

Essai de valorisation d'un co-produit de la filière bois : Etude des capacités de fixation de métaux lourds par les écorces

MARTIN-DUPONT F.¹, GLOAGUEN V.¹, GRANET R.¹, GUILLOTON M.¹, MORVAN H.²,
KRAUSZ P.¹

¹ Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Université de Limoges, Faculté des Sciences, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 LIMOGES Cedex, France.

² Laboratoire de Biochimie Moléculaire et Cellulaire, Université d'Artois, Faculté des Sciences J. Perrin, rue J. Souvraz, 62307 LENS, France.

RESUME

Cette étude s'inscrit dans un programme de recherche dont l'objectif est de décrire une voie de valorisation nouvelle des produits connexes de la filière bois : les écorces. Nos travaux mettent en évidence que les écorces issues de conifères (Douglas majoritairement), lorsqu'elles sont placées au contact de solutions contaminées par des cations métalliques (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), sont capables de fixer ces derniers. L'étude des équilibres d'adsorption mis en jeu au cours de ce contact a été réalisée. Dans les conditions expérimentales employées, la capacité maximale d'adsorption des écorces suit l'ordre décroissant : $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ alors que l'affinité des cations métalliques pour les écorces diminue dans l'ordre : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. La modélisation de l'adsorption des cations métalliques à la surface des écorces par le modèle mathématique de Langmuir s'accorde avec nos données expérimentales et nous renseigne sur son efficacité. L'utilisation de modèles mathématiques pourrait servir à terme comme outil de sélection puisqu'ils permettent de prédire le comportement des biosorbants dans un système d'adsorption donné.

Mots clés : écorces, métaux lourds, Langmuir, biosorption, mécanismes.

Tél : 33-5-55457490 ; fax : 33-5-55457202 ; e-mail : vgloaguen@unilim.fr

**VALORIZATION OF FORESTRY BYPRODUCTS: STUDY OF THE ADSORPTION OF HEAVY METAL
BY NATURAL BARKS**

ABSTRACT

This study is part of a research program aimed at describing a new valorization way of forestry byproducts: barks. Our observations show that coniferous barks (mainly Douglas fir species) when placed in aqueous solution containing metal ions (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}), can bind these cations thanks to ion exchange processes that can be described as adsorption equilibria. In our experimental conditions, the maximum binding capacity of barks followed the decreasing order: $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, whereas their general binding affinity decreased as: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. The modelling of the metal ion adsorption onto barks by the non-competitive Langmuir adsorption model fits well the experimental data and gives informations about its efficiency. Such mathematical models could be used as a selection tool since they allow to predict the behaviour of the biosorbents in a defined metal ion adsorption system.

Key Words: coniferous barks, heavy metals, Langmuir, biosorption, mechanisms.

-I- INTRODUCTION

Le développement des industries du bois a entraîné une augmentation significative de la production de sous-produits (encore appelés produits connexes) provenant de la transformation du bois. «L'éco-matériau bois» génère lui aussi des déchets. Ces derniers sont diversement valorisés, voire même pas du tout valorisés. Les branches et les souches sont abandonnées en forêt. Les chutes de sciage, de tranchage et de déroulage, ainsi que les sciures et les écorces produites en scierie, pourront être valorisées thermiquement sur leur lieu de production (séchage du bois, chauffage) ou être utilisées dans des installations industrielles (papeteries, fabriques de panneaux de particules). La pratique de l'écorçage, qui n'est plus effectuée en forêt mais dans les scieries ou dans les usines de pâte à papier, est par ailleurs responsable de l'apparition d'un stock important d'écorces souvent à proximité des sites industriels ce qui peut constituer un risque écologique majeur (pollution, risque d'incendie).

Face au nouveau contexte de la protection de l'environnement et de l'intensification des contraintes réglementaires, ces produits devront être traités de façon appropriée : récupération et valorisation sont plus que jamais d'actualité. Malheureusement, les voies actuelles de valorisation des écorces et des sciures apparaissent limitées tant par le faible volume des stocks utilisés pour ces valorisations que par la nature elle-même des solutions mises en œuvre essentiellement liées à l'exploitation de la valeur énergétique de ces dérivés du bois et à la production de matériaux bois (aggloméré et panneaux de particules). Néanmoins, différentes solutions existent et seront d'autant plus attrayantes qu'elles apporteront une plus-value à ces sous-produits. Ces voies sont parfois originales (composts, substrats de culture, isolants pour bâtiment, litières) et économiquement

attractives. Elles restent cependant très marginales et ne suffisent pas à «digérer» la totalité des stocks disponibles.

