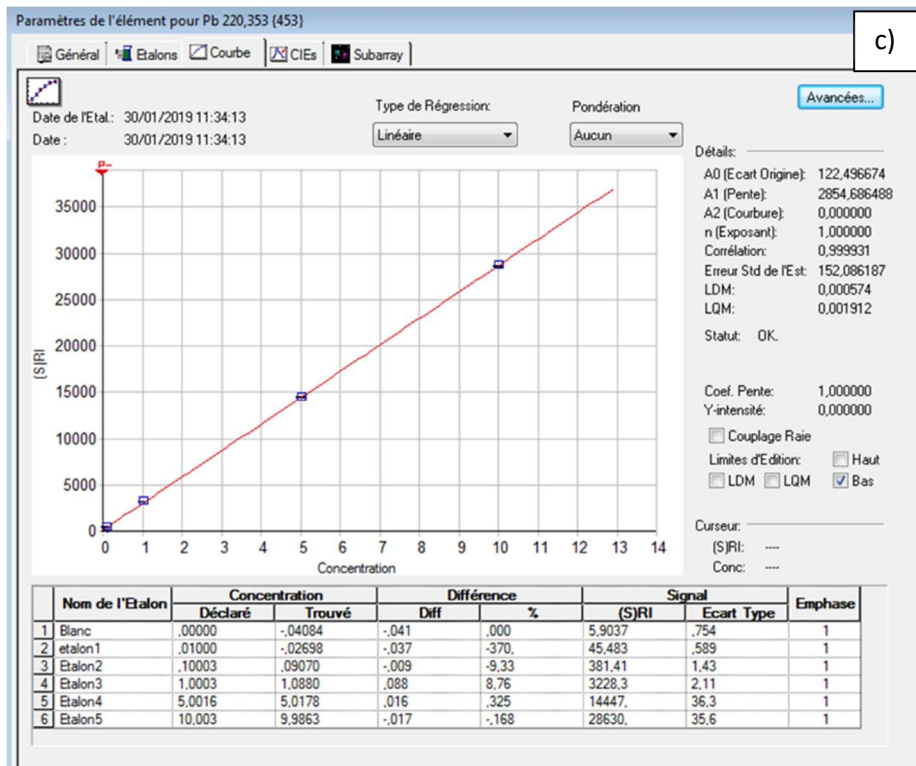


Figure A.1. Les courbes d'étalonnage des ions de a) zinc, b) cuivre et c) plomb de l'ICP-AES.

Annexe 4

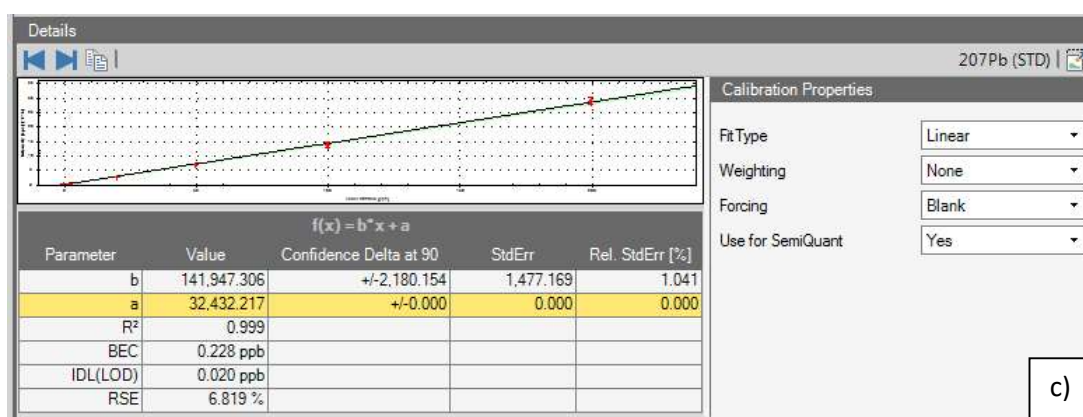
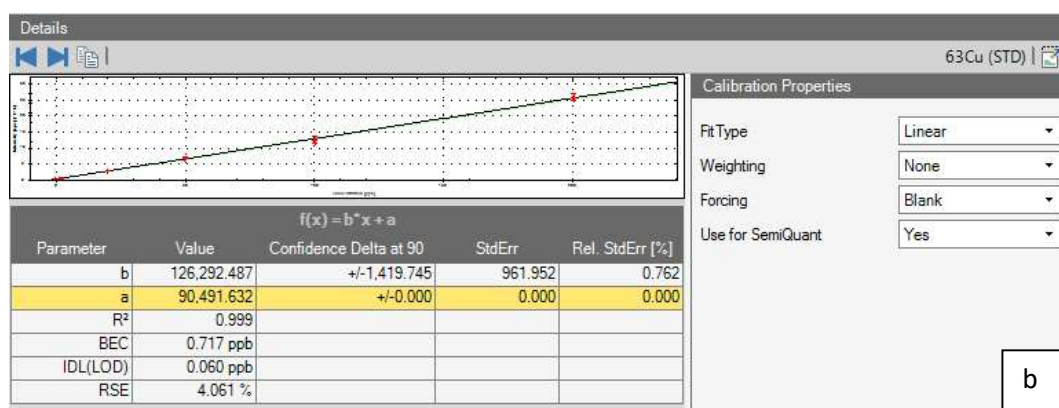
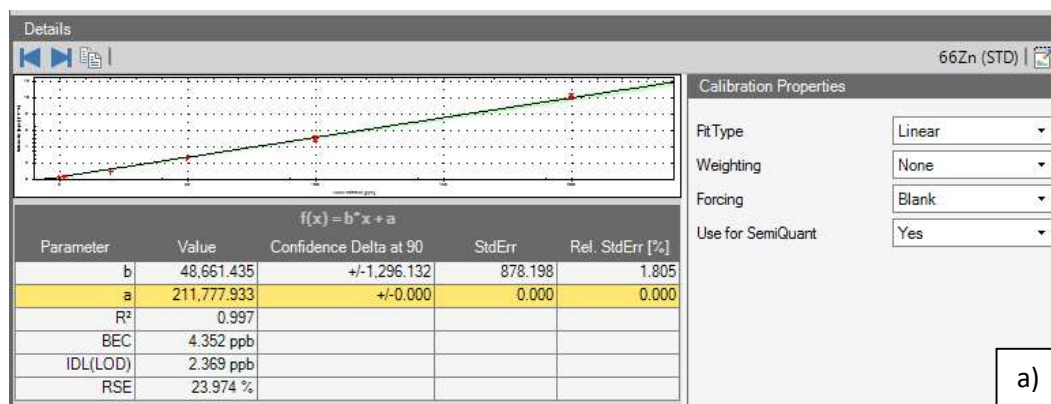


Figure A.2. Les courbes d'étalonnage des ions de a) zinc, b) cuivre et c) plomb, par l'appareil ICP-MS.





RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Références :

Abbar, B., 2018. Influence de la physico-chimie des eaux de ruissellement sur la vulnérabilité des ouvrages de rétention, Thèse de doctorat, Normandie Université Le Havre.

