

Liste des figures

Figure I.1	(a) 1,5-Diphénylcarbazine, (b) 1,5-diphénylcarbazonne.....	15
Figure I.2	Diagramme de phase Eh-pH pour le chrome	20
Figure I.3	Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.....	22
Figure II.1	Profil schématique du phénomène d'adsorption.....	30
Figure II.2	Classification des isothermes d'adsorption (selon Giles <i>et al.</i> 1974).....	34
Figure II.3	Allures des isothermes les plus répandus, adsorption (en rouge) et de désorption (en vert).	37
Figure III.1	(a) Agave Sisalana, (b) fibres de sisal coupées et (c) images du MEB de leur surface.....	55
Figure III.2	Mécanisme de la bio-sorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal: (F@N) fibres naturelles, (F@DCZ) fibres traitées par diphénylcarbazine, F@DCZ@Cr(VI) fibres chargées en Cr(VI)	56
Figure III.3	Agents chélatants utilisés dans le traitement des fibres : (a)Urée, (b) Thiocarbamide, (c) Diphénylcarbazine, (d) Acide éthylène diamine tétraacétique.	57
Figure III.4	Spectre infrarouge des fibres de sisal non traitées et traitées avec des agents chélatants, (a) F@N, (b) F@UR, (c) F@TC, (d) F@DCZ, et (e) F@EDTA.	59
Figure III.5	Images du MEB des fibres de sisal non traitées et traitées: (a) F@N, (b) F@UR, (c) F@TC, (d) F@DCZ, and (e) F@EDTA.	60
Figure III.6	Images du microscope optique de la surface des fibres.....	60
Figure III.7	Cinétique de bio-sorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal traitées avec différents agents chélatants ($C_{0(Cr(VI))}=200$ mg/L, $C_{adsorbant} = 5$ g/L, $T^{\circ}=20^{\circ}C$).	61
Figure III.8	Effet de la dose de l'adsorbant sur la bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal ($C_{0(Cr(VI))}= 200$ mg/L, temps de contact = 120 min, $T^{\circ}=20^{\circ}C$).	62
Figure III.9	Effet du pH sur la bio-sorption de Cr(VI) ($C_{0(Cr(VI))}= 200$ mg/L, $t = 120$ min, $T^{\circ}=20^{\circ}C$, $C_{adsorbant}= 5$ g/L).....	63
Figure III.10	Effet de la concentration initiale sur la bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal (pH=2, temps de contact =120 min, $T^{\circ}=20^{\circ}C$, $C_{adsorbant}= 5$ g/L).....	64
Figure III.11	Effet de la température sur la bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal (pH=2, temps de contact = 120 min, $T^{\circ}=20^{\circ}C$, $C_{adsorbant}= 5$ g/L).....	65
Figure III.12	Cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-second ordre (b), de la bio-sorption du Cr (VI) sur des fibres naturelles et traitées ($C_0 = 300$ mg/L, $C_{adsorbant} =5$ g/L, pH 2, $t = 120$ min).....	66
Figure III.13	Isothermes de bio-sorption du Cr (VI) sur les fibres de sisal naturelles et traitées: (a)F@N, (b) F@UR, (c) F@TC, (d) F@ DCZ, et (e) F@ EDTA ($C_{adsorbant} = 5$ g/L, pH 2, $t =120$ min).	68
Figure III.14	Courbe de (Van't Hoff) de la biosorption de Cr(VI) sur les fibres de sisal.....	70

Figure IV.1	Le grenadier (<i>Punica granatum</i>)	74
Figure IV.2	Spectres infrarouge de la poudre des écorces de grenade avant et après contact avec le Cr(VI).....	77
Figure IV.3	Spectres infrarouge de la poudre des feuilles de grenade. avant et après contact avec le Cr(VI).....	77
Figure IV.4	Images du MEB des écorces de <i>Punica granatum</i> ; (a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.....	79
Figure IV.5	Images du MEB des feuilles de <i>Punica granatum</i> ; (a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.....	79
Figure IV.6	Spectres EDX des écorces de <i>Punica granatum</i> , (a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.	80
Figure IV.7	Spectres EDX des feuilles de <i>Punica granatum</i> , (a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.	80
Figure IV.8	Influence de la masse(a) écorces, (b) feuilles de grenadier, sur la bio-réduction du Cr(VI). (T= 25°C, pH libre, C ₀ =30 mg/L).....	81
Figure IV.9	Influence de la nature du bioréducteur sur la réduction du Cr(VI) (T= 25°C, pH libre, m= 0,150g et C ₀ =30 mg/L).....	82
Figure IV.10	Influence du pH de la solution sur la bio-réduction du Cr(VI) par (a) écorces, (b) feuilles de grenadier (T=25°C, m = 0,150g, C ₀ =30 mg/L).....	82
Figure IV.11	Effet de la Concentration initiale du Cr(VI), sur le pouvoir réducteur (a) écorces, (b) feuilles de grenadier (T=25°C, m=0,150g, pH=1).	83
Figure IV.12	Influence de la température sur la bioréduction du Cr(VI) par, (a) l'écorce, (b) les feuilles de grenadier (m=0.150g, pH=1, C ₀ =100mg/L).	84
Figure IV.13	Conditions optimales de la bio-réduction du Cr(VI) par (a) l'écorce, (b) les feuilles de grenadier (m=0,150 g, pH=1, C ₀ =100 mg/L, T = 55°C)	85
Figure IV.14	Mécanisme de la bio-réduction du Cr(VI) sur les composants de grenadier.....	86
Figure IV.15	Évolution de la capacité de réduction de la poudre d'écorces et feuilles de grenadier.....	87
Figure IV.16	Cinétiques de la bio-réduction des écorces dans les conditions optimales en utilisant une eau pure, eau potable, eau de surface et eau de mer.	88
Figure IV.17	Courbe de pseudo-first ordre, de la bioréduction du Cr(VI) sur les écorces et les feuilles de grenadier.....	90
Figure IV.18	Courbe de pseudo-second ordre, de la bioréduction du Cr(VI) sur les écorces et les feuilles de grenadier.....	90
Figure IV.19	Courbe de (Van't Hoff) de la bioréduction de Cr(VI) par les écorces et les feuilles de grenadier.....	91
Figure V.1	Le Myrte (<i>Myrtus communis</i>)	97
Figure V.2	Spectres FTIR de poudre de feuilles de <i>Myrtus communis</i> avant et après contact avec une solution de Cr (VI).	99
Figure V.3	Images MEB de la poudre des feuilles de Myrte, (a) avant contact avec Cr(VI), (b) après.....	100
Figure V.4	Spectre EDX de la poudre de feuilles de Myrte avant contact avec Cr (VI).	101
Figure V.5	Spectre EDX de la poudre de feuilles de Myrte après contact avec Cr (VI).	101
Figure V.6	Influence de la quantité de biomasse sur la bio-élimination du Cr(VI).....	102

Figure V.7	Influence du pH de la solution sur la bio-élimination du Cr(VI) (T= 25°C, m = 0,150 g, C ₀ = 100 mg/L).	103
Figure V.8	Influence de la concentration initiale du Cr(VI) sur la bio-élimination par les feuilles de <i>Myrtus communis</i> (T=25°C, m = 0,150 g, pH=2).	104
Figure V.9	Influence de la température sur la bio-élimination du Cr(VI) (C ₀ =100 mg/L, m = 0,150 g, pH=2).	104
Figure V.10	Effet du temps de contact sur la bio-élimination du Cr (VI) par les feuilles de <i>Myrtus communis</i> (T = 55° C, C ₀ = 100 mg/L, m = 0,150 g, pH = 2).	105
Figure V.11	Courbe du modèle pseudo premier ordre de la bio-élimination du Cr (VI) sur la poudre de feuilles de <i>Myrtus communis</i>	106
Figure V.12	Courbe du modèle pseudo pseudo-second ordre de la bio-élimination du Cr (VI) sur la poudre de feuilles de <i>Myrtus communis</i>	107
Figure V.13	Courbe de Van't Hoff de la bio-élimination de Cr (VI) sur poudre de feuilles de <i>Myrtus communis</i>	108
Figure AN.1	Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration du Cr(VI).	116
Figure AN.2	Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux.	117
Figure AN.3	Réaction de complexation DPC/Cr(VI).	118
Figure AN.4	Schéma synoptique de la formation du complexe Cr(VI)-DPC.	118
Figure AN.5	Spectres d'absorption du Cr(VI), Diphényle carbazyde (DPC), Et du complexe Cr ((VI)-DPC.	119
Figure AN.6	Profil schématique du Protocol expérimental.	120

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines.....	9
Tableau I.2	Eléments métalliques/métalloïdes produits par les activités commerciales, industrielles et agricoles.....	11
Tableau I.3	Propriétés physico-chimiques du chrome.....	12
Tableau II.1	Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.	39
Tableau II.2	Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.....	39
Tableau III.1	Paramètres de la modélisation de la cinétique de l'adsorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal.....	67
Tableau III.2	Paramètres de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de Cr(VI) sur les fibres de sisal.	69
Tableau III.3	Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de Cr(VI) sur les fibres de sisal. ...	71
Tableau IV.1	Paramètres des modèles de pseudo-first ordre et de pseudo-second ordre de la bio-réduction du Cr (VI) par les écorces et les feuilles du <i>Punica granatum</i>	89
Tableau IV.2	Paramètres thermodynamiques de la bio-réduction du Cr (VI) par les écorces et les feuilles du <i>Punica granatum</i>	91
Tableau V.1	Paramètres de la cinétique de bio-élimination du Cr (VI) par les feuilles de <i>Myrtus communis</i>	107
Tableau V.2	Paramètres thermodynamiques de la bio-élimination du Cr (VI) par les feuilles de <i>Myrtus communis</i> à différentes températures.	108

Liste des abréviations

Symboles	Significations
BET	Méthode de Brunnauer, Emmett et Teller.
BMF	Biomasse modifiée par Fenton.
CRB	Bactéries réductrices de chrome.
DCZ	Diphénylcarbazine.
DPC	1,5-diphénylcarbazine.
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique.
EDX	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie.
ETM	Eléments traces métalliques.
LMB	Bleu de leuco-méthylène.
F@DCZ	Fibres activées par le 1,5-diphénylcarbazine.
F@EDTA	Fibres activées par l'acide éthylène diamine tétraacétique.
F@N	Fibres non activées.
F@TC	Fibres activées par le thiocarbamide.
F@UR	Fibres activées par l'urée.
FRX	Inflorescence par rayon X.
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier.
ISFET	Transistor à effet de champ sélectif aux ions.
L	Ligand.
M	Métal.
MEB	Microscopie à balayage électronique.
MO	Microscope Optique.
OMS	Organisation Mondiale de la Santé.
RMN	Résonance magnétique nucléaire.
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique.
SPX	Spectroscopie photo électronique aux rayons X.
TC	Thiocarbamide.
PVC	Poly(vinylchloride).
UR	Urée.
UV-Vis	Ultraviolet-Visible.

Liste des Symboles

A	Absorbance.
E	Energie d'adsorption (kJ/mol).
l	Largeur de la couche absorbante.
T	Transmittance.
ε	Coefficient d'absorption molaire (l/mol/cm).
λ	Longueur d'onde.
ν	Fréquence.
σ	Tension superficielle.

Table des matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Partie bibliographique

CHAPITRE I : Pollution et métaux lourds

I.1. Généralités sur La pollution.....	08
I.1.1. Pollution des eaux.....	08
I.1.2. Différents types de pollutions.....	09
I.1.3. Pollution par les métaux lourds.....	09
I.2. Généralités sur les métaux lourds.....	10
I.2.1. Source d'émission.....	10
I.2.2. Toxicité des métaux lourds.....	10
I.3. Le Chrome.....	11
I.3.1. Présence du chrome dans la nature.....	12
I.3.2. Données analytiques du chrome.....	13
I.3.2.1. Recherche par voie sèche.....	13
I.3.2.2. Recherche par voie humide.....	13
I.3.2.3. Identification des ions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	13
I.3.3. Méthodes de dosage du chrome.....	13
I.3.3.1. Méthode gravimétrique.....	13
I.3.3.2. Méthodes volumétriques.....	14
I.3.3.3. Méthodes spectroscopiques.....	15
I.3.3.4. Méthodes électrochimiques.....	16
I.3.3.5. Techniques conventionnelles.....	16
I.3.3.6. Techniques alternatives.....	17
I.3.4. Chimie du chrome hexavalent.....	19
I.3.5. Etat du Cr(VI) en solution.....	20
I.3.6. Toxicité du Cr(VI).....	22
I.3.7. Procédés d'élimination du Cr(VI).....	23
<i>Références bibliographiques</i>	24

CHAPITRE II : Bio-sorption et Bio-réduction

II.1. L'adsorption.....	30
II.1.2. Types d'adsorption.....	30
II.1.2.1. Adsorption physique.....	30
II.1.2.2. Adsorption chimique.....	31
II.1.3. Capacité d'adsorption.....	31
II.1.4. Mécanisme d'adsorption.....	33
II.1.5. Approche empirique.....	33
II.1.6. Isothermes d'adsorption.....	35
II.2. Bio-sorption.....	37
II.2.1. Les biosorbants.....	38

II.2.2. Propriétés des biosorbants.....	38
II.2.2.1. Propriétés physiques.....	38
II.2.2.2. Propriétés chimiques.....	39
II.2.3. Biosorbants végétaux.....	40
II.2.4. Divers biosorbants.....	40
II.3. Bio-réduction du Cr(VI).....	41
II.3.1. Bactéries.....	41
II.3.2. Champignons.....	42
II.3.3. Algues.....	43
II.3.4. Biochar.....	43
II.3.5. Noix végétales.....	44
II.3.6. Espèces végétales.....	45
Références bibliographiques.....	48

Partie expérimentale

CHAPITRE III : Bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal (Agave sisalana)

III.1. Introduction.....	55
III.2. Préparation des adsorbants.....	56
III.3. Activation des fibres.....	57
III.4. Protocole expérimental.....	57
III.5. Résultats et discussion.....	58
III.5.1. Caractérisation des adsorbants	58
III.5.1.1. Méthode BET.....	58
III.5.1.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	58
III.5.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
III.5.1.4. Observation par microscope optique	60
III.6. Effet de la nature des agents chélatants sur la cinétique de bio-sorption du Cr(VI).....	61
III.7. Optimisation des facteurs influents sur la bio-sorption.....	62
III.7.1. Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr(VI).....	62
III.7.2. Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI)	63
III.7.3. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)	64
III.7.4. Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI).....	64
III.8. Modélisation cinétique de bio-sorption.....	65
III.9. Isotherme d'adsorption.....	67
III.10. Paramètres thermodynamiques.....	70
III.11. Conclusion.....	71
Références bibliographiques.....	73

CHAPITRE IV : Bio-réduction du Cr(VI) par les écorces et les feuilles de grenade (Punica granatum)

IV.1. Introduction.....	74
IV.2. Préparation des biomatériaux	76

IV.3. Protocol expérimental de la bio-réduction.....	76
IV.4. Caractérisation des bio-réducteurs utilisés.....	76
IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	76
IV.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	78
IV.5. Optimisation des paramètres de la bioréduction.....	80
IV.5.1. Influence de la masse des feuilles et des écorces sur la bioréduction du Cr(VI).....	80
IV.5.2. Influence du pH de la solution sur la bio-réduction du Cr(VI).....	82
IV.5.3. Influence de la concentration initiale du Cr(VI) sur la bio-réduction.....	83
IV.5.4. Effet de température sur la bio-réduction du Cr(VI).....	84
IV.5.5. Conditions optimales de la bio-réduction.....	85
IV.6. Mécanisme de la bioréduction.....	86
IV.7. Régénération des bio-réducteurs	87
IV.8. Application des matrices réelles pour le traitement	88
IV.9. Modélisation de la cinétique de bio-réduction des écorces et feuilles de grenadier.....	89
IV.10. Paramètres thermodynamiques.....	91
IV.11. Conclusion.....	92
Références bibliographiques	93

CHAPITRE V : Elimination du Cr(VI) par les feuilles de Myrte (Murtus Communis)

V.1. Introduction	97
V.2. Préparation du biomatériau.....	98
V.3. Protocol expérimental.....	98
V.4. Caractérisation du bio-sorbant.....	98
V.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	98
V.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	100
V.5. Optimisation des paramètres de bio-élimination du Cr (VI).....	101
V.5.1. Effet de la quantité de biomasse sur la bio-élimination du Cr(VI).....	101
V.5.2. Influence du pH de la solution sur la bio-élimination du Cr(VI).....	102
V.5.3. Influence de la concentration initiale de Cr (VI) sur la bio-élimination.....	103
V.5.4. Influence de la température sur la bio-élimination du Cr(VI).....	104
V.6. Études cinétiques de l'élimination du Cr(VI) dans les conditions optimales.....	105
V.7. Modélisation de la cinétique de bio-réduction.....	106
V.8. Paramètres thermodynamiques.....	108
V.9. Conclusion.....	109
Références bibliographiques	110
Conclusion Générale	113
Annexe	115
Publications	123

INTRODUCTION GENERALE

La pollution accidentelle ou volontaire des eaux, devient un fléau à des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune [1, 2]. Elle est due essentiellement aux phénomènes naturels (érosion du sol, activités volcaniques, ...etc.), ainsi qu'aux activités humaines (effluents industriels, agriculture, transport maritime, et autres activités) [3]. Par ailleurs, presque tous les processus industriels et artisanaux consomment de l'eau propre et rejettent des eaux usées, renfermant des charges organiques ou minérales polluantes [4,5], dont certaines peuvent avoir un caractère toxique, tels que les métaux lourds [6].

La pollution des ressources en eau par les métaux lourds, est l'une des préoccupations essentielle à l'échelle mondiale, en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement (APE) [7]. L'usage important des métaux lourds dans plusieurs activités industrielles telles que : métallurgie, galvanoplastie, champs agricoles (engrais et pesticides), production des pigments et des piles, provoque une dégradation de l'écosystème causant la parution d'espèces toxiques et cancérigènes. Ne pouvant pas être dégradés, ou détruits, la bioaccumulation explique leur très forte toxicité, notamment lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux [8]. La contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux lourds constitue un sérieux problème d'environnement de plus en plus inquiétant, et représente une menace sérieuse sur les populations qui y sont exposées. Ainsi ces dernières années, la pollution des eaux par les métaux lourds préoccupe toutes les régions du monde soucieuses de maintenir leur patrimoine hydrique à un haut degré de qualité [9].

La prise de conscience de ces problèmes, a conduit les autorités responsables de la protection de l'environnement à mettre en place, des législations de plus en plus contraignantes vis-à-vis des rejets industriels.

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde, Il se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol, mais aussi par extension dans les organismes vivants. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie, notamment la métallurgie, aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales [10].

