HAL open science

# Valorisation d'un déchet polysaccharidique : la pulpe de betterave. Applications à l'élimination d'ions métalliques dans l'eau

Claire Gerente, Pierre Couespel Du Mesnil, Pierre Le Cloirec

**To cite this version:**

Claire Gerente, Pierre Couespel Du Mesnil, Pierre Le Cloirec. Valorisation d'un déchet polysaccharidique : la pulpe de betterave. Applications à l'élimination d'ions métalliques dans l'eau. Environnement, Ingénierie & Développement, 2000, N°18 - 2ème trimestre 2000, pp.24-26. 10.4267/dechets-sciences-techniques.396 . hal-03181582

**HAL Id: hal-03181582**

**https://hal.science/hal-03181582v1**

Submitted on 25 Mar 2021

**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 4.0 International License

# VALORISATION D'UN DÉCHET POLYSACCHARIDIQUE : LA PULPE DE BETTERAVE

## APPLICATIONS À L'ÉLIMINATION D'IONS MÉTALLIQUES DANS L'EAU

Claire Gérente, Pierre Couespel du Mesnil et Pierre Le Cloirec

*École des mines de Nantes -Département systèmes énergétiques et environnement - Génie des procédés de l'environnement*

**La pulpe de betterave, déchet de l'industrie sucrière est étudiée pour son utilisation dans l'élimination de cations métalliques présents dans les effluents aqueux. Les meilleures conditions opératoires (préparation du matériau, effet du pH…) sont définies. Les cinétiques d'élimination s'avèrent être relativement rapides (≤ 90 min), les capacités de fixation dépendent du métal utilisé ($Ni^{2+} < Cu^{2+} << Pb^{2+}$) et s'échelonnent entre 11 et 57 mg.g$^{-1}$. Une approche du mécanisme de fixation a révélé un échange d'ion majoritaire, complété parfois d'adsorption.**

**The fixation of metal ions on sugar beet pulp, a low-cost material, has been studied. After a simple treatment of the sorbent, the results have shown that the kinetics are fast (≤ 90 min), and the pulp presents different fixation capacities according to the metals sorbed ($Ni^{2+} < Cu^{2+} << Pb^{2+}$) and comprised between 11 and 57 mg.g$^{-1}$. The mode of fixation is attributed to ion exchange while a non negligible part of adsorption could sometimes occur.**

### INTRODUCTION

Ces dernières années, de nombreuses études se sont focalisées sur le devenir des métaux lourds dans l'environnement et notamment sur leurs disséminations dans les milieux aquatiques. De ce fait, la contamination des ressources en eaux n'a cessé de croître. En conséquence, les législations ont imposé des normes de rejet industriel de plus en plus sévères et des contrôles plus étendus sur la qualité des eaux.

Des techniques alternatives aux méthodes traditionnelles d'élimination de métaux lourds en solution se développent et une des orientations possibles est l'utilisation de matériaux adsorbants de faible coût. Ils se définissent comme des matériaux à faibles valeurs ajoutées, des composés abondants dans la nature, des sous-produits ou déchets de l'industrie[1,2]. Les exemples trouvés dans la littérature citent les cendres volantes[3], le chitosane[4-6], la tourbe[7] ou des biomasses microbiennes[8-11]…

Dans cet article, le support utilisé est la pulpe de betterave, déchet de l'industrie sucrière, produite en grande quantité (1,3 millions de tonnes annuelles en France) donc peu coûteuse (environ 700 F la tonne) et essentiellement reconvertie dans l'alimentation animale[12]. Ce polysaccharide naturel est composé de cellulose et de substances pectiques, lesquelles contiennent des acides polygalacturoniques portant des fonctions acide carboxylique. Ces dernières en font un bon support de fixation pour les cations métalliques[13]. Après la mise au point d'une préparation simple de ce biopolymère brut, le but de ce travail est de définir les meilleures conditions opératoires pour la fixation de $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ et $Pb^{2+}$, en fonction de différents paramètres. Ces performances sont déterminées à partir de cinétiques et d'isothermes à l'équilibre, modélisées par l'équation de Langmuir. Enfin, une approche des mécanismes de fixation est proposée en relation avec la présence dans la pulpe de betterave d'ions $Ca^{2+}$.