Abbar, B., Alem, A., Marcotte, S., Pantet, A., Ahfir, N. D., Bizet, L., & Duriatti, D. (2017). Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 639-647.

Abd-elfattah, A. L. Y., & Wada, K. (1981). Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science*, 32(2), 271-283.

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.

Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 387-419. Bliss, D. J., Neufeld, R. D., & Riess, R. J. (2009). Storm water runoff mitigation using a green roof. *Environmental Engineering Science*, 26, 407-417.

Aguayo-Villarreal, I. A., Bonilla-Petriciolet, A., & Muñiz-Valencia, R. (2017). Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 686-695.

Ahmedna, M., Johns, M. M., Clarke, S. J., Marshall, W. E., & Rao, R. M. (1997). Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75(1), 117-124.

Ajjabi, L.C., Chouba, L. (2009). Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *J. Environ. Manag.* 90, 3485-3489.

Akin, D. E. (2012). Linen most useful: perspectives on structure, chemistry, and enzymes for retting flax. *ISRN biotechnology*, 2013.

Akpor, O.B., Ohiobor, G.O., Olaolu, T.D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effect and remediation. *Adv. Biosci. Bioeng.* 2 (4), 37-43.

Aksu, Z., & Balibek, E. (2007). Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous materials*, 145(1-2), 210-220.

Al-Asheh, S., & Duvnjak, Z. (1998). Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms. *Separation Science and Technology*, 33(9), 1303-1329.

Ali, I. (2014). Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level. *Separation & Purification Reviews*, 43(3), 175-205.

Ali, I., AL-Othman, Z. A., & Alwarthan, A. (2016). Green synthesis of functionalized iron nano particles and molecular liquid phase adsorption of ametryn from water. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1168-1174.

Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., Parnian, M.J. (2013). Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 220, 237-243.

Alloway, B. J. (Ed.). (2012). Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (Vol. 22). Springer Science & Business Media.

Alloway, B.J., Jakson, A.P (1991). The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *The science of the Total Environment*, vol. 100, pp. 151-176.

Alonso, J. J. S., El Kori, N., Melián-Martel, N., & Del Río-Gamero, B. (2018). Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. *Journal of environmental management*, 217, 337-345.

- Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M., Abu Foul, A. (2013). Application of response surface methodology (RSM) for optimization of Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺ removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (12), 2141–2151.
- Alsop, S., Ebbs, S., & Retzlaff, W. (2010). The exchangeability and leachability of metals from select green roof growth substrates. *Urban Ecosystems*, 13(1), 91-111.
- Aman, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Bano, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids Surf., A* 63, 116–121.
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N. (2009). Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*. *Colloids Surf., B* 337, 67–73.
- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *J. Environ. Sci.* 23 (12), 1989–1998.
- Ansari, M., Aroujalian, A., Raisi, A., Dabir, B., Fathizadeh, M. (2014). Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method. *Adv. Powder Technol.* 25 (2), 722–727. Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.* 99, 2766–2777.
- Antunes, W. M., Luna, A. S., Henriques, C. A., & da Costa, A. C. A. (2003). An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. *Electronic Journal of Biotechnology*, 6(3), 174-184.
- Ariffin, N., Abdullah, M.M.A.B., Mohd Arif Zainol, M.R.R., Murshed, M.F., Zain, H., Faris, M.A., Bayuaji, R., 2017. Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer. *MATEC Web Conf.* 97, 01023.
- Asasian, N., Kaghazchi, T., & Soleimani, M. (2012). Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 283-289.
- ASCE and Water Environment Federation (WEF), (1992). Design and construction of urban storm-water management systems: ASCE manual of practice no. 77, New York, 390–395.
- Atkins, P., & De Paula, J. (2012). *Elements of Physical Chemistry* 839–841.
- Auby, I., Manaud, F., Maurer, D., Trut, G., (1994). Étude de la prolifération des algues vertes dans le bassin d'Arcachon, 163 p. + annexes.
- Awoyemi, A., 2011. Understanding the Adsorption of PAHs from Aqueous Phase on to Activated Carbon. Thesis
- Babel, S., Kurniawan, T.A. (2004). Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere* 54 (7), 951–967.
- Bäckström, M. (2002). Sediment transport in grassed swales during simulated runoff events. *Water Science and Technology*, 45, 41–49.
- Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H. (2007). The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters. *Enzym. Microb. Technol.* 41, 98–102.
- Baize, D (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. Paris: INRA, 1997, 410 p.
- Baklanov, A., Hänninen, O., Slørdal, L. H., Kukkonen, J., Bjergene, N., Fay, B., ... & Rasmussen, A. (2007). Integrated systems for forecasting urban meteorology, air pollution and population exposure.
- Bakr, A. R., Fu, G. Y., & Hedeem, D. (2020). Water quality impacts of bridge stormwater runoff from scupper drains on receiving waters: A review. *Science of The Total Environment*, 138068.
- Baley, C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(7), 939-948.
- Balköse, D., & Baltacioğlu, H. (1992). Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 54(4), 393-397.
-
-

- Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 4, 361–377.
- Barrett, M. E., Walsh, P. M., Malina, J. F., & Charbeneau, R. J. (1998). Performance of vegetative control for treating highway runoff. *Journal of Environmental Engineering*, 124, 1121–1128.
- Bartelt-Hunt, S. (2012). Evaluation of the Environmental Impacts of Bridge Deck Runoff—Preliminary Draft (No. SPR-P1 (12) M315).
- Basso, M. C., Cerrella, E. G., & Cukierman, A. L. (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(15), 3580-3585.
- Basu, G., Roy, A. N., Sanyal, P., Mitra, K., Mishra, L., & Ghosh, S. K. (2019). Bioengineering of river earth embankment using natural fibre-based composite-structured geotextiles. *Geotextiles and Geomembranes*, 47(4), 493-501.
- Bayramoglu, G., Arica, M.Y., 2008. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chem. Eng. J.* 143, 133–140.
- Beecham, S., Pezzaniti, D., & Kandasamy, J. (2012, March). Stormwater treatment using permeable pavements. In *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management* (Vol. 165, No. 3, pp. 161-170). Thomas Telford Ltd.
- Berndtsson, J. C., Emilsson, T., & Bengtsson, L. (2006). The influence of extensive vegetated roofs on runoff water quality. *Science of the Total Environment*, 355(1-3), 48-63.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical engineering journal*, 157(2-3), 277-296.
- Bhuvaneshwari, S., Sruthi, D., Sivasubramanian, V., & Kanthimathy, K. (2012). Regeneration of chitosan after heavy metal sorption.
- Bianchini, F., & Hewage, K. (2012). How “green” are the green roofs? Lifecycle analysis of green roof materials. *Building and Environment*, 48, 57–65.
- Bogoeva-Gaceva, G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Grozdanov, A., Gentile, G., & Errico, M. E. (2007). Natural fiber eco-composites. *Polymer composites*, 28(1), 98-107.
- Bono, P., Le Duc, A., Lozachmeur, M., & Day, A. (2015). Matériaux: les nouveaux champs de recherche et développement pour la valorisation des fibres végétales techniques (lin fibres et chanvre). *OCL*, 22(6), D613.
- Bos, H. L., & Donald, A. M. (1999). In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres. *Journal of materials science*, 34(13), 3029-3034.
- Bourmaud, A., Beaugrand, J., Shah, D. U., Placet, V., & Baley, C. (2018). Towards the design of high-performance plant fibre composites. *Progress in Materials Science*, 97, 347-408.
- Bourmaud, A., Morvan, C., & Baley, C. (2010). Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 662-667.
- Bozbaş, S. K., & Boz, Y. (2016). Low-cost biosorbent: *Anadara inaequalis* shells for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 144-152.
- Božić, D., Stanković, V., Gorgievski, M., Bogdanović, G., & Kovačević, R. (2009). Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 684-692.
- 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.
- Brusseau, M. L., Jessup, R. E., & Rao, P. S. C. (1991). Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. *Environmental Science & Technology*, 25(1), 134-142.
-
-