La matière lignocellulosique, présente dans les coproduits forestiers, sert actuellement de support au développement de nouvelles voies de valorisations notamment dans le secteur des biotechnologies. Ces coproduits sont par exemple utilisés dans des processus de biosorption (Waiss *et al.*, 1973 ; Aoyama *et al.*, 1991 ; Seki *et al.*, 1997). La biosorption est un phénomène qui repose sur les capacités de nombreux matériaux biologiques à fixer les ions en général, et en particulier les cations métalliques qui sont présents dans les eaux contaminées (Volesky, 1986). Les écorces présentent de telles caractéristiques (Seki *et al.*, 1997). Cette propriété est associée à leurs teneurs élevées en tannins et pectines, lesquels présentent respectivement des groupements phénoliques et carboxyliques capables de fixer les cations métalliques à la faveur des phénomènes d'échange d'ions (Waiss *et al.*, 1973 ; Randall *et al.*, 1974). La biosorption apparaît alors comme une technologie prometteuse pour le traitement ou le prétraitement des effluents industriels (Jansson-Charrier *et al.*, 1995).

Si la capacité des écorces à fixer les métaux lourds à partir de solutions aqueuses (Randall *et al.*, 1974 ; Kumar et Dara, 1980 ; Deshkar *et al.*, 1990 ; Aoyama *et al.*, 1993 ; Gloaguen et Morvan, 1997 ; Seki *et al.*, 1997) et l'effet de nombreux paramètres sur ce phénomène (Deshkar *et al.*, 1990) ont été largement décrits dans la littérature, la modélisation de cette interaction n'a été, quant à elle, que très peu étudiée (Martin-Dupont *et al.*, 2002). Cependant quelques données existent (Al-Asheh et Duvnjak, 1998). Elles indiquent que le processus d'adsorption peut être décrit par les isothermes de Langmuir. C'est ce que se propose d'illustrer cet article dont l'objectif est de présenter des données nouvelles obtenues à partir de l'interprétation des isothermes d'adsorption. Les mécanismes qui sont impliqués dans l'interaction cations métalliques-écorces sont discutés à cette occasion.

-II- MATERIEL ET METHODES

II-1 Matériel biologique

Les écorces de conifères, issues majoritairement de Douglas, ont été obtenues sur le site d'une scierie localisée à Meymac (Région Limousin). Un échantillon d'écorces de granulométrie industrielle (0-7 mm) a été prélevé, séché à 50 °C pendant 48 h et stocké pour des utilisations ultérieures.

II-2 Produits chimiques

Les sels métalliques sont de qualités analytiques et utilisés sans purification préalable. Les solutions mères de sels métalliques : $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma), ont été préparées après solubilisation dans l'eau déminéralisée à la concentration de 1000 mg.L^{-1} .

II-3 Méthodes

Effet du traitement chimique appliqué aux écorces

Une série d'expériences a été réalisée pour apprécier les effets de différents prétraitements chimiques sur les capacités d'échange des écorces. Les écorces ont été utilisées séparément soit :

(i) brutes (Randall *et al.*, 1974), (ii) lavées avec de l'eau déminéralisée (Aoyama *et al.*, 1993), (iii) traitées avec H_2SO_4 0.1 M (Teles De Vasconcelos et Gonzales Beca, 1997) ou (iv) avec un mélange H_2SO_4 0,1 M/HCHO 39 % (Gloaguen et Morvan, 1997). Ce dernier traitement polymérise et insolubilise les composés pectiques et les tannins alors que le traitement acide (iii) contribue à régénérer les sites de fixation des cations métalliques présents à la surface des écorces. 50 g d'écorces sont introduits dans 500 mL de chacune des solutions de traitement avant d'être placés (excepté pour les écorces traitées à l'eau déminéralisée) sous agitation à 50 °C pendant 2 heures. Les écorces ainsi traitées sont ensuite abondamment lavées par l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne une valeur comprise entre 5 et 6. Finalement, les écorces ont été séchées à 50 °C pendant 24 h.

Cinq grammes de chacun des lots d'écorces sont placés dans 100 mL d'une solution métallique de concentration égale à 100 mg.L^{-1} . La suspension est agitée à température ambiante, pendant 1 h pour assurer l'équilibre.

Etude de la cinétique d'adsorption

Cinq grammes d'écorces sont placés sous agitation et à température ambiante dans 100 mL d'une solution de plomb à 4 méq.L^{-1} durant un temps déterminé (15 min., 30 min., 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h).