Le chrome (Cr) à l'instar d'autres métaux, a reçu de larges applications dans différentes branches de l'industrie: Production d'alliages résistants à la corrosion (ferrochrome), chromage électrolytique, soudage d'alliages, fabrication de pigments, tannage

du cuir et traitement du bois...etc.[11,12]. Cependant, cette utilité du chrome ne peut masquer la toxicité qu'il manifeste pour des teneurs dépassant les normes admises: 0,1 mg/L pour le Cr(VI) et 3 mg/L pour le Cr(III) dans les eaux de rejet [13]. Des quantités importantes de chrome ont été rejetées dans l'environnement suite à un non-respect ou à l'insuffisance des lois en vigueur, à de la négligence ou à des accidents. Aujourd'hui, beaucoup de sites et d'anciens sites industriels sont pollués par du chrome. Les propriétés physiques, la biodisponibilité et la toxicité du chrome dépendent de son état d'oxydation [14].

En solution, le chrome peut exister principalement sous deux états d'oxydations stables et répandus dans l'environnement, le Cr(III) $(\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ou $\text{Cr}(\text{OH})_2^+)$, et le Cr(VI) $(\text{HCrO}_4^-$, CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ [15,16], sa forme réduite peut former des précipités hautement stables et insolubles, et est considérée comme chimiquement inerte [17]. La forme hexavalente du chrome est la plus problématique, il est très toxique, mutagène, cancérigène, et tératogène.

Le Cr(VI) est très soluble dans l'eau dans toute la gamme de pH, cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes, si bien qu'une pollution au Cr(VI) peut concerner ensuite une zone beaucoup plus vaste [18].

Les êtres vivants peuvent être exposés à cet élément en respirant, en se nourrissant, ou en étant en contact direct avec des composés chromés. Ainsi la présence de cet élément dans les milieux récepteurs (oueds, nappes phréatiques, mer, atmosphère...) doit-elle être contrôlée en permanence d'une manière rigoureuse. L'OMS a limité la teneur en Cr(VI) dans l'eau potable 0,05 mg/L [19].

Ces dernières décennies, plusieurs techniques physico-chimiques pratiques ont été développées pour éliminer le Cr(VI) des eaux, ou le réduire en Cr(III) afin de diminuer les impacts éco toxicologiques, et l'étendue de ces impacts, comme la réduction chimique du Cr(VI) en Cr(III), suivie d'une précipitation dans des conditions alcalines [20], extraction en phase liquide [21], adsorption [22, 23], réduction photocatalytique [24], échange d'ions [25], filtration membranaire [26], osmose inverse [27], ainsi que les procédés d'oxydation avancées tels que la photoréduction par TiO_2 [28].

Cependant, beaucoup de ces procédés demeurent trop coûteux et présentent certains inconvénients tels que l'élimination inachevée des métaux, les besoins énergétiques élevés, et la production de boues toxiques ou d'autres déchets nécessitant une élimination ou un traitement supplémentaire, surtout lorsqu'elles sont utilisées pour traiter de grands flux de

déchets [29]. Ces techniques ne sont pas efficaces à des concentrations comprises entre 1 et 100 mg/L [30].

Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration de méthodes plus efficaces, propres et peu coûteuses pour le traitement des effluents.

De nombreux travaux de recherches tentent d'exploiter les capacités autorégénérative de la nature, les technologies de dépollution basées sur la bio-sorption et la bio-réduction, se sont révélées être une approche prometteuse, en raison de leur faible coût, efficacité, disponibilité et respect de l'environnement.

Récemment, une variété de matériaux d'origine naturelle a été utilisée pour l'élimination du Cr(VI) des milieux aqueux, y compris: la sciure de bois [31], les poudre de thé et de café [32], les noyaux d'olive [33], diverses bactéries telles que *Pseudomonas stutzeri* [34] et *Exiguobacterium Indicum* [35].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective, il est question de valoriser des déchets naturels, en utilisant trois types de biomatériaux à faible coût, à savoir ; les fibres de sisal (*Agave sisalana*), les écorces et les feuilles du grenadier (*Punica granatum*), et les feuilles de Myrte (*Myrtus communis*) ; en raison de leurs propriétés intéressantes, telles que la morphologie de surface, porosité étendue, perméabilité élevée aux gaz, et la présence d'acides phénoliques et de tanins. Ces biomatériaux ont été utilisés pour l'élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses par adsorption ou bio-réduction. L'effet des paramètres physico-chimiques tels que le pH de la solution, la concentration initiale en métal, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la température sur le taux d'élimination du Cr(VI) par la poudre des biomatériaux a été étudié.

Cette thèse se divise en deux parties :

La première partie a été consacrée à l'étude bibliographique sur la présente thématique, et est structurée en deux chapitres. Le premier rassemble quelques notions sur la pollution des métaux lourds, et aborde en particulier la chimie du chrome ainsi que les principales méthodes de dosages de ce dernier.

Le second chapitre est dédié aux procédés utilisés pour le traitement des effluents chargés en ions métalliques, nous mettons l'accent sur l'adsorption, la bio-sorption et la bio-réduction comme techniques d'élimination des métaux lourds.

La deuxième partie est structurée en trois chapitres; et englobe l'expérimentation, ainsi que la caractérisation des biomatériaux utilisés, et les résultats d'optimisation de l'étude paramétrique, lors de l'élimination des ions Cr(VI) des solutions. Cette même partie renferme une description détaillée des différents procédés expérimentaux utilisés, ainsi qu'une discussion relative aux différents résultats obtenus.

Le premier chapitre, met en exergue le protocole expérimental mis en œuvre dans l'élimination du Cr(VI), en utilisant les fibres de sisal comme bio-adsorbant.

Le second chapitre rapporte les résultats expérimentaux obtenus lors de l'élimination du Cr(V), par bioréduction en utilisant les écorces et les feuilles du grenadier.

Le dernier chapitre a été consacré à l'élimination du Cr(VI) par les feuilles de Myrte.

Enfin, Cette thèse comporte à la fin une annexe, renfermant une description succincte du matériel utilisé, ainsi que les différents protocoles opératoires utilisés pour la préparation des échantillons étudiés.

Nous achèverons ce manuscrit par une conclusion et des perspectives résumant les résultats obtenus au cours de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] S. Rangabhashiyam and N. Selvaraju, Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 47, 59 (2015).
- [2] H. Bendjeffal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, and N. Rebbani, Immobilization of complexes of some heavy metals with a 2-(4-pyridylazo)-resorcinol “PAR” on Algerian hydrothermal clay, *Phys. Procedia* 2, 889 (2009).
- [3] R. Jobby, P. Jha, A. K. Yadav, and N. Desai, Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review, *Chemosphere* 207, 255 (2018).
- [4] E. Koller, *Traitement des pollutions industrielles*, (2004).
- [5] D. Gaujous, *La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire*, Technique et documentation Lavoisier (1995).
- [6] M. Berlin, R. K. Zalups, and B. A. Fowler, Mercury. Handbook on the toxicology of metals, (2007).
- [7] O. mondiale de la santé, Ś. O. Zdrowia, W. H. Organization, and W. H. O. Staff, *Guidelines for drinking-water quality*, World Health Organization (2004).
- [8] C. A. Gouin, N. Aka, B. Adiaffi, B. S. Bamba, and N. Soro, Pollution saisonnière des sédiments de lagune par des métaux lourds (Cu, Pb et Zn) en zone tropicale humide : cas de la lagune Mondoukou (Sud-Est de la Côte d’Ivoire), *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 10, 835 (2016).
- [9] A. E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucheroval, S. Agarwal, A. G. Tkachev, and V. K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 702 (2018).
- [10] Y. Meng, Z. Zhao, W. D. Burgos, Y. Li, B. Zhang, Y. Wang, W. Liu, L. Sun, L. Lin, and F. Luan, Iron(III) minerals and anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) synergistically enhance bioreduction of hexavalent chromium by *Shewanella oneidensis* MR-1, *Sci. Total Environ.* 640–641, 591 (2018).
- [11] L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, H. Crews, P. Quevauviller, and O. F. X. Donard, *Trace element speciation for environment, food and health*, Royal Society of Chemistry (2001).
- [12] P. Enghag, *Encyclopedia of the elements: technical data-history-processing-applications*, John Wiley & Sons (2008).
- [13] O. Sidi Mammar and L. Hamrani, Rétention du chrome VI en milieux adueux par des phosphates de calcium issus de déchets naturels, (2016).

- [14] E. Aranda-García and E. Cristiani-Urbina, Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solutions by avocado shell using batch and continuous systems, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 3157 (2019).
- [15] J. Anandkumar and B. Mandal, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 168, 633 (2009).
- [16] T. S. Najim and S. A. Yassin, Removal of chromium from aqueous solution using modified pomegranate peel: Mechanistic and thermodynamic studies, *E-Journal Chem.* 6 (2009).
- [17] A. U. Rajapaksha, M. S. Alam, N. Chen, D. S. Alessi, A. D. Igalavithana, D. C. W. Tsang, and Y. S. Ok, Removal of hexavalent chromium in aqueous solutions using biochar: Chemical and spectroscopic investigations, *Sci. Total Environ.* 625, 1567 (2018).
- [18] B. Dhal, H. N. Thatoi, N. N. Das, and B. D. Pandey, Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 250–251, 272 (2013).
- [19] S. Murugavelh and K. Mohanty, Performance of *Halomonas* sp. to reduce hexavalent chromium in batch and continuous fixed film reactor, *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 2561 (2018).
- [20] M. Gheju and I. Balcu, Removal of chromium from Cr (VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations, *J. Hazard. Mater.* 196, 131 (2011).
- [21] A. Ouejhani, Étude du recyclage du chrome des bains résiduaire de tannage par voie électrochimique et extraction liquide-liquide, (2004).
- [22] R. S. Bai and T. E. Abraham, Studies on chromium (VI) adsorption–desorption using immobilized fungal biomass, *Bioresour. Technol.* 87, 17 (2003).
- [23] M. A. Islam, M. J. Angove, D. W. Morton, B. K. Pramanik, and M. R. Awual, A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite, *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 103515 (2020).
- [24] Y. Gong, Q. Hu, Y. Guo, and L. Yu, Photocatalyzed reduction of chromium (VI) and thermal-driven heterogeneous separation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 4511 (2017).
- [25] B. Galán, D. Castañeda, and I. Ortiz, Removal and recovery of Cr (VI) from polluted ground waters: a comparative study of ion-exchange technologies, *Water Res.* 39, 4317 (2005).
- [26] A. Moghimi, Preconcentration and determination of chromium species using octadecyl silica membrane disks and ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, *Asian J. Chem.* 20, 427 (2008).

- [27] A. Çimen, Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis, *Russ. J. Phys. Chem. A* 89, 1238 (2015).
- [28] R. Djellabi and M. F. Ghorab, Photoreduction of toxic chromium using TiO₂-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters, *Desalin. Water Treat.* 55, 1900 (2015).
- [29] H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, T. Metidji, M. Dahak, N. Rebbani, and Y. Bouhedja, Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using Agave sisalana fibers, *Chinese J. Chem. Eng.* 26, 984 (2018).
- [30] X. Han, Y. S. Wong, M. H. Wong, and N. F. Y. Tam, Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*, *J. Hazard. Mater.* 146, 65 (2007).
- [31] S. S. Baral, S. N. Das, and P. Rath, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochem. Eng. J.* 31, 216 (2006).
- [32] S. K. Prabhakaran, K. Vijayaraghavan, and R. Balasubramanian, Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: Reduction to Cr(III) and biosorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2113 (2009).
- [33] G. Vilardi, J. M. Ochando-Pulido, N. Verdone, M. Stoller, and L. Di Palma, On the removal of hexavalent chromium by olive stones coated by iron-based nanoparticles: Equilibrium study and chromium recovery, *J. Clean. Prod.* 190, 200 (2018).
- [34] D. Kumari, X. Pan, D. Zhang, C. Zhao, F. A. Al-Misned, and M. G. Mortuza, Bioreduction of Hexavalent Chromium from Soil Column Leachate by *Pseudomonas stutzeri*, *Bioremediat. J.* 19, 249 (2015).
- [35] R. K. Mohapatra, P. K. Parhi, H. Thatoi, and C. R. Panda, Bioreduction of hexavalent chromium by *Exiguobacterium indicum* strain MW1 isolated from marine water of Paradip Port, Odisha, India, *Chem. Ecol.* 33, 114 (2017).

Partie bibliographique

CHAPITRE I

Pollution et métaux lourds

I.1. Généralités sur La pollution

Les polluants de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les êtres vivants et les écosystèmes. Polluer c'est rendre dangereux un milieu en répandant des matières toxiques. La pollution est un changement brusque ou à long terme des taux de composantes de l'air, de l'eau ou du sol, par une activité humaine (industrie, agriculture, etc.) qui provoque la dégradation de l'environnement humain, celui-ci étant souvent construit et ressenti. L'eau, élément vital s'il en est, est aussi un agent efficace de transport et de dissémination de la pollution et des maladies. C'est pourquoi nous devons prendre garde avec un soin extrême et une vigilance constante, sa qualité et de sa potabilité [1].

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution », parmi lesquelles la définition de (Ramade 1992) : La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature [2].

La Directive Européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 la définit comme : l'Introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier» [3].

I.1.1. Pollution des eaux

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau. Actuellement, les milieux aquatiques méritent une attention toute particulière, vu qu'ils ont très altérés et sérieusement menacés par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. De plus, ils jouent un rôle important dans la vie humaine.

La pollution de l'eau change la qualité et les caractéristiques qui rendent l'eau insalubre et /ou de gâcher la pureté de l'écosystème aquatique. Par conséquent il est peut être utile de discuter, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

I.1.2. Différents types de pollutions

L'eau, qu'elle que soit douce, salée, l'eau de pluie, l'eau souterrain ou superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois grandes catégories : pollution physique, chimique et biologique (Tableau.I.1).

Tableau. I.1: Principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines [4].

Type de pollution	Nature	Sources
Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrale thermiques
Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
Matière organique	Glucides, lipides, protides	Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
Fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
Métaux et métalloïdes	Mercure, cadmium, chrome, plomb, aluminum, arsenic	Industries, agriculture, pluies, acides, combustion
Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
Détergifs	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
Hydrocarbures	Pétroles et dérivés	Industrie pétrolière, transports
Microbiologique	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevage

I.1.3. Pollution par les métaux lourds

Dans les écosystèmes aquatiques naturels. Les métaux se trouvent à des faibles concentrations, généralement de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre. Ces derniers temps, cependant, la présence de métaux lourds contaminants, et spécialement de métaux lourds à des concentrations supérieures aux charges naturelles, est devenue un problème de plus en plus préoccupant, il faut en imputer la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de

l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres agricoles modernes, ainsi que l'absence de réglementations concernant l'environnement [5].

I.2. Généralités sur les métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces, ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques » (ETM). Les ETM sont présents couramment dans la croûte terrestre, aussi l'altération et l'érosion des roches alimentent naturellement les eaux de surface en ETM.

Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [6]. Ils sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches.

I.2.1. Source d'émission

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles dont les plus importantes sont les volcans, les embruns marins et l'érosion, et de sources anthropogènes telles que la combustion de combustibles fossiles (industrie, chauffage, transport), la métallurgie, et l'incinération des déchets. Ils sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches.

I.2.2. Toxicité des métaux lourds

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentrations supérieures à ceux qu'ils requièrent normalement.

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations. Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. Ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané et l'exposition quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans l'eau, l'air et le sol. Le [Tableau.I.2](#) résume également les principales sources de quelques éléments métalliques et leur toxicité.

Tableau.I.2: *Éléments métalliques/métalloïdes produits par les activités commerciales, industrielles et agricoles [7].*

Élément	Utilisation	Toxicité
<i>Chrome (Cr)</i>	Alliages et dépôts des substrats métalliques et plastiques. Ajouté dans certains aciers inoxydables, revêtement de protection pour certains équipements automobiles.	Les composés du Cr(VI), sont cancérigènes et corrosifs. sensibilisation de la peau et dommages sur les reins.
<i>Plomb (Pb)</i>	Batteries, additif du carburant, protection de câbles, munitions, canalisations, soudures, fusibles, alliages divers.	Toxique par ingestion et inhalation de poussières ou de fumée, dommages sur le cerveau et les reins malformations congénitales.
<i>Mercuré (Hg)</i>	Amalgames, cathodes pour la production de chlore et de soude caustique, instrumentation, lampes, chaudières.	Très toxique par absorption sur la peau et inhalation de fumée ou de vapeurs, toxique pour le système nerveux central.
<i>Cadmium (Cd)</i>	Déposé par trempage et électrolyse sur les métaux, additif pour soudures, systèmes de protection incendie, batteries, phosphores de télévisions.	Inflammable dans sa forme pulvérulente. Toxique par inhalation de poussières ou de fumées. Cancérigène.

I.3. Le Chrome

Le chrome a été découvert par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin en 1797. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs vives qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités y compris la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. C'est un métal dur, d'une couleur gris argenté. Il est le septième élément le plus abondant sur terre, de numéro atomique 24 et de symbole Cr.

Tableau.I.3 : Propriétés physico-chimiques du chrome

Données Générales	
Nom, Symbole, Numéro	Chrome, Cr, 24
Groupe, Période, Bloc	6, 4, d
Masse volumique	7140 kg/m ³
Couleur	Blanc argenté
Solubilité dans l'eau	<10 ⁻⁸ mol/L
Masse atomique	51,9961 u.m.a
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8,13, 1
État(s) d'oxydation	6,3, 2
Structure cristalline	Cubique centrée
État ordinaire	Solide
Température de fusion	2130 K
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ /mol

I.3.1. Présence du chrome dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [8], il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr₂O₄) et la crocité (PbCrO₄). Le chrome (VI) utilisé dans différentes d'applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium (NH₄)Cr₂O₇, chromate de calcium (CaCrO₄), le trioxyde de chrome (CrO₃), chromate de plomb (PbCrO₄), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇), le chromate de sodium (Na₂CrO₄), le chromate de strontium (SrCrO₄) et le chromate de zinc (ZnCrO₄).

Le sel de chrome le plus répandu est l'alun de chrome : KCr(SO₄)₂.12H₂O.

Les sels de chrome hexavalent sont considérés comme les plus toxiques, et sont de couleur orange (chromate) ou jaune (chromite)[9, 10]. Pratiquement, la présence des sels de chrome dans les eaux est anormale ; les caractéristiques cancérigènes de l'élément font que les normes internationales fixent à 0,5 mg/L sa concentration limite maximale[11–13].

