Complexation du zinc, du cuivre et du manganèse par du chanvre : efficacité chimique et impact écotoxicologique

Sonia Loiacono, Nadia Morin-Crini, Bernard Martel, Gilles Chanet, Corina Bradu, Giangiacomo Torri, Grégorio Crini

▶ **To cite this version:**

Sonia Loiacono, Nadia Morin-Crini, Bernard Martel, Gilles Chanet, Corina Bradu, et al.. Complexation du zinc, du cuivre et du manganèse par du chanvre : efficacité chimique et impact écotoxicologique. 2018, pp.240-252. 10.1684/ers.2018.1174 . hal-04288495

HAL Id: hal-04288495
https://hal.univ-lille.fr/hal-04288495

Submitted on 16 Nov 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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Complexation du zinc, du cuivre et du manganèse par du chanvre : efficacité chimique et impact écotoxicologique*

Sonia Loiacono[1]
Nadia Morin-Crini[1]
Bernard Martel[2]
Gilles Chanet[3]
Corina Bradu[4]
Giangiacomo Torri[5]
Grégorio Crini[1]

[1] UMR 6249 Chrono-environnement
Université de Bourgogne Franche-Comté
16, route de Gray
25000 Besançon
France
<sonia.loiacono@univ-fcomte.fr>
<nadia.crini@univ-fcomte.fr>
<gregorio.crini@univ-fcomte.fr>

[2] UMET UMR 8207
Ingénierie des systèmes polymères
Université de Lille 1
59655 Villeneuve d'Ascq
France
<bernard.martel@univ-lille1.fr>

[3] Eurochanvre
7, route de Dijon
70100 Arc-les-Gray
France
<gilles.chanet@interval.coop>

[4] Istituto di Chimica e Biochimica G. Ronzoni
81 via G. Colombo
20133 Milano
Italy
<corina.bradu@g.unibuc.ro>

[5] University of Bucharest
PROTMED Research Centre
050663 Bucharest
Romania
<torri@ronzoni.it>

Tirés à part :
G. Crini

Article reçu le 11 décembre 2017, accepté le 9 février 2018

Résumé. Dans cette étude, deux matériaux de chanvre ont été utilisés pour complexer trois métaux (cuivre [Cu], manganèse [Mn], zinc [Zn]) présents en solution monocontaminée ou en mélange ternaire en utilisant une méthode batch. Les matériaux utilisés sont une feutrine de chanvre brut (notée Hemp1) et une feutrine modifiée chimiquement (Hemp2A) afin de lui conférer des propriétés d'échange d'ions. Pour ce faire, Hemp1 a été enrobé par un polymère de maltodextrine réticulée par l'acide 1,2,3,4-tétracarboxylique. Les performances en termes d'abattement de ces deux matériaux ont été comparées en faisant varier différents paramètres du batch tels que le temps de contact, la concentration métallique initiale, le pH initial et la force ionique de la solution. Les résultats ont montré que les cinétiques étaient rapides (10 minutes pour Hemp1 et 45 minutes pour Hemp2A pour atteindre l'équilibre) et indépendantes du type de solution étudiée. Les performances sont également indépendantes du pH, entre 4 et 6, mais dépendantes de la concentration initiale à partir de 25 mg/l et de la force ionique de la solution. L'ordre d'abattement obtenu, à savoir Cu > Zn > Mn, est le même quels que soient les solutions et le matériau utilisés. Le chanvre modifié est beaucoup plus efficace pour éliminer les métaux, ce qui peut s'expliquer par la présence des groupes carboxylates favorisant un mécanisme de chimisorption. Des tests préliminaires réalisés sur deux effluents d'une usine métallurgique ont montré que les chanvres sont efficaces pour éliminer à la fois la pollution métallique et la charge organique présente dans ces effluents. Afin d'évaluer l'intérêt du procédé en matière d'efficacité environnementale, nous avons utilisé les bio-indicateurs *Daphnia magna* et *Lactuca sativa*. Du fait de leur composition chimique, les rejets industriels ont un impact significatif sur ces bio-indicateurs alors que la toxicité de ces mêmes rejets traités par les feutrines de chanvre diminue fortement.

Mots clés : complexation ; métaux ; chanvre ; adsorption ; méthode batch.

Abstract

Zinc, copper, and manganese complexation by hemp: chemical abatement and ecotoxicological impact

In this study, two hemp-based materials were used for the complexation of Cu, Mn, and Zn cations present in single and ternary solutions as a batch. The first material was a hemp-based felt (Hemp1). The second was hemp felt coated with a maltodextrin-1,2,3,4-butane tetracarboxylic polymer to give it ion-exchange properties (Hemp2A). The performance of Hemp2A was compared with those of non-modified felt under different experimental conditions, including contact time, initial metal concentration, pH, and presence of NaCl. For both single and ternary solutions, the contact time to reach equilibrium was found to be 10 minutes for Hemp1 and 45 minutes for Hemp2A. The adsorption process was

* Cette étude a fait l'objet d'une communication orale lors du 3e Colloque international francophone en environnement et santé à Dunkerque (23 au 25 octobre 2017).

Pour citer cet article : Loiacono S, Morin-Crini N, Martel B, Chanet G, Bradu C, Torri G, Crini G. Complexation du zinc, du cuivre et du manganèse par du chanvre : efficacité chimique et impact écotoxicologique. *Environ Risque Sante* 2018 ; 17 : 240-252. doi : 10.1684/ers.2018.1174

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

doi: 10.1684/ers.2018.1174

*independent of pH between 4 and 6 but dependent on the initial concentration above 25 mg/l and on the presence of NaCl for both materials. The order of abatement was Cu > Zn > Mn in both single and ternary systems, independent of the solution and material used. Hemp2A exhibited higher adsorption capacities, indicating the important role of the carboxylate groups favoring chemisorption (ion-exchange, electrostatic interactions). Preliminary adsorption tests performed on two real effluents showed that the materials exhibited high adsorption capacities for both metal pollution and organic load. Toxicity tests showed interesting environmental effects. Two bioassays based on the immobilization of a freshwater crustacean (*Daphnia magna*) and the germination rate of a specific lettuce (*Lactuca sativa*) were used. Biological tests confirmed the ability of the hemp-based materials to radically decrease the chemical toxicity of the effluent.*

Key words: *complexation; metals; hemp; sorption; batch method.*

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

Parmi les substances chimiques qui présentent un danger reconnu pour l'homme et l'environnement, les métaux et leurs composés occupent une place importante. Plusieurs métaux et métalloïdes sont naturellement présents dans la croûte terrestre comme le plomb (minerai la galène), le zinc (blende), l'arsenic (mispickel) ou encore le chrome (chromite). Ces substances font également partie de notre quotidien car elles entrent dans la composition d'une grande variété de produits et d'applications [1]. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques, les métaux trouvent de nombreuses applications industrielles. Par exemple, le zinc est utilisé dans les revêtements de protection anticorrosion dans le secteur automobile, l'arsenic dans le traitement du bois et la fabrication du verre, le manganèse dans la fabrication de fongicides pour les fruits, le cuivre dans l'industrie électrique, ou encore les métaux nobles dans l'horlogerie et la joaillerie. Il existe également des formulations cosmétologiques, comme par exemple les rouges à lèvres et les crèmes réparatrices, et des compléments alimentaires utilisant des métaux. Certaines substances sont en effet utiles, voire indispensables pour notre santé car elles participent au bon fonctionnement de notre organisme. Ces éléments métalliques dits essentiels sont par exemple le cobalt, le cuivre, le fer, le zinc ou encore le manganèse. Cependant, d'autres dits non essentiels comme le cadmium, le chrome, le mercure ou l'étain peuvent aussi avoir un impact sur les populations [1]. Tout excès peut en effet présenter des risques pour la santé non seulement humaine mais également animale et végétale, et impacter les écosystèmes en provoquant des problèmes de pollution et de bio-accumulation tout au long de la chaîne alimentaire. Or, de nombreuses études ont démontré des effets directs sur la santé [1]. L'arsenic, le cadmium et le chrome hexavalent sont cancérigènes ; le plomb est également neurotoxique ; d'autres comme le cuivre, le nickel et le vanadium peuvent entraîner des troubles respiratoires, digestifs, ou neurologiques ; d'autres encore comme l'aluminium font l'objet de débats depuis de nombreuses années sur un possible lien entre cet élément et la maladie d'Alzheimer. Toutes ces raisons font que de nombreux métaux et leurs composés font partie des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires les plus encadrées et surveillées [2, 3].