- Buccola, N., & Spolek, G. (2011). A pilot-scale evaluation of greenroof runoff retention, detention, and quality. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1-4), 83-92.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., & Martín-Lara, M. A. (2013). Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological engineering*, 58, 344-354.
- Carpenter, D. D., & Kaluvakolanu, P. (2011). Effect of roof surface type on storm-water runoff from full-scale roofs in a temperate climate. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 137, 161–169.
- Carter, T.L., & Rasmussen, T.C. (2005). Vegetated roofs as a stormwater best management practice in an ultra-urban watershed. Edited by K.J. Hatcher. *Proceedings of the 2005 Georgia Water Resources Conference*, University of Georgia, Athens, GA.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian soil quality guidelines for potentially carcinogenic and other PAHs: scientific criteria document. CCME: Winnipeg: 2010.
- CEI (Comprehensive Environmental Inc.). (2008). *New Hampshire Stormwater Manual. Volume 1: Stormwater and antidegradation*. Concord: NH. Comprehensive Environmental Inc. & New Hampshire Department of Environmental Services. WD-08-20A.
- Célino, A., Fréour, S., Jacquemin, F., & Casari, P. (2013). Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(1), 297-306.
- Celus, M., Kyomugasho, C., Van Loey, A. M., Grauwet, T., & Hendrickx, M. E. (2018). Influence of pectin structural properties on interactions with divalent cations and its associated functionalities. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(6), 1576-1594.
- Chapman, C., & Horner, R. R. (2010). Performance assessment of a street-drainage bioretention system. *Water Environment Research*, 82(109), 109–119.
- Charlet, K., Baley, C., Morvan, C., Jernot, J. P., Gomina, M., & Bréard, J. (2007). Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(8), 1912-1921.
- Chen, H., Dai, G., Zhao, J., Zhong, A., Wu, J., & Yan, H. (2010). Removal of copper (II) ions by a biosorbent—Cinnamomum camphora leaves powder. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 228-236.
- 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.
- Cherqui, Frédéric & Werey, Caty & Le Nouveau, Nathalie & Rodriguez, F. & Sibeud, Elisabeth & Joannis, Claude & Barraud, Sylvie. (2016). De la gestion patrimoniale des réseaux d'assainissement aux techniques alternatives de gestion des eaux pluviales, une nouvelle histoire à écrire pour la gestion intégrée des eaux urbaines. *Sciences, eaux et territoires*.
- Chocat, B. (1997). *Encyclopédie de l'Hydrologie Urbaine (Encyclopedia of Urban Hydrology)*. Lavoisier TEC&DOC: Lavoisier, Paris, France.
- Chocat, B., Krebs, P., Marsalek, J., Rauch, W., Schilling, W., 2001. Urban drainage redefined; from stormwater removal to integrated management. *Water Sci. Technol.* 43 (5), 61–68.
- Choi, H.J., Yu, S.W., Kim, K.H., 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *J. Taiwan Instit. Chem. E* 63, 482–489.
- Chong, H. L. H., Chia, P. S., & Ahmad, M. N. (2013). The adsorption of heavy metal by Bornean oil palm shell and its potential application as constructed wetland media. *Bioresource technology*, 130, 181-186.
- Coelho, G. F., Gonçalves Jr, A. C., Nóvoa-Muñoz, J. C., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & 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.
-
-

- Coelho, G. F., Gonçalves Jr, A. C., Nóvoa-Muñoz, J. C., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & 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.
- Coelho, G. F., Gonçalves Jr, A. C., Tarley, C. R. T., Casarin, J., Nacke, H., & Francziskowski, M. A. (2014). Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. *Ecological Engineering*, 73, 514-525.
- Coffman, L. S. (2002). Low-impact development: an alternative stormwater management technology. In R. L. France (Ed.), *Handbook of water sensitive planning and design* (pp. 97–124). Washington, D.C.: Lewis.
- Cojocaru, C., Diaconu, M., Cretescu, I., Savic, J., Vasic, V. (2009). Biosorption of copper (II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass. *Colloids Surf., A* 335, 181–188.
- Collins, K. A., Hunt, W. F., & Hathaway, J. M. (2008). Hydrologic comparison of four types of permeable pavement and Standard Asphalt in Eastern North Carolina. *Journal of Hydrologic Engineering*, 13, 1146–1157.
- Collins, K. A., Hunt, W. F., & Hathaway, J. M. (2010). Side-by-side comparison of nitrogen species removal for four types of permeable pavement and Standard Asphalt in Eastern North Carolina. *Journal of Hydrologic Engineering*, 15, 512–521.
- Conrad, K., & Hansen, H. C. B. (2007). Sorption of zinc and lead on coir. *Bioresource Technology*, 98(1), 89-97.
- Cousins, W. J. (1978). Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content. *Wood science and technology*, 12(3), 161-167.
- Cutillas-Barreiro, L., Ansias-Manso, L., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2014). Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: batch-type and stirred flow chamber experiments. *Journal of environmental management*, 144, 258-264.
- Dambies, L., Vincent, T., & Guibal, E. (2002). Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. *Water Research*, 36(15), 3699-3710.
- Dang, V. B. H., Doan, H. D., Dang-Vu, T., & Lohi, A. (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresource technology*, 100(1), 211-219.
- Dang, V. B. H., Doan, H. D., Dang-Vu, T., & Lohi, A. (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresource technology*, 100(1), 211-219.
- Datye, K. R., & Gore, V. N. (1994). Application of natural geotextiles and related products. *Geotextiles and Geomembranes*, 13(6-7), 371-388.
- Davis, A. P. (2008). Field performance of bioretention: hydrology impacts. *Journal of Hydrologic Engineering*, 13, 90–95.
- Davis, A. P., Hunt, W. F., Traver, R. G., & Clar, M. (2009). Bioretention technology: overview of current practice and future needs. *Journal of Environmental Engineering*, 135, 109–117.
- DeBusk, K.M., & Wynn, K.M. (2011). Storm-water bioretention for runoff quality and quantity mitigation. *Journal of Environmental Engineering*, 137, 800–808.
- Deliyanni, E.A., Kyzas, G.Z., Triantafyllidis, K.S., Matis, K.A. (2015). Activated carbons for the removal of heavy metal ions: a systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *De Gruyter Open* 13, 699–708.
- DeNardo, J. C., Jarrett, A. R., Manbeck, J. B., Beattie, D. J., & Berghage, R. D. (2005). Stormwater mitigation and surface temperature reduction by green roofs. *Transactions of the ASABE*, 48, 1491–1496.
-
-