Influence du pH initial des solutions sur l'adsorption des métaux

Afin de mesurer l'influence du pH initial des solutions métalliques sur la capacité des écorces à les fixer, des solutions de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} à 4 méq.L^{-1} sont ajustées aux valeurs de pH suivantes : 2, 3, 4, 5, 6, 7. L'échange est ensuite réalisé sous agitation en plaçant 5 g d'écorces dans 100 mL de chacune des solutions monosalines précédentes pendant 1 h à température ambiante.

Etude de l'équilibre d'adsorption

Les expériences d'adsorption sont menées en ajoutant 5 g d'écorces à 100 mL de solutions monosalines de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} de concentrations comprises entre 0 et 20 méq.L^{-1} . Le pH initial de chacune de ces solutions est ajusté à 5. La suspension est placée 1 heure sous agitation et à température ambiante pour assurer l'équilibre.

A la fin de chacune des études réalisées en II-3, l'adsorbant est séparé de la solution par filtration sous vide au travers d'un verre fritté (porosité n°3).

II-4 Dosage des métaux lourds en solution

Les concentrations résiduelles en métaux lourds des filtrats sont estimées par dosage au spectrophotomètre d'absorption atomique (SpectrAA-600, Varian). La teneur en métaux lourds fixés par l'adsorbant est calculée par différence entre les concentrations initiales (avant le contact) et finales (après le contact) des solutions.

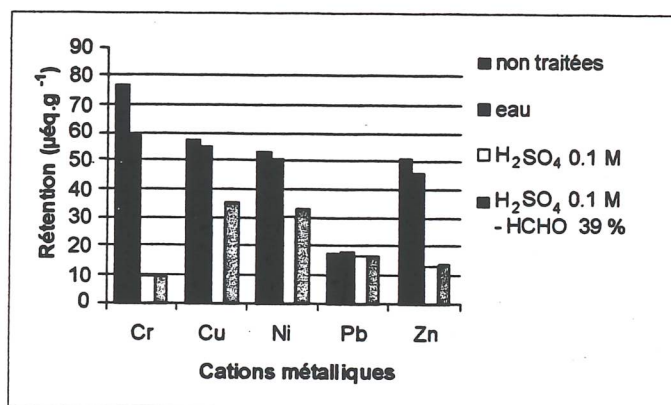
III- RESULTATS ET DISCUSSION

Influence des conditions expérimentales sur l'équilibre d'adsorption

Les capacités de cations métalliques adsorbées par les écorces de conifères de granulométrie commerciale (< 7 mm) sont présentées sur la figure 1. Elles sont comprises entre 9,2 et 77 $\mu\text{eq.g}^{-1}$ (soit 0,16 à 1,34 mg.g^{-1}). Pour chaque cation et aux concentrations considérées, les capacités d'adsorption des écorces, brutes ou rincées à l'eau, sont supérieures à celles des écorces traitées à l'acide (traitement H_2SO_4) ou réticulées par le formaldéhyde (traitement $\text{HCHO}/\text{H}_2\text{SO}_4$). De plus, les capacités d'adsorption en cations métalliques des écorces brutes restent stables pendant plus de 6 mois, période au cours de laquelle 20 cycles adsorption-désorption ont été réalisés sans diminution notable des capacités (résultats non présentés). L'ensemble de ces observations justifie notre choix de poursuivre les expériences d'adsorption avec une préparation commerciale d'écorces de conifères brutes de granulométrie inférieure à 7 mm.

Figure 1 :

Influence des pré-traitements chimiques des écorces de conifères sur leurs capacités à adsorber le Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.



Dans une étude antérieure (Gloaguen et Morvan, 1997), nous avons établi les capacités d'adsorption en métaux lourds de différentes écorces de conifères provenant de *Larix*, *Picea*, *Pinus* et *Pseudotsuga*. Ces écorces de granulométrie commerciale définie (<200 μm) et traitées au préalable, présentent une affinité considérable pour des cations métalliques tels que le Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} , puisque les capacités d'adsorption sont comprises entre 329,5 et 424,7 $\mu\text{eq.g}^{-1}$ (soit 9,2 à 44 mg.g^{-1}). Malheureusement, la nature des expériences réalisées à cette occasion ne permet pas de discuter des mécanismes mis en jeu au cours de l'équilibre d'adsorption.