Il est reconnu que la présence des métaux dans les différents compartiments de l'environnement, eau, sol et air, résulte principalement de la pollution générée par les activités humaines bien qu'il existe également des sources naturelles (éléments présents dans la croûte terrestre, activités volcaniques, lessivage des sols, etc.). Les sources anthropiques sont très nombreuses et variées : activités agricoles comme l'utilisation intensive d'engrais, extractions minières, rejets industriels, pollution des eaux, des sols et de l'air, activités de transports et de combustion, incinération et production d'énergie, etc. [1]. Il est important de noter que la problématique de la pollution métallique et de son impact sur la société, la santé humaine et l'environnement est commune à de nombreux pays.

En Europe, depuis le début des années 2000 et la mise en place de plusieurs directives (Directive cadre sur l'eau de 2000, directives filles de 2008, 2009 et 2013), il est demandé aux industriels de mettre en place des actions curatives visant à réduire et/ou supprimer leurs rejets nocifs contenant des substances cibles parmi lesquelles certains métaux. L'objectif principal est de protéger les milieux aquatiques. Actuellement, en France, suite à l'arrêté du 27 juillet 2015, la priorité est portée sur 53 substances pour le bon état chimique des eaux et sur 17 substances caractéristiques du bon état écologique des eaux. Parmi ces substances, les métaux cadmium et mercure sont considérés comme substances dangereuses prioritaires pour le bon état chimique des eaux et les métaux nickel et plomb comme substances prioritaires. Les métaux à suivre pour le bon état écologique des eaux sont l'arsenic, le chrome, le cuivre et le zinc.

Il existe différentes méthodes de traitement des eaux contenant des métaux parmi lesquelles la précipitation chimique, les techniques électrolytiques, la filtration membranaire, l'évaporation, la filtration sur bicouche,

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

l'adsorption sur charbon actif ou encore l'échange d'ions sur résines organiques. Le système le plus utilisé en milieu industriel est le couplage insolubilisation chimique sous forme d'hydroxydes ou de sulfures suivie d'une rétention des métaux résiduels sur des résines [4-10]. En général, ce couplage implique également une préfiltration sur sable pour éliminer les particules en suspension ainsi qu'un prétraitement par du charbon afin d'éliminer la pollution organique. Ces deux étapes servent en effet à protéger les résines échangeuses d'ions qui sont très sensibles à ces pollutions. Ce type de chaînage pose des problèmes de colmatage et de saturation, leur efficacité diminuant dans le temps, et il faut donc régénérer souvent les résines, ce qui peut poser un coût financier important. De plus, ce système ne permet pas d'éliminer des substances présentes à l'état de traces dans des mélanges polymétalliques complexes et variables. Il faut donc innover non seulement en termes d'efficacité chimique mais également d'un point de vue du concept de haute performance environnementale introduit par le Grenelle de l'environnement. L'idée est de développer de nouveaux procédés qui soient plus performants tout en étant plus respectueux de l'environnement que les méthodes utilisées actuellement, et qui n'engendrent pas de surcoûts disproportionnés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail.

Dans cette étude, nous proposons d'utiliser des feutrines de chanvre comme matériau complexant pour éliminer des métaux présents dans des mélanges polycontaminés. La méthode utilisée est la technique dite du batch qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution ou d'effluent industriel à décontaminer avec une masse donnée de matériau, dans des conditions préalablement établies pour plusieurs paramètres comme le temps de contact, le pH, la force ionique, ou encore la température. Nous présentons dans un premier temps le contexte du choix du matériau chanvre. Nous décrivons ensuite les propriétés de complexation vis-à-vis de trois métaux en étudiant l'effet des paramètres temps de contact, concentration en métal, pH et force ionique. Deux types de solutions polycontaminées ont été étudiés, des solutions synthétiques contenant du zinc, du cuivre et du manganèse, et des effluents réels contenant ces mêmes métaux. Enfin, afin d'évaluer l'intérêt du procédé de décontamination en matière d'efficacité environnementale, nous avons utilisé deux protocoles normalisés avec les bio-indicateurs *Daphnia magna* et *Lactuca sativa* comme outils écotoxicologiques.

Contexte

La matière première chanvre

Le chanvre est une plante annuelle, à cycle de développement très court (entre 110 et 130 jours), cultivée pour sa paille (fibres) et ses graines oléagineuses. Sa culture possède de nombreux atouts [10]. C'est, en effet, une culture rustique qui ne nécessite pas de protection phytosanitaire et aucune intervention n'est nécessaire avant la récolte. Elle est bien adaptée à la plupart des climats en Europe. La France est d'ailleurs le premier producteur européen, loin derrière la Chine. Le chanvre permet une diversification agricole. Sa culture est également intéressante pour les agriculteurs car elle améliore la structure du sol, ameublit la terre grâce à son système radicalaire important et rend également possible la fertilisation organique. Elle est très résistante aux mauvaises herbes et il n'y a pas de prédateur dangereux qui puisse mettre la culture en danger. Enfin, l'agriculteur est sûr d'obtenir des récoltes présentant un bon rendement en fibres. La plante est semée au printemps et récoltée en fin d'été, début d'automne. Sa transformation est essentiellement mécanique, sans produits chimiques. Le chanvre s'inscrit donc dans une dynamique de développement durable. Le seul inconvénient à la culture du chanvre reste la forte résistance de ses fibres, qui complique la récolte.

Les applications du chanvre

La plante dite chanvre industriel (*Cannabis sativa*) est cultivée pour produire deux types de matières premières avec des applications commerciales bien distinctes, à la fois pour sa paille (ses fibres) et pour sa graine, ce qui présente un double intérêt sur une même plante [10, 11]. Le chanvre contient essentiellement des polysaccharides, notamment de la cellulose, des pectines, des lignines, des protéines et diverses substances extractibles.

De nombreux domaines d'applications industrielles utilisent le chanvre, du secteur du bâtiment à celui de l'industrie du papier et des emballages, en passant par le textile, la cosmétologie, l'alimentation humaine ou animale, l'oisellerie, la pêche, ou encore la plasturgie et les matériaux composites [10-15]. De nouveaux domaines sont en pleine expansion, comme la thérapeutique, ou en cours d'exploration comme les biotechnologies, les biocarburants ou la phytoremédiation. Malgré ces nombreuses applications, il n'existe pas, à notre connaissance, d'applications concrètes dans le domaine du traitement des eaux. Il est donc intéressant de mener des recherches sur cet aspect.

Les matériaux à base de chanvre

Il existe plusieurs produits et coproduits de l'industrie du chanvre incluant des poudres, des copeaux, des fibres et des feutrines (*figure 1*). Les feutrines, utilisées dans cette étude, sont préparées à partir de fibres par un procédé d'aiguilletage consistant à assembler les fibres et à les entremêler les unes par rapport aux autres par une

Figure 1. Illustrations de matériaux adsorbants à base chanvre : (A) poudres, (B) copeaux, (C) fibres et (D) feutrine.

Figure 1. Pictures of hemp-based materials used as adsorbents: (A) sawdust, (B) hurds, (C) fibres and (D) felt.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

technique mécanique en présence d'un liant (polypropylène entre 5 et 10 %).

Le chanvre pour traiter des eaux

Il existe quelques études dans la littérature sur le traitement de solutions contaminées, utilisant des matériaux de chanvre comme celle des équipes roumaine de Carmen Păduraru à l'université de Iasi [16-19] et serbe de Mirjana Kostić à l'université de Belgrade [20, 21]. Ces auteurs ont montré que le chanvre, matériau à très bas coût, est efficace pour éliminer des métaux avec des cinétiques de complexation rapides. En outre, le matériau après utilisation peut être soit incinéré soit régénéré. Cependant, ces résultats ne concernent que l'utilisation de fibres pour dépolluer des solutions synthétiques. En effet, il n'existe pas de travaux sur l'utilisation de feutrines.

Matériels et méthodes

Feutrines de chanvre brutes et modifiées

La feutrine de chanvre (Hemp1) utilisée a été fournie par une coopérative agricole régionale (Eurochanvre, Arc-les-Gray, France). Elle est composée de cellulose (75 %), d'hémicellulose (15 %), de lignine (5 %), de pectine (2 %) et d'impuretés. Son épaisseur est de 5 mm. Cette feutrine a été lavée au préalable à l'eau osmosée puis séchée à 60 °C pour éliminer les impuretés. Sa composition élémentaire est la suivante : 41,4 % de carbone (C), 0,28 % d'azote (N) et 0,06 % de soufre (S).