- Deng, L.P., Su, Y.Y., Su, H., Wang, X.T., Zhu, X.B. (2007). Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *J. Hazard. Mater.* 143, 220–225.
- Deng, Y., Huang, S., Laird, D. A., Wang, X., & Meng, Z. (2019). Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single-and binary-metal systems. *Chemosphere*, 218, 308-318.
- Dewilde, B. (1983). 20 eeuwen vlas in Vlaanderen. Lannoo.
- Dierkes, C., Holte, A., & Geiger, W. F. (1999). Heavy metal retention within a porous pavement structure. Proc. 8th International Conference on Urban Storm Drainage, August 30-September 3, Sydney, Australia.
- Dietz, M. E. (2007). Low impact development practices: a review of current research and recommendations for future directions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 186, 351– 363.
- Dietz, M. E., & Clausen, J. C. (2005). A field evaluation of rain garden flow and pollutant treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 167, 123–138.
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., ... & Cai, X. (2016). Competitive removal of Cd (II) and Pb (II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. *RSC advances*, 6(7), 5223-5232.
- DoD (Department of Defense). (2004). The low impact development manual, UFC-3-210-10.
- Dos Santos, W. N., Cavalcante, D. D., da Silva, E. G. P., das Virgens, C. F., & de Souza Dias, F. (2011). Biosorption of Pb (II) and Cd (II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber). *Microchemical Journal*, 97(2), 269-273.
- Dreelin, E. A., Fowler, L., & Carroll, C. R. (2006). A test of porous pavement effectiveness on clay soils during natural storm events. *Water Research*, 40(4), 799-805.
- Duan, S., Li, J., Liu, X., Wang, Y., Zeng, S., Shao, D., & Hayat, T. (2016). HF-free synthesis of nanoscale metal-organic framework NMIL-100 (Fe) as an efficient dye adsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), 3368-3378.
- Dunnett, N., Nagase, A., Booth, R., & Grime, P. (2008). Influence of vegetation composition on runoff in two simulated green roof experiments. *Urban Ecosystems*, 11(4), 385-398.
- Durin, B. (2006). Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques. Université de Nantes, Nantes, 376.
- Eccles, H., 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trends Biotechnol.* 17, 462–465.
- 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.
- El-Sikaily, A., Nemr, A.E., Khaled, A., Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 148, 216–228.
- Emilsson, T., Berndtsson, J., Mattsson, J., & Rolf, K. (2007). Effect of using conventional and controlled release fertilizer on nutrient runoff from various vegetated roof systems. *Ecological Engineering*, 29, 260–271.
- EPA (1993). Environmental Protection Agency des États-Unis. Urban runoff pollution, prevention and control planning, Office of research and development center for environmental research information, Cincinnati, Ohio.
- EPA, U. (2003). Protecting Water Quality from Urban Runoff.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2), 309–314.
- Ergas, S. J., Sengupta, S., Siegel, R., Pandit, A., Yao, Y., & Yuan, X. (2010). Performance of nitrogen-removing bioretention systems for control of agricultural runoff. *Journal of Environmental Engineering*, 136(10), 1105–1112.
-
-

- Fach, S., & Geiger, W. F. (2005). Effective pollutant retention capacity of permeable pavements for infiltrated road runoffs determined by laboratory tests. *Water science and technology*, 51(2), 37-45.
- Fan, L., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G., & Yang, F. (2008). Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and pigments*, 76(2), 440-446.
- Fassman, E. A., & Blackbourn, S. (2010). Urban runoff mitigation by a permeable pavement system over impermeable soils. *Journal of Hydrologic Engineering*, 15(6), 475-485.
- Feng, N. C., Guo, X. Y., & Liang, S. (2009). Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu (II) by chemically modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(5), 1365-1370.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2006). Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification technology*, 50(1), 132-140.
- Fioretti, R., Palla, A., Lanza, L. G., & Principi, P. (2010). Green roof energy and water related performance in the Mediterranean climate. *Building and environment*, 45(8), 1890-1904.
- Flanagan, K., Branchu, P., Boudahmane, L., Caupos, E., Demare, D., Deshayes, S., ... & Gromaire, M. C. (2018). Field performance of two biofiltration systems treating micropollutants from road runoff. *Water research*, 145, 562-578.
- 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.
- Flanagan, K., Branchu, P., Boudahmane, L., Caupos, E., Demare, D., Deshayes, S., Dubois, P., Kajeiou, M., Meffrat, L., Partibane, C., Saad, M., Vitart de Abreu Lima, M., & Gromaire, M.-C. (2019). Stochastic Method for Evaluating Removal, Fate and Associated Uncertainties of Micropollutants in a Stormwater Biofilter at an Annual Scale. *Water*, 11(3), 487.
- Fletcher, T. D., Shuster, W., Hunt, W. F., Ashley, R., Butler, D., Arthur, S., ... & Mikkelsen, P. S. (2015). SUDS, LID, BMPs, WSUD and more—The evolution and application of terminology surrounding urban drainage. *Urban Water Journal*, 12(7), 525-542.
- Franck, R. R. (Ed.). (2005). *Bast and other plant fibres* (Vol. 39). Crc Press.
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manag.* 92, 407–418.
- Gabet, S. (2004). *Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique* (Doctoral dissertation, Limoges).
- Gabr, R.M., Hassan, S.H.A., Shoreit, A.A.M. (2008). Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 62 (2), 195–203.
- Garg, V.K., Gupta, R., Kumar, R., Gupta, R.K. (2004). Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresour. Technol.* 92 (1), 79–81.
- Goldberg, S. (2014). Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials. *Environmental toxicology and chemistry*, 33(10), 2172-2180.
- Gregoire, B. G., & Clausen, J. C. (2011). Effect of a modular extensive green roof on stormwater runoff and water quality. *Ecological Engineering*, 37, 963–969.
- 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.
-
-