I.3.2. Données analytiques du chrome

I.3.2.1. Recherche par voie sèche

Les composés du chrome sont réductibles par le charbon et donnent le Cr_2O_3 de couleur verte. Avec du carbonate repris par l'eau suivie d'une addition de nitrate d'argent on obtient un précipité brun. La limite de détection du chrome par la méthode spectroscopique est d'environ 0,1mg. Les techniques élaborées ont donné une limite de détection de $2 \cdot 10^{-6}$ g de chrome dans le dioxyde de titane, en utilisant quatre raies ultimes de chrome dans un arc au charbon de longueurs d'ondes : 272,6 nm, 278,0 nm, 291,1 nm, et 305,4 nm. Actuellement les raies 425,4 nm, 427,4 nm, 301,5 nm, et 273,1 nm sont utilisées dans le spectre d'arc. La raie 283,5 nm est utilisée dans le spectre d'étincelle. L'analyse du spectre de diffraction des rayons X permet l'identification du chrome dans ses combinaisons cristallines [14].

I.3.2.2. Recherche par voie humide

La présence de chrome en solution est caractérisée par la couleur de différents ions dans lesquels ils s'engagent les cations Cr(II) sont bleus en solution, ceux du Cr(III) sont de couleur verte, les anions CrO_4^{2-} sont jaunes et les anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ orange [14].

I.3.2.3. Identification des ions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

En solution acide, les anions CrO_4^{2-} sont réduits à l'état de cation Cr(III) par l'hydrogène sulfure. En solution acide, les anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ donnent en présence de H_2O_2 une coloration bleue intense due à l'apparition de l'ion per chromique [14].

I.3.3. Méthodes de dosage du chrome

De nombreuses méthodes de dosage du Cr(VI) ont été développées d'une manière très significative, on peut citer à titre d'exemple la spectrophotométrie UV-Vis, la spectrométrie de masse et la chromatographie échangeuse d'ions [15].

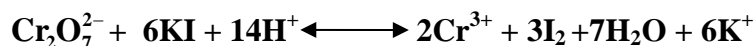
I.3.3.1. Méthode gravimétrique

Le Cr(VI) est précipité par Ag^+ , Ba^{2+} , Hg^+ et Pb^{2+} sous forme de sel ayant une faible solubilité [16]. Au cours de la précipitation du Cr(VI) par HgI , il se forme un précipité de Hg_2CrO_4 (après calcination). L. Gordon *et al.* ont étudié la précipitation de Ag_2CrO_4 dans les solutions contenant les halogénures [17]. La méthode s'avère plus efficace en utilisant pour la précipitation des complexes de AgI [18]. Dans ce cas Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{4+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et SO_4^{2-} ne gênent pas le dosage, contrairement aux autres anions.

I.3.3.2. Méthodes volumétriques

a. Méthode iodométrique

En solution acide, le Cr(VI) réagit avec KI en excès selon la réaction suivante :

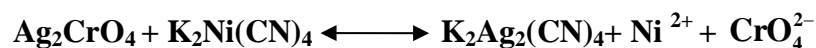


L'acide HI peut-être oxydé par l'oxygène de l'air, ceci favorise l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI). Cet inconvénient peut-être pallié en travaillant dans un milieu faiblement acide. Une autre erreur possible est liée à la formation dans certaines conditions, des complexes de Cr^{3+} avec les thiosulfates. Les sources d'erreurs ont été discutées par Komthoff.

La méthode iodométrique permet de doser CrO_4^{2-} en présence de Fe^{3+} qui est masqué par Na_3PO_4 . Pour un intervalle de concentration de (17-88) mg de chrome, l'erreur relative du dosage est de $\pm 3\%$ [19].

b. Méthode complexométrique

Elle est basée sur la précipitation de BaCrO_4 en présence d'un excès d'une solution standard de Ba^{2+} [20]. Les autres méthodes utilisent la réduction de Cr(VI) en Cr(III) et le dosage de ce dernier par le complexon (III). L'inconvénient de cette méthode réside dans la faible vitesse d'interaction entre le Cr(III) et le complexon (III). La réduction du Cr(VI) par NaHSO_3 à pH = 6,6 en présence du complexon (III) a été étudiée, la formation du complexe est instantanée. Avec d'autres réducteurs, la réduction du Cr(VI) nécessite de porter la solution à ébullition pendant longtemps. Une méthode basée sur la précipitation de l' Ag_2CrO_4 a été proposée dans un milieu neutre ou faiblement acide. Le précipité obtenu est filtré, lavé et dissout dans une solution ammoniacale de $\text{K}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ [21].



c. Autres méthodes volumétriques du dosage du chrome

Les solutions de Cr(VI) peuvent être titrées par la solution de Ba^{2+} dans le milieu mixte (eau + solvant organique) à l'aide de nitrochrome comme indicateur [22]. La réaction se déroule dans un mélange d'acétone et d'eau pour un intervalle de pH (4,0-5,5). L'oxydation de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ par CrO_4^{2-} est utilisée pour le dosage du chrome. Le $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ formé est titré par une solution standard d'acide ascorbique.

I.3.3.3. Méthodes spectroscopiques

a. Méthode spectrophotométrique

L'interaction du Cr(VI) avec le 1,5-diphénylcarbazide dans un milieu acide, forme un complexe violet. Le maximum d'absorption correspond à une longueur d'onde de 540 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $3,14 \cdot 10^4 \text{ L/cm/mol}$. La limite de détection du chrome par cette méthode est de $(5,10^{-3} \text{ mg/L})$. L'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) est susceptible de fausser le dosage du chrome (à cause de l'excès de l'oxydant). Cette méthode trouve une large application pour le dosage du chrome dans les aciers. Les spectres d'absorption du complexe Cr(VI)-diphénylcarbazide coïncident avec ceux du Cr(III)-diphénylcarbazone[23, 24]

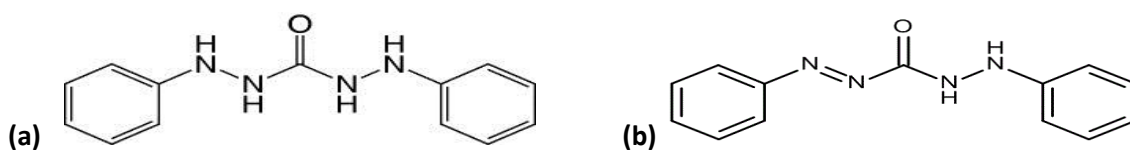
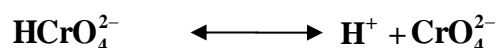
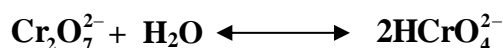


Figure. I.1 : (a) 1,5-Diphénylcarbazide, (b) 1,5-diphénylcarbazone.

La coloration des anions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ permet leurs dosages[17]. Le maximum d'absorption de CrO_4^{2-} correspond à une longueur d'onde de 366 nm. Les éléments gênants en milieu basique se précipitent dans les conditions données. En milieu acide, l'anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforme en CrO_4^{2-} selon les réactions suivantes :



Lors du dosage du Cr(VI), il faut tenir compte de la présence des anions HCrO_4^- . Dans les solutions diluées, l'anion HCrO_4^- prédomine [25], et à une concentration supérieure à 10^{-4} mole/l, la loi de Lambert-Béer n'est pas vérifiée. On peut doser CrO_4^{2-} par le 3,3 diaminobenzine [26]. Le Cr(III) peut être dosé par le xylénol orange, thorine et le chromazurol-S [27]. Par ailleurs, le Cr(III) est dosé par des réactifs organiques, tels que 8-hydroxy-quinoléine dans le chloroforme, l'acétyl acétone dans le chloroforme et le thenoil-tri-fluore-acétone dans le benzène [28] à chaud, le (4,2- pyridylazo- résorcinol) forme avec le Cr(III) un complexe pouvant être dosé par cette méthode. Le Co(II) forme avec ce réactif un complexe sans chauffage préalable [29].

b. Dosage par absorption atomique

Le dosage du Chrome s'effectue en appliquant une flamme air-acétylène, et en travaillant avec une longueur d'onde de 357,9 nm la limite de détection est de 0,1 ppm. Cette méthode est utilisée pour le dosage du chrome dans les aciers. L'influence des ions Fe^{3+} est éliminée par ajout de NH_4Cl [30].

c. Analyse par infra rouge

Il est possible de doser le chrome en quantité dépassant 20 μg dans les disques fins de KBr avec les sulfates, ferrocyanures, cobalt - thiocyanures, et méta vanadates [31].

I.3.3.4. Méthodes électrochimiques**a. Méthode potentiométrique**

L'anion chromate est dosé par l'ion ferreux en utilisant une électrode de platine, ou au calomel. Dans ces conditions, le molybdène et le vanadium ne gênent pas le dosage. Malgré la complexité du mécanisme de la réaction, la méthode donne des résultats assez précis [32].

b. Méthode ampérométrique

L'excès des ions Fe^{2+} est titré dans un milieu acide par une solution standard de K_2CrO_4 avec une précision de 0,03 à 0,05% [33, 34].

c. Méthode polarographique

Le Cr(VI) est réduit dans une solution de NaOH 1mol/L en formant une vague distincte, de potentiel $E = -0,85\text{V}$ par rapport à une électrode au calomel saturée [35]. Il existe d'autres méthodes permettant l'élimination du chrome à savoir l'adsorption de chrome(VI) sur charbon actif, l'extraction par les membranes, ou l'utilisation d'échangeurs anioniques [36].

I.3.3.5. Techniques conventionnelles

La technique la plus connue pour doser le Cr(VI) et le Cr(III) séparément est la chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à un générateur inductif de plasma (ICP) et spectroscopie de masse (MS) (HPLC-ICP-MS) [37].

Plusieurs autres techniques d'analyses ont été utilisées pour doser le chrome hexavalent, nous citerons par exemple, les méthodes de dosage par spectrophotométrie d'absorption à flamme [38], fluorimétrie [39], les méthodes de chimie luminescence[40], spectrométrie de fluorescence X [41], méthodes électrochimiques[42, 43] et dosage par

spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazine (colorimétrie) [44].

La difficulté de doser séparément les formes trivalentes et hexavalentes présentes dans le même échantillon peut être surmontée en faisant appel à la méthode de spectroscopie d'absorption moléculaire ou à des méthodes électrochimiques. Les autres techniques, très sensibles pour l'analyse élémentaire, ne permettent que de doser le chrome total ou nécessitent une étape de séparation au préalable pour doser spécifiquement les différents états d'oxydation du chrome. La méthode spectrophotométrique qui est basée sur une réaction colorimétrique avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) en solution acide permet quant à elle un dosage spécifique du Cr(VI) en milieu aqueux de façon plus directe. Le protocole d'analyse du chrome hexavalent dans les rejets industriels consiste à prélever les échantillons susceptibles de contenir du chrome dans des bouteilles en plastique ou en verre.

1.3.3.6. Techniques alternatives

Le développement de capteurs sensibles et sélectifs pour le Cr(VI) est depuis longtemps un sujet de préoccupation pour la communauté scientifique, notamment pour les chimistes analytiques. Dans cette partie, est proposé un aperçu général sur les capteurs de chrome, plus particulièrement, ceux utilisés dans la littérature pour la détection du chrome hexavalent d'une manière sélective. Deux grandes classes de détecteurs de chrome hexavalent peuvent être cités dans le cadre du développement des micro-capteurs: les détecteurs électrochimiques et optiques.

a. Capteurs électrochimiques

La littérature reporte que les transducteurs électrochimiques sont de loin les plus communs pour la détection de chrome hexavalent [44–46]. L'intégration des méthodes électrochimiques à des capteurs miniaturisés offre potentiellement la sensibilité et des avantages en termes de coût total de la plateforme d'analyse.

Ils sont relativement simples à mettre en œuvre [47, 48], leur intégration pouvant également tirer profit des technologies existantes telles que les réseaux de communication pour l'acquisition de données in situ et en temps réel.

Nous distinguons, les capteurs potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques. La plupart de ces capteurs électrochimiques requièrent l'utilisation d'un agent chélatant pour la reconnaissance spécifique du chrome hexavalent.

On peut citer en particulier les travaux de Young-Woo Choi *et al.* [45] et Mohammad Mazloum Ardakani *et al.* [49] qui ont utilisé des systèmes potentiométriques utilisant des membranes en matrices de poly(vinylchloride) (PVC) pour détecter le chrome hexavalent.

Des réactifs commerciaux ont aussi été utilisés comme ionophores sélectifs au chrome hexavalent, à savoir le sel d'ammonium quaternaire aliquat 336 [45], l'oxyde de triméthylamine phosphine [50], la rhodamine B [51], ou encore la tri-butyl-phosphate, utilisée par A. Zazoua *et al.* [52] au niveau de la grille d'un transistor à effet de champ sélectif aux ions ou ISFET (Ion Sélective Field Effet Transistor).

Des membranes solides à base de sulfate de plomb [53] ont été également utilisées pour la spéciation de chrome hexavalent. Les matériaux $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ obtenus dans un procédé sol-gel par Antonio Alfaya *et al.* [54] ont également été utilisés comme des phases électro actives pour les capteurs potentiométriques de chrome hexavalent. La détection électrochimique de traces de chrome hexavalent a également été mentionnée à travers de nombreux travaux autour de la voltamétrie cyclique [55–57] et la modification chimique des électrodes de travail [58]. Parmi ces méthodes, la voltampérométrie inverse anodique a été récemment exploitée par Lee E Korshoj *et al.* [57] pour une détection spécifique des ions de chrome hexavalent.

Le principe de détection repose sur une réaction électro catalytique entre le chrome hexavalent et un composé organique, le bleu de méthylène, préalablement immobilisé chimiquement sur la surface des électrodes d'or.

Le bleu de méthylène peut être réduit en présence de chrome hexavalent en formant le bleu de leuco-méthylène (LMB), la forme réduite de bleu de méthylène, qui est incolore, catalyse la réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent pour redonner de nouveau la forme oxydée (bleu de méthylène).

b. Capteurs optiques

En ce qui concerne les capteurs optiques pour la détermination des traces de Cr(VI) en milieu liquide, peu de travaux ont été publiés comparativement aux méthodes électrochimiques. Dans le cas du capteur développé par Castillo *et al.* [59, 60], le capteur est basé sur le transport des ions de chrome hexavalent à travers une membrane échangeuse d'anions (Raipore R1030).

Cette membrane facilite le procédé de dialyse de Donnan permettant de concentrer les ions de Cr(VI) en utilisant un gradient de pH plutôt qu'un gradient de potentiel. La réaction chimique sélective des ions de Cr(VI) avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) à l'intérieur du capteur facilite à son tour la perméabilité des ions de chrome hexavalent à travers la membrane, conduisant à la formation d'un complexe cationique qui est rejeté par la membrane. La détection du complexe est assurée par l'utilisation d'une fibre optique intégrée à une cellule optique contenant l'échantillon.

Suresh Kumar [61] a conçu un capteur à base de fibre optique à champ évanescent exploitant une LED verte comme une source lumineuse pour détecter des traces de chrome hexavalent via la réaction colorimétrique de Cr(VI) avec le DPC. En effet, l'interaction de la solution de chrome hexavalent avec le champ évanescent de la fibre optique conduit à une variation de la réponse spectrale de la fibre optique. Des mesures d'intensité peuvent être effectuées et corrélées avec la concentration du chrome hexavalent présent dans le milieu.

I.3.4. Chimie du chrome hexavalent

Le chrome est un élément de transition du bloc d et le premier membre du groupe 6 du tableau périodique moderne. Comme la configuration électronique du chrome à l'état fondamental est à "spin élevé" $[Ar]4s^13d^5$, il présente différents états d'oxydation, avec un large éventail de propriétés chimiques et physiques associées [62]. Il peut former des oxydes acides, alcalins ou amphotères selon l'état d'oxydation.

L'isotope du chrome le plus abondant est le $^{52}_{24}Cr$. Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates).

L'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr(II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux.

Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants [63].

Le diagramme thermodynamique Eh-pH (diagramme de Pourbaix, [Figure.I.2](#)) montre la stabilité du Cr(III) et du Cr(VI) et le pH est un paramètre important pour la chimie redox du chrome. Les valeurs élevées de Eh préfèrent les espèces oxydantes et vice versa. Dans des conditions fortement acides ($\text{pH} < 1$) et à Eh élevé, le Cr(VI) existe sous forme d'acide chromique (H_2CrO_4) qui est un agent oxydant fort. Entre pH 1 et 6, l'espèce anionique HCrO_4^- est stable à un Eh élevé. Lorsque le Eh diminue, des équilibres de HCrO_4^- existent avec le Cr(III) de pH 1 à 4, et avec le $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ de pH 4 à 6. Au-dessus de pH 6, le Cr(VI) se présente sous la forme de CrO_4^{2-} et, lorsque le Eh diminue, les équilibres se présentent avec le Cr(III) sous la forme de CrO^+ (pH 6-8), HCrO_2 (pH 8-9,5) et de CrO_2^- (pH 9,5-14). Comme la solubilité des espèces de Cr(VI) est très élevée dans toute la gamme de pH, il est possible de les éliminer de l'eau en réduisant les espèces au Cr(III) le moins soluble [64].

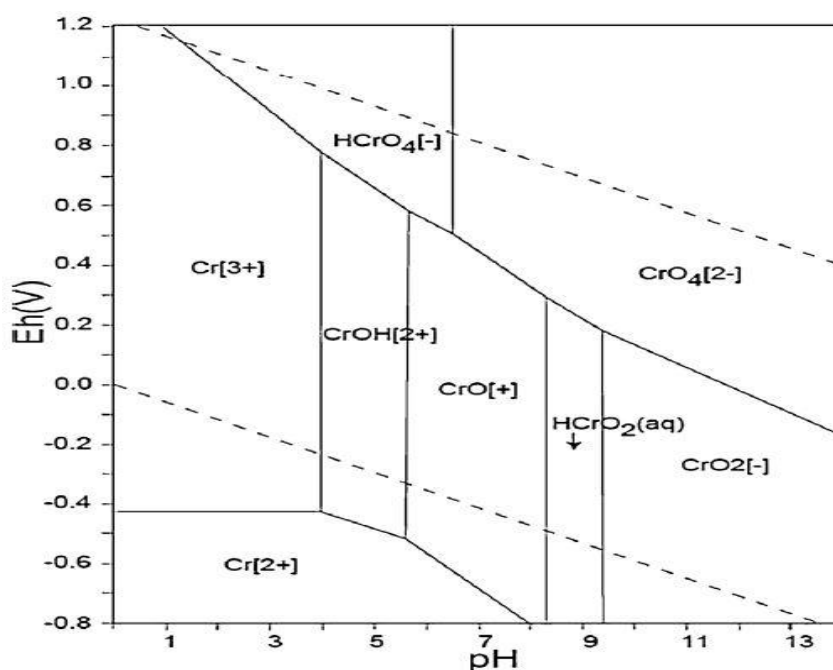


Figure.I.2. Diagramme de phase Eh-pH pour le chrome [65].