La feutrine brute a été modifiée chimiquement par une maltodextrine et un acide polycarboxylique (l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique ou BTCA) afin de lui conférer des propriétés d'échange d'ions selon un protocole précédemment décrit [22]. Cette modification consiste à greffer des fonctions carboxyliques par l'intermédiaire du BTCA. La réaction de polyestérification peut se faire de trois manières différentes : entre deux unités de glucose de deux oligomères de maltodextrines (réaction décrite dans la *figure 2*), entre deux unités glucose de deux macromolécules de cellulose, et/ou entre une unité maltodextrine et une unité cellulose. L'augmentation du poids de la feutrine brute est de 35 %, confirmant la modification chimique des fibres. Le matériau modifié obtenu noté Hemp2 est ensuite traité par une solution saturée de carbonate de sodium afin de transformer les fonctions carboxyliques en fonctions carboxylates. Le matériau obtenu est appelé Hemp2A. Les capacités d'échanges ioniques sont les suivantes : $0 \pm 0{,}09$ mEq/g pour Hemp1 et $0{,}67 \pm 0{,}09$ mEq/g pour Hemp2. Les matériaux ont été précédemment caractérisés par microscopie, spectroscopies EDS et RMN solide [22, 23].

Solutions synthétiques et effluents industriels

Les solutions synthétiques monocontaminées et polycontaminées ont été préparées à partir de sels métalliques commerciaux (Sigma Aldrich, France) sous forme de sulfates $ZnSO_4(7H_2O)$, $CuSO_4(5H_2O)$ et $MnSO_4(4H_2O)$. Ces trois métaux ont été choisis car ils se retrouvent couramment dans les effluents de traitement de surface, filière d'excellence en région Bourgogne-Franche-Comté. Des solutions monocontaminées de concentration 100, 50 et 25 mg/l ont été préparées. Les fortes concentrations ont été choisies pour déterminer la capacité maximale de la feutrine alors que la concentration à 25 mg/l est la concentration moyenne retrouvée dans les effluents réels. Les effluents réels proviennent de la société VMC Pêche (Morvillars, France), usine métallurgique spécialisée dans la production d'hameçons. Ces effluents provenant des chaînes de production contiennent une polycontamination métallique, notamment en cuivre, zinc et manganèse. Avant chaque expérience, chaque solution a été dosée par spectrométrie d'émission

optique (ICP-AES Thermofisher, iCAP 6 500 radial model, Courtaboeuf, France) pour déterminer la concentration exacte (n = 3).

Méthode batch dite en mode cuvée

Les performances des feutrines ont été mises par une technique batch dite en mode cuvée qui consiste à mettre en contact la solution métallique à traiter avec une masse de matériau chanvre donnée, dans des conditions expérimentales (pH, concentration en métal, etc.) préalablement définies [24]. L'ensemble [solution + chanvre] est agité pendant un certain temps. Le surnageant est alors analysé pour quantifier la concentration résiduelle, et l'abattement en pourcentage est alors calculé. Une étude préliminaire a montré que la masse optimale de feutrine est de 1 g dans 100 ml de solution [22]. L'effet des paramètres suivants a été étudié : temps de contact (entre 0 et 120 min), concentration métallique (25, 50 et 100 mg/l), pH (entre 1 et 6) et force ionique (entre 0 et 1 M). Les résultats ont été exprimés en pourcentage d'abattement (R) en utilisant l'équation (1) où C_o et C_t représentent respectivement les concentrations initiales et finales (à l'instant t) en mg/l.

$$R = \frac{100(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (1)$$

Bio-essais

Deux tests biologiques (bio-essais) ont été réalisés sur les effluents avant et après traitement. Le premier est un test de toxicité aiguë sur le bio-indicateur *Daphnia magna*. Ce test d'immobilisation consiste à mesurer l'immobilité des organismes après une période d'exposition de 24 heures dans des conditions contrôlées en utilisant une série de dilutions de l'échantillon à tester (nombre de tests n = 1 pour chaque effluent). Les réponses des organismes daphnies, pour chaque concentration de rejet testée, sont exprimées en pourcentage d'inhibition de la mobilité. Les valeurs d'inhibition de la mobilité permettent alors la réalisation de courbes doses-réponses à partir desquelles sont extraites les concentrations d'effet. Le test permet ainsi de déterminer, entre autres, la CE_{50} après 24 heures d'exposition dans un système statique et dans des conditions contrôlées. Cette CE_{50}-24 h correspond à la concentration, exprimée en pourcentage de rejet industriel, causant 50 % d'immobilité par rapport au témoin. Plus la CE_{50} est élevée, plus la toxicité est faible. Le second test utilise le bio-indicateur *Lactuca sativa*. C'est un test de germination qui vise à déterminer l'inhibition de la germination de graines de laitue dans des conditions contrôlées pendant une durée de sept jours (n = 3 pour chaque effluent). Le test, déjà été décrit en détail [25], est considéré comme valide lorsque le pourcentage de germination des semences témoins est supérieur ou égal à 90 %. Ces deux tests utilisent des protocoles normalisés.

Résultats

Effet du temps de contact sur les performances des matériaux

La *figure 3* montre l'influence du temps de contact sur le pourcentage d'abattement en trois métaux (cuivre,

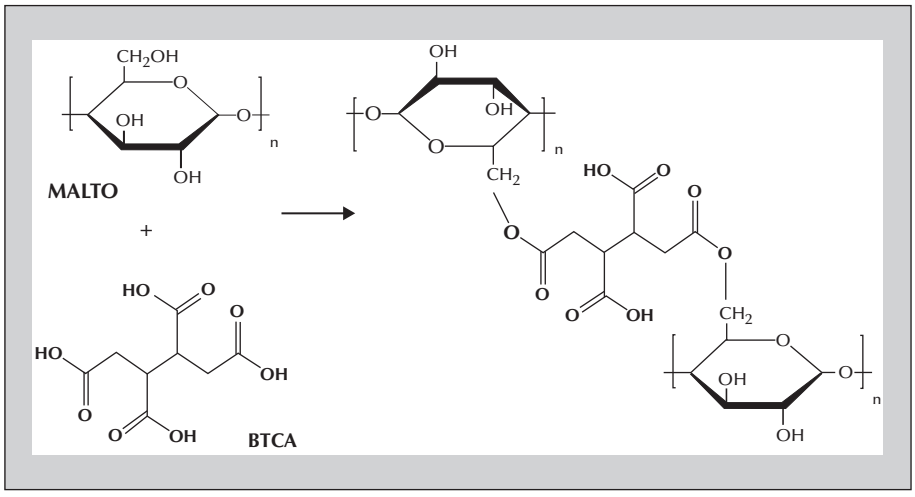


Figure 2. Réaction entre la maltodextrine et l'acide butanetétracarboxylique (BTCA) [23].

Figure 2. Reaction between maltodextrin and butanetetracarboxylic acid (BCTA) [23].

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

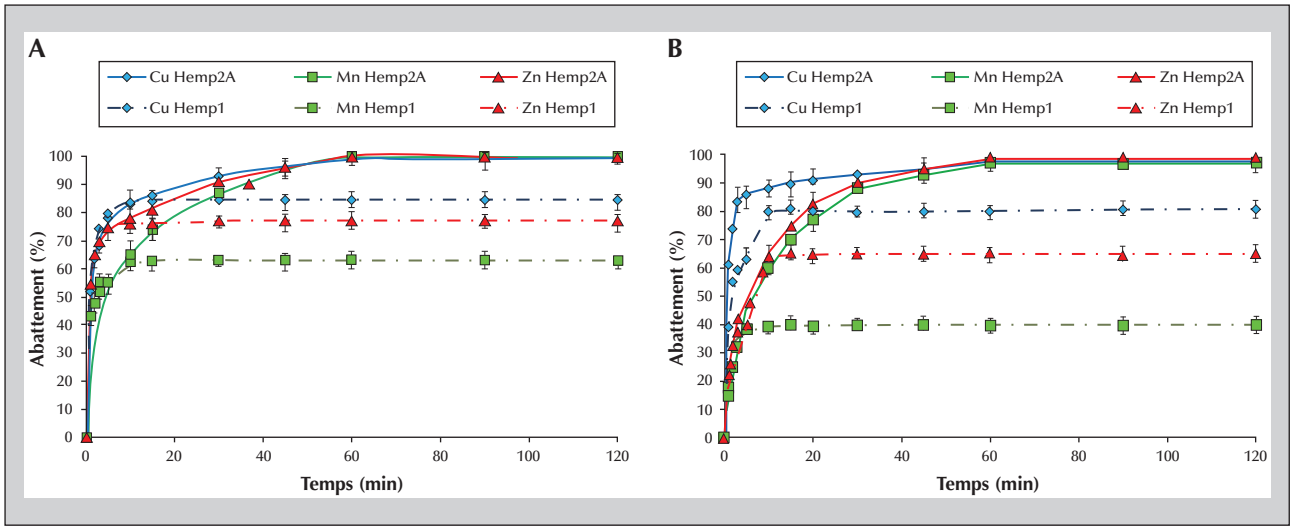


Figure 3. Effet du temps de contact sur l'abattement obtenu pour trois métaux (cuivre [Cu], manganèse [Mn] et zinc [Zn]) après traitement par deux matériaux de chanvre (chanvre brut Hemp1 et chanvre modifié Hemp2A) : (A) solution monocontaminée, (B) solution polycontaminée (conditions : masse de chanvre 1 g, volume de solution 100 ml, concentration métallique 25 mg/l, pH initial de la solution 5 ± 0,1, température 20 ± 1 °C, vitesse d'agitation 250 rpm, n = 3).