Même si les données expérimentales concernant l'adsorption des cations métalliques par des matrices biologiques sont nombreuses dans la littérature (Kumar et Dara, 1980 ; Seki *et al.*, 1997), la grande diversité des matrices utilisées et des conditions expérimentales employées limitent fortement toute possibilité de corrélation entre ces résultats. Néanmoins, les conditions physico-chimiques optimales de l'équilibre d'adsorption sont désormais très largement décrites pour un grand nombre de matrices échangeuses d'ions d'origine biologique et de métaux lourds ce qui permet de dresser quelques généralités. Il semble que l'adsorption des cations métalliques à la surface des écorces soit un phénomène rapide puisqu'elle intervient dans les premières minutes du

contact (Deshkar *et al.*, 1990 ; Aoyama *et al.*, 1993). La figure 2 illustre la cinétique d'adsorption du plomb lorsqu'il est placé au contact d'écorces. Une période de 15 minutes de contact apparaît comme suffisante pour atteindre 94 % de rétention de ce cation. C'est la raison pour laquelle un temps de contact d'une heure est choisi en routine pour les équilibres d'adsorption. Ces derniers semblent également être favorisés par des pH légèrement acides de l'ordre de 5 (Kumar et Dara, 1980 ; Deshkar *et al.*, 1990 ; Aoyama *et al.*, 1993). C'est ce que démontrent les résultats présentés sur la figure 3. Des valeurs de pH plus acides (pH 2 à 3) sont moins favorables pour l'interaction écorces-cations, les pourcentages de rétention en cations métalliques étant très faibles pour ces valeurs. Enfin, l'adsorption des cations métalliques par les écorces est un processus totalement réversible (Randall *et al.*, 1974) qui ne semble pas être affecté par des températures comprises entre 4 et 25 °C (Dulman *et al.*, 1999).

Figure 2 :
Cinétique d'adsorption du plomb par des écorces de conifères.

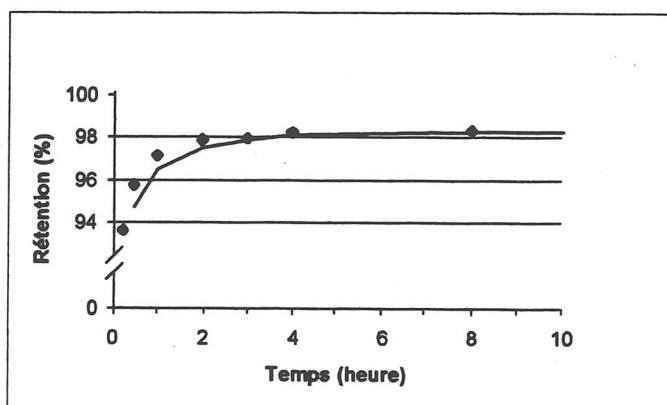
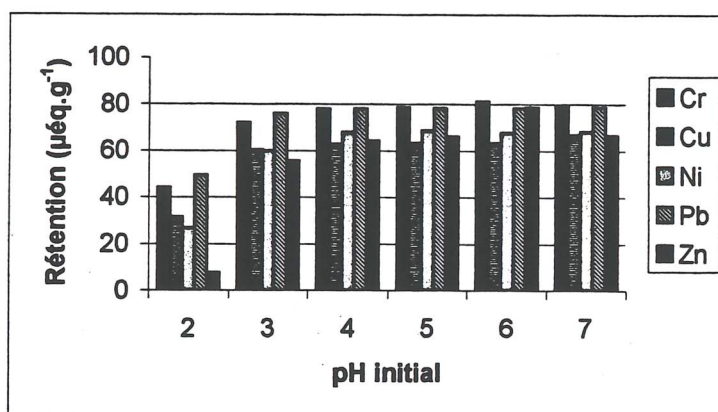


Figure 3 :
Influence du pH initial des solutions monosalines sur la rétention de différents cations métalliques par les écorces de conifères.