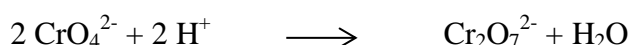
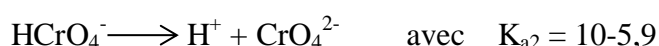
I.3.5. Etat du Cr(VI) en solution

L'altération et l'érosion des roches est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines. La forme la plus répandue du Cr(VI) est sous forme de CrO_3 appelé également trioxyde de chrome ou anhydride chromique, ce corps est très soluble dans l'eau et ses solutions ont un caractère d'acide fort.

Le $K_2Cr_2O_7$ est stable à l'air et non hygroscopique; il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, et cristallise très bien par refroidissement.

Au-dessus de $500^\circ C$, le bichromate de potassium se décompose en chromate de potassium, oxyde de chrome trivalent et oxygène, c'est un oxydant énergétique. La solution aqueuse de bichromate est une réaction acide, elle contient une certaine proportion de chromate de potassium $HKCrO_4$. La solubilité du bichromate de potassium dans l'eau et la couleur des solutions se trouvent modifiées lorsqu'on ajoute certains acides, ou certains sels métalliques.

Le chrome hexavalent est un puissant oxydant. On le retrouve sous des formes d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH [66] :



L'ion $Cr_2O_7^{2-}$ à l'état solide ou en solution, possède un paramagnétisme faible, indépendant de la température. L'anhydride chromique et ses dérivés ne sont pas les seuls composés renfermant du chrome (VI). Les formes dissoutes majoritaires des chromates sont CrO_4^{2-} pour un $pH > 6$, $HCrO_4^-$ entre $pH 1$ et 6 , et H_2CrO_4 pour $pH < 1$. En solution, ces divers chromates peuvent être en équilibre avec les bichromates $Cr_2O_7^{2-}$. Ces solutions présentent un pouvoir oxydant énergétique [67].

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de $25^\circ C$, est donné par la [Figure.I.3](#).

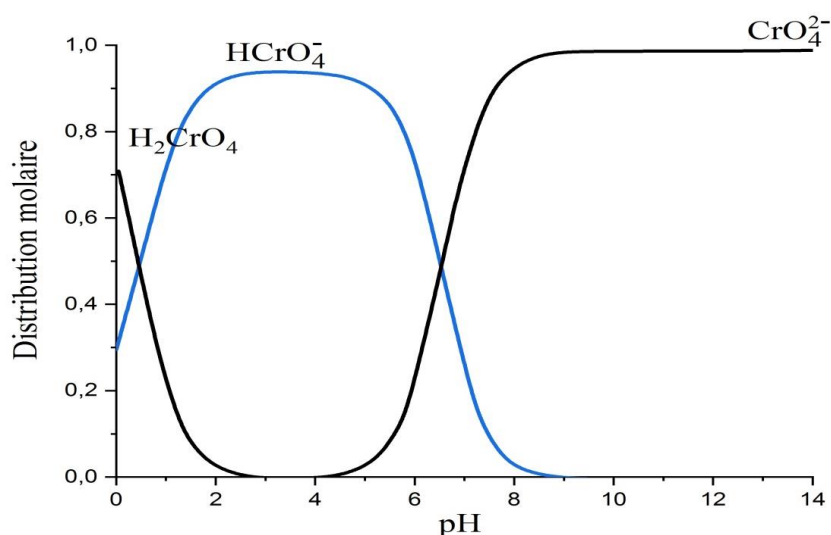


Figure I.3. Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C [63].

1.3.6. Toxicité du Cr(VI)

L'accumulation de résidus de Cr(VI) en concentrations importantes dans les milieux naturels a des effets néfastes aussi bien pour l'homme que pour la faune et la flore. Toutefois, la toxicité du chrome est généralement attribuée à la forme hexavalente : le chrome (III) est un oligo-élément essentiel à la vie, alors que le chrome (VI) est plus particulièrement toxique, et même cancérigène et mutagène.

Les composés du chrome hexavalent traversent les membranes biologiques de façon plus aisée comparativement aux composés trivalents, et le Cr(VI) est 500 fois plus toxique que le Cr(III) [68]; Des études ont montré que les ions du Cr(VI) peuvent effectivement provoquer des troubles mutagènes chroniques [69].

La toxicité du chrome est surtout liée à son pouvoir cancérigène. Par inhalation il provoque des cancers broncho-pulmonaires. Les composés du chrome hexavalent ont donné régulièrement des résultats positifs lors de plusieurs essais de génotoxicité chez des mammifères et dans d'autres systèmes. Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires [70].

La cancérogénicité des composés du chrome hexavalent a fait l'objet de recherches dans une vaste gamme de populations exposées au chrome. On a constamment observé une relation entre l'exposition au chrome hexavalent et le cancer de l'appareil respiratoire [71, 72].

I.3.7. Procédés d'élimination du Cr(VI)

De nombreux procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome telles que:

- Procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémediation).
- Procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique...etc.).

La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit. Par conséquent, la technique d'adsorption sur les supports biologiques assez disponible et bon marché peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable [73].

Références bibliographiques

- [1] J.-N. Salomon, *Danger pollutions!*, Presses Univ de Bordeaux (2003).
- [2] Mohammed Blinda, Pollution tellurique du littoral nord-ouest du Maroc entre Tanger et Tétouan: Caractérisation, Impact sur l'Environnement et Proposition de Solutions, *Thèse Dr.* 162 (2007).
- [3] A. Tatangelo and A. Tatangelo, Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d ' hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces To cite this version : HAL Id : tel-00784807 Spécialité : SCIENCES ET GÉNIE DE L ' ENVIRONNEMENT v, 296 (2006).
- [4] S. Kalloum, B. Nasri, M. GUERBOUZ, and S. HAIDA, ÉTUDE D'ÉLIMINATION D'UNE POLLUTION COLORANTE PAR LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE, Thèse de doctorat. Université Ahmed Draia-Adrar (2018).
- [5] D. Calamari and H. Naeve, *Revue de la pollution dans l'environnement acquatique africain*, Food & Agriculture Org. (1994).
- [6] M. Salvarredy Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni par des déchets miniers., *Univ. Toulouse* 489 (2008).
- [7] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, Wastewater engineering: treatment and reuse, 4th edn. Metcalf & Eddy Inc, (2003).
- [8] S. I. Shupack, The chemistry of chromium and some resulting analytical problems, *Environ. Health Perspect.* 92, 7 (1991).
- [9] A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza-Tavera, and S. Avudainayagam, Chromium toxicity in plants *Environ Int.* 31 (5), (2005).
- [10] L. K. Cabatingan, R. C. Agapay, J. L. L. Rakels, M. Ottens, and L. A. M. van der Wielen, Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2302 (2001).
- [11] P. Pascal, A. Chrétien, R. Kohlmuller, and A. P. Rollet, *Nouveau traité de chimie minérale: Publié sous la direction de Paul Pascal. Tome 2. Fascicule I: Lithium, Sodium*, Masson et Cie (1966).
- [12] D. Monnier, Dosages colorimétriques des éléments minéraux, Principes et méthodes: G. Charlot, Deuxième édition entièrement refondue, Masson & Cie., Paris, 1961. Pages 380, avec 72 figures, 45 NF, (1962).
- [13] V. Desjardin, Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d ' un sol pollué, *Laepsi Insa Lyon* 236 (2002).
- [14] M. Travacio, J. M. Polo, and S. Llesuy, Chromium (VI) induces oxidative stress in the mouse brain, *Toxicology* 150, 137 (2000).
- [15] K. Ohta, H. Uegomori, S. Itoh, and T. Mizuno, Atomization characteristic of chromium on a molybdenum tube atomizer by electrothermal atomic absorption spectrometry and determination of chromium in biological materials, *Microchem. J.* 56, 343 (1997).

-
- [16] M. V. B. Krishna, K. Chandrasekaran, S. V Rao, D. Karunasagar, and J. Arunachalam, Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS, *Talanta* 65, 135 (2005).
- [17] W. J. Williams, *Handbook of anion determination*, Butterworth-Heinemann (2013).
- [18] L. Gordon and F. H. Firsching, Precipitation of Barium Chromate from Homogeneous Solution, *Anal. Chem.* 26, 759 (1954).
- [19] F. L. Hahn, The Reactions Taking Place in the Iodimetric Determination of Chromates, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 614 (1935).
- [20] A. De Sousa, Dosage complexométrique de chlorures, chlorates et perchlorates en présence les uns des autres, *Anal. Chim. Acta* 24, 424 (1961).
- [21] A. de Sousa, Indirect complexometric determination of chromate, *Talanta* 20, 1039 (1973).
- [22] H. Flaschka, Analytisch-technische Untersuchungenäthylendiamin-tetraessigsäure als Maskierungsmittel in der analytischen Chemie, *Angew. Chemie* 69, 707 (1957).
- [23] K. Tirez, W. Brusten, A. Cluyts, J. Patyn, and N. De Brucker, Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography–1, 5-diphenylcarbazine spectrophotometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 922 (2003).
- [24] E. B. Sandell, Nickel, *Color. Determ. Traces Met. ed.) New York Intersci.* 665 (1959).
- [25] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, and S. Bruckenstein, *Quantitative chemical analysis*, Macmillan New York (1969).
- [26] K. L. Cheng, Determination of zirconium and hafnium with xylenol orange and methylthymol blue, *Anal. Chim. Acta* 28, 41 (1963).
- [27] M. Malát, Dissoziationskonstanten von Chromazurol S, *Anal. Chim. Acta* 25, 289 (1961).
- [28] S. K. Majumdar and A. K. De, Extraction of Chromium (III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Direct Spectrophotometric Determination in the Organic Phase, *Anal. Chem.* 32, 1337 (1960).
- [29] L. Barnes, Determination of Chromium in Low Alloy Steels by Atomic Absorption Spectrometry., *Anal. Chem.* 38, 1083 (1966).
- [30] F. R. Haba and C. L. Wilson, Identification of polyatomic anions by infrared spectroscopy, *Talanta* 9, 841 (1962).
- [31] A. Gaset, A. Verdier, and A. Lattes, Origine conformationnelle des dédoublements de bandes carbonyles dans les spectres infrarouge d'α-aminocétone—II. Application à l'analyse conformationnelle d'α-aminocétone asymétriques, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 31, 727 (1975).
- [32] H. J. Keily, A. Eldridge, and J. O. Hibbits, A highly accurate and precise method for the assay of chromium metal and chromium (III) oxide, *Anal. Chim. Acta* 21, 135 (1959).

-
- [33] G. D. Christian and F. J. Feldman, Ultramicrocoulometric titration of chromium (VI), *Anal. Chim. Acta* 34, 115 (1966).
- [34] J. J. Lingane and I. M. Kolthoff, Polarographic study of the reduction of chromate ion at the dropping mercury electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 852 (1940).
- [35] L. Khezami and R. Capart, Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 123, 223 (2005).
- [36] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, and M. Benamor, Facilitated Cd (II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *J. Memb. Sci.* 310, 438 (2008).
- [37] R. Rakhunde, L. Deshpande, and H. D. Juneja, Chemical speciation of chromium in water: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 776 (2012).
- [38] V. N. Alves and N. M. M. Coelho, Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.* 109, 16 (2013).
- [39] H. Zhang, Q. Liu, T. Wang, Z. Yun, G. Li, J. Liu, and G. Jiang, Facile preparation of glutathione-stabilized gold nanoclusters for selective determination of chromium (III) and chromium (VI) in environmental water samples, *Anal. Chim. Acta* 770, 140 (2013).
- [40] W.-P. Yang, Z.-J. Zhang, and W. Deng, Speciation of chromium by in-capillary reaction and capillary electrophoresis with chemiluminescence detection, *J. Chromatogr. A* 1014, 203 (2003).
- [41] J. Malherbe and F. Claverie, Toward chromium speciation in solids using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry Cr K β lines, *Anal. Chim. Acta* 773, 37 (2013).
- [42] P. Kubáň, P. Kubáň, and V. Kubáň, Speciation of chromium (III) and chromium (VI) by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection and dual opposite end injection, *Electrophoresis* 24, 1397 (2003).
- [43] M.-C. Tsai and P.-Y. Chen, Voltammetric study and electrochemical detection of hexavalent chromium at gold nanoparticle-electrodeposited indium tin oxide (ITO) electrodes in acidic media, *Talanta* 76, 533 (2008).
- [44] K. Tirez, W. Brusten, A. Cluyts, J. Patyn, and N. De Brucker, Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography-1,5-diphenylcarbazide spectrophotometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 922 (2003).
- [45] Y.-W. Choi and S.-H. Moon, Determination of Cr (VI) using an ion selective electrode with SLMs containing Aliquat336, *Environ. Monit. Assess.* 92, 163 (2004).
- [46] M. F. Bergamini, D. P. dos Santos, and M. V. B. Zanoni, Development of a voltammetric sensor for chromium (VI) determination in wastewater sample, *Sensors Actuators B Chem.* 123, 902 (2007).

-
- [47] N. F. Carter, G. R. Chambers, G. J. Hughes, S. Scott, G. S. Sanghera, and J. L. Watkin, Electrochemical sensor, (1997).
- [48] J. H. Schulman and R. Shah, Electrochemical sensor and integrity tests therefor, (2000).
- [49] M. M. Ardakani, A. Dastanpour, and M. Salavati-Niasari, Novel coated-wire membrane sensor based on bis (acetylacetonato) cadmium (II) for the determination of chromate ions, *Microchim. Acta* 150, 67 (2005).
- [50] Y.-W. Choi and S.-H. Moon, A study on hexachromic ion selective electrode based on supported liquid membranes, *Environ. Monit. Assess.* 70, 167 (2001).
- [51] S. S. M. Hassan, M. S. El-Shahawi, A. M. Othman, and M. A. Mosaad, A potentiometric rhodamine-B based membrane sensor for the selective determination of chromium ions in wastewater, *Anal. Sci.* 21, 673 (2005).
- [52] A. Zazoua, S. Zougar, R. Kherrat, M. H. Samar, N. Jaffrezic-Renault, A. Errachid, and A. Abbaci, Development of a hexavalent chromium ISFET sensor with a polymeric membrane including tributylphosphate, *Mater. Sci. Eng. C* 26, 568 (2006).
- [53] A. K. Jain, L. P. Singh, and P. K. Jain, A solid membrane sensor for chromate ions, *Sensors Actuators B Chem.* 25, 729 (1995).
- [54] A. A. S. Alfaya and Y. Gushikem, The preparation and application of silica–zirconia xerogel as potentiometric sensor for chromium (VI), *J. Colloid Interface Sci.* 209, 428 (1999).
- [55] L. Lin, N. S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, and Y. Lin, Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode, *Talanta* 65, 144 (2005).
- [56] I. Svancara, P. Foret, and K. Vytras, A study on the determination of chromium as chromate at a carbon paste electrode modified with surfactants, *Talanta* 64, 844 (2004).
- [57] L. E. Korshoj, A. J. Zaitouna, and R. Y. Lai, Methylene blue-mediated electrocatalytic detection of hexavalent chromium, *Anal. Chem.* 87, 2560 (2015).
- [58] J. Wang, J. Wang, J. Lu, B. Tian, D. MacDonald, and K. Olsen, Flow probe for in situ electrochemical monitoring of trace chromium, *Analyst* 124, 349 (1999).
- [59] E. Castillo, M. Granados, and J. L. Cortina, Liquid-supported membranes in chromium (VI) optical sensing: transport modelling, *Anal. Chim. Acta* 464, 197 (2002).
- [60] E. Castillo, M. Granados, and J. L. Cortina, Chemically facilitated chromium (VI) transport throughout an anion-exchange membrane: application to an optical sensor for chromium (VI) monitoring, *J. Chromatogr. A* 963, 205 (2002).
- [61] P. S. Kumar, S. T. Lee, C. P. G. Vallabhan, V. P. N. Nampoori, and P. Radhakrishnan, Design and development of an LED based fiber optic evanescent wave sensor for simultaneous detection of chromium and nitrite traces in water, *Opt. Commun.* 214, 25 (2002).

- [62] P. Malaviya and A. Singh, Bioremediation of chromium solutions and chromium containing wastewaters, *Crit. Rev. Microbiol.* 42, 607 (2016).
- [63] I. M. Trifi, Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Thèse (2012).
- [64] D. Pradhan, L. B. Sukla, M. Sawyer, and P. K. S. M. Rahman, Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 55, 1 (2017).
- [65] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases, *Natl. Inst. Adv. Ind. Sci. Technol. Tokyo* 285 (2005).at
<<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Atlas+of+Eh-pH+diagrams+Intercomparison+of+thermodynamic+databases#0>>
- [66] E. Nieboer and A. A. Jusys, Biologic chemistry of chromium, *Adv. Environ. Sci. Technol.* 20, 21 (1988).
- [67] J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systemes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*, Andra (2004).
- [68] M. T. Ghaneian, A. Bhatnagar, M. H. Ehrampoush, M. Amrollahi, B. Jamshidi, M. Dehviri, and M. Taghavi, Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto pomegranate seeds: kinetic modeling studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 331 (2017).
- [69] U. K. Garg, M. P. Kaur, V. K. Garg, and D. Sud, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater.* 140, 60 (2007).
- [70] S. De Flora, M. Bagnasco, D. Serra, and P. Zanicchi, Genotoxicity of chromium compounds. A review, *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* 238, 99 (1990).
- [71] H. Royle, Toxicity of chromic acid in the chromium plating industry (1), *Environ. Res.* 10, 39 (1975).
- [72] T. Sorahan, D. C. Burges, and J. A. Waterhouse, A mortality study of nickel/chromium platers., *Occup. Environ. Med.* 44, 250 (1987).
- [73] I. M. Trifi, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, 170 (2012).

CHAPITRE II

Bio-sorption et Bio-réduction

II.1. L'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois en 1881 par Keyser, En 1909, Mc Bain propose d'utiliser le terme «sorption» pour englober le phénomène d'adsorption et d'absorption [1].

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le processus représente l'adhésion ou la liaison, qui s'établit entre une espèce en phase liquide ou gazeuse, et la surface d'un composé solide. La fixation provient de l'établissement, de liaison de Vander Waals « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mole

Selon Weber et Morris [2]; aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle (σ) des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [3]. C'est un processus de transfert de phase largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides (gaz ou liquides). Il peut également être observé comme processus naturel dans différents compartiments environnementaux.