Figure 3. Influence of contact time on the abatement of three metals (Cu, Mn, and Zn) (expressed in %) by two hemp-based materials, raw Hemp1 and modified Hemp2A: (A) monocontaminated solution, (B) polycontaminated solution (conditions: adsorbent dose 1 g, volume of the solution 100 ml, metal concentration 25 mg/l, initial pH 5±0.1, temperature 20±1°C, agitation speed 250 rpm, n=3).

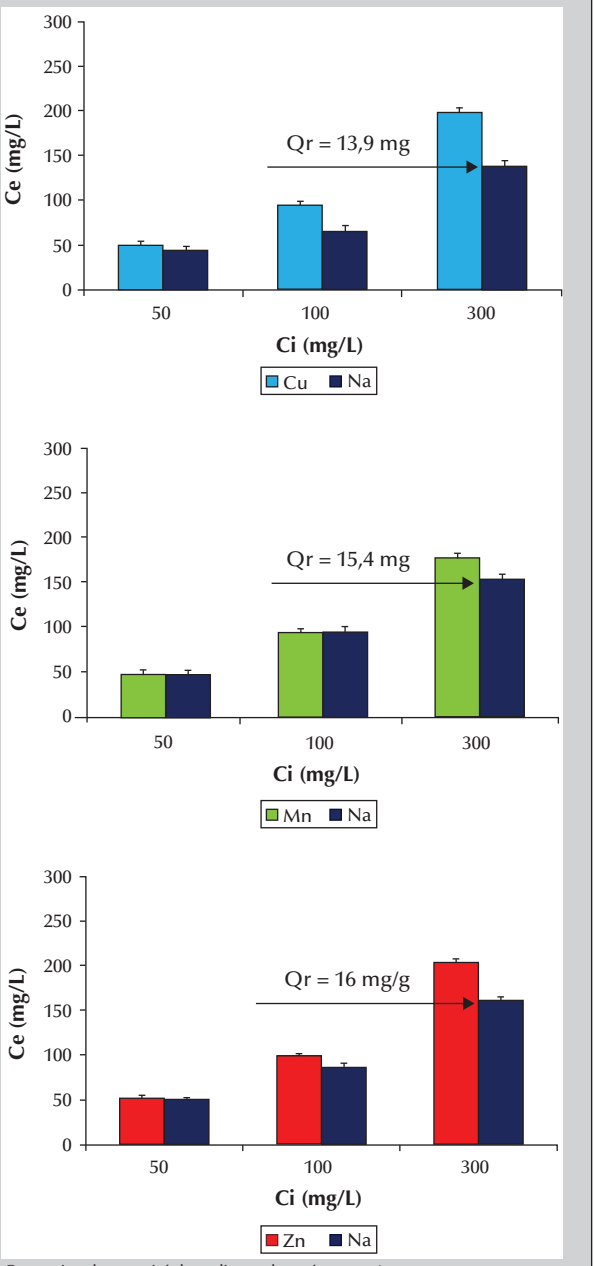
manganèse et zinc) présents en solution monocontaminée (*figure 3a*) et en mélange (*figure 3b*) par les deux matériaux chanvre brut (Hemp1) et chanvre modifié (Hemp2A). Pour ces expériences réalisées à température ambiante, la masse de feutrine utilisée est maintenue constante, de même que les autres paramètres du batch. L'adsorption est rapide et uniforme dans les deux cas, et le pourcentage augmente très rapidement avec le temps, ce qui confirme des interactions fortes entre les matériaux et les métaux présents en solution.

Pour le chanvre brut, le maximum d'abattement est obtenu à partir de 10 minutes de contact (*figures 3a et 3b*). Au-delà de cette durée, la concentration résiduelle en métaux reste pratiquement constante. Au bout de 20 minutes et à la concentration monométallique étudiée de 25 mg/l (concentration moyenne retrouvée dans les effluents réels), les pourcentages obtenus sont respectivement de 60, 75 et 85 % pour le manganèse, le zinc et le cuivre (*figure 3a*). Ces résultats montrent une forte affinité des métaux pour le chanvre. Cette capacité d'adsorption peut s'expliquer par un phénomène de transport (diffusion) des métaux au travers le réseau cellulosique des fibres de chanvre. En solution polycontaminée (25 mg/l pour chaque métal), les pourcentages d'adsorption pour Hemp1 sont les suivants : 40 % pour le manganèse, 62 % pour le zinc et 80 % pour le cuivre (*figure 3b*). L'ordre est le même que celui en solution monocontaminée mais les abattements sont différents du fait de la concentration initiale différente. En outre, un effet de compétition entre les métaux a été remarqué mais le cuivre est toujours mieux adsorbé que les deux autres métaux malgré la forte concentration initiale totale de la solution.

Pour le chanvre modifié, les cinétiques sont également rapides mais le temps d'équilibre est plus long. Il faut en effet attendre 45 minutes pour avoir la saturation des sites de complexation. Quelle que soit la solution, mono- ou polycontaminée, au bout de 60 minutes, Hemp2A a totalement éliminé les métaux. Ce résultat démontre l'importance des groupes carboxylates greffés sur les fibres de chanvre, surtout pour le manganèse. Pour cet élément, on passe de 60 % à 100 % d'élimination en solution monocontaminée. Ce résultat est conforme avec la théorie HSAB (*Hard and Soft Acide and Base*) de Pearson qui explique l'affinité entre les bases dures, comme les fonctions carboxylates dans notre cas, et les acides durs comme le manganèse *via* la présence de forces électrostatiques [22, 23]. Cette fois, le mécanisme d'adsorption est dû à la présence d'interactions électrostatiques et à un mécanisme d'échange d'ions entre le matériau et les métaux, qui nécessitent pour l'ensemble du processus un temps d'équilibre plus long. On remarque également la forte affinité du cuivre pour Hemp2A puisqu'au bout de 15 minutes le palier d'équilibre est presque atteint. Un temps de contact d'une heure a été choisi pour les expériences suivantes.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.



Qr exprime la quantité de sodium relarguée en mg/g.
Cu : cuivre ; Mn : manganèse ; Na : sodium ; Zn : zinc.

Mise en évidence du mécanisme d'échange d'ions

Afin d'interpréter ces résultats et de mettre en évidence le mécanisme d'échange d'ions, nous avons déterminé les concentrations relarguées de sodium (Na) en solution après traitement par Hemp2A. La *figure 4* compare les concentrations adsorbées (Ce en mg/l) en métaux en solution monocontaminée et les concentrations relarguées en sodium (Ce en mg/l) à l'équilibre après traitement en fonction de trois concentrations initiales (Ci en mg/l). En même temps que les Ci augmentent, on remarque que les Ce en Na à l'équilibre augmentent également, pour arriver à une valeur moyenne de 150 ± 10 mg de Na par litre de solution (*figure 4*). Cette valeur correspond à une quantité moyenne de 15 ± 1 mg de Na présents dans 1 g de chanvre (valeurs de Qr reportées sur la *figure 4*), en accord avec la valeur de la capacité d'échanges ioniques du matériau. Si on raisonne en mole de substance échangée et en supposant que deux moles de fonctions carboxyliques correspondent à une mole de métal, pour la concentration initiale étudiée de 300 mg/l, les valeurs adsorbées théoriques sont de 19,2 mg/g pour le cuivre, 18,1 mg/g pour le manganèse et 22,6 mg/g pour le zinc. Celles-ci sont similaires à celles obtenues expérimentalement (19,9 ± 0,5 mg/g pour le cuivre, 17,8 ± 0,5 mg/g pour le manganèse et 20,3 ± 0,5 mg/g pour le zinc). Ce résultat démontre que l'échange d'ions est le phénomène principal dans le mécanisme d'adsorption.