### MATÉRIELS ET MÉTHODES

La pulpe de betterave brute a été broyée puis tamisée et plusieurs tailles de particule ont été sélectionnées. Ces différents échantillons ont été lavés avec de l'eau désionisée (10g dans 1L) pendant 12 heures, puis séchés à 40 °C jusqu'à masse constante, et notés p-ED. Ces traitements ont entraîné une perte en masse de 14 %, ce qui peut s'expliquer par une solubilisation partielle des pectines constituant la pulpe pendant le lavage. Le taux d'humidité a été calculé à partir de la perte en eau après un séchage à 105 °C jusqu'à masse constante et le pourcentage de cendre, à partir de l'échantillon précédent calciné à 550 °C pendant 4 heures. Le taux de gonflement a été évalué en pesant 1g de pulpe p-ED et en y ajoutant des volumes connus d'eau désionisée jusqu'à ce que la pulpe n'absorbe plus. Ce taux est obtenu en ramenant le volume d'eau absorbé au volume de pulpe sèche. Les résultats de cette caractérisation sont rassemblés dans le tableau 1. Les vitesses d'élimination et les isothermes de fixation des cations à l'équilibre ont été suivies en réacteurs fermés, à 20,0 ± 0,5 °C sous agitation constante. Chaque solution a été réalisée avec de l'eau désionisée. Les concentrations en sels métalliques ainsi que les pH ont été ajustés afin que

| Tableau 1 : Caractéristiques de la pulpe de betterave p-ED (0,25-0,5 mm) | |
|---|---|
| Analyse élémentaire sur p-ED | 48 % O, 43 % C, 6 % H, 1 % N, 1 % Ca |
| Taux d'humidité | 9,2 % du poids brut |
| Taux de cendres | 4,1 % des matières sèches |
| Taux de gonflement | 260 % (vol.) |

l'espèce ionique majoritairement présente soit la forme divalente du cation. Les cinétiques ont été réalisées avec une concentration initiale en cuivre de 50 ppm et à pH initial de 4. Les dosages des métaux en solution ont été effectués par absorption atomique. Il a été vérifié qu'aucune adsorption ne s'était produite sur les filtres et la verrerie. Chaque point a été dupliqué une fois. Les capacités de fixation à l'équilibre *qe* ($mg.g^{-1}$) sont calculées à partir du bilan matière sur le réacteur. Elles ont été corrélées aux concentrations en solution à l'équilibre, *Ce* ($mg.L^{-1}$) par le modèle classique de Langmuir qui permet de déterminer notamment les capacités maximales de fixation *qm* ($mg.g^{-1}$) et la constante d'équilibre *b* ($L.mg^{-1}$) selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{b.q_m.\ C_e}{1 + b.C_e}$$

## RÉSULTATS–DISCUSSION

### Effet de la taille des particules sur les cinétiques d'élimination de $Cu^{2+}$

Les cinétiques d'élimination de $Cu^{2+}$ en fonction de la taille des particules de pulpe p-ED sont représentées sur la figure 1. Toutes les courbes montrent des cinétiques rapides quelle que soit la taille des particules considérées. Les temps d'équilibre s'échelonnent entre 10 minutes pour la fraction 0,125-0,25 mm et 90 minutes pour 0,5-1 mm. De plus, la comparaison des vitesses initiales de fixation, déduites des tangentes à l'origine des courbes, montre que plus les particules de pulpes sont petites, plus cette vitesse est rapide. Le phénomène de fixation est donc considéré au départ comme un transfert de matière externe. À l'équilibre, il n'a pas été observé de variations significatives des capacités de fixation du cuivre en fonction de la taille des particules. Ceci montre bien que l'interface d'échange solide - liquide n'intervient que dans la phase cinétique initiale. Lorsque le temps de contact est très grand, l'ensemble des sites de fixation est accessible aux ions métalliques et donc les capacités de fixation deviennent indépendantes du diamètre des particules.