La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement d'espèces chimiques à partir d'une phase fluide à la surface d'un liquide ou d'un solide. Dans le traitement de l'eau, l'adsorption s'est avérée être un processus d'élimination efficace pour une multiplicité de solutés

Le matériau solide qui fournit la surface d'adsorption est appelé adsorbant; les espèces qui seront adsorbées sont appelées adsorbat (Figure.II.1). En modifiant les propriétés de la phase liquide (concentration, température, pH), les espèces adsorbées peuvent être libérées de la surface et transférées à nouveau dans la phase liquide. Le processus inverse est appelé désorption. L'adsorption étant un processus de surface, la surface spécifique des adsorbants est un paramètre déterminant. Ces matériaux sont généralement très poreux, ayant des surfaces internes conséquentes, comprises entre 10^2 et 10^3 m²/g; En revanche, la surface externe est généralement inférieure à 1 m²/g et donc d'importance mineure [4].

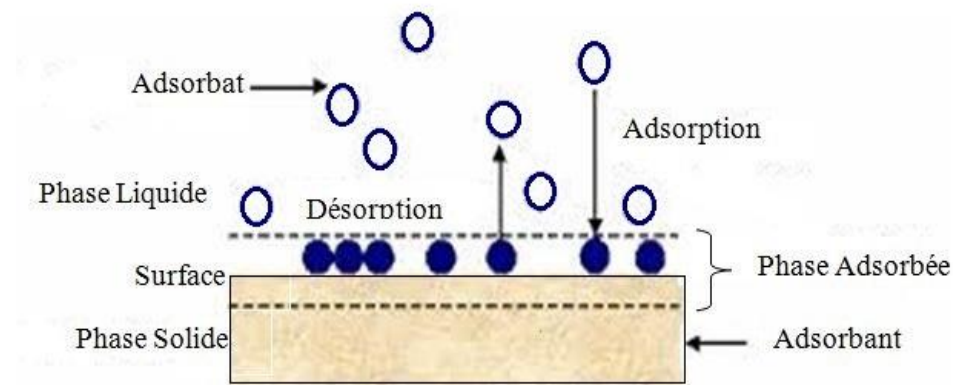


Figure.II.1. Profil schématique du phénomène d'adsorption [4].

II.1.2. Types d'adsorption

Selon l'énergie de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués :

II.1.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (physisorption) est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. L'énergie des liaisons mises en jeu dans la physisorption est relativement faible, sans aucune altération chimique des molécules adsorbées, et le processus est réversible. Les cations et les anions peuvent être adsorbés spécifiquement sur la surface du solide. Les molécules adsorbées peuvent être désorbées en fonction de la variation de certains paramètres physico-chimiques (pH, température, pression). Les ions interagissent dans la double couche diffuse ou dans la couche de Stern [5].

a. Adsorption physique non spécifique

Les ions qui réagissent dans la double couche diffuse réduisent le potentiel « ξ ». Ils sont dits spécifiques puisqu'ils ne modifient pas le signe de « ξ ». Sposito [5] a utilisé le terme adsorption non spécifique, dans le cas de la complexation de la sphère externe des ions par les groupes fonctionnels des particules du solide. Dans ce cas les ions sont retenus par des forces électrostatiques [6].

b. Adsorption physique spécifique

Dans le cas où les ions sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique, et influencent ainsi le signe de « ξ », on la désigne comme adsorption spécifique. Les ions mis en jeu sont généralement désignés par le terme d'ions spécifiques. Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité, pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique).

L'adsorption physique spécifique a lieu dans la couche de Helmholtz interne, les forces de Vander Waals (énergie variant entre 4 et 8 kJ/mol) prédominent à cause de l'importance de la surface de contact [6].

II.1.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (**chimisorption**), fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité qui a eu lieu généralement dans la couche interne de Helmholtz. Elle consiste en l'établissement d'une liaison chimique covalente, entre les atomes donneurs d'électrons de la surface, et les solutés accepteurs d'électrons. Les sites réactifs de la surface présentent des groupements hydroxyles dont les équilibres de protonation contrôlent la charge de cette dernière. Les ions pouvant influencés sur le signe de « ξ » sont considérés comme des ions déterminant.

Les principaux types de liaisons chimiques entre adsorbats et adsorbants sont :

- a. Ioniques :** Transfert d'électrons entre atomes résultant d'une attraction électrostatique, ions de charge opposées.
- b. Covalente :** Partage plus ou moins égale d'électrons.
- c. Covalente de coordination :** Les électrons partagés proviennent d'un des atomes partenaires [7]. Dans le processus d'adsorption, les réactions peuvent être endothermiques ou exothermiques et mettent en œuvre des énergies d'activation considérables. Contrairement à une simple adsorption électrostatique positive, la première couche est liée chimiquement à la surface, les couches supplémentaires sont maintenues par des forces de Vander Waals.

Les niveaux d'énergie mis en jeu dans la chimisorption sont plus élevés que dans la physisorption. L'adsorption chimique assure une fixation des cations métalliques plus stable. L'adsorption des anions par la surface de l'adsorbant peut être spécifique ou non spécifique et dépend des forces électrostatiques ou coulombiennes, surfaces des particules, et du pH [7].

II.1.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

- **Surface spécifique du matériau :** Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables selon l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés et saturation de la surface par les molécules organiques,...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g.

Leur capacité d'adsorption est très variable et constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges, et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [8].

- **Nature de la liaison adsorbât-adsorbant** : Dépend de l'énergie libre d'interaction entre les molécules de l'adsorbat et les sites d'adsorption de la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas d'un gaz. En milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface [8].

- **Temps de contact entre le solide et le soluté** : A l'équilibre, il y a un échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution [8].

- **Compétition entre les solutés** : Lorsque la substance étudiée est dans un mélange, pour l'essentiel les forces attractives de Vander Waals, et électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon est observée, et une répulsion dans le cas des molécules polaires non aromatiques [8].

- **Nature de l'adsorbant** : La substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, en phase liquide l'adsorbant a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

Les adsorbants utilisés en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe; quant à leur surface interne elle doit être accessible par des pores, et/ou des capillaires d'un diamètre conséquent que ceux utilisés dans le cas d'une adsorption rapide de gaz [8].

- **Nature du solvant** : La fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension inter faciale solide-liquide, et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'ion ne possède que peu de données sur la tension inter faciale entre liquides et solides.

L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'éluion ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau [8].

- **Nature de l'adsorbât** : Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ces solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire plus son adsorption sur une surface polaire est grande ; par ailleurs. Plus la substance est polaire plus son adsorption sur une surface non polaire est faible [8].

II.1.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- Transfert des molécules de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion du soluté entre les feuillets de l'adsorbant.
- Fixation sur les sites actifs.

Les deux premières étapes se déroulent pratiquement rapidement; alors que les deux dernières sont beaucoup plus lentes.

II.1.5. Approche empirique

L'approche empirique globalise les phénomènes de sorption. Le transfert d'un soluté réactif à travers un milieu poreux est dépendant de la réaction d'adsorption entre la solution et la phase solide. Cette réaction peut être soit limitée cinétiquement, soit correspondre à une situation d'équilibre qui est atteinte rapidement [9].

Deux grandes classes de modèles empiriques pour l'adsorption sont généralement considérées :

- Modèle faisant appel à une hypothèse d'équilibre local entre la phase dissoute, et la phase adsorbée à partir de système « batch ».
- Modèle utilisant une formulation cinétique (hypothèse de non équilibre local à partir de systèmes convectifs).

L'isotherme d'adsorption est donc une courbe qui représente la variation de la quantité du soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant (X/M) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) [10].

Si l'adsorbat est une molécule en solution dans un solvant, les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles en quatre grands types d'isothermes : H, L, C et S (Figure.II.2)[10].

- Forme H, dite de « haute affinité ».
- Forme L, dite de « Langmuir ».
- Forme C, dite de « partition constante ».
- Forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant.

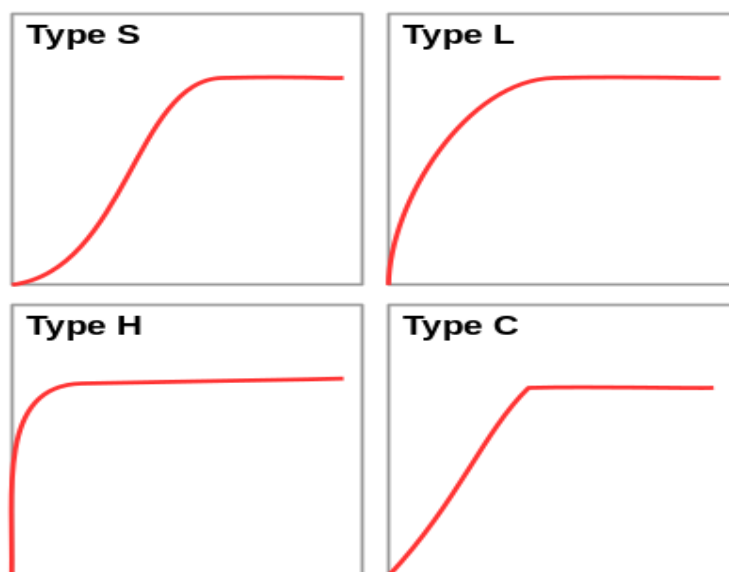


Figure.II.2. Classification des isothermes d'adsorption (selon Giles et al. 1974) [11].

Schweich et Sardin [12] préconisent l'emploi du terme « isotherme de fixation » pour éviter toute hypothèse sur la nature d'équilibre entre les phases mobiles et stationnaires, ce qui permet d'inclure plusieurs phénomènes : adsorption, absorption, partition, échange d'ion. Le terme isotherme d'adsorption est couramment utilisé dans la littérature dans un sens général pour définir la relation, dépendante de la température, qui englobe l'ensemble des processus mis en jeu pour atteindre l'équilibre. L'ajustement des données d'adsorption expérimentales par une isotherme particulière ne caractérise pas un mécanisme spécifique d'adsorption [13].

La mise en œuvre très simple de cette approche et l'hypothèse d'un équilibre instantané permettent de définir l'interaction entre l'élément en solution et la matrice solide par un coefficient de partage ou coefficient de distribution qui peut être supposé indépendant de la concentration (isotherme linéaire) ou dépendant d'elle (isotherme de Freundlich et Langmuir).

Le coefficient K_d et l'allure des isothermes sont fortement modifiés par le pH de la solution, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats quand les conditions chimiques varient. Le coefficient K_d dépend donc directement des divers processus contrôlant la distribution des métaux entre la phase solide et la phase liquide, mais il ne permet pas de les distinguer. D'après le coefficient K_d ne peut pas être considéré comme une constante thermodynamique, mais comme un paramètre d'ensemble soumis aux conditions de mesure [12].

II.1.6. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité retenue du gaz par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression $N = f(p, T)$, solide, gaz. Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure globale d'après la classification de Brunauer, Emmet et Teller. Cette classification a ensuite été affinée par le groupe de travail sur l'adsorption de l'IUPAC (Figure.II.3) [15].

Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé.

Type I : L'isotherme de type I est la plus simple et la plus complète, elle est typique d'un adsorbant microporeux; puisque les diamètres des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz où les pores se remplissent même aux faibles pressions. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche monomoléculaire d'adsorbat. Cette isotherme aussi traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est entièrement réversible surtout le domaine de pression [14].

Type II : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses ou ayant des macropores (diamètre supérieur à 500 Å environ, elle est caractéristique d'une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbat [14].

Type III: Ce type est relativement rare, il représente le cas où l'interaction adsorbant/adsorbat est faible par rapport aux interactions adsorbat/adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de l'adsorbant. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels. Cette isotherme est caractérisée par une énergie d'adsorption égale au minimum de l'énergie de liquéfaction du gaz.

Les isothermes de type **II et III** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieurs à 100 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Généralement, les isothermes **I, II et III** sont réversibles où la désorption suit la même courbe que l'adsorption [14].

Type IV et V : Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres entre 20 et 100 Å (méso pores), leurs parties initiales sont analogues à celles des types II et III, respectivement. Elles sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement, fortes et faibles, mais les parties supérieures sont caractérisées par l'existence des pores et des capillaires dans l'adsorbant qui se remplissent à une pression plus faible que la tension de vapeur saturante à la température considérée.

L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V [14].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [15].

Type VI : est un isotherme à marches, il indique la formation successive de couches adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

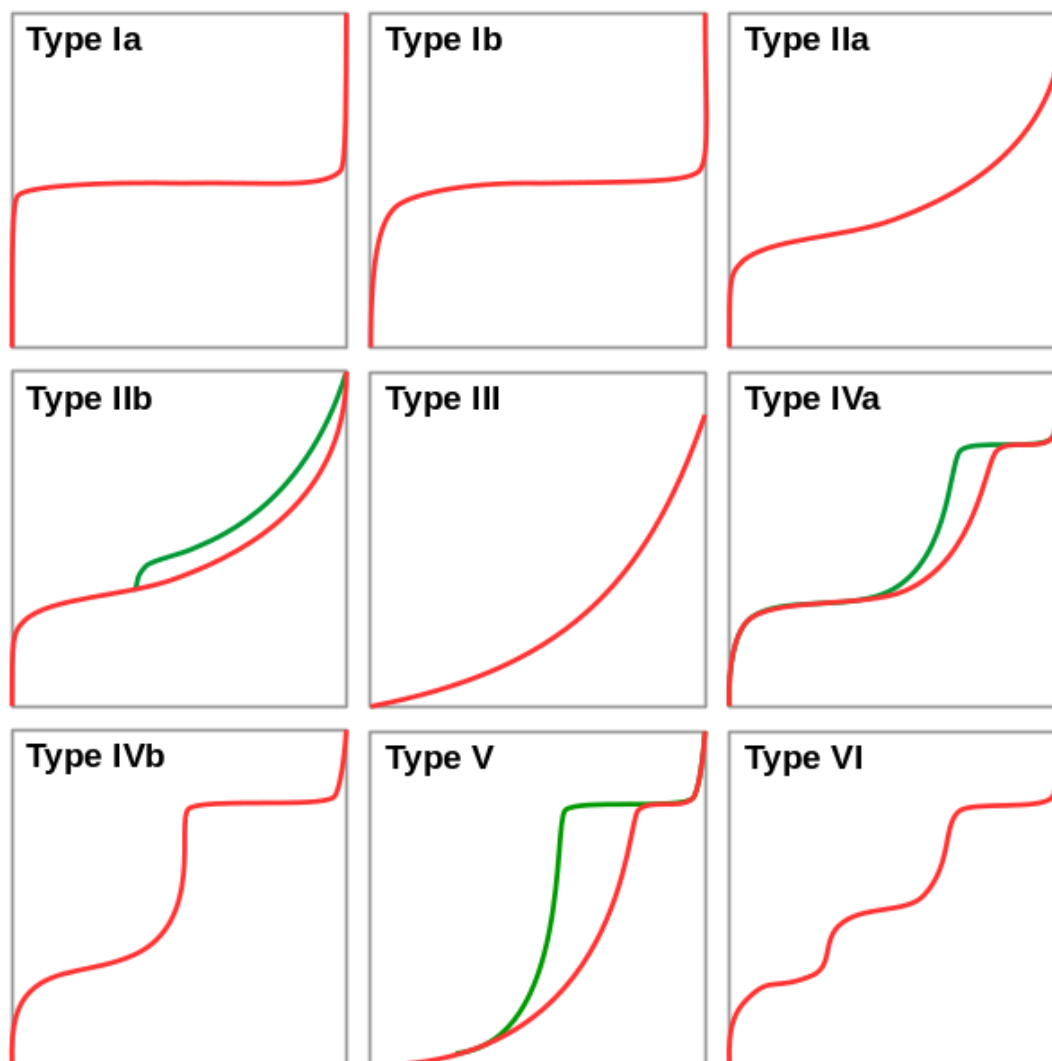


Figure.II.3. Allures des isothermes les plus répandus, adsorption (en rouge) et de désorption (en vert).[16].

II.2. Bio-sorption

La biosorption est un processus pouvant être défini comme l'élimination de substances en solution par un matériel biologique [17]. Pour définir le terme de biosorption, il convient de considérer les deux parties de ce mot : bio » et « sorption ». « Bio » se réfère à l'origine biologique du sorbant (et on parle alors de Biosorbant) c'est-à-dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion ou la molécule que l'on souhaite retirer d'une phase liquide ou gazeuse.

« Sorption » désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques par lequel l'élément à éliminer viendra se lier au biosorbant. La biosorption est ainsi une sous-catégorie de sorption définie par la nature du sorbant utilisé et non par le mécanisme employé.

Il s'agit d'un terme générique utilisé pour définir le phénomène se déroulant lorsque, après un certain temps, la quantité d'une espèce en solution diminue, en raison des forces d'attractions opérées par un biosorbant mis en contact avec la solution. La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption [18].

La biosorption a été considérée comme une technologie alternative prometteuse pour l'élimination des ions de métaux lourds des eaux usées, les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, sa facilité, disponibilité, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération et la capacité d'absorption élevée des biosorbants [19].

II.2.1. Les biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, et les pectines [20].

En général, les biosorbants lignocellulosiques sont modifiés par de diverses méthodes pour augmenter leurs capacités de sorption parce que la liaison d'un ion métallique aux biosorbants lignocellulosiques, peut souvent avoir lieu par le biais de groupements fonctionnels chimiques comme les groupements carboxylique, aminé, ou des composés phénoliques [21].

II.2.2. Propriétés des biosorbants

II.2.2.1. Propriétés physiques

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en m^2/g et cm^3/g , respectivement. Le (Tableau.II.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants. Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse.

Tableau.II.1 : Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants [22].

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	ρ (kg/m ³)	Référence
Ecorces de mandarine	119,3	-	[23]
fibres de noix de coco	1,186x 10 ²⁵	0,62	[24]
Peaux des tiges du tournesol	1,6–3,9	-	[25]
Ecorces de pin	22–26	-	[26]
Ecorces de cyprès	11–18	-	[26]
Déchets de maïs	37–43	-	[25]
Noyaux d'olive	0,187	1,25	[27]
Enveloppes de blé	0,67	0,036	[28]
Enveloppes de riz	0,83	0,038	[28]
Ecorces de bois dur	25–32		[26]
Coquilles de graine	614,01		[29]

II.2.2.2. Propriétés chimiques

Les principaux éléments constituant de quelques biosorbants sont récapitulés dans le (Tableau.II.2). L'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbant suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Tableau II.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels [22].