Effet de la concentration métallique initiale sur les performances des matériaux

L'effet de la concentration initiale (Ci en mg/l) sur l'abattement obtenu pour trois métaux (cuivre, manganèse, zinc) en solution polycontaminée après traitement par les matériaux de chanvre Hemp1 et Hemp2A a été étudié aux concentrations de 25, 50 et 100 mg/l. En dessous de ces valeurs, le chanvre modifié adsorbe 100 % des métaux en solution, quelle que soit la solution étudiée, monométallique ou mélange ternaire (résultats non montrés). Les résultats de la *figure 5* montrent que l'abattement diminue avec l'augmentation de la concentration métallique initiale de 25 à 100 mg/l. Cependant, la différence d'abattement obtenue pour les deux chanvres est pratiquement constante, ce qui montre que les chanvres, en particulier Hemp2A, sont efficaces aussi à concentration élevée. Pour Hemp2A et pour une concentration de 100 mg/l de chaque métal (soit 300 mg/l au total),

Figure 4. Comparaison des concentrations adsorbées (Ce en mg/l) en métaux en solution monocontaminée et des concentrations relarguées (Ce en mg/l) en sodium à l'équilibre après traitement par le chanvre modifié Hemp2A en fonction de trois concentrations initiales (Ci en mg/l) (conditions : masse de chanvre 1 g, volume de solution 100 ml, temps de contact 60 min, pH initial de la solution 5 ± 0,1, température 20 ± 1 °C, vitesse d'agitation 250 rpm, n = 3).

Figure 4. Comparison between the adsorbed metal concentrations in a monocontaminated solution and the sodium concentration (Ce in mg/l) obtained after treatment by modified Hemp2A at three initial metal concentrations (Ci in mg/l) (conditions: adsorbent dose 1 g, volume of the solution 100 ml, contact time 60 min,, initial pH 5±0.1, temperature 20± 1°C, agitation speed 250 rpm, n = 3).

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

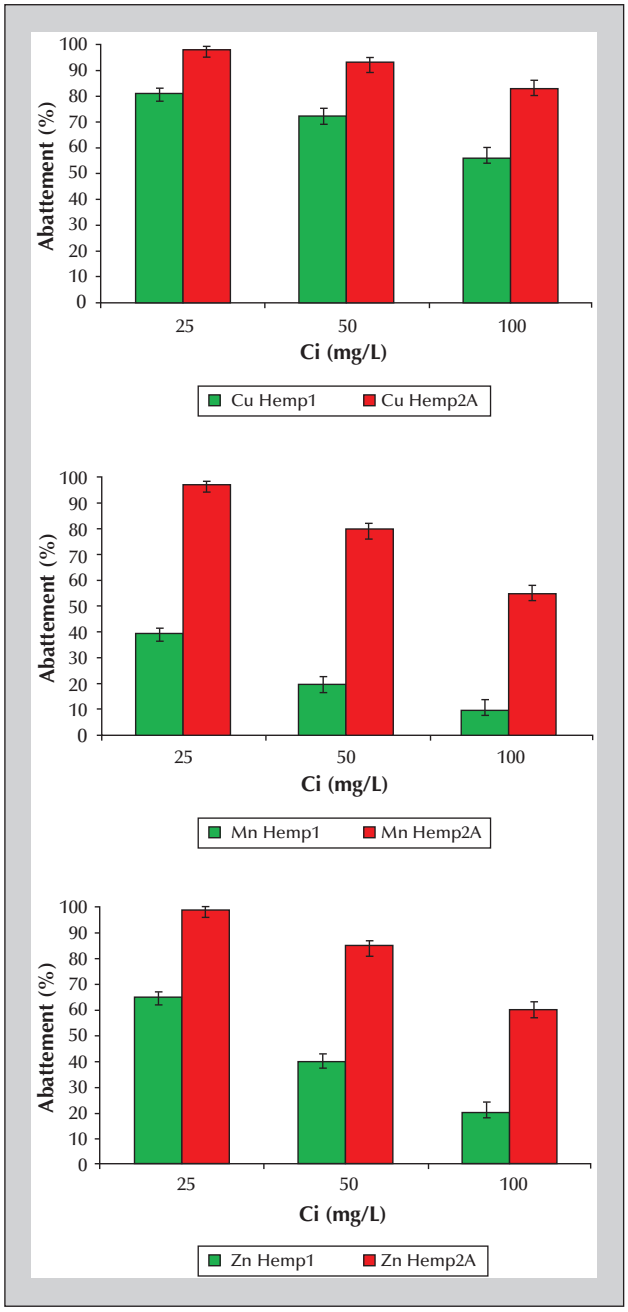


Figure 5. Effet de la concentration initiale (Ci en mg/l) sur l'abattement obtenu pour trois métaux (cuivre [Cu], manganèse [Mn] et zinc [Zn]) en solution polycontaminée après traitement par les matériaux de chanvre Hemp1 et Hemp2A (conditions : masse de chanvre 1 g, volume de solution 100 ml, temps de contact 60 min, pH initial de la solution 5 ± 0,1, température 20 ± 1 °C, vitesse d'agitation 250 rpm, n = 3).

Figure 5. Effect of initial concentration on the abatement (expressed in %) of three metals (Cu, Mn, and Zn) present in a polycontaminated solution by two hemp-based materials, raw Hemp1 and modified Hemp2A (conditions: adsorbent dose 1 g, volume of the solution 100 ml, contact time 60 min, initial pH 5±0.1, temperature 20±1°C, agitation speed 250 rpm, n=3).

les quantités adsorbées sont de 8,1 mg/g pour le cuivre, 5,9 mg/g pour le zinc et 5,4 mg/g pour le manganèse, soit au total une quantité éliminée de 19,4 mg par gramme de chanvre. Cette quantité totale est similaire à celle retrouvée en solution monocontaminée et à la concentration de 300 mg/l pour les trois métaux. D'autres études déjà publiées par notre équipe ont également montré que les feutrines proposées sont facilement régénérables [22-24], et leurs performances restent inchangées après ce traitement (n = 5).

Effet du pH de la solution sur les performances des matériaux

Les résultats de la *figure 6* montrent l'influence du pH initial sur l'abattement obtenu pour les deux matériaux. On remarque que les performances sont indépendantes du pH entre 4 et 6 pour la feutrine brute et entre 3 et 6 pour la feutrine modifiée. Hemp2A est beaucoup plus efficace que Hemp1 du fait de la présence des fonctions carboxylates. En outre, à pH acide (pH = 2) et malgré la compétition des ions H^+, le chanvre modifié donne toujours des résultats intéressants en termes d'abattement bien que les fonctions carboxylates puissent se transformer en fonctions carboxyliques. On peut enfin remarquer que Hemp1 est efficace pour éliminer le cuivre (80 % d'élimination contre 100 % pour Hemp2A à une concentration de 25 mg/l) entre pH 4 et 6. En dessous de pH 4, les abattements diminuent mais restent intéressants. Ces résultats confirment la forte affinité du cuivre pour les matériaux.

Effet de la force ionique sur les performances des matériaux

L'effet de la force ionique de la solution sur l'abattement obtenu pour trois métaux (cuivre, manganèse, zinc) en solution polycontaminée après traitement par les matériaux de chanvre Hemp1 et Hemp2A a été étudié en présence de différentes concentrations de chlorure de sodium (entre 0 et 1 m) dans la solution initiale (*figure 7*). Les résultats ont montré une diminution importante des abattements pour le zinc et le manganèse en fonction de la concentration croissante en sel. Ceci peut s'expliquer par la diminution des interactions électrostatiques en présence de chlorure de sodium et la compétition avec les cations sodium pour les sites d'échange d'ions. Pour le manganèse, les abattements obtenus pour Hemp2A sont de 100 % sans sel et de 20 % dès 0,5 M de sel, ce qui en accord avec la théorie de Pearson [22, 23]. Pour le cuivre, les quantités adsorbées sont moins influencées par la présence de chlorure de sodium. On note une diminution entre 15 % et 25 % des valeurs d'abattement pour les deux chanvres.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