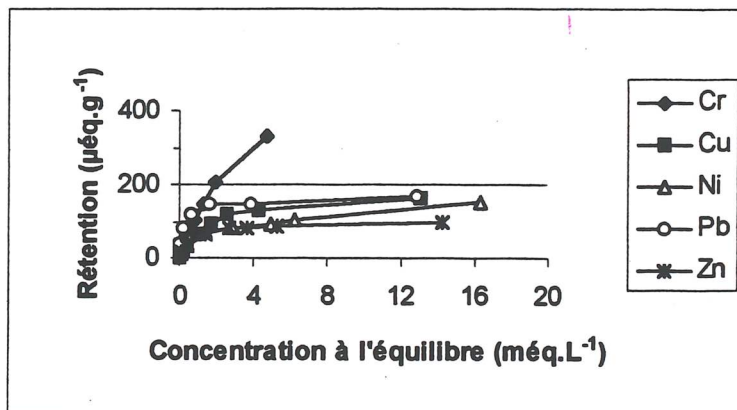


Comparaison des résultats par la technique des isothermes d'adsorption

Selon Volesky et Holan (1995), les capacités maximales d'adsorption de cations métalliques par une matrice échangeuse d'ions ne sont comparables que pour des concentrations résiduelles de cations métalliques similaires. L'estimation de la capacité maximale d'adsorption pour chaque cation métallique peut être facilement obtenue par la méthode des isothermes d'adsorption en

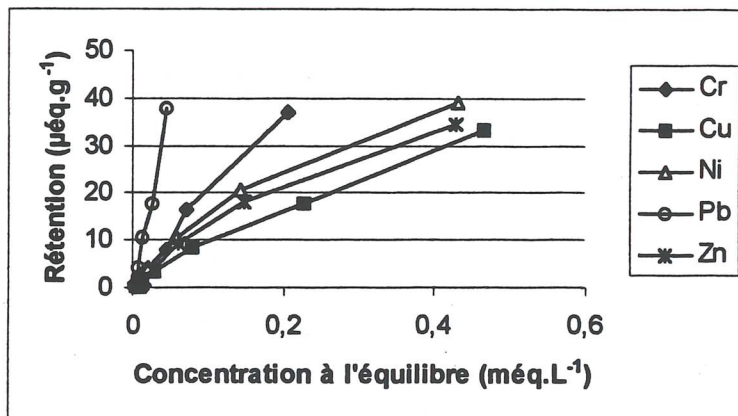
système monosalin (Aoyama *et al.*, 1993 ; Seki *et al.*, 1997). Ces isothermes (figure 4.a) sont une représentation graphique qui illustre la relation entre l'activité de la phase aqueuse résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbant et la quantité de cations métalliques adsorbés à une température constante. C'est un équilibre dynamique où la teneur en cations métalliques adsorbés augmente en fonction de la concentration à l'équilibre du cation métallique resté en solution (libre).

Figure 4.a :
Isothermes d'adsorption du Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} par des écorces de conifères.



La capacité maximale d'adsorption des écorces pour les différents cations métalliques étudiés dans nos expériences s'établit selon l'ordre décroissant suivant : $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (figure 4.a). Des résultats similaires ont déjà été observés pour d'autres types d'écorces (Deshkar *et al.*, 1990 ; Aoyama *et al.*, 1993 ; Al-Asheh et Duvnjak, 1998). Par ailleurs, l'affinité des écorces pour les cations métalliques peut être approchée en comparant les valeurs des différentes pentes des isothermes d'adsorption obtenues pour chaque cation métallique aux faibles concentrations à l'équilibre (figure 4.b). Dans ce contexte, la plus forte pente correspond à l'affinité la plus élevée. Nos résultats mettent donc en évidence que l'affinité des écorces pour les différents cations métalliques s'établit selon l'ordre décroissant suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Figure 4.b :
Isothermes d'adsorption de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} par des écorces de conifères pour des faibles concentrations à l'équilibre (4.a).



Etude des mécanismes d'adsorption par l'application du modèle de Langmuir

Les isothermes d'adsorption sont enfin un outil intéressant pour apprécier la valeur de rétention spécifique d'un cation métallique qui peut être déterminée par la relation suivante (Veglió *et al.*, 1997) :