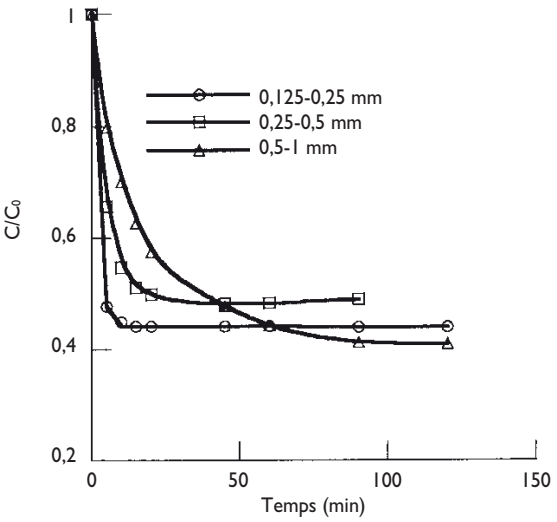


**Figure 1 : Effet de la taille des particules de pulpe p-ED sur les cinétiques d'élimination de $Cu^{2}$**

### Effet du pH et de la nature des cations

Des isothermes de fixation de $Cu^{2+}$ ont été effectuées avec de la pulpe p-ED (0,25-0,5 mm), à différents pH initiaux. Les courbes sont rassemblées sur la figure 2. Il ressort qu'à pH = 2, les capacités de fixation de $Cu^{2+}$ sont quasiment insignifiantes, alors qu'elles deviennent intéressantes à pH = 4 et 6. Cela induit d'une part, que les sites de fixation incriminés sont des sites acido-basiques, tels que les fonctions acide carboxylique portées par la pulpe, et d'autre part, que les capacités de fixation augmentent avec le pH. À pH = 2, la plupart des sites potentiels de fixation est largement protonée ce qui empêche une fixation de $Cu^{2+}$. Lorsque le pH augmente (pH = 4 et pH = 6), les capacités de fixation s'améliorent du fait d'une compétition plus faible entre les protons et le métal en solution et elles sont assez proches pour $Cu^{2+}$ : le coefficient $q_m$ de Langmuir est respectivement de 23 $mg.g^{-1}$ et 27 $mg.g^{-1}$ (tableau 2).

Des isothermes de fixation de $Ni^{2+}$ et $Pb^{2+}$ sur p-ED, ont été réalisées à pH = 4 et pH = 6. La figure 2 montre des capacités de fixation nettement supérieures pour $Pb^{2+}$ et du même ordre de grandeur pour $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$. La modélisation de Langmuir des isothermes a donné les résultats présentés dans le tableau 2. Les valeurs des capacités maximum de

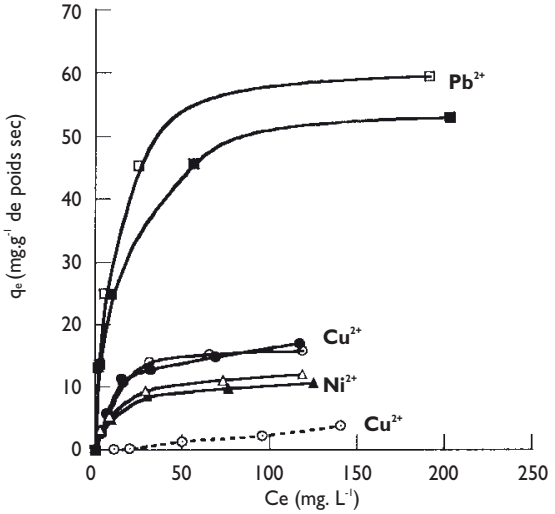


**Figure 2 : Isothermes de fixation de $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ et $Pb^{2+}$ sur p-ED (0.25-0.5 mm) à pH = 2 (courbe en pointillé), pH = 4 (symboles pleins) et pH = 6 (symboles vides)**