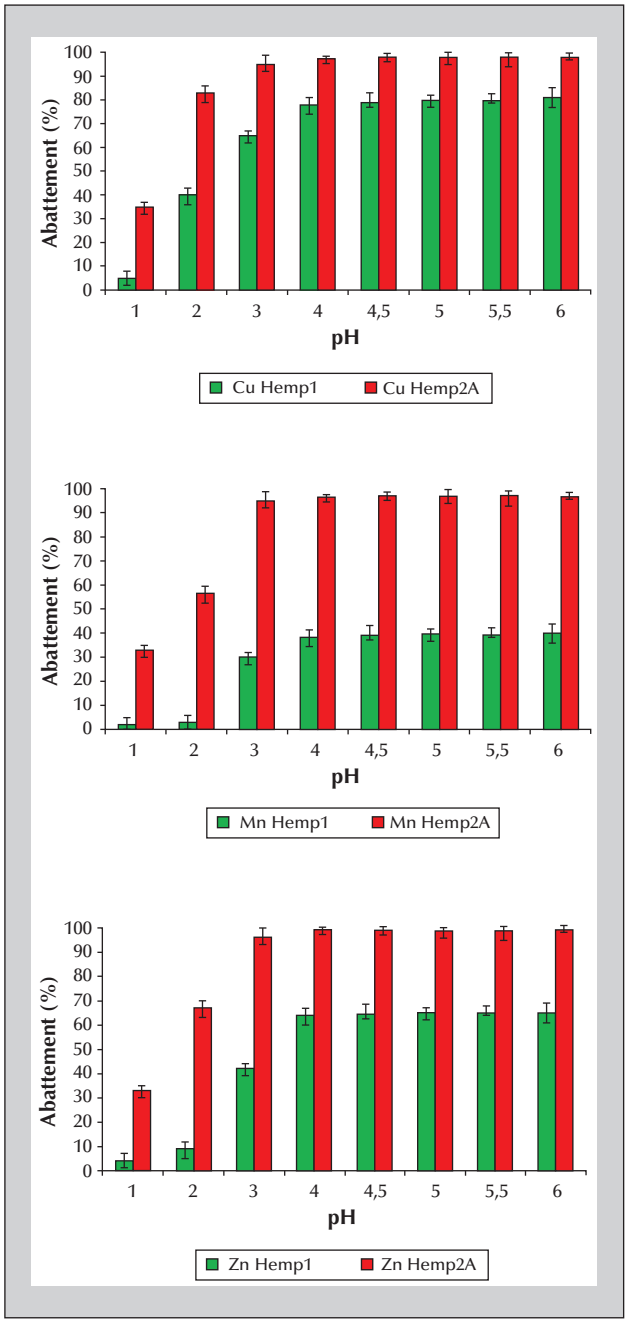


Figure 6. Effet du pH de la solution sur l'abattement obtenu pour trois métaux (cuivre [Cu], manganèse [Mn] et zinc [Zn]) en solution polycontaminée après traitement par les matériaux de chanvre Hemp1 et Hemp2A (conditions : masse de chanvre 1 g, volume de solution 100 ml, concentration métallique 25 mg/l, temps de contact 60 min, température 20 ± 1 °C, vitesse d'agitation 250 rpm, n = 3).

Figure 6. Influence of pH on the abatement (expressed in %) of three metals (Cu, Mn, and Zn) presents in polycontaminated solution by two hemp-based materials, raw Hemp1 and modified Hemp2A (conditions: adsorbent dose 1 g, volume of the solution 100 ml, metal concentration 25 mg/l, contact time 60 min, temperature 20±1°C, agitation speed 250 rpm, n=3).

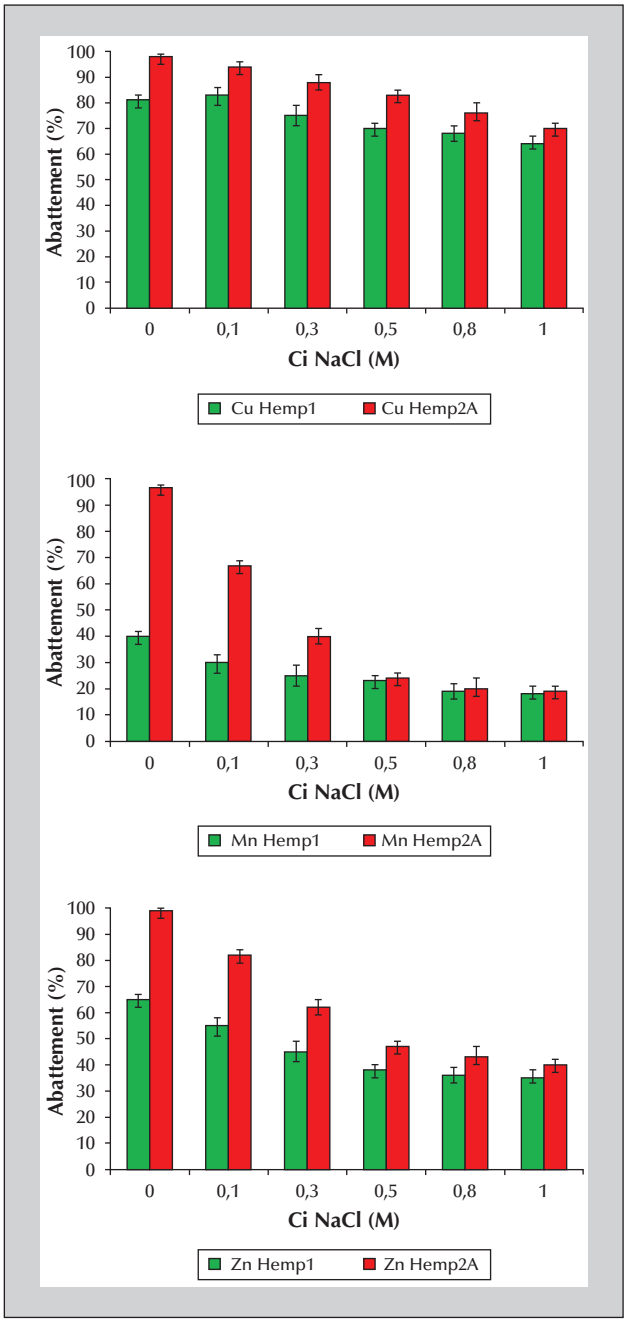


Figure 7. Effet de la force ionique de la solution sur l'abattement obtenu pour trois métaux (cuivre [Cu], manganèse [Mn] et zinc [Zn]) en solution polycontaminée après traitement par les matériaux de chanvre Hemp1 et Hemp2A (conditions : masse de chanvre 1 g, volume de solution 100 ml, concentration métallique 25 mg/l, temps de contact 60 min, pH initial de la solution 5 ± 0,1, température 20 ± 1 °C, vitesse d'agitation 250 rpm, n = 3).

Figure 7. Effect of the presence of NaCl (between 0 and 1 M) on the abatement (expressed in %) of three metals (Cu, Mn, and Zn) present in a polycontaminated solution by two hemp-based materials, raw Hemp1 and modified Hemp2A (conditions: adsorbent dose 1 g, volume of the solution 100 ml, metal concentration 25 mg/l, contact time 60 min, initial pH 5±0.1, temperature 20±1°C, agitation speed 250 rpm, n=3).

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques et analyses des métaux de deux effluents industriels provenant d'une entreprise de traitement de surface avant et après traitement par les matériaux chanvre (conditions : masse d'adsorbant 200 g, volume de solution 10 l, temps de contact 60 min, vitesse d'agitation 250 rpm, temps de sédimentation 12 h, pH à 20°C. Les résultats entre parenthèses sont exprimés en rendement, en % par rapport à la concentration initiale).

Table 1. Metal content and physicochemical characteristics before and after adsorption treatment on hemp-based felt on two representative samples from a metal-finishing factory (Conditions: adsorbent dose 200 g, volume of the solution 10 l, contact time 60 min, agitation speed 250 rpm, sedimentation time 12 h, pH at 20°C. The percentage of pollutant uptake is shown in parentheses).