$$q = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}})}{X} \quad (1)$$

où q est la rétention spécifique d'un cation métallique par unité de masse d'écorces ($\mu\text{éq.g}^{-1}$) à la concentration d'équilibre du cation métallique $C_{\text{éq}}$ (még.L^{-1}) dans la phase aqueuse, C_0 (még.L^{-1}) la concentration initiale du cation métallique, et X (g.L^{-1}) la concentration d'écorces en solution. Des formules empiriques ont été développées et utilisées pour modéliser les isothermes d'adsorption. La mise en oeuvre de ces modèles dépend non seulement du substrat mais également des différents cations métalliques employés. Le modèle mathématique proposé par Freundlich a été quelquefois utilisé avec succès pour décrire le phénomène de biosorption de métaux lourds (Deshkar *et al.*, 1990 ; Seki *et al.*, 1997), mais aussi pour quantifier la rétention de ces cations à partir de solutions aqueuses contaminées. Le modèle d'adsorption décrit par Langmuir (Al-Asheh et Duvnjak, 1998) a été également utilisé pour caractériser les aspects quantitatifs et qualitatifs de l'interaction cations métalliques-matrices échangeuses d'ions. Ce dernier aspect est probablement le plus intéressant puisqu'il permet de définir les caractéristiques physiques et chimiques des mécanismes de rétention des cations métalliques. Par comparaison au modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir présente l'avantage de prendre en compte la saturation des écorces. C'est la raison pour laquelle le modèle de Langmuir a été utilisé pour notre étude. La mise en oeuvre de ce modèle est limitée par les quatre postulats suivants (Weber, 1972 ; Adamson, 1976) : (a) les sites d'adsorption sont dispersés à la surface de l'écorce, (b) un cation métallique interagit de façon stoechiométrique avec un site d'adsorption, (c) l'adsorption s'établit sous la forme d'une monocouche, (d) l'énergie d'adsorption qui régit les équilibres d'échanges microscopiques de chaque site est identique pour tous les sites et indépendante de l'état de fixation des sites environnants. L'équation générale du modèle de Langmuir est décrite par la relation suivante (Desjardins, 1988) :

$$q = \frac{q_{\text{max}} b C_{\text{éq}}}{(1 + b C_{\text{éq}})} \quad (2)$$

où q_{max} (még.g^{-1}) est la rétention spécifique maximale d'un cation métallique et b (L.még^{-1}) est la constante de Langmuir. Cette dernière est liée à la loi d'équilibre par l'équation de Vant'Hoff et reflète alors l'affinité d'un cation métallique pour les écorces (b correspond aussi au coefficient d'adsorption, encore souvent appelé λ dans la littérature). De tels paramètres sont d'une grande importance puisqu'ils fournissent des informations précieuses qui contribuent à améliorer notre compréhension des mécanismes de rétention des cations métalliques. Les paramètres q_{max} et b sont facilement obtenus à partir des données expérimentales en linéarisant l'équation (2) par la méthode des doubles inverses :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{max}} b} \frac{1}{C_{\text{éq}}} + \frac{1}{q_{\text{max}}} \quad (3)$$

La figure 5 illustre une telle relation entre les teneurs de cations métalliques adsorbés et les concentrations à l'équilibre de ces cations. Les paramètres de Langmuir, q_{max} (déterminé à partir de l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées) et b (déterminé à partir de la pente de la droite), obtenus pour chaque cation métallique à partir de l'interprétation graphique, sont présentés dans le tableau I. Les valeurs de b confirment l'affinité sélective des écorces définie précédemment pour chaque cation métallique et s'établissent dans l'ordre décroissant suivant : $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

Figure 5 :

Isothermes d'adsorption de Langmuir de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} par des écorces de conifères.

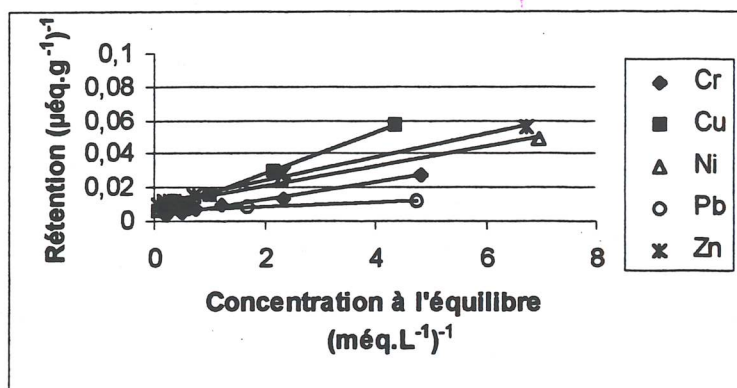


Tableau I - Capacités maximales de rétention (q_{max}) et affinité (b) des écorces de conifères pour les différents cations métalliques.

	Cations métalliques				
	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
q_{max} (µeq.g ⁻¹)	454.54	222.22	181.82	200	125
b (L.meq ⁻¹)	0.53	0.38	0.44	4.65	0.41

Une autre constatation importante est que les valeurs de b sont étroitement liées à quelques caractéristiques physiques et chimiques (tableau II) des cations métalliques testés dans nos expériences. La nature des orbitales atomiques de ces cations est l'une des premières caractéristiques examinées. Pb^{2+} présente la plus forte valeur de b et, par conséquent, la plus forte affinité pour les écorces parmi les cinq cations métalliques étudiés. L'une de ses caractéristiques est de présenter une dernière couche électronique de niveau 6. Cette observation pourrait expliquer la forte affinité du Pb^{2+} pour les écorces. En effet, plus le niveau de la couche électronique est élevé, plus les électrons pourraient être facilement séparés du noyau et, par conséquent, liés aux sites d'adsorption des écorces. Cette observation est confortée par le comportement des cations métalliques Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . Chacun de ces cations métalliques présente un niveau électronique similaire (niveau 3 pour la dernière couche électronique); ils présentent aussi des valeurs de b plus faibles que le Pb^{2+} .