**Tableau 2 : Coefficients de l'équation de Langmuir et coefficients de régression linéaires, relatifs aux isothermes de fixation de Cu2 +, Ni2 + et Pb2 +, sur p-ED à pH = 4 et pH = 6**

| | $Cu^{2+}$ | | $Ni^{2+}$ | | $Pb^{2+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 4 | 6 | 4 | 6 | 4 | 6 |
| $q_m$ (mg.g$^{-1}$de matière sèche) | 23 | 27 | 11 | 12 | 50 | 57 |
| b (L. mg$^{-1}$de matière sèche) | 0,04 | 0,03 | 0,09 | 0,11 | 0,14 | 0,16 |
| r | 0,995 | 0,981 | 0,999 | 0,997 | 0,993 | 0,998 |

fixation sont toujours plus élevées à pH = 6 et elles confirment la séquence de fixation suivante : $Pb^{2+}$ >> $Cu^{2+}$ > $Ni^{2+}$. Ces résultats montrent donc une très forte affinité des ions $Pb^{2+}$ pour les fonctions acides carboxyliques.

### Approche du mécanisme de fixation – Rôle des ions calcium

Dans le but d'expliciter le mécanisme de fixation des cations divalents sur la pulpe de betterave, les évolutions des concentrations en sodium, potassium et calcium initialement présents dans la pulpe ont été suivies pendant la fixation des métaux. Le suivi du relargage de $Na^+$ et $K^+$ a montré des concentrations très faibles et indépendantes de celles en cuivre fixé. En revanche, les concentrations en $Ca^{2+}$ relargués pendant l'isotherme sont fortement corrélées à la fixation de $Cu^{2+}$. Cet échange d'ion a été ensuite généralisé aux trois métaux $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ et $Pb^{2+}$. Le tableau 3 récapitule les coefficients de Langmuir calculés à partir des isothermes de fixation des métaux et des relargages simultanés de calcium, sur p-ED à pH = 4. Il apparaît que les quantités de métal fixé sont du même ordre de grandeur que celles de calcium libéré. Cependant, des variations sont observées suivant la nature du métal. Il semblerait que lors de la fixation de $Ni^{2+}$, il y ait autant de moles de métal fixé que de moles de $Ca^{2+}$ relargué. La fixation de $Ni^{2+}$ se ferait donc exclusivement par échange d'ions avec le calcium. Par contre, cet équilibre est rompu lorsque l'on considère la fixation de $Pb^{2+}$. Dans ce cas, elle correspondrait à environ 75 % d'échange d'ions et 25 % d'adsorption. Le cuivre quant à lui, semblerait se fixer très majoritairement par échange d'ions (95 %) et laisser peu de place aux phénomènes d'adsorption. Ces résultats tendent à montrer que la fixation de métaux sur la pulpe de betterave se réalise majoritairement par échange d'ions avec le calcium constitutif du matériau et que cet échange est fonction de la nature du métal. Si celui-ci montre une forte affinité pour un autre type de site, sa fixation sur la pulpe serait augmentée d'une part non négligeable par des phénomènes d'adsorption.

**Tableau 3 : Coefficients de l'équation de Langmuir relatifs à la fixation de $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Pb^{2+}$ et relargage simultané de $Ca^{2+}$, sur p-ED à pH = 4**

| | $q_m$x10$^4$ (mol.g$^{-1}$ de poids sec) | b (L. mol$^{-1}$) | r | Mode de fixation |
|---|---|---|---|---|
| $Cu^{2+}$ fixé | 2,77 | 56 268 | 0,997 | 5 % par adsorption<br>95 % par échange d'ions |
| $Ca^{2+}$ relargué | 2,63 | 59 827 | 0,980 | |
| $Ni^{2+}$ fixé | 1,92 | 52 130 | 0,999 | Uniquement par échange d'ions |
| $Ca^{2+}$ relargué | 1,95 | 51 116 | 0,995 | |
| $Pb^{2+}$ fixé | 2,43 | 296 074 | 0,993 | 25 % par adsorption<br>75 % par échange d'ions |
| $Ca^{2+}$ relargué | 1,83 | 401 227 | 0,982 | |