Matériau	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Référence
Déchets de maïs	46,1	6,1	-	1,2	[25]
Fibres de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30	[26]
Ecorces de bois dur	55,7	1,7	19,5	0,2	[26]
Vignes (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93	[30]
Bagasse de canne de sucre	47,00	5,98	46,8	0,21	[31]
Coquilles de graine	36,62	5,78	49,50	1,62	[29]
Charbon actif	97,05	-	1,48	-	[32]
Charbon actif commercial	88,17	0,80	3,34	0,63	[33]
Écorces de manioc	43,7	5,5	48,8	1,9	[34]

II.2.3. Biosorbants végétaux

L'élimination par biosorption des métaux toxiques des solutions aqueuses à l'aide des plantes a été utilisée comme une technique alternative à de nombreux procédés disponibles dans le commerce des procédés d'adsorption. Un certain nombre d'études ont été menées par des chercheurs pour explorer différentes parties de la plante comme biosorbants, telles que les racines de *Calotropisprocera* [35], poudre de feuilles de *Terminillia catappa* [36], d'*Azadirachta indica* [37], de *Tectona grandis* [38], écorce et gousses d'*Acacia leucophala* [39, 40], écorce de *Psidium guajana* [41], branches de *Salvadora persica* [42], racines, tiges et feuilles de *Larrea tridentate* [43], Les écorces de banane et d'orange ont été utilisées comme matériau adsorbant à faible coût pour l'élimination des métaux lourds (Cu, Co, Ni, Zn et Pb) d'une solution aqueuse [19].

Les études sur l'utilisation de différents biosorbants bon marché pour l'élimination des métaux lourds ont été bien documentées, tels que la balle de riz [44], la tige de maïs [45], la poudre de feuilles de bambou [46].

Le cuivre a été biosorbé sur de la poudre de feuilles de *Carica papaya* [47]; Le cobalt et le nickel ont été éliminés de la solution aqueuse à l'aide de *Tectona grandis* [48]; La biosorption du mercure a été effectuée par les feuilles de *Ricinus communis* L. [49];

Le zinc a été éliminé de la solution aqueuse en utilisant les feuilles de *Moringa oleifera* Lam [50]; L'élimination du cadmium a été effectuée à l'aide de poudre de feuilles de *Syzygium cumini* [51].

II.2.4. Divers biosorbants

La biosorption de certains métaux lourds comme Fe, Ag, Cr et Cd provenant des eaux usées textiles a été réalisée à l'aide de la biomasse d'algues vertes par Latinwo *et al.* (2015) [52]. La biosorption des déchets textiles a été réalisée à l'aide d'algues marines activées et non activées (*Gracilaria corticita*) [19]. Le cadmium et le plomb ont été biosorbés à partir d'une solution aqueuse à l'aide de champignons [53]. Il a été signalé que les déchets agricoles étaient utilisés pour le traitement des eaux usées contenant divers métaux lourds, à savoir le cuivre, le plomb, le nickel, le chrome et le zinc [54]. L'efficacité de la cendre volante et du charbon actif commercial a été utilisée pour éliminer le chrome par Vasanthi *et al.* (2004) [55]. Sept isolats de champignons tolérants ont été utilisés pour éliminer le cadmium, à savoir *Aspergillus versicolor*, *A.fumigates*, *Paecilomyces sp.9*, *Paecilomyces sp.G*, *Terichaderma sp.*, *Microsporum sp.*, *Cladosporium sp* [56].

Il existe une documentation sur l'utilisation de divers agents chélateurs, à savoir, la thio-urée, le polythioéther, le mercapto, l'EDTA, l'acide citrique pour la modification de la biomasse afin d'améliorer la capacité de biosorption de différents biosorbants pour l'élimination des ions de métaux lourds des solutions aqueuses [57]. Toutefois, l'affinité des agents chélateurs envers les biosorbants dépendrait de ses caractéristiques physico-chimiques à savoir, rayon ionique, charge ionique et liaison ligand avec des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants [58].

Plusieurs chercheurs ont observé que les biosorbants modifiés avaient une meilleure capacité de sorption que les biosorbants non modifiés. Différents agents pour modifier les biosorbants ont été explorés afin d'améliorer leurs capacités d'adsorption. Les métaux lourds ont la capacité de former un complexe avec différents groupes fonctionnels tels que les acides humiques ou fulviques, les lignosulfonates, les acides organiques et les protéines (acides aminés) sur la plupart des biosorbants.

Divers agents modifiés / chélatants ont été utilisés pour modifier les adsorbants afin d'améliorer leurs capacités d'adsorption tels que composés organiques (formaldéhyde, éthylène diamine, méthanol, épichlorhydrine), colorants (orange réactif 13), agents oxydants (peroxyde d'hydrogène), solutions acides (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide nitrique, acide tartrique, citrique acide) et une solution basique (hydroxyde de sodium, carbonates de sodium, hydroxyde de calcium) [59–64].

II.3. Bio-réduction du Cr(VI)

II.3.1. Bactéries

Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses bactéries capables de réduire le chrome hexavalent [65], et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de Cr(VI) pour le traitement des effluents liquides et des sols pollués. Le principal axe de recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Cr(VI) sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipités de chrome trivalent.

La réduction microbienne du Cr(VI) a été signalée pour la première fois à la fin des années 1970 [66]. Les auteurs ont observé une capacité de réduction du Cr(VI) chez les espèces de *Pseudomonas* cultivées dans des conditions anaérobies. Depuis lors, divers micro-organismes ont été identifiés et isolés dans divers environnements avec la capacité d'éliminer la contamination par le Cr(VI).

Plusieurs chercheurs ont isolé des micro-organismes qui catalysent la réduction du Cr(VI) en Cr(III) dans diverses conditions et selon des plans d'expérience variés, notamment en modifiant le pH, la température, le degré d'agitation, en aérobique et en anaérobique, la concentration initiale de Cr(VI) [67–69]. Les bactéries dotées de la capacité de réduire les niveaux de Cr(VI) sont appelées bactéries réductrices de chrome (CRB) [70].

II.3.2. Champignons

Les champignons ont des propriétés uniques qui les maintiennent dans les sites contaminés par des métaux toxiques en raison de la présence de matériaux de la paroi cellulaire qui présentent d'excellentes propriétés de liaison aux métaux. L'activité enzymatique des champignons fournit suffisamment de métabolites pour traiter les eaux usées. Les enzymes sont produites pendant toutes les phases du cycle de vie du champignon, contrairement aux bactéries et indépendamment des concentrations de polluants [71].

En plus de la production d'enzymes extracellulaires, la biomasse fongique a été identifiée comme un adsorbant très efficace pour l'accumulation de métaux toxiques, tels que le Cr, le Cu, le Hg, le Ni, le Cd et le Pb, dans les eaux usées [72]. Les espèces de champignons sont connues pour détoxifier les métaux toxiques par plusieurs mécanismes, notamment la précipitation extra- et intra-cellulaire, la réaction d'oxydoréduction, et l'absorption active [73, 74].

Différents produits métaboliques comme le phosphate, les protéines et les composés azotés, la chitine, et le chitosane influencent également l'absorption des métaux toxiques [75]. Les champignons peuvent s'adapter et se développer en présence de concentrations élevées de métaux et dans diverses conditions extrêmes de température, de disponibilité des nutriments et de pH [76]. Une souche de champignon résistant au chrome, le *Fusarium*, isolée du sol contaminé d'un effluent de tannerie, a été utilisée pour une étude de réduction du Cr (VI) [77]. La souche fongique isolée a réduit le Cr(VI) dans des conditions optimales de température de 25°C, de temps d'incubation de 72 h et de pH 5,0. Le profil d'expression des protéines a montré l'exposition de la cellule fongique au chrome. Différentes analyses de micro-imagerie ont révélé une rugosité de surface accrue, un gonflement important et la formation de structures en forme de cage à la surface de la cellule induite par le Cr (VI).

II.3.3. Algues

La réduction photochimique du Cr(VI) est une pratique courante pour la remédiation des composants toxiques du chrome provenant de l'environnement. La biomasse de l'espèce d'algue *Chlorella vulgaris* a montré son efficacité pour la réduction du Cr(VI).

Plusieurs efforts ont été faits pour réduire le Cr(VI) en Cr(III) moins toxique par les algues car il est disponible de manière pratique et moins coûteuse [78].

La macro algue *Sargassum cymosum* a été utilisée comme donneur d'électrons pour la réduction du Cr(VI). Elle a été utilisée de manière séquentielle par l'oxydation de la biomasse dans un premier temps, puis comme échangeur naturel de cations pour la séquestration du chrome [79]. L'analyse FTIR et les techniques de titrage potentiométrique ont révélé l'association de groupes carboxyliques acides faibles à la surface de la biomasse comme mécanisme principal de la séquestration du Cr(III). Les sites de liaison à la surface de la biomasse se sont formés en raison de l'oxydation de la biomasse pendant la réduction du Cr(VI). Dans une autre étude, la macro algue brune *Pelvetia canaliculata* a été utilisée comme donneur naturel d'électrons pour la réduction du Cr(VI) des eaux usées acides de l'électrodéposition. Les capacités de réduction du Cr(VI) de *P. canaliculata* brute et protonée se sont avérées être de 1,8 et 2,3 mmol/g, respectivement [80].

II.3.4. Biochar

La décomposition thermique de la biomasse organique à basse température et avec un apport limité en oxygène génère un sous-produit riche en charbon actif appelé biochar. Ces dernières années, le biochar a suscité l'intérêt de la recherche en raison de sa capacité unique à éliminer les contaminants du sol et de l'eau [81].

Le biochar contient généralement entre 30 et 70 % de carbone. Le carbone est une source de protons essentielle à la réduction du Cr(VI) et agit comme un immobilisateur pour le Cr(III) [82]. Les applications du biochar comprennent : (i) agent potentiel de piégeage du carbone dans le sol, (ii) adsorbant des métaux lourds dans le sol et les solutions aqueuses, (iii) puits de micro- et macroéléments nutritifs dans le sol, réduisant ainsi leurs pertes par lixiviation, et (iv) améliorateur de la fertilité et de la productivité du sol [83].

Le biochar stimule les communautés microbiennes du sol qui améliorent la production de protons pour les réactions de réduction du Cr(VI). La biosorption couplée à une réaction de réduction par le biochar est améliorée grâce à des propriétés physiques et chimiques telles qu'une surface élevée avec des groupes fonctionnels oxygénés [84].

Les résidus de tiges de ramie décortiqués de la plante de ramie ont été séchés à l'air à température ambiante. Ils étaient ensuite broyés pour passer à travers un tamis. Les biocharbons ont été lavés à l'eau désionisée, puis séchés à 60°C pendant 24 heures, suivis d'un tamisage jusqu'à une taille de 60,15 mm.

Les mécanismes de réduction couplés à l'adsorption ont conclu que les ions Cr(VI) étaient attirés électrostatiquement par la surface du biochar chargé positivement et ensuite réduits en Cr(III) [85].

II.3.5. Noix végétales

Les études de biorestauration à grande échelle sont généralement réalisées à l'aide de réacteurs à colonnes à lit tassé épais. L'utilisation directe de la biomasse microbienne pour développer un réacteur à colonne à lit tassé de cellules libres n'est pas facile en raison de la faible résistance mécanique et de la petite taille des particules des cellules libres. Des pressions hydrostatiques excessives sont nécessaires pour maintenir un débit approprié afin de supporter le lit tassé à l'intérieur de la colonne. De plus, la biomasse cellulaire immobilisée dans un matériau porteur s'est avérée plus efficace que la biomasse cellulaire libre dans la biorestauration [86].

Dans ce contexte, des noyaux d'olives rejetés d'une industrie de gâteaux d'olives ont été collectés et broyés sous forme de poudre d'une taille inférieure à 1,0 mm. La poudre de noyaux d'olive a été utilisée comme adsorbant pour la biosorption du Cr(VI) à partir d'une solution synthétique de 10 mg/L dans un réacteur discontinu à un pH de 2,0 et à une température de 25°C pendant 5 h. Selon la chimie du chrome, le Cr(VI) est stable sous forme de H_2CrO_4 à faible pH car l'ion H^+ protone la surface de l'adsorbant, ce qui fait que l'adsorbant se charge positivement.

Cet adsorbant positif a une forte affinité avec HCrO_4^- chargé négativement, ce qui entraîne une élimination accrue du Cr(VI) à un pH plus faible. Lorsque le pH augmente, la surface de l'adsorbant est chargée négativement en raison de la diminution de la concentration en protons, ce qui entraîne une moindre affinité pour l'adsorption de HCrO_4^- .

Les spectres XPS haute résolution ont révélé la présence de Cr(III) lié à la poudre de noyau d'olive, ce qui permet de conclure que l'élimination du Cr(VI) d'une solution acide est une réaction couplée de biosorption-réduction. Ceci a été confirmé par le test de désorption avec les réactifs déférents H_2SO_4 , NaOH, HNO_3 , HCl, et CH_3COOH [87].

Lakshmanraj *et al.* [88] ont utilisé des graines mucilagineuses bouillies d'*Ocimum americanum* pour étudier l'efficacité de l'élimination du chrome des solutions de Cr(VI).

Les auteurs ont également proposé le mécanisme d'élimination comme processus couplé biosorption-réduction. Les données de biosorption s'accordent bien avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

II.3.6. Espèces végétales

Les biotechnologies s'orientent vers la phytoremédiation pour l'élimination des contaminants. Pendant la photosynthèse les plantes ont la capacité d'absorber les ions métalliques solubles dans l'eau et se trouvant dans le sol [89, 90]. En outre, les plantes ont la capacité de détoxifier les métaux en des formes moins nocives, soit en chélatant les métaux lourds, soit en changeant leur état d'oxydation [91]. Le processus de phytoremédiation est plus complexe qu'il n'y paraît, car le choix d'une espèce de plante pour un environnement particulier est le facteur le plus important.

Les plantes sont très sensibles aux métaux toxiques en raison de leur sélectivité vis-à-vis de différents métaux. Les plantes dépendent des propriétés de l'écosystème en termes de taux de production de biomasse [92].

Trois espèces de plantes telles que *Phragmites australis*, *Ailanthus altissima* et *Salix viminalis* ont été irriguées par de l'eau contaminée contenant 10 mg/L de Cr(VI) dans un processus continu pendant 360 jours afin d'évaluer l'efficacité de la réduction du chrome. *P. australis* et *S. viminalis* ont éliminé respectivement 56 % et 70 % du chrome total de l'eau. Cependant, l'efficacité d '*A. altissima* n'était pas significative. L'analyse du sol sec contaminé a révélé l'efficacité de l'élimination du sol avec une concentration initiale de chrome de 70 mg/kg à 32, 36, et 41 mg/kg pour *S. viminalis*, *P. australis*, et *A. altissima*, respectivement. Le mécanisme d'élimination du chrome a été confirmé sur la base de la réduction du Cr(VI). Le potentiel de translocation du chrome le plus élevé de *P.australis* et de *S.viminalis* a été trouvé respectivement des racines vers les tiges et des racines vers les feuilles. Sur les trois espèces de plantes, *Salix* peut supporter une plus forte concentration de chrome.

Dans une autre étude, ont été planté de l' *halimione portulacoides* pour adsorber, et réduire le Cr(VI). La rétroaction anti-oxydative et les biomarqueurs ont été étudiés en utilisant l'approche du mésocosmos hydroponique. *H. portulacoides* , pouvait ainsi réduire de 40 % le Cr(VI) à partir d'un milieu contenant une concentration initiale de 15 mg/L.

L'efficacité de la réduction atteint 60 % lorsque la concentration initiale du Cr(VI) est de 30 mg/L.

Le Cr(VI) s'est accumulé dans les racines et les organes de surface de la plante. Le chrome présent dans la chlorophylle et les flavonoïdes a eu des conséquences sur les mécanismes de photosynthèse et de photoprotection [83].

La biomasse de la plante aquatique *Hydrilla verticillata* est connue comme un hyper-accumulateur de métaux toxiques comme l'Hg, le Cd, le Cr et le Pb. Le potentiel de biosorption de la biomasse séchée modifiée par Fenton (FMB) de *H. verticillata* a été étudié pour éliminer les ions Cr(VI) et Ni(II) des eaux usées à l'aide d'un réacteur à colonne à lit tassé à flux ascendant. Dans le cadre des paramètres de conception optimisés du réacteur à colonne, tels que la hauteur du lit de 25 cm, le débit de 10 ml/min, la concentration initiale en ions métalliques de 5 mg/l et la plage de taille des particules de la FMB de 0,25-0,50 mm, les efficacités de biosorption pour l'absorption du Cr(VI) et du Ni(II) respectivement 89 et 87 mg/g [93].

Des expériences de régénération de colonnes utilisant HNO₃ à 0,1 M ont montré une bonne réutilisation du FMB pour dix cycles de sorption et de désorption [94]. Des brindilles de *Melaleuca diosmifolia* séchées ont été utilisées pour détoxifier et éliminer le Cr(VI) de la solution aqueuse. La chromatographie en phase gazeuse des rameaux séchés a révélé la présence de sources naturelles d'eucalyptol contenant de fortes concentrations de composés réducteurs comme le fer, les phénols et les flavonoïdes.

Des études en batch ont révélé que 5 g/L de brindilles séchées sont capables d'éliminer 97 à 99,9 % de Cr(VI) de la solution contenant 250 mg/L, lorsque le pH variait de 2 à 10, et la température de 24°C à 48°C. À partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir bien ajusté, la capacité d'adsorption monocouche était de 62,5 mg/g. Les analyses par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif et par chromatographie liquide des phases aqueuse et solide ont révélé un mécanisme de réduction du Cr(VI) couplé à l'adsorption.

D'autres analyses par MEB, IR et DRX du biosorbant avant et après le processus d'adsorption ont également confirmé une réduction du Cr(VI) en Cr(III) suivie d'une complexation sur des groupes fonctionnels de la surface active. L'efficacité d'élimination du Cr(VI) était de 99 % dans les échantillons d'eau de mer et de lac [95].

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants).

En outre, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome (VI) représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés.

Références bibliographiques

- [1] L. Djeflal, Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba, Thèse de doctorat (2008).
- [2] W. J. Weber and J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31 (1963).
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol, G. Thevand, and M. Triaca, Desorption of chemisorbed species: its study by Controlled Rate Thermal Analysis, *Surf. Sci.* 162, 239 (1985).
- [4] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*, (2012).doi:10.1515/9783110240238
- [5] G. Sposito, The Chemistry of Soils Oxford Univ, Press. New York, USA (1989).
- [6] G. Sposito, *The surface chemistry of soils.*, Oxford university press (1984).
- [7] R. N. Yong and Y. Phadungchewit, pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils, *Can. Geotech. J.* 30, 821 (1993).
- [8] W. W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, (1982).
- [9] C. Hébrard-Labit, Influence du compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé: expériences et modélisation, (1998).
- [10] R. Desjardins, *Le Traitement des Eaux. 2e Edition Revue*, Ecole Polytechnique (1990).
- [11] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. geochemistry* 22, 249 (2007).
- [12] D. Schweich and M. Sardin, Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns—A review, *J. Hydrol.* 50, 1 (1981).
- [13] C. C. Travis and E. L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil, *J. Environ. Qual.* 10, 8 (1981).
- [14] A. Mimet, These de Doctorat, Etude theorique et experimentale d'une machine frigorifique a adsorption d'ammoniac sur charbon actif, *FPMs, Mons* (1991).
- [15] H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma, Active carbon, military technical academy, Warsaw Pol. *TETJ Kemp* (1991).
- [16] F. Rouquerol, Textures des solides poreux ou divisés, *Tech. l'ingénieur*, P 3645, 1 (1982).
- [17] G. M. Gadd, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.* 84, 13 (2009).