- GRRP (Green Roof Research Program). (2010). The Green roof research program at Michigan State University [online]. <http://www.hrt.msu.edu/greenroof/#Green%20Roof%20> Accessed 12 Feb 2010.
- Guo, M., Qiu, G., & Song, W. (2010). Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. *Waste Management*, 30(2), 308-315.
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 134-142.
- Gupta, H. (2015). Removal of phenanthrene from water using activated carbon developed from orange rind. *Int. J. Sci. Res. Environ. Sci.* 3, 248-255.
- Gupta, V. K., Pathania, D., & Sharma, S. (2017). Adsorptive remediation of Cu (II) and Ni (II) by microwave assisted H₃PO₄ activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2836-S2844.
- Gupta, V.K., Tyagi, I., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., Makhlof, A.S.H., Maazinejad, B., 2015. Nanoparticles as adsorbent; A positive approach for removal of noxious metal ions: a review. *Sci., Technol. Dev.* 34 (3), 195–214.
- Han, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., & Shi, J. (2006). Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1569-1576.
- Haritash, A. K., & Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 1-15.
- Hathaway, A. M., Hunt, W. F., & Jennings, G. D. (2008). A field study of green roof hydrologic and water quality performance. *Transactions of the ASABE*, 51(1), 37-44.
- He, W., Odneval 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
- Henin, S. (1984). La pollution par les nitrates : les problèmes à résoudre, Actes du colloque, La pollution par les nitrates, 23-24 octobre 1984. p. 16-28.
- Herald, E., Lestari, W. W., Permatasari, D., & Arimurti, D. D. (2018). Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 1201-1208.
- Hill, C. A., Norton, A., & Newman, G. (2009). The water vapor sorption behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(3), 1524-1537.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 136 (3): 681-689.
- Holman, H. Y., Tsang, Y. W., & Holman, W. R. (1999). Mineralization of sparsely water-soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in a water table fluctuation zone. *Environmental science & technology*, 33(11), 1819-1824.
- Hong, E., Seagren, E. A., & Davis, A. P. (2006). Sustainable oil and grease removal from synthetic stormwater runoff using bench-scale bioretention studies. *Water Environment Research*, 78(2), 141-155.
- Hsieh, C., & Davis, A. P. (2005). Evaluation and optimization of bioretention media for treatment of urban storm water runoff. *Journal of Environmental Engineering*, 131(11), 1521–1531.
- Hu, W., Zhang, M., Ton-That, M. T., & Ngo, T. D. (2014). A comparison of flax shive and extracted flax shive reinforced PP composites. *Fibers and Polymers*, 15(8), 1722-1728.
- HUD (U.S. Department of Housing and Urban Development). (2003). The practice of low impact development. Office of Policy Development and Research. Washington, D.C. Report prepared by NAHB Research Center, Inc. Contract No. H-21314CA.
-
-

- Hunt, W. F., Smith, J. T., Jadlocki, S. J., Hathaway, J. M., & Eubanks, P. R. (2008). Pollutant removal and peak flow mitigation by a bioretention cell in urban Charlotte, NC. *Journal of Environmental Engineering*, 5(134), 403–408.
- Hunt, W. F., Stephens, S., & Mayes, D. (2002). Permeable pavement effectiveness in Eastern North Carolina. In *Proceedings of 9th International Conference on Urban Drainage*. ASCE, Portland, OR.
- Hunt, W. F., Traver, R. G., Davis, A. P., Emerson, C. H., Collins, K. A., & Stagge, J. H. (2010). Low impact development practices: designing to infiltrate in urban environments. In N. Chang (Ed.), *Effects of urbanization on groundwater* (pp. 308–343). Reston: ASCE, Environmental Water Resources Institute.
- Hutchinson, D., Abrams, P., Retzlaff, R., & Liptan, T. (2003). Stormwater monitoring two ecoroofs in Portland, Oregon, USA. City of Portland Bureau of Environmental Services.
- Ibrahim, H.S., Jamil, T.S., Hegazy, E.Z., 2010. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *J. Hazard. Mater.* 182 (1), 842–847.
- Imamoglu, M., & Tekir, O. (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228(1-3), 108-113.
- Iqbal, M., et R. G. J. Edyvean. 2004. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Minerals Engineering, Processing and Disposal of Minerals Industry Waste '03*, 17 (2): 217-23.
- Issabayeva, G., Aroua, M. K., & Sulaiman, N. M. (2010). Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination*, 262(1-3), 94-98.
- Jai, P.H., Wook, J.S., Kyu, Y.J., Gil, K.B., Mok, L.S., 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. *J. Environ. Sci.* 19, 1436–1441.
- Jern, N. W. (2006). *Industrial wastewater treatment*. <https://doi.org/10.1142/p405>. Ed. World Scientific.
- Jeyapragash, R., Srinivasan, V., & Sathiyamurthy, S. (2020). Mechanical properties of natural fiber/particulate reinforced epoxy composites—A review of the literature. *Materials Today: Proceedings*.
- Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 206, 9–16.
- Justyna, S., Zuzanna, S., Paweł, C., Agnieszka, P., 2015. The effect of organic and clay fraction on polycyclic aromatic hydrocarbons mobility in soil model systems. *J. Res. Appl. Agric. Eng.* 60.
- K.-J. Kim, D.-H. Kim, J.-C. Yoo, K. Baek, Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 164–169
- Kaczala, F., Marques, M., & Hogland, W. (2009). Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. *Bioresource technology*, 100(1), 235-243.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., & Namasivayam, C. (2001). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Separation and purification Technology*, 24(3), 497-505.
- Kahu, S. S., Shekhawat, A., Saravanan, D., & Jugade, R. M. (2016). Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. *Carbohydrate polymers*, 146, 264-273.
- Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H., 2008. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *J. Ind. Eng. Chem.* 14, 131–135.
- Kargi F., & Cikli S., 2006. Biosorption of zinc (II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 705-710.
-
-

- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 124(1-3), 192-199.
- Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., & Kermani, H. R. (2008). Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 322-327.
- Kim, T. H., Park, C., & Kim, S. (2005). Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production*, 13(8), 779-786.
- Kirby, J. T., Durrans, S. R., Pitt, R., & Johnson, P. D. (2005). Hydraulic resistance in grass swales designed for small flow conveyance. *Journal of Hydraulic Engineering*, 131(1), 65-68.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource technology*, 96(13), 1518-1521.
- Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, 31(9), 109-117.
- Kongsuwan, A., Patnukao, P., & Pavasant, P. (2009). Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(4), 465-470.
- Konrad, C.P., Booth, D.B., 2005. Hydrologic changes in urban streams and their ecological significance. *American Fisheries Society Symposium*. Vol. 47:157–177.
- Konsowa, A. H. (2003). Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination*, 158(1-3), 233-240.
- 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.
- Kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., Çelik, A., 2008. Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresour. Technol.* 99 (3), 492–501.
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Kostoglou, M. (2014). Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: experiments and phenomenological modeling. *Chemical Engineering Journal*, 248, 327-336.
- Lagergren S.Y. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handl., Band 24*, 1-39.
- Lassabatère L., 2002. Modification du Transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles, Thèse de doctorat, INSA de Lyon et Université Laval.
- Latimer, J. S., & Zheng, J. (2003). and Fate of PAHs in the Marine Environment. *PAHs: an ecotoxicological perspective*, 9.
- Lee, B.-G., & Rowell, R. M. (2004). Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Lignocellulosic Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 1(1), 97–108.
- LeFevre, G. H., Hozalski, R. M., & Novak, P. J. (2012a). The role of biodegradation in limiting the accumulation of petroleum hydrocarbons in raingarden soils. *Water research*, 46(20), 6753-6762.
- LeFevre, G. H., Novak, P. J., & Hozalski, R. M. (2012b). Fate of naphthalene in laboratory-scale bioretention cells: implications for sustainable stormwater management. *Environmental science & technology*, 46(2), 995-1002.
- LeFevre, G. H., Paus, K. H., Natarajan, P., Gulliver, J. S., Novak, P. J., & Hozalski, R. M. (2014). Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells. *Journal of Environmental Engineering*, 141(1), 04014050.
-
-