L'étude de la stabilité de la dernière sous-couche électronique 3d fournit par ailleurs des informations supplémentaires sur l'origine de l'interaction écorces-cations métalliques dans le cas du Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . Zn^{2+} , qui est un cation très stable puisqu'il ne possède pas d'électron célibataire, présente la plus faible affinité pour les écorces. Etant donné la stabilité spécifique des sous-couches 3d⁵ ou 3d¹⁰, nous pouvons considérer que les électrons n'entrent pas facilement dans la formation d'une liaison avec l'adsorbant. Une corrélation entre les valeurs de b et le nombre des électrons célibataires de chacun des cations métalliques peut être constatée. Par exemple, Cr^{3+} est le

Tableau II – Quelques caractéristiques physiques et chimiques des cations métalliques.

Caractéristiques	Cations métalliques				
	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Rayon ionique (pm)	75,5	71	69	112	74
Configuration électronique	3d ³ 4s ⁰	3d ⁹ 4s ⁰	3d ⁸ 4s ⁰	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁰	3d ¹⁰ 4s ⁰
Electrons libres	3	1	2	0	0
Electronégativité de l'atome		2,0	1,91	1,87	1,65
Nombre de coordination	6	2, 4, 5, 6	4, 5, 6	4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12	4, 5, 6, 8

plus instable de ces quatre cations métalliques en raison de ses trois électrons célibataires. Il présente aussi, comparé à Ni²⁺, la plus forte affinité pour les écorces. Cette observation pourrait être attribuée aux propriétés paramagnétiques conférées par les électrons célibataires qu'ils possèdent. Ces cations pourraient alors être attirés par un champ magnétique généré probablement par la matrice échangeuse d'ions (Chong et Volesky, 1996). Parmi les cinq cations métalliques étudiés, seul le Cu²⁺ ne répond pas à cette règle. Avec la plus faible affinité pour les écorces, il possède cependant un électron célibataire, la plus forte électronégativité et le plus petit nombre de coordination. Cu²⁺ nécessite un minimum de deux électrons pour établir une liaison de coordination avec l'adsorbant. Zn²⁺, Pb²⁺ et Ni²⁺ nécessitent par comparaison, un minimum de quatre électrons et Cr³⁺ six électrons. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour fournir une explication à ce phénomène. Pour conclure ce paragraphe, il apparaît que les affinités expérimentales des cations métalliques pour les écorces peuvent être facilement reliées aux caractéristiques physico-chimiques des cations métalliques employées comme par exemple le niveau de la dernière orbitale atomique ou encore le nombre d'électrons célibataires de la dernière sous-couche électronique.

-IV- CONCLUSION

Les écorces et sciures, deux des produits connexes majoritaires de la filière bois, sont actuellement principalement valorisées par la filière bois énergie (chaufferie) et la filière bois matériaux (panneaux de particules ou de fibres, pâte à papier). Ces deux filières n'utilisent en région Limousin que partiellement les volumes disponibles (enquête DRAF). Elles n'apportent par ailleurs qu'une très faible valeur ajoutée à ces derniers. La question à laquelle doit répondre cette étude est de savoir si d'autres voies de valorisation des écorces et sciures sont envisageables. Notre connaissance de la nature chimique de tels produits connexes nous permet d'apporter une réponse originale à cette question. En effet, nous avons pu démontrer que les écorces de conifères ont une réelle capacité à adsorber les métaux lourds (de 3,3 à 17,1 mg de cations métalliques adsorbés par gramme d'écorces) selon un mécanisme qui s'apparente à celui de la biosorption. Ce mécanisme a été décrit par le moyen des isothermes d'adsorption de Langmuir ce qui nous a permis de définir l'affinité sélective des écorces dans l'ordre décroissant : Pb²⁺ > Cr³⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺. Ces données ont pu être corrélées aux caractéristiques physico-chimiques des cations métalliques étudiés, notamment au niveau de la dernière orbitale atomique ou encore au nombre d'électrons célibataires de la dernière sous-couche électronique.