## CONCLUSION

Un traitement simple appliqué sur la pulpe de betterave native a été mis au point en visant deux objectifs : un lavage doux préservant l'intégrité du biopolymère et une obtention facile d'un matériau prêt à l'emploi. Les meilleures conditions d'élimination du cuivre en solution ont été obtenues à partir de pH = 4. La taille des particules a peu d'effet sur les capacités maximum de fixation mais permet en revanche des cinétiques plus rapides avec des petites tailles. Les temps d'équilibre s'échelonnent entre 10 et 90 minutes. La pulpe présente des capacités de fixation différentes suivant la nature du métal fixé, donc de l'affinité du métal vis-à-vis du site potentiel de fixation. Les valeurs du coefficient de Langmuir $q_m$ augmentent selon l'ordre : $Ni^{2+}$ < $Cu^{2+}$ << $Pb^{2+}$. Les mécanismes de fixation mis en évidence sont de l'échange d'ions exclusivement pour le nickel, majoritairement pour le cuivre, et de l'adsorption à hauteur de 25 % pour le plomb.
À partir de ces données, il est donc possible de calculer les masses de pulpe à mettre en œuvre pour obtenir un abattement de la concentration métallique conforme aux normes de rejet et *vice versa*. Après traitement de l'effluent, la pulpe saturée en cations, pourrait être incinérée, sachant que le taux de cendres produit est d'environ 4 %. Cette forte réduction en masse du déchet est d'autant plus intéressante que le résidu obtenu pourrait être considéré comme déchet ultime et stocké en décharge de classe 1, conformément à la loi n° 92-646 du 13/07/92.

**Claire Gérente, Pierre Couespel du Mesnil et Pierre Le Cloirec**
École des mines de Nantes - Département systèmes énergétiques et environnement - Génie des procédés de l'environnement - 4, rue Alfred Kastler - BP 20722 - 44 307 Nantes cedex 3

## Bibliographie

1. Sharma, D.C. and Forster, C.F. *Biores. Technol.* 1994, *47*, 257-264.

2. Bailey, S.E. ; Olin, T.J. ; Bricka, R.M. ; Adrian, D.D. *Water Res.* 1999, *33*, 2469-2479.

3. Ricou, P. ; Lécuyer, I. ; Le Cloirec, P. *Environ. Technol.* 1998, *19*, 1005-1016.

4. Guibal, E. ; Jansson-Charrier, M. ; Saucedo, I. and Le Cloirec P. *Langmuir*, 1995, *11*, 591-598.

5. Piron, E. ; Accominotti, M. and Domard A. *Langmuir* 1997, *13*, 1653-1658.

6. Gérente, C. ; Andrès, Y. and Le Cloirec P. *Environ. Technol.* 1999, *20*, 515-521.

7. Ho, Y.S. and McKay, G. *Water Res.* 1999, *33*, 578-584.

8. Gadd G.M. and White C. *Bioremediation*, 1993, *11*, 353-359.

9. Volesky, B. *FEMS Microbiol. Rev.* 1994, *14*, 291-302.

10. Tobin, J.M. and Roux, J.C. *Water Res.* 1998, *32*, 1407-1416.

11. Texier, A.C. ; Andrès, Y. and Le Cloirec, P. *Environ. Sci. Technol.* 1999, *33*, 489-495.

12. Dronnet, V.M. ; Renard, C.M.G.C. ; Axelos, M.A.V. and Thibault J.F. *Carbohydr. Polym.* 1997, *37*, 73-82.

13. Garnier, C. ; Axelos, M.A.V. and Thibault J.F. Carbohydr. Res. 1994, 256, 71-81.