- LeFevre, G. H., Paus, K. H., Natarajan, P., Gulliver, J. S., Novak, P. J., & Hozalski, R. M. (2015). Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells. *Journal of Environmental Engineering*, 141(1), 04014050.
- Legret, M., Nicollet, M., Miloda, P., Colandini, V., & Raimbault, G. (1999). Simulation of heavy metal pollution from stormwater infiltration through a porous pavement with reservoir structure. *Water Science and Technology*, 39(2), 119-125.
- Leroy, M. C., Legras, M., Marcotte, S., Moncond'Huy, V., Machour, N., Le Derf, F., & Portet-Kotalo, F. (2015). Assessment of PAH dissipation processes in large-scale outdoor mesocosms simulating vegetated road-side swales. *Science of the Total Environment*, 520, 146-153.
- Leung, W.C., Wong, M.F., Chua, H., Lo, W., Leung, C.K. (2000). Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Sci. Technol.* 41 (12), 233–240.
- Li, H., Qu, R., Li, C., Guo, W., Han, X., He, F., Ma, Y., Xing, B. (2014). Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. *Bioresour. Technol.* 163, 193-198.
- Li, H., Sharkey, L. J., Hunt, W. F., & Davis, A. P. (2009). Mitigation of impervious surface hydrology using bioretention in North Carolina and Maryland. *Journal of Hydrologic Engineering*, 14(4), 407-415.
- Li, K., & Wang, X. (2009). Adsorptive removal of Pb (II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 100(11), 2810-2815.
- Li, K., Zheng, Z., & Li, Y. (2010). Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 440-447.
- Li, X. B., Shupe, T. F., Peter, G. F., Hse, C. Y., & Eberhardt, T. L. (2007). Chemical changes with maturation of the bamboo species *Phyllostachys pubescens*. *Journal of Tropical Forest Science*, 6-12.
- Li, Y. H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., ... & Wei, B. (2003). Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41(14), 2787-2792.
- Line, D. E., & Hunt, W. F. (2009). Performance of a bioretention area and a level spreader-grass filter strip at two highway sites in North Carolina. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 135(2), 217-224.
- Liu, R., & Lian, B. (2019). Non-competitive and competitive adsorption of Cd²⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺ by biogenic vaterite. *Science of The Total Environment*, 659, 122-130.
- Lu, L., Lin, Y., Chai, Q., He, S., & Yang, C. (2018). Removal of acenaphthene by biochar and raw biomass with coexisting heavy metal and phenanthrene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 558, 103-109.
- Mahamadi, C., & Nharingo, T. (2010). Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresource Technology*, 101(3), 859-864.
- Malik, R., Dahiya, S., Lata, S. (2017). An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: A novel approach to mechanism. *International journal of biological macromolecules*, 98, 139-149.
- Maliszewska-Kordybach, B. (2005). Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshly contaminated soils—the effect of soil physicochemical properties and aging. *Water, air, and soil pollution*, 168(1-4), 113-128.
- Martin, N., Mouret, N., Davies, P., & Baley, C. (2013). Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites. *Industrial crops and products*, 49, 755-767.
- 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.
-
-

- 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.
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Hajati, S., Dashtian, K., & Purkait, M. K. (2015). Simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions using ruthenium nanoparticle-loaded activated carbon: response surface methodology. *RSC Advances*, 5(101), 83427-83435.
- McBride, M. B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils* Oxford Univ. Press, New York.
- McGrane, S. J. (2016). Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrological Sciences Journal*, 61(13), 2295-2311.
- Meirhaeghe, C., & Bewa, H. (2011). Évaluation de la disponibilité et de l'accessibilité des fibres végétales à usages matériaux en France. Étude FRD subventionnée par l'ADEME, 16, 65.
- Meyers, B., Beecham, S., & Leeuwen, J. A. (2011). Water quality with storage in permeable pavement basecourse. *Water Management*, 164(7), 361-372.
- Miller, C. (1998). Vegetated roof covers: a new method for controlling runoff in urbanized areas. Pennsylvania Stormwater Management Symposium, October 21-22, Villanova University, Villanova, PA.
- Milojković, J. V., Lopičić, Z. R., Anastopoulos, I. P., Petrović, J. T., Milićević, S. Z., Petrović, M. S., & Stojanović, M. D. (2019). Performance of aquatic weed-Waste *Myriophyllum spicatum* immobilized in alginate beads for the removal of Pb (II). *Journal of environmental management*, 232, 97-109.
- Minton, G. (2005). *Stormwater treatment – Biological, Chemical and Engineering Principles*. Resources Planning Associates, Seattle, Washington.
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), 1-19.
- Mishra, S.P., 2014. Adsorption-desorption of heavy metal ions. *Curr. Sci. India* 107 (4), 601-612.
- Mohammed, A. S., Kapri, A., & Goel, R. (2011). Heavy metal pollution: source, impact, and remedies. In *Biomangement of metal-contaminated soils* (pp. 1-28). Springer, Dordrecht.
- Mohan, D., & Chander, S. (2001). Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177(2-3), 183-196.
- Mohanty, A. K., Misra, M. A., & Hinrichsen, G. I. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular materials and Engineering*, 276(1), 1-24.
- Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T., Rodriguez-Reinoso, F., & Sepúlveda-Escribano, A. (1996). Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, 34(4), 505-509.
- Monier, M., Nawar, N., & Abdel-Latif, D. A. (2010). Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg (II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 118-125.
- Monterusso, M. A., Rowe, D. B., Russell, D. K., & Rugh, C. L. (2004). Runoff water quantity and quality from green roof systems. *Acta Horticulturae*, 639, 369-376. University of Florida, Agricultural and Biological Engineering, Gainesville, FL.
- Moran, A., Hunt, W., & Jennings, G. (2005). Green roof research of stormwater runoff quantity and quality in North Carolina. NC State University, A&T State University, Cooperative Extension, ISSN: 1062-9149.
- Morvan, C., Andème-Onzighi, C., Girault, R., Himmelsbach, D. S., Driouich, A., & Akin, D. E. (2003). Building flax fibres: more than one brick in the walls. *Plant Physiology and Biochemistry*, 41(11-12), 935-944.
- Mouni, L., Merabet, D., Bouzaza, A., & Belkhiri, L. (2011). Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. *Desalination*, 276(1-3), 148-153.
-
-