Nos travaux contribuent à démontrer que les isothermes d'adsorption de Langmuir sont un outil appréciable non seulement pour l'étude du mécanisme de biosorption mais aussi pour caractériser le comportement des écorces vis-à-vis des cations métalliques. Le comportement de différentes matrices d'adsorption d'origine biologique, les écorces par exemple, dans un processus de biosorption peut ainsi être aisément expliqué dans un contexte physico-chimique défini (nature et concentration des cations métalliques, pH, température...). Enfin, ce modèle mathématique présente l'avantage de pouvoir être utilisé dans le cas d'un système multivalent ce qui contribuerait à améliorer notre perception des mécanismes impliqués dans le phénomène de biosorption.

-V- REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la société Terrecor (Meymac, France) pour avoir fourni le matériel biologique. Ces travaux ont reçu le soutien de la société «La Florentaise», de «l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche» et de «l'Association pour le Développement Industriel et Economique du Massif Central et du Centre».

-VI- BIBLIOGRAPHIE

- Adamson, A.W., 1976. - Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons, New York, p.1.
- 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.
- Aoyama, M., Honma, S., Kasai, A., Iseda, Y., Nakajima, A., Sakaguchi, T., 1991. - Uranium uptake by conifer leaves. *Holzforschung*, 45, 75-77.
- Aoyama, M., Seki, K., Sensho, H., Kasai, A., 1993. - Adsorption of heavy metal ions by hardwood barks. *Cellulose Chem. Technol.*, 27, 39-46.
- Chong, K.H., Volesky, B., 1996. - Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnol. Bioeng.*, 49, 629-638.
- Deshkar, A.M., Bokade, S.S., Dara S.S., 1990. - Modified *Hardwickia binata* bark for adsorption of mercury (II) from water. *Wat. Res.*, 24 (8), 1011-1016.
- Desjardins, R., 1988. - Le traitement des Eaux. Ecole Polytechnique de Montréal, p. 366.
- Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, 2000. - Agreste limousin, Exploitation forestière et sciage en 1998. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche.
- Dulman, V., Taralunga, M., Popa, V.I., Buhaceanu, R., 1999. - Studies on the retention of Zn(II) ions from ammoniacal solutions by spruce wood bark. *Cellulose Chemistry and Technology*, 33 (3-4), 231-237.

Gloaguen, V., Morvan, H., 1997. - Removal of heavy ions from aqueous solution by modified barks. *J. Environ. Sci. Health, A32 (4)*, 901-912.

Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Surjous, R., Le Cloirec, P., 1995. - Continuous removal of uranium by biosorption onto chitosan: application to an industrial effluent. *Biohydrometallurgical Processing*. Jerez, C.A., Vargas, T., Toledo, H., Wiertz, J.V. éd., University of Chile, p. 257-266.

Kumar, P., Dara, S.S., 1980. - Modified barks for scavenging toxic heavy metal ions. *Indian J. Environ. Health, 22 (3)*, 196-202.

Martin-Dupont, F., Gloaguen, V., Granet, R., Guilloton, M., Morvan, H., Krausz, P., 2002. - Heavy metal adsorption by crude coniferous barks: A modelling study. *J. Environ. Sci. Health, A37 (6)*, 1063-1073.

Randall, J., Berman, R.L., Garrett, V., Waiss, A.C., 1974. - Use of bark to remove metal ions from waste solutions. *Forest Products Journal, 24 (9)*, 80-84.

Seki, K., Saito, N., Aoyama, M., 1997. - Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. *Wood Science and Technology, 31*, 441-447.

Teles De Vasconcelos, L.A., Gonzales Beca, C.G., 1997. - Chemical activation of pine bark to improve its adsorption capacity of heavy metal ions. Part 1 : by acid treatment. *European Water Pollution Control, 7 (1)*, 41-46.

Veglió, F., Beolchini, F., Gasbarro, A., 1997. - Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter sp.*. *Process Biochemistry, 32 (2)*, 99-105.

Volesky, B., 1986. - Biosorbent materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp., 16*, 121-126.

Volesky, B., Holan, Z.R., 1995. - Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog., 11*, 235-250.

Waiss, A.C., Wiley, M.E., Kuhnle, J.A., Potter, A.L., McCready, R.M., 1973. - Adsorption of mercuric cation by tannins in agricultural residues. *J. Environ. Quality, 2 (3)*, 369-371.

Weber, W.J.P., 1972. - *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley & Sons, New York, p. 200.