Polluant / Paramètre	Effluent 1 (mg/l)			Effluent 2 (mg/l)		
	Pas de traitement	Hemp1	Hemp2A	Pas de traitement	Hemp1	Hemp2A
Cuivre (Cu)	**6,5**	**1,06 (84)**	**< LQ**	**8,3**	**1,49 (82)**	**< LQ**
Manganèse (Mn)	**9,1**	**6,71 (26)**	**1,25 (86)**	**15,6**	**11,8 (24)**	**4 (74)**
Zinc (Zn)	**17,8**	**6,12 (66)**	**1,6 (91)**	**29,5**	**10,8 (63)**	**3,99 (86)**
Cadmium (Cd)	0,09	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	< LQ
Cobalt (Co)	0,54	0,35 (35)	< LQ	0,27	0,18 (33)	< LQ
Nickel (Ni)	0,52	0,22 (58)	< LQ	0,35	0,13 (63)	< LQ
Aluminium (Al)	7,8	5,1 (35)	2,1 (73)	1,6	1,4 (13)	1,1 (31)
Baryum (Ba)	0,06	0,05 (17)	< LQ	0,05	0,04 (20)	< LQ
Calcium (Ca)	555	463 (17)	394 (29)	410	370 (10)	300 (27)
Fer (Fe)	705	364 (48)	126 (82)	324	215 (34)	81 (75)
Lithium (Li)	0,066	0,03 (55)	< LQ	0,09	0,045 (50)	< LQ
Potassium (K)	41,3	38,3 (7)	31,2 (24)	39,5	34 (14)	30 (24)
Magnésium (Mg)	105	100 (5)	87 (17)	179	165 (8)	110 (39)
Molybdène (Mo)	0,29	0,19 (34)	< LQ	0,35	0,18 (49)	< LQ
Sodium (Na)	425	370 (13)	550	390	306 (22)	500
Plomb (Pb)	0,041	< LQ	< LQ	0,015	< LQ	< LQ
Etain (Sn)	0,17	0,12 (29)	< LQ	0,095	< LQ	< LQ
Strontium (Sr)	0,89	0,45 (49)	< LQ	0,72	0,29 (60)	< LQ
Titane (Ti)	0,009	< LQ	< LQ	0,013	0,01 (23)	< LQ
Vanadium (V)	< LQ	< LQ	< LQ	0,01	< LQ	< LQ
Phosphore (P)	0,1	0,09 (10)	< LQ	0,18	0,16 (11)	< LQ
Silicium (Si)	25,3	20 (21)	17,3 (32)	22,3	19,6 (12)	17,2 (23)
Soufre (S)	59,1	50,1 (15)	42,1 (29)	25,6	22,5 (12)	18,1 (29)
Bore (B)	29,6	25,6 (14)	20 (20)	62,3	59,4 (5)	47,1 (24)
pHi	4,5	4,6	5,1	4,4	4,7	5,2
Conductivité[1]	12500	9750	5600	5490	4940	3050
MES	50,6	22,3 (56)	6,3 (88)	31,1	17,6 (43)	5,1 (84)
DCO	605	587 (3)	480 (21)	750	640 (15)	570 (24)
COT	45,9	41,3 (10)	36,5 (20)	70,5	61,8 (12)	58,2 (17)
Fluorures (F)	34	31 (9)	30 (12)	< LQ	< LQ	< LQ
Chlorures (Cl)	1020	930 (9)	910 (11)	850	800 (6)	750 (12)
Bromures (Br)	44	34 (23)	31 (30)	55	51 (7)	46,9 (15)
Sulfate (SO4)	4500	3880 (14)	3900 (13)	3300	3250 (2)	2950 (11)
Nitrites (NO2)	56	51,2 (9)	50 (11)	244	205 (16)	200 (18)
Nitrate (NO3)	170	145 (15)	140 (18)	120	99,1 (17)	95 (21)
Ammonium (NH4)	1,8	1,66 (8)	1,45 (19)	2	1,45 (28)	1,23 (39)
Azote (N)	150	133 (11)	105 (30)	180	150 (17)	130 (28)
AOX	1050	750 (29)	470 (55)	7000	2000 (71)	1255 (82)

[1]conductivité en µS/cm
MES : matières en suspension ; DCO : demande chimique en oxygène ; COT : carbone organique total ; AOX : composés organohalogénés adsorbables.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

Tests préliminaires sur des effluents réels

Des tests préliminaires ont été réalisés sur deux effluents réels provenant de la filière traitement de surface destinés à être traités par un traitement physico-chimique par précipitation aux sulfures. Les principales préoccupations environnementales pour l'industriel sont la présence des éléments zinc et cuivre dans ces effluents. Les analyses chimiques décrites dans les *tableaux 1 et 2* montrent que ces deux effluents contiennent à la fois une polycontamination minérale dont métallique ainsi qu'une charge organique variable. Les concentrations retrouvées pour le cuivre, manganèse et zinc sont comparables à celles étudiées en solutions synthétiques (*tableau 1*). Les résultats d'abattement montrent que les chanvres sont efficaces pour traiter ces trois métaux présents dans des effluents complexes. En particulier, le chanvre modifié permet d'éliminer entièrement le cuivre (R = 100 %). On constate également des abattements significatifs pour les autres métaux et minéraux (aluminium, calcium, cobalt, fer, potassium, etc.) ainsi que les substances organiques.

Tableau 2. Analyse des organiques présents dans deux effluents industriels provenant d'une entreprise de traitement de surface avant et après traitement par les matériaux chanvre (conditions : masse d'adsorbant 200 g, volume de solution 10 l, temps de contact 60 min, vitesse d'agitation 250 rpm, temps de sédimentation 12 h, pH à 20°C. Les résultats entre parenthèses sont exprimés en rendement, en % par rapport à la concentration initiale).

Table 2. Analysis of the presence of organic pollutants before and after adsorption treatment on hemp-based felt on two representative samples from a metal-finishing factory (Conditions: adsorbent dose 200 g, volume of the solution 10 L, contact time 60 min, agitation speed 250 rpm; sedimentation time 12 h, pH at 20°C. The percentage of pollutant uptake is shown in parentheses).

Polluant	Effluent 1 (µg/l)			Effluent 2 (µg/l)		
	Pas de traitement	Hemp1	Hemp2A	Pas de traitement	Hemp1	Hemp2A
Chloroforme	333	105 (68)	84 (75)	185	90,1 (51)	39,2 (79)
1,2-dichloroéthane	6,65	5,1 (23)	4,6 (31)	2,36	2,1 (11)	2,04 (14)
Dichlorométhane	5,05	3,91 (23)	3,47 (31)	3,05	1,23 (60)	1,5 (51)
Tétrachloréthane	0,22	0,22	0,17 (23)	0,15	0,15	0,13 (13)
Tétrachloroéthylène	25,2	17,8 (29)	14,1 (44)	< LQ	< LQ	< LQ
Trichloroéthylène	0,3	0,3 (0)	0,24 (20)	0,19	0,19	0,11 (42)
Nonylphénol	255	205 (20)	170 (33)	104	91,2 (12)	78,3 (25)
4-tert-octylphénol	3,55	3,05 (14)	2,89 (19)	1,05	0,09 (91)	< LQ
4-tert-butylphénol	5,6	2,9 (48)	3,12 (44)	1,15	0,088 (92)	< LQ
Nonylphénol monoéthoxylate	0,35	0,24 (31)	0,17 (51)	1,27	1,02 (20)	0,74 (42)
Nonylphénol diéthoxylate	< LQ	< LQ	< LQ	2,5	1,95 (22)	1,88 (25)
Octylphénol monoéthoxylate	< LQ	< LQ	< LQ	4,5	4,05 (10)	3,91 (13)
Octylphénol diéthoxylate	13,5	7,88 (42)	9,12 (32)	< LQ	< LQ	< LQ
2-méthylphénol	< LQ	< LQ	< LQ	0,06	< LQ (100)	< LQ
3-méthylphénol	< LQ	< LQ	< LQ	0,23	0,2 (13)	0,11 (52)
4-methylphénol	0,07	< LQ	< LQ	0,077	0,05 (35)	0,05 (35)
2-chlorophénol	0,11	< LQ	< LQ	0,35	0,19 (46)	0,2 (43)
4-chlorophénol	< LQ	< LQ	< LQ	1,3	0,91 (30)	1,1 (15)
2,3-dichlorophénol	0,12	0,12	0,08 (33)	0,191	0,18 (6)	0,125 (35)
3,4-chlorophénol	0,33	0,29 (12)	0,17 (48)	< LQ	< LQ	< LQ
2,4,6-trichlorophénol	0,7	0,65 (7)	0,59 (16)	3,35	2,2 (34)	2,2 (34)
1,2-dichlorobenzène	130	100 (23)	84 (35)	66	44,6 (32)	42,3 (36)
4-chloro-3-methylphénol	0,25	0,19 (24)	0,17 (32)	0,009	0,005 (44)	< LQ
3,4-dichloroaniline	< LQ	< LQ	< LQ	0,08	< LQ	< LQ
Toluène	21,9	15,9 (27)	18,9 (14)	< LQ	< LQ	< LQ
Anthracène	< LQ	< LQ	< LQ	0,2	0,006 (97)	< LQ
Phénanthrène	0,17	0,12 (29)	0,088 (48)	< LQ	< LQ	< LQ
Naphtalène	0,009	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Fluoranthène	0,09	< LQ	< LQ	0,24	0,18 (25)	0,18 (25)
Pyrène	< LQ	< LQ	< LQ	0,01	0,005 (50)	< LQ

Tableau 3. Comparaison des valeurs écotoxicologiques pour les deux bio-indicateurs *Lactuca sativa* (valeurs exprimées en % de germination) et *Daphnia magna* (concentration effective CE50) pour les effluents réels non traités, traités par le chanvre brut Hemp1 et le chanvre modifié Hemp2A (pour le témoin eau : % de germination = 100 % et CE50 > 90 %).