- Mwamulima, T., Zhang, X., Wang, Y., Song, S., & Peng, C. (2018). Novel approach to control adsorbent aggregation: iron fixed bentonite-fly ash for Lead (Pb) and Cadmium (Cd) removal from aqueous media. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(2), 2.
- Nieboer, E., & McBryde, W. A. E. (1973). Free-energy relationships in coordination chemistry. III. A comprehensive index to complex stability. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(15), 2512-2524.
- Njikam, E., & Schiewer, S. (2012). Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 213, 242-248.
- Nolan K, (2003). Copper toxicity syndrome. *Journal of Orthomolecular Psychiatry*, 12: 270-282.
- Nor, N. M., Lau, L. C., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 658-666.
- Novotny, V. et G. Olem. (1994). *Water Quality. Prevention, Identification, and Management of Diffuse Pollution*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Ogah, A. O., & Afiukwa, J. N. (2014). Characterization and comparison of mechanical behavior of agro fiber-filled high-density polyethylene bio-composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, 33(1), 37-46.
- Olga, R., Viktor, R., Alexander, I., Zinnur, S., & Alexandra, P. (2015). Adsorption of hydrocarbons using natural adsorbents of plant origin. *Procedia Chemistry*, 15, 231-236.
- Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Rocha, S. D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1073-1081.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., & Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 605-614.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., & Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 605-614.
- Ouagne, P., Soulat, D., Tephany, C., Duriatti, D., Allaoui, S., & Hivet, G. (2013). Mechanical characterisation of flax-based woven fabrics and in situ measurements of tow tensile strain during the shape forming. *Journal of composite materials*, 47(28), 3501-3515.
- Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C., Senturk, H. B., & Soylak, M. (2009). Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1480-1487.
- Padilla-Rodríguez, A., Perales-Pérez, O., & Román-Velázquez, F. R. (2014). Removal of As (III) and As (V) Oxyanions from aqueous solutions by using Chitosan Beads with immobilized Iron (III). *Int. J. Hazard. Mater*, 2(1), 7-17.
- Pagotto, C., Legret, M., & Le Cloirec, P. (2000). Comparison of the hydraulic behaviour and the quality of highway runoff water according to the type of pavement. *Water Research*, 34(18), 4446-4454.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73.
- 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.
- Pasquali, C. L., & Herrera, H. (1997). Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. *Thermochemica Acta*, 293(1-2), 39-46.
-
-

- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T.F. (2006). Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.* 97, 2321–2329.
- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayıcı, S. (2009a). Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 982-986.
- Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S., & Bhangar, M. I. (2009b). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1203-1208.
- Pejic, B., Vukcevic, M., Kostic, M., & Skundric, P. (2009). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: effect of chemical composition. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 146-153.
- Pezzaniti, D., Beecham, S., & Kandasamy, J. (2009, June). Influence of clogging on the effective life of permeable pavements. In *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management* (Vol. 162, No. 3, pp. 211-220). Thomas Telford Ltd.
- PGCo (Prince George's County). (1999a). Low-impact development hydrologic analysis. Maryland: Department of Environmental Resources, Prince George's County.
- PGCo (Prince George's County, Maryland). (2007). Bioretention manual. Maryland: Department of Environmental Resources, Prince George's County.
- Pitt, R., Williamson, D. et Voorhees, J. (2005). Review of historical street dust and dirt accumulation and washoff data. Dans *Effective modeling of urban systems*, Monograph 13, W. James, Irvine, McBean et Pitt (eds), CHI, Guelph, Ontario.
- Poonam, Bharti, S. K., & Kumar, N. (2018). Kinetic study of lead (Pb^{2+}) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Applied Water Science*, 8(4), 119.
- Prambauer, M., Wendeler, C., Weitzenböck, J., & Burgstaller, C. (2019). Biodegradable geotextiles—An overview of existing and potential materials. *Geotextiles and Geomembranes*, 47(1), 48-59.
- Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H., Tavares, T., 2009. Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI) , Cd(II) , Fe(III) and Ni(II) . *Chem. Eng. J.* 152, 110–115.
- Rad, L.R., Momeni, A., Ghazani, B.F., Irani, M., Mahmoudi, M., Noghreh, B., 2014. Removal of Ni^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions using electrospun PVA/ zeolite nanofibrous adsorbent. *Chem. Eng. J.* 256, 119–127.
- Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G. P. C., & Seshaiyah, K. (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 123-129.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Vangrieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895-2921.
- Reynel-Avila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Olumide, A. A., & Bonilla-Petriciolet, A. (2016). A survey of multi-component sorption models for the competitive removal of heavy metal ions using bush mango and flamboyant biomasses. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 1041-1054.
- Roccaro, P., Sgro, i.M., Vagliasindi, F.G.A. (2013). Removal of xenobiotic compounds from wastewater for environment Protection: treatment processes and costs. *Chem. Eng. Trans.* 32, 505–510.
- Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Calero, M., & Blázquez, G. (2013). Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological engineering*, 58, 278-285.
- Roy-Poirier, A., Champagne, P., & Filion, Y. (2010). Review of bioretention system research and design: past, present, and future. *Journal of Environmental Engineering*, 136 (9), 878-889.
-
-

- Rubio, F., Gonçalves, A. C., Meneghel, A. P., Tarley, C. R. T., Schwantes, D., & Coelho, G. F. (2013). Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Science and Technology*, 68(1), 227-233.
- Rushton, B. (2001). Low-impact parking lot design reduces runoff and pollutant loads. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 127(3), 172–179.
- Sahu, J.N., Acharya, J., Meikap, B.C., 2009. Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. *J. Hazard. Mater.* 172 (2), 818–825.
- Sajjadi, S. A., Meknati, A., Lima, E. C., Dotto, G. L., Mendoza-Castillo, D. I., Anastopoulos, I., ... & Hosseini-Bandegharaei, A. (2019). A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb (II) sorption. *Journal of environmental management*, 236, 34-44.
- Salem, H. M., Eweida, E. A., & Farag, A. (2000). Heavy metals in drinking water and their environmental impact on human health. *ICEHM2000*, Cairo University, Egypt, 542-556.
- Salem, H.M., Eweida, E.A., Farag, A. (2000). Heavy Metals in Drinking Water and Their Environmental Impact on Human Health. *ICEHM2000*, 542-556.
- Sankararamkrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., & Sanghi, R. (2006). Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technology*, 97(18), 2377-2382.
- Santhosh, Ch, Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S.K., Grace, A.N., Bhatnagar, A., 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137.
- Sarasa, J., Roche, M. P., Ormad, M. P., Gimeno, E., Puig, A., & Ovelleiro, J. L. (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Water Research*, 32(9), 2721-2727.
- 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.
- Schmidt J.P. (1997). Understanding phytotoxicity threshold for trace elements in land-applied sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, vol. 16, n°1, pp. 4-10.
- Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K. (2001). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour. Technol.* 80 (1), 87–89.
- Semerjian, L. (2018). Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental technology & innovation*, 12, 91-103.
- Shaheen, S. M., Eissa, F. I., Ghanem, K. M., El-Din, H. M. G., & Al Anany, F. S. (2013). Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of environmental management*, 128, 514-521.
- Shaheen, S.M., Derbalah, A.S., Moghanm, F.S. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by zeolite in competitive sorption system. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 3 (4), 362–367
- Sharma, D.C., Forster, C.F. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource. Technology.* 47 (3), 257–264.
- Sharma, S., Garg, S., 2014. A brief study of various adsorbents for removal of Ni metal ions from waste water. *Int. J. Eng. Stud.* 3, 201–208.
- Shen, C., Wang, Y., Xu, J., & Luo, G. (2013). Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery. *Chemical engineering journal*, 229, 217-224.
- Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P., Margrave, J. L., & Shukla, S. S. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2), 137-152.
-
-