- [18] A. Robalds, G. M. Naja, and M. Klavins, Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption, *J. Hazard. Mater.* 304, 553 (2016).
- [19] S. Saini, J. K. Gill, J. Kaur, H. R. Saikia, N. Singh, I. Kaur, and J. K. Katnoria, Biosorption as Environmentally Friendly Technique for Heavy Metal Removal from Wastewater, in *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*, Springer (2020), pp. 167–181.
- [20] N. Ahalya, T. V Ramachandra, and R. D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Env.* 7, 71 (2003).
- [21] D. Université, M. Curie, P. Vi, M. G. Calas, M. A. Monteil, M. F. Smektala, and M. D. Vivien, Thèse de doctorat Thèse de doctorat, (2006).
- [22] N. K. A. Derbal, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels
- [23] F. A. Pavan, I. S. Lima, E. C. Lima, C. Airoidi, and Y. Gushikem, Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 137, 527 (2006).
- [24] J. C. Igwe, A. A. Abia, and C. A. Ibeh, Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5, 83 (2008).
- [25] M. P. Elizalde-González, W. Geyer, M. R. G. Guevara-Villa, J. Mattusch, A. A. Peláez-Cid, and R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 278, 89 (2006).
- [26] A. Jang, Y. Seo, and P. L. Bishop, The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environ. Pollut.* 133, 117 (2005).
- [27] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, and J. Serarols, Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Technol.* 50, 132 (2006).
- [28] H. Aydın, Y. Bulut, and Ç. Yerlikaya, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *J. Environ. Manage.* 87, 37 (2008).
- [29] M. Mohammad, S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T. K. Sen, and B. K. Dutta, Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull, *J. Hazard. Mater.* 179, 363 (2010).
- [30] S. J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, and P. A. Johnson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresour. Technol.* 88, 143 (2003).
- [31] C. Erlich, M. Öhman, E. Björnbom, and T. H. Fransson, Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets, *Fuel* 84, 569 (2005).

- [32] K. C. Kang, S. S. Kim, J. W. Choi, and S. H. Kwon, Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid-and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples, *J. Ind. Eng. Chem.* 14, 131 (2008).
- [33] R. Pardo-Botello, C. Fernández-González, E. Pinilla-Gil, E. M. Cuerda-Correa, and V. Gómez-Serrano, Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems, *J. Colloid Interface Sci.* 277, 292 (2004).
- [34] C. M. Antonio-Cisneros and M. P. Elizalde-Gonzalez, Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon, *biomass and bioenergy* 34, 389 (2010).
- [35] S. J. Ramalingam, T. H. Khan, M. Pugazhenth, and V. Thirumurugan, Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from Industrial waste water using Calotropis Procera roots, *Int. J. Eng. Sci. Invent.* 2, 1 (2013).
- [36] L. N. Rao, Adsorption of lead and zinc from aqueous solution using Terminilia Catappa l. as adsorbent, *Int. J. Eng. Res. Sci. Technol.* 2, 65 (2013).
- [37] K. G. Bhattacharyya, J. Sarma, and A. Sarma, Azadirachta indica leaf powder as a biosorbent for Ni (II) in aqueous medium, *J. Hazard. Mater.* 165, 271 (2009).
- [38] Y. P. Kumar, P. King, and V. Prasad, Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper (II) ion from aqueous solution using Tectona grandis Lf leaves powder, *J. Hazard. Mater.* 137, 1211 (2006).
- [39] M. V. Subbaiah, Y. Vijaya, N. S. Kumar, A. S. Reddy, and A. Krishnaiah, Biosorption of nickel from aqueous solutions by Acacia leucocephala bark: Kinetics and equilibrium studies, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 74, 260 (2009).
- [40] B. A. Dar, A. Taher, A. Wani, and M. Farooqui, Isotherms and thermodynamic studies on adsorption of copper on powder of shed pods of Acacia nilotica, *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 5, 17 (2013).
- [41] M. B. Lohani, A. Singh, D. C. Rupainwar, and D. N. Dhar, Studies on efficiency of guava (Psidium guajava) bark as bioadsorbent for removal of Hg (II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 159, 626 (2008).
- [42] O. Ileri, S. Cay, A. Uyanik, and N. Erduran, Removal of common heavy metals from aqueous solutions by waste Salvadora persica L. branches (Miswak), *Int. J. Environ. Res.* 8, 987 (2014).
- [43] J. L. Gardea-Torresdey, A. Hernandez, K. J. Tiemann, J. Bibb, and O. Rodriguez, Adsorption of Toxic Metal Ions From Solution by Inactivated Cells of Larrea Tridentata Creosote Bush, *J. Hazard. Subst. Res.* 1, 3 (1998).
- [44] N. Sharma, J. Singh, and A. Sharma, Removal of Zn (II) ions from aqueous solution using rice (Oryza sativa) husk in a sequential bed adsorption column, *Int. J. Environ. Technol. Manag.* 12, 333 (2010).

-
- [45] B. Zhu, T. Fan, and D. Zhang, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *J. Hazard. Mater.* 153, 300 (2008).
- [46] D. K. Mondal, B. K. Nandi, and M. K. Purkait, Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 891 (2013).
- [47] G. V Varma and A. K. Misra, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of copper onto carica papaya leaf powder, *Membr. Water Treat* 7, 403 (2016).
- [48] S. Vilvanathan and S. Shanthakumar, Removal of Ni (II) and Co (II) ions from aqueous solution using teak (*Tectona grandis*) leaves powder: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics study, *Desalin. Water Treat.* 57, 3995 (2016).
- [49] S. W. Al Rmalli, A. A. Dahmani, M. M. Abuein, and A. A. Gleza, Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.), *J. Hazard. Mater.* 152, 955 (2008).
- [50] H. N. Bhatti, B. Mumtaz, M. A. Hanif, and R. Nadeem, Removal of Zn (II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam.(horseradish tree) biomass, *Process Biochem.* 42, 547 (2007).
- [51] K. S. Rao, S. Anand, and P. Venkateswarlu, Cadmium removal from aqueous solutions using biosorbent *Syzygium cumini* leaf powder: Kinetic and equilibrium studies, *Korean J. Chem. Eng.* 27, 1547 (2010).
- [52] G. K. Latinwo, L. A. Jimoda, S. E. Agarry, and J. A. Adeniran, Biosorption of some heavy metals from Textile Wastewater by Green Seaweed Biomass., *Univers. J. Environ. Res. Technol.* 5 (2015).
- [53] R. Vimala and N. Das, Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study, *J. Hazard. Mater.* 168, 376 (2009).
- [54] M. A. Mohammed, A. Shitu, M. A. Tadda, and M. Ngabura, Utilization of various Agricultural waste materials in the treatment of Industrial wastewater containing Heavy metals: A Review, *Int. Res. J. Environ. Sci* 3, 62 (2014).
- [55] M. Vasanthy, M. Sangeetha, and R. Kalaiselvi, A comparative study on the chromium removal Efficiency of flyash and commercial activated carbon, *I Control Pollut.* 20 (2004).
- [56] M. M. Fazli, N. Soleimani, M. Mehrasbi, S. Darabian, J. Mohammadi, and A. Ramazani, Highly cadmium tolerant fungi: their tolerance and removal potential, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 13, 1 (2015).
- [57] C. Ni, C. Yi, and Z. Feng, Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde, *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3127 (2001).
- [58] D. C. Szlag and N. J. Wolf, Recent advances in ion exchange materials and processes for pollution prevention, *Clean Prod. Process.* 1, 117 (1999).

- [59] F. N. Acar and Z. Eren, Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 137, 909 (2006).
- [60] A. Özer, Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran, *J. Hazard. Mater.* 141, 753 (2007).
- [61] A. Özer and H. B. Pirincci, The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, *J. Hazard. Mater.* 137, 849 (2006).
- [62] B. R. Reddy, N. Mirghaffari, and I. Gaballah, Removal and recycling of copper from aqueous solutions using treated Indian barks, *Resour. Conserv. Recycl.* 21, 227 (1997).
- [63] K. K. Wong, C. K. Lee, K. S. Low, and M. J. Haron, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere* 50, 23 (2003).
- [64] K. K. Wong, C. K. Lee, K. S. Low, and M. J. Haron, Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk, *Process Biochem.* 39, 437 (2003).
- [65] P. I. Gvozdyak, N. F. Mogilevich, A. F. Rylskii, and N. I. Grishchenko, Reduction of hexavalent chromium by collection strains of bacteria, *Microbiology* 55, 770 (1986).
- [66] V. I. Romanenko and V. N. Korenkov, Pure culture of bacteria utilizing chromates and bichromates as hydrogen acceptors in growth under anaerobic conditions, *Microbiology* 46, 329 (1977).
- [67] D. E. Kimbrough, Y. Cohen, A. M. Winer, L. Creelman, and C. Mabuni, A critical assessment of chromium in the environment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29, 1 (1999).
- [68] C. E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, and B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction, *J. Hazard. Mater.* 223, 1 (2012).
- [69] B. Dhal, H. N. Thatoi, N. N. Das, and B. D. Pandey, Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review, *J. Hazard. Mater.* 250, 272 (2013).
- [70] V. Somasundaram, L. Philip, and S. M. Bhallamudi, Experimental and mathematical modeling studies on Cr (VI) reduction by CRB, SRB and IRB, individually and in combination, *J. Hazard. Mater.* 172, 606 (2009).
- [71] D. R. Ryan, W. D. Leukes, and S. G. Burton, Fungal bioremediation of phenolic wastewaters in an airlift reactor, *Biotechnol. Prog.* 21, 1068 (2005).
- [72] D. Park, Y.-S. Yun, and J. M. Park, Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics, *Process Biochem.* 40, 2559 (2005).

- [73] J. F. Cárdenas-González and I. Acosta-Rodríguez, Hexavalent chromium removal by a *Paecilomyces* sp. fungal strain isolated from environment, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2010 (2010).
- [74] J. G. S. Mala, B. U. Nair, and R. Puvanakrishnan, Bioaccumulation and biosorption of chromium by *Aspergillus niger* MTCC 2594, *J. Gen. Appl. Microbiol.* 52, 179 (2006).
- [75] G. Chen, J. Fan, R. Liu, G. Zeng, A. Chen, and Z. Zou, Removal of Cd (II), Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions by live *Phanerochaete chrysosporium*, *Environ. Technol.* 33, 2653 (2012).
- [76] P. Anand, J. Isar, S. Saran, and R. K. Saxena, Bioaccumulation of copper by *Trichoderma viride*, *Bioresour. Technol.* 97, 1018 (2006).
- [77] M. K. Guria, A. K. Guha, and M. Bhattacharyya, A green chemical approach for biotransformation of Cr (VI) to Cr (III), utilizing *Fusarium* sp. MMT1 and consequent structural alteration of cell morphology, *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 424 (2014).
- [78] V. K. Gupta and A. Rastogi, Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 163, 396 (2009).
- [79] F. B. de Souza, H. de Lima Brandão, F. V. Hackbarth, A. A. U. de Souza, R. A. R. Boaventura, S. M. A. G. U. de Souza, and V. J. P. Vilar, Marine macro-alga *Sargassum cymosum* as electron donor for hexavalent chromium reduction to trivalent state in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 283, 903 (2016).
- [80] F. V. Hackbarth, D. Maass, A. A. U. de Souza, V. J. P. Vilar, and S. M. A. G. U. de Souza, Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor, *Chem. Eng. J.* 290, 477 (2016).
- [81] M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, and Y. S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, *Chemosphere* 99, 19 (2014).
- [82] A. U. Rajapaksha, M. Vithanage, Y. S. Ok, and C. Oze, Cr (VI) formation related to Cr (III)-muscovite and birnessite interactions in ultramafic environments, *Environ. Sci. Technol.* 47, 9722 (2013).
- [83] D. Pradhan, L. B. Sukla, M. Sawyer, and P. K. S. M. Rahman, Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 55, 1 (2017).
- [84] M. I. Inyang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A. Zimmerman, A. Mosa, P. Pullammanappallil, Y. S. Ok, and X. Cao, A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 406 (2016).

- [85] L. Zhou, Y. Liu, S. Liu, Y. Yin, G. Zeng, X. Tan, X. Hu, X. Hu, L. Jiang, and Y. Ding, Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures, *Bioresour. Technol.* 218, 351 (2016).
- [86] J. C. Mamaril, E. T. Paner, and B. M. Alpante, Biosorption and desorption studies of chromium (iii) by free and immobilized *Rhizobium* (BJVr 12) cell biomass, *Biodegradation* 8, 275 (1997).
- [87] M. Á. Martín-Lara, M. Calero de Hoces, A. Ronda Galvez, A. Perez Munoz, and M. C. Trujillo Miranda, Assessment of the removal mechanism of hexavalent chromium from aqueous solutions by olive stone, *Water Sci. Technol.* 73, 2680 (2016).
- [88] L. Lakshmanraj, A. Gurusamy, M. B. Gobinath, and R. Chandramohan, Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*, *J. Hazard. Mater.* 169, 1141 (2009).
- [89] S. D. Cunningham and D. W. Ow, Promises and prospects of phytoremediation., *Plant Physiol.* 110, 715 (1996).
- [90] D. E. Salt, I. J. Pickering, R. C. Prince, D. Gleba, S. Dushenkov, R. D. Smith, and I. Raskin, Metal accumulation by aquacultured seedlings of Indian mustard, *Environ. Sci. Technol.* 31, 1636 (1997).
- [91] B. Duarte, M. Delgado, and I. Caçador, The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*, *Chemosphere* 69, 836 (2007).
- [92] S. Redondo-Gómez, E. Mateos-Naranjo, I. Vecino-Bueno, and S. R. Feldman, Accumulation and tolerance characteristics of chromium in a cordgrass Cr-hyperaccumulator, *Spartina argentinensis*, *J. Hazard. Mater.* 185, 862 (2011).
- [93] S. C. McCutcheon and J. L. Schnoor, *Phytoremediation: transformation and control of contaminants*, John Wiley & Sons (2004).
- [94] A. Mishra, B. D. Tripathi, and A. K. Rai, Packed-bed column biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto Fenton modified *Hydrilla verticillata* dried biomass, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 132, 420 (2016).
- [95] S. Kuppusamy, P. Thavamani, M. Megharaj, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, and R. Naidu, Potential of *Melaleuca diosmifolia* leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies, *Process Saf. Environ. Prot.* 100, 173 (2016).

Partie expérimentale

CHAPITRE III

Bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal (Agave sisalana)

III.1. Introduction

Au cours des 20 dernières années, des fibres naturelles telles que le jute, le chanvre, Kapok, et *Agave sisalana* ont été utilisés comme bio-adsorbants en raison de leurs faibles couts. Peu d'études relatives à l'élimination des métaux lourds sont référenciées, seuls quelques auteurs ont utilisé de tels matériaux dans la bio-sorption du Cr(IV) à l'aide de fibres d'*A. sisalana*. Cet engouement trouve une explication en raison de leurs propriétés intéressantes, telles que la morphologie de surface, la bonne surface spécifique, la porosité étendue, la perméabilité élevée aux gaz, les bons diamètres et la faible taille des pores inter-fibreux [1]. Cependant, peu d'études liées à l'élimination des métaux lourds en utilisant ces matériaux font référence à la bio-sorption de Cr(IV) en utilisant *Agave sisalana* fibres (Figure.III.1).

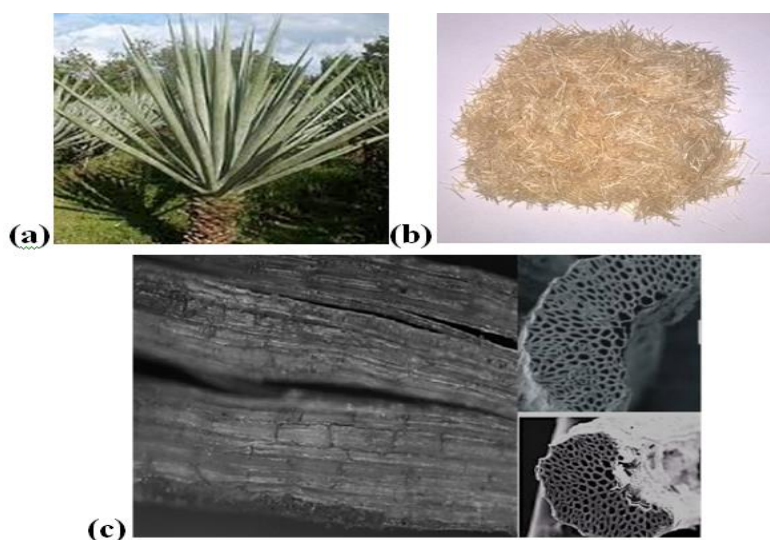


Figure.III.1. (a) *Agave Sisalana*, (b) fibres de sisal coupées et (c) images du MEB de leur surface.

Récemment, de grands efforts ont été consacrés à l'amélioration des propriétés adsorbantes de ces fibres par rapport à des modifications physico-chimiques à leur surface. Beaucoup de travaux ont été publiés dans ce domaine : E. Padmini *et al.* [2] ont traité le sisal en utilisant du carbonate de sodium pour éliminer le nickel des solutions aqueuses, alors que T. Hadeeth *et al.* [3] ont modifié la surface des fibres de sisal en utilisant l'acide acrylique pour éliminer le Cr(VI) d'une solution aqueuse.

L'objectif principal de la présente étude est focalisé sur l'élimination du chrome (VI) d'une solution aqueuse en utilisant les fibres de sisal comme bio-adsorbant.

III.2. Préparation des adsorbants

Les fibres naturelles de sisal ont été coupées en petits morceaux d'environ 10 mm, et tamisées à l'aide d'un tamis à mailles appropriées. Les échantillons de fibres prélevés ont été nettoyés à température ambiante avec une solution d'acide nitrique (0,1 mol/L), et du peroxyde d'hydrogène (10 %) pendant 1 h, puis séchés au four à 80 °C pendant 24 h. Les fibres de sisal ainsi nettoyées ont été traitées à l'aide de divers agents chélatants, sous agitation à température ambiante pendant 48 h, (Figure.III.2). Les fibres traitées ont ensuite été lavées plusieurs fois avec de l'eau doublement distillée, centrifugées à 3000 r/min, puis séchées à l'étuve pendant 24 h à 80 °C.