Table 3. Comparison of the toxicity values (expressed in % of germination of Lactuca sativa *and in EC50 in percentage of effluent for* Daphnia magna*) for two effluents before and after hemp treatment (standard solution: germination rate = 100% and EC50 >90%).*

Bio-indicateur		Effluent 1			Effluent 2		
		Pas de traitement	Hemp1	Hemp2A	Pas de traitement	Hemp1	Hemp2A
L. sativa[1]	Graines germées	25,1	71,3	92,3	31	80	96,7
D. magna[2]	CE50 en %	2,1	48,5	87,2	1,5	53,1	> 90

[1]n = 3
[2]n = 1

Les valeurs des paramètres classiques de l'eau DCO (demande chimique en oxygène), MES (matières en suspension) et COT (carbone organique total) diminuent également (*tableau 1*). Des résultats très intéressants ont été également obtenus pour l'élimination de substances organiques présentes à l'état de traces comme le chloroforme, le nonylphénol et le 1,2-dichlorobenzène (*tableau 2*).

Quel est l'impact écotoxicologique ?

Des mesures de taux de germination sur des graines de *Lactuca sativa* (nombre de graines germées par rapport à un témoin, exprimées en %, n = 3) et d'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* (exprimées en concentration effective correspondant à 50 % d'inhibition du paramètre mesuré par rapport à un témoin, CE50 en %, n = 1), ont été réalisées sur les effluents industriels avant et après traitement. Ces tests ont été utilisés comme outils d'écotoxicité [25, 26]. Les résultats décrits dans le *tableau 3* démontrent l'efficacité du traitement par les chanvres proposés pour diminuer fortement la toxicité des effluents. Les effluents industriels sans traitement ont un impact sur les deux bio-indicateurs. Les taux de germination sont très faibles, de même que les valeurs de CE50. Cet impact est variable selon les deux effluents, ce qui peut être lié à leur composition chimique différente. Le traitement par les matériaux de chanvre permet de réduire significativement leur impact. On remarque que les taux de germination tendent vers 100 % après traitement par le chanvre Hemp2A. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en matière d'abattement de la charge polluante. Il est vraisemblable que les concentrations en éléments chimiques plus faibles qui sont observées dans les effluents traités sont telles qu'elles n'exercent plus d'effets inhibiteurs sur les paramètres biologiques mesurés. L'abattement chimique et la réduction de la toxicité démontrent donc que le traitement par le chanvre peut être une étape intéressante pour la détoxification des effluents industriels.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons proposé d'utiliser des feutrines de chanvre comme matériaux adsorbant pour traiter des solutions monométalliques et ternaires par une technique d'adsorption en mode cuvée. Les résultats en termes d'abattement chimique montrent des taux d'enlèvement intéressants pour les substances zinc, manganèse et cuivre jusqu'à des concentrations de 300 mg/l en monométallique et en mélange. Les cinétiques sont rapides et les performances sont indépendantes du pH entre 4 et 6 mais dépendantes de la force ionique. Le matériau modifié par un acide polycarboxylique s'est avéré le plus efficace et le moins sensible au paramètre pH, du fait de la chimisorption résultant du greffage des groupes carboxylates. Les feutrines sont également efficaces pour éliminer la pollution organique présente dans des effluents industriels.

Afin d'évaluer l'intérêt du procédé en matière d'efficacité environnementale, nous avons utilisé les bio-indicateurs *Daphnia magna* et *Lactuca sativa* en tant qu'outils écotoxicologiques. Du fait de leur composition chimique, les rejets industriels ont un impact significatif sur ces deux bio-indicateurs : forte inhibition de la germination de graines de *Lactuca sativa* (laitue) et de la mobilité du micro-crustacé *Daphnia magna*. Par contre, la toxicité de ces mêmes rejets traités par le chanvre diminue fortement. La diminution des concentrations métalliques dans les rejets traités correspond en effet à une nette diminution de l'impact des rejets sur la germination des laitues et sur l'inhibition de la mobilité des organismes crustacés. Tous les résultats montrent qu'il y a un intérêt évident à coupler deux approches

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

différentes mais complémentaires comme la chimie environnementale et l'écotoxicologie. Enfin, le chanvre est un matériau écologique, de faible coût et abondant, qui laisse présager des recherches plus intenses sur le sujet, afin notamment de prouver son efficacité sur des mélanges réels à échelle industrielle. ■

Remerciements et autres mentions

Financement : cette recherche a été financée par l'Agence de l'eau et le FEDER dans le cadre du programme Nirhofex 2013-2017 (« Matériaux innovants pour le traitement de l'eau ») ; **liens d'intérêts** : les auteurs déclarent ne pas avoir de lien d'intérêt.

Copyright © 2023 John Libbey Eurotext. Téléchargé par BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SERVICE DES P le 16/11/2023.

Références

1. Amiard JC. *Les risques chimiques*. Paris : Lavoisier, 2011.

2. Melquiot P. *Mémento de la réglementation environmentale française et européenne*. Recyconsult, 2004.

3. Thieffry P. *Traité de droit européen de l'environnement*. Bruxelles : Bruylant, 2015.

4. Berefield LD, Judkins JF, Weand BL. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. New-Jersey : Prentice-Hall, 1982.

5. Cooney DO. *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton : Lewis Publishers, 1999.

6. Liu DHF, Liptak BG. *Wastewater treatment*. CRC Press, 2000.

7. Crini G, Badot PM. *Sorption processes and pollution*. Besançon : PUFC, 2010.

8. Sharma SK, Sanghi R. *Advances in water treatment and pollution prevention*. Dordrecht : Springer, 2012.

9. Zhao MH, Xu Y, Zhang CS, Rong HW, Zeng GM. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Appl Microbiol Biotechnol* 2016 ; 100 : 6509-18.

10. Bouloc P, Allegret S, Arnaud L. *Hemp: industrial production and uses*. Oxfordshire, UK : CABI, 2013.

11. Wertz JL, Vanderghem C. *Étude comparative des applications non énergétiques du chanvre et du miscanthus*. Note de synthèse : Valbiom, Gembloux Agro-Bio Techn, Université de Liège, 2011.

12. Ranalli P. *Advances in hemp research*. Binghamton NY : Food Products Press, 1998.

13. Robinson R. *The great book of hemp*. Rochester : Park Street Press, 1996.

14. Amaducci S, Gusovius HJ. Hemp – Cultivation, extraction and processing. In : Musig J, editor. *Industrial applications of natural fibers: structure, properties and technical applications*. United Kingdom : John Willey & Sons Ltd, 2010.

15. Benhaim P. *A modern introduction to hemp – From food to fibre*. Hong Kong : Raw with life, 2003.

16. Păduraru C, Tofan L. Investigations on the possibility of natural hemp fibres use for Zn(II) removal from wastewaters. *Environ Eng Manage J* 2008 ; 7 : 687-93.

17. Tofan L, Teodosiu C, Păduraru C, Wenkert R. Cobalt(II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibres: batch and fixed-bed columns studies. *Appl Surface Sci* 2013 ; 285 : 33-9.

18. Tofan L, Păduraru C, Teodosiu C, Toma O. Fixed bed columns study on the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions by hemp fibres with improved sorption performance. *Cellulose Chem Technol* 2015 ; 49 : 219-29.

19. Tofan L, Păduraru C, Toma O. Zinc remediation of aqueous solutions by natural hemp fibres: batch desorption/regeneration study. *Des Water Treatment* 2016 ; 57 : 12644-52.

20. Pejić BM, Vukčević MM, Kostić MP, Skundric PD. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibres: effect of chemical composition. *J Hazard Mater* 2009 ; 164 : 146-53.

21. Pejić BM, Vukčević MM, Pajić-Lijaković ID, Laušević MD, Kostić MM. Mathematical modeling of heavy metal ions (Cd^{2+}, $Zn^{2+}$and Pb^{2+}) biosorption by chemically modified short hemp fibres. *Chem Eng J* 2011 ; 172 : 354-60.

22. Loiacono S, Morin-Crini N, Cosentino C, *et al*. Simultaneous removal of Cd, Co, Cu, Mn, Ni and Zn from synthetic solutions on a hemp-based felts: experimental design. *J Appl Polym Sci* 2017 ; 134 : 44422.

23. Loiacono S, Morin-Crini N, Cosentino C, *et al*. Simultaneous removal of Cd, Co, Cu, Mn, Ni and Zn from synthetic solutions on a hemp-based felts. II. Chemical modification. *J Appl Polym Sci* 2017 ; 134 : 45138.

24. Bugnet J, Morin-Crini N, Cosentino C, Chanet G, Winterton P, Crini G. Hemp decontamination of poly-metallic aqueous solutions. *Environ Eng Manage J* 2017 ; 16 : 535-42.

25. Druart C, Morin-Crini N, Euvrard E, Crini G. Chemical and ecotoxicological monitoring of discharge water from a metal-finishing factory. *Environ Process* 2016 ; 3 : 59-72.

26. Memmert U. Bioaccumulation of zinc in two freshwater organisms (*Daphnia magna*, Crustacea and *Brachydanio rerio*, Pisces). *Water Res* 1987 ; 21 : 99-106.