- Shukla, S. R., & Pai, R. S. (2005). Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibres. *Bioresource technology*, 96(13), 1430-1438.
- Singh, R., 2020. Recycling of Agricultural Waste for Wastewater Treatment, in: Hashmi, S., Choudhury, I.A. (Eds.), *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Elsevier, Oxford, pp. 514–519.
- Skorobogatov, A., He, J., Chu, A., Valeo, C., & van Duin, B. (2020). The impact of media, plants and their interactions on bioretention performance: A review. *Science of The Total Environment*, 715, 136918.
- Song, M., Wei, Y., Cai, S., Yu, L., Zhong, Z., & Jin, B. (2018). Study on adsorption properties and mechanism of Pb²⁺ with different carbon based adsorbents. *Science of the Total Environment*, 618, 1416-1422.
- Souiri, M., Gammoudi, I., Ouada, H.B., Mora, L., Jouenne, T., Jaffrezic-Renault, N., Dejous, C., Othmane, A., Duncan, A.C., 2009. Escherichia coli-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals. *Procedia Chem.* 1, 1027–1030.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Elsevier.
- Srogi, K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(4), 169-195.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Son Inc..
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 473-482.
- Tota-Maharaj, K., & Scholz, M. (2010). Efficiency of permeable pavement systems for the removal of urban runoff pollutants under varying environmental conditions. *Environmental progress & sustainable energy*, 29(3), 358-369.
- Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682.
- Tripathi, A., Ranjan, M.R., 2015. Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents. *J. Bioremediat. Biodegr.* 6 (6), 315.
- Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V., Ganeva, S., 2010. Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.* 101, 1727–1731.
- Tsibart, A. S., & Gennadiev, A. N. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (a review). *Eurasian Soil Science*, 46(7), 728-741.
- Tuzen, M., Saygi, K.O., Usta, C., Soylak, M., 2008. *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions. *Bioresour. Technol.* 99, 1563–1570.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). (1999a). Stormwater technology fact sheet. Bioretention. Washington, D.C: Office of Water. EPA 832-F-99-012.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). (1999c). Stormwater technology fact sheet. Vegetated swales.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). (2000a). Low impact development (LID). A literature review. Washington, D.C: Office of Water. EPA-841-B-00-005.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). (2000b). Vegetated roof cover, Philadelphia, Pennsylvania. Washington, D.C: Office of Water. EPA-841-B-00-005D.
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*.
-
-

- Van Roon, M., 2005. Emerging approaches to urban ecosystem management: the potential of low impact urban design and development principles. *J. Environ. Assess. Policy Manage.* 7 (01), 125–148.
- VanWoert, N. D., Rowe, D. B., Andresen, J. A., Rugh, C. L., Fernandez, R. T., & Xiao, L. (2005). Green roof stormwater retention: effects of roof surface, slope, and media depth. *Journal of Environmental Engineering*, 34, 1036–1044.
- Velazquez-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.
- Vijayaraghavan, K., J. Jegan, K. Palanivelu, et M. Velan. 2005. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere* 60 (3): 419-26.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water research*, 38(4), 992-1002.
- Voragen, A. G., Coenen, G. J., Verhoef, R. P., & Schols, H. A. (2009). Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, 20(2), 263.
- Wan, M. W., Kan, C. C., Rogel, B. D., & Dalida, M. L. P. (2010). Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 891-899.
- Wang, L., Wang, Y., Ma, F., Tankpa, V., Bai, S., Guo, X., & Wang, X. (2019). Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. *Science of the total environment*.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., & Zhang, C. (2010). Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource technology*, 101(15), 5808-5814.
- Wang, W., Chen, M., Guo, L., & Wang, W. X. (2017). Size partitioning and mixing behavior of trace metals and dissolved organic matter in a South China estuary. *Science of the Total Environment*, 603, 434-444.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Werkenthin, M., Kluge, B., & Wessolek, G. (2014). Metals in European roadside soils and soil solution—A review. *Environmental Pollution*, 189, 98-110.
- Wilcke, W. (2000). Synopsis polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—a review. *Journal of plant nutrition and soil science*, 163(3), 229-248.
- Williams, G. I., & Wool, R. P. (2000). Composites from natural fibers and soy oil resins. *Applied Composite Materials*, 7(5-6), 421-432.
- Wong, T. H. (2006). *Australian runoff quality: a guide to water sensitive urban design*.
- Wong, T.H.F., Brown, R.R., 2009. The water sensitive city: principles for practice. *Water Sci. Technol.* 60, 673–682.
- Yagmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., & Aktas, Z. (2013). Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southern hardwood. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 104, 470-478.
- Yakout, S.M., Daifullah, A.A.M., El-Reefy, S.A., 2013. Adsorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene from aqueous solution using low-cost activated carbon derived from agricultural wastes. *Adsorpt. Sci. Technol.* 31, 293-302.
- Yan, L., Chouw, N., & Jayaraman, K. (2014). Flax fibre and its composites—A review. *Composites Part B: Engineering*, 56, 296-317.
-
-

- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y., & Ming, Z. (2016). Mono/competitive adsorption of Arsenic (III) and Nickel (II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 213-221.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 83-94.
- Yu, S. L., Kuo, J. T., Fassman, E. A., & Pan, H. (2001). Field test of grassed-swale performance in removing runoff pollution. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 127(3), 168-171.
- Zachary Bean, E., Frederick Hunt, W., & Alan Bidelsbach, D. (2007). Evaluation of four permeable pavement sites in eastern North Carolina for runoff reduction and water quality impacts. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 133(6), 583-592.
- Zanella, O., Tessaro, I. C., & Féris, L. A. (2014). Desorption-and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon. *Chemical Engineering & Technology*, 37(9), 1447-1459.
- 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.
- Zhang, J., Fu, H., Lv, X., Tang, J., & Xu, X. (2011). Removal of Cu (II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process. *biomass and bioenergy*, 35(1), 464-472.
- Zhang, M. (2011). Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 361-368.
- Zhang, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., Yu, G., 2004. Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang river Estuary, China. *Sci. Total Environ.* 323, 71-86.
- Zhao, F., Repo, E., Yin, D., & Sillanpää, M. E. (2013). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms. *Journal of colloid and interface science*, 409, 174-182.
- Zhao, R. S., Yuan, J. P., Jiang, T., Shi, J. B., & Cheng, C. G. (2008). Application of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the determination of atrazine and simazine in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detector. *Talanta*, 76(4), 956-959.
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. N., & Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 121-126.
- Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., & Yuan, P. (2009). Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review. *Journal of environmental management*, 90(11), 3212-3216.
- Zulkali, M. M. D., Ahmad, A. L., Norulakmal, N. H., & Sharifah, N. S. (2006). Comparative studies of *Oryza sativa* L. husk and chitosan as lead adsorbent. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(7), 1324-1327.
-
-