Le mécanisme de bio-sorption a été étudié sous l'effet de certains facteurs physico-chimiques tels que la nature des agents chélatants (F@UR, F@TC, F@EDTA et F@DCZ), la quantité de fibres, le temps de contact, le pH de la solution, concentration initiale de Cr(VI) et la température du milieu. Les paramètres thermodynamiques de bio-sorption tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été déterminés à différentes températures.

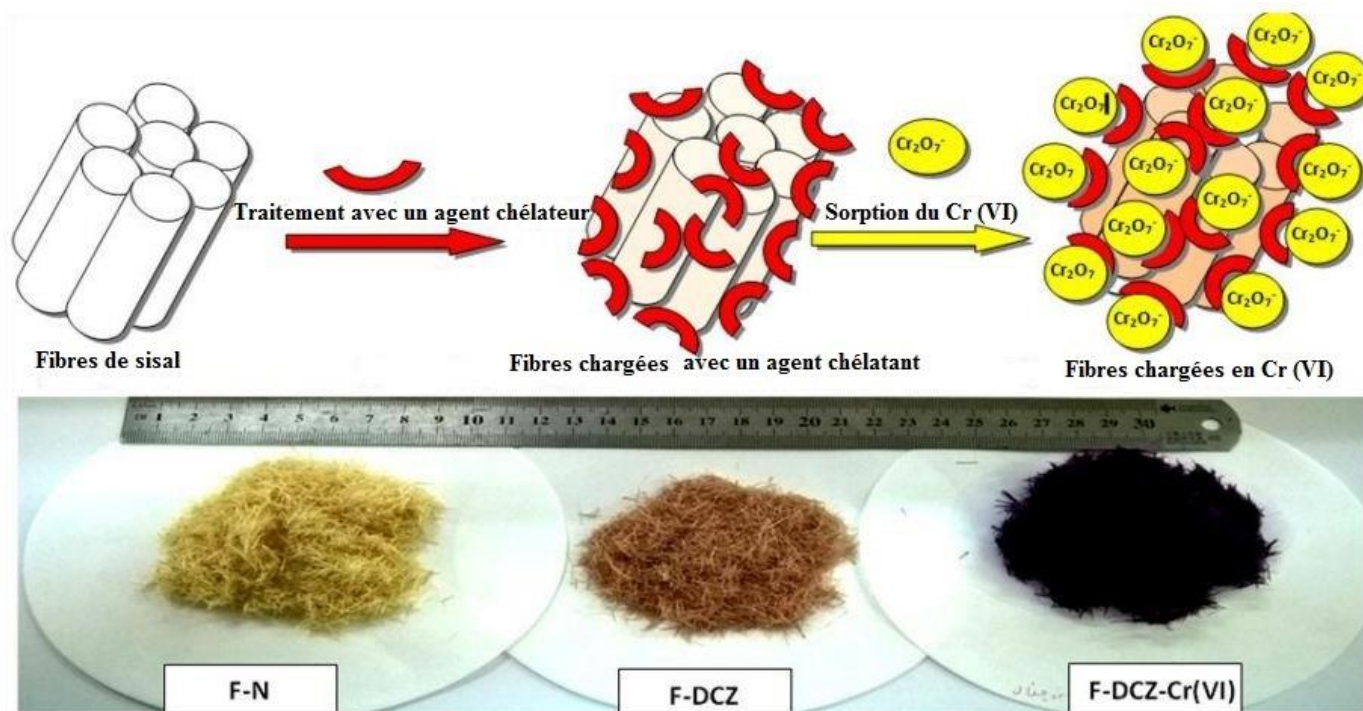


Figure.III.2. Mécanisme de la bio-sorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal: (F@N) fibres naturelles, (F@DCZ) fibres traitées par diphenylcarbazid, F@DCZ@Cr(VI) fibres chargées en Cr(VI).

III.3. Activation des fibres

Pour obtenir une élimination appropriée de ce métal toxique, nous avons traité les fibres naturelles avec divers agents chélatants tels que l'urée (UR), le thiocarbamide (TC), le 1,5-diphénylcarbazine (DCZ) et l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA); les propriétés chélatantes élevées de ces ligands peuvent améliorer la capacité d'adsorption des fibres de sisal traitées pour l'élimination de cet élément du milieu aqueux (Figure.III.3).

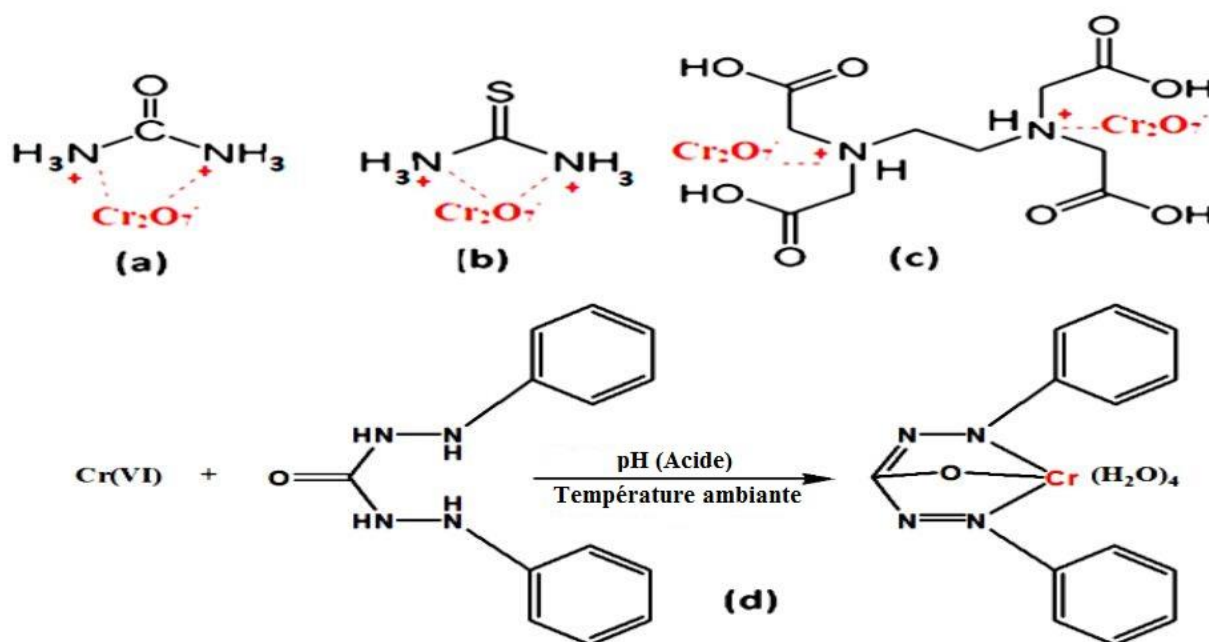


Figure.III.3. Agents chélatants utilisés dans le traitement des fibres : (a)Urée, (b)Thiocarbamide, (c) Diphenylcarbazine, (d) Acide éthylène diamine tétraacétique.

III.4. Protocol expérimental

Les expériences de bio-sorption ont été réalisées en mode Batch sous l'effet de certains facteurs physico-chimiques. Toutes les essais de sorption ont été réalisées dans des béchers de 100 ml en mélangeant 50 ml de solution aqueuse du Cr(VI) avec la quantité correspondante de fibres (2-10 g/L), sous agitation dans un bain thermostatique. Après le temps d'interaction approprié (0-120 min), le mélange a été centrifugé à 3000 tr/min. La concentration du Cr(VI) non adsorbé a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis en utilisant le 1,5-diphénylcarbazine comme agent complexant en milieu acide (voir annexe AN.6).

III.5. Résultats et discussion

III.5.1. Caractérisation des adsorbants

III.5.1.1. Méthode BET

Les fibres naturelles de sisal sont essentiellement constituées de cellulose (74%), de lignine (12%), d'hémicellulose (11%) et de pectine (2%). La surface spécifique de cet adsorbant a été mesurée en utilisant la méthode BET. Les résultats obtenus montrent que ces fibres ont une surface spécifique de 0,0301 m²/g.

III.5.1.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le traitement des fibres utilisées par différents agents chélatants a été étudié en utilisant la spectroscopie infrarouge (spectromètre FTIR Shimadzu 8700 dans la plage de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹). La [Figure.III.4](#) montre les spectres FTIR des différents échantillons de fibres. Les résultats obtenus montrent la présence d'un pic important entre 3000 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ correspondant à la vibration hydroxyle (ν -OH), et un autre pic à 1500-1750 cm⁻¹ a été attribué à l'étirement de la fonction carboxylique (ν -C=O) dans le cas des fibres non traitées. En outre, les spectres des fibres traitées montrent la présence de nouveaux pics dus à l'apparition de groupes fonctionnels de l'agent chélateur utilisé (-NH₂, -C=O, -C=S, -C-NH ...).

Dans ce cas, les bandes observées à 1250-1500 cm⁻¹ peuvent être assignées au groupement -C=S. Les spectres F@UR montrent des bandes de vibration entre 2000 et 2200 cm⁻¹ correspondent à la fonction isocyanates (ν -N=C=O) générée par la réaction entre l'urée et la surface du sisal.

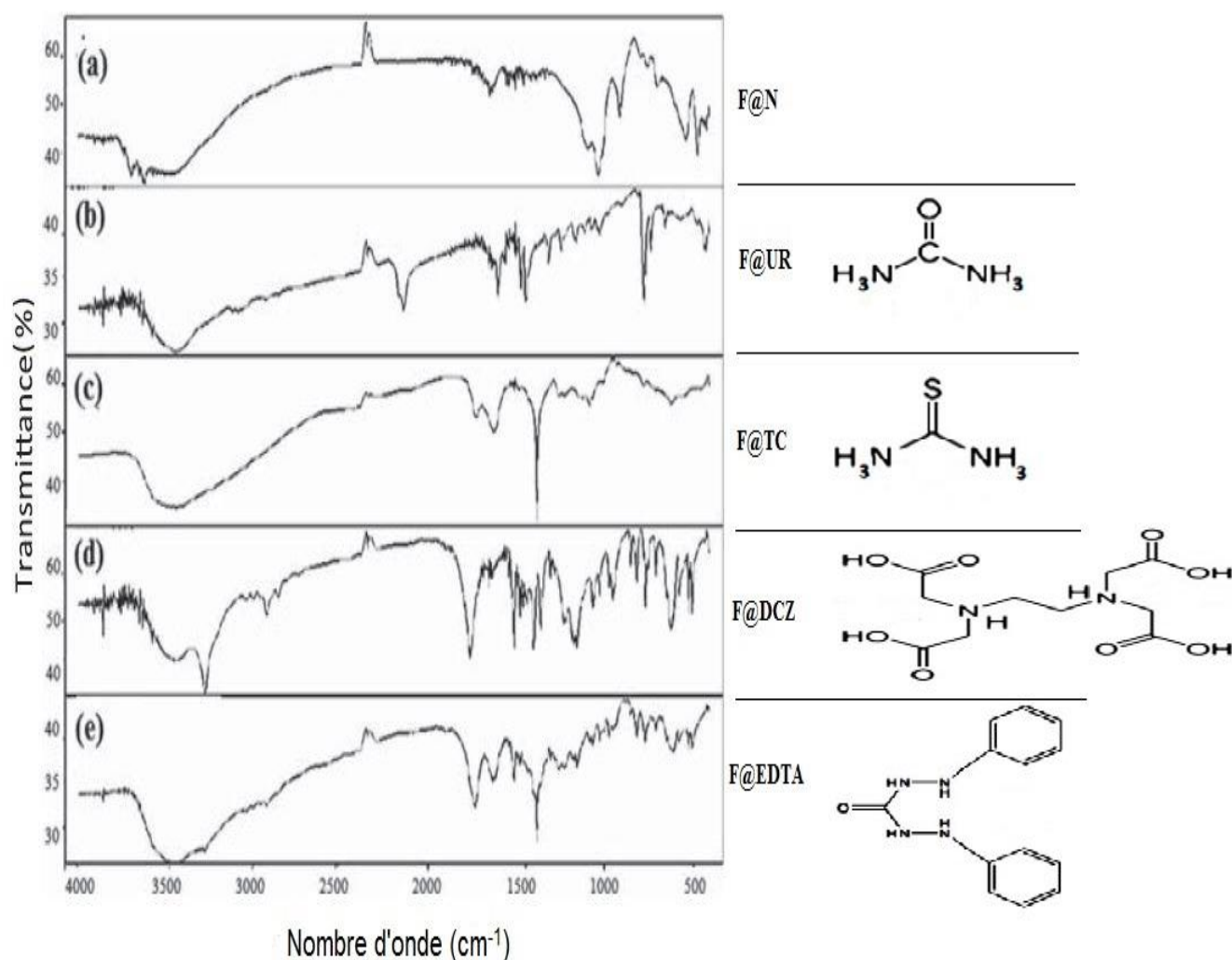


Figure.III.4. Spectres infrarouge des fibres de sisal non traitées et traitées avec des agents chélatants, (a) F@N, (b) F@UR, (c) F@TC, (d) F@DCZ, et (e) F@EDTA.

III.5.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images du MEB de la morphologie de surface des fibres naturelles et traitées, montrent que le traitement avec l'urée et du thiocarbamide (Figure.III.5.b, c) génère des petits grains des agents chélateurs immobilisés sur la surface des fibres traitées, avec des tailles de grains dans la gamme de $1\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$. Cependant, le traitement avec du DCZ et l'EDTA génère un film mince sur toute la surface des fibres traitées (Figure.III.5.d, e).

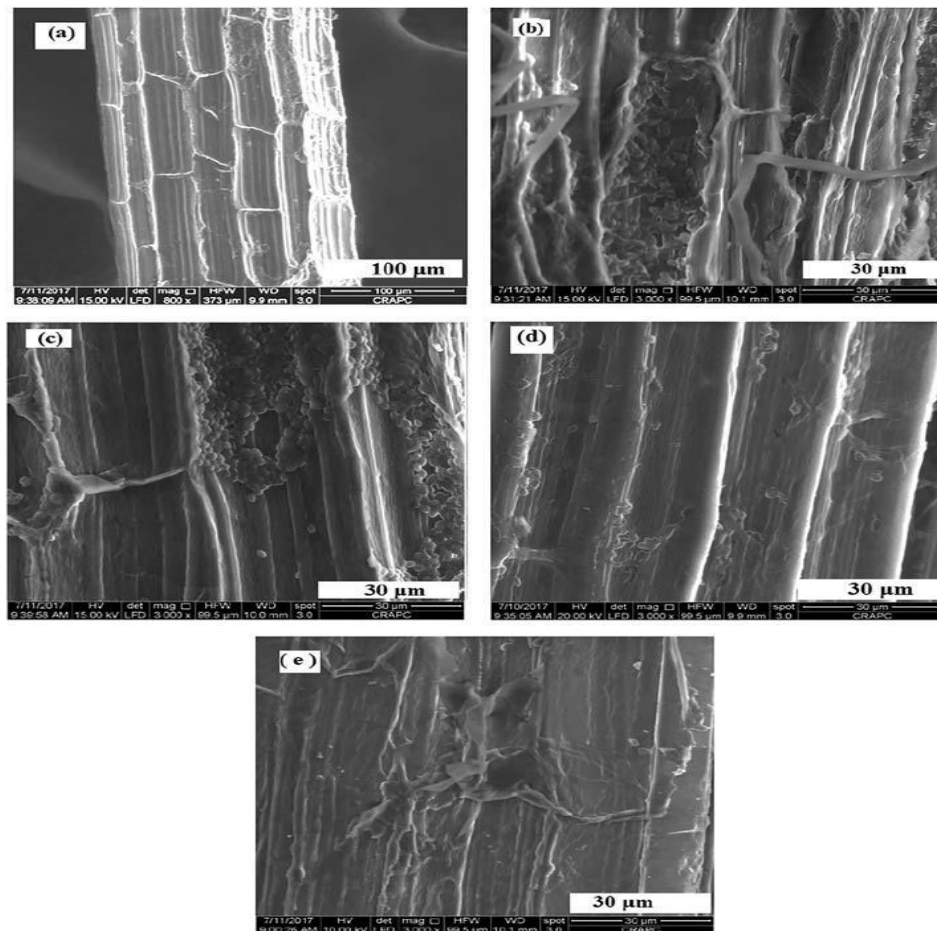


Figure.III.5. Images du MEB des fibres de sisal non traitées et traitées: (a) $F@N$, (b) $F@UR$, (c) $F@TC$, (d) $F@DCZ$, and (e) $F@EDTA$.

III.5.1.4.Observation par microscope optique

La caractérisation par microscopie optique (MO) [Figure.III.6](#), a permis l'observation de la microstructure de la surface des fibres utilisées dans l'adsorption. Cette observation a été faite à l'aide d'un microscope optique (Nickon 2020) grâce à des résolutions de (50 et 100μm), Cette étude permet de mieux visualiser la nature de la surface des fibres utilisées, permettant ainsi une meilleure assimilation du phénomène d'adsorption.

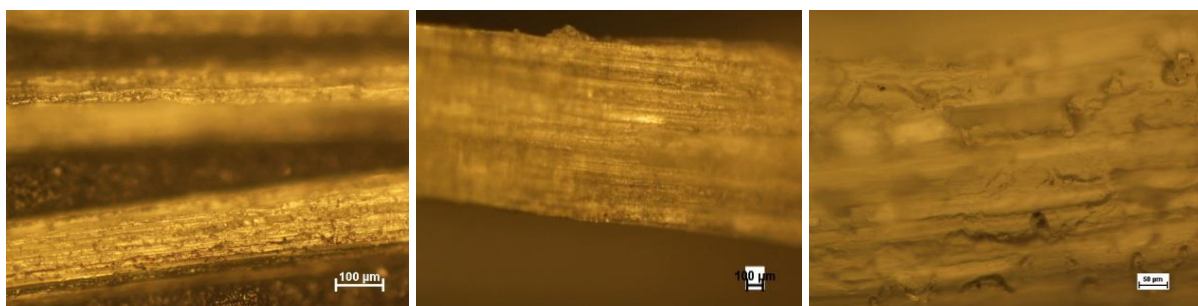


Figure III.6. Images du microscope optique de la surface des fibres.

III.6. Effet de la nature des agents chélatants sur la cinétique de bio-sorption du Cr(VI)

La cinétique de bio-sorption a été étudiée à différents temps de contact allant de 0 à 120 min, en utilisant une solution aqueuse de Cr(VI) de 200 mg/L et une quantité d'adsorbants (F@N, F@UR, F@TC, F@DCZ et F@EDTA) de 5 g/L. Le mélange a été agité dans un bain thermostatique à 20°C.

Les résultats obtenus (Figure.III.7) montrent que le Cr(VI) interagit rapidement avec les bio-adsorbants et que l'adsorption maximale est observée après 50 min de contact. L'équilibre est atteint après environ 60 minutes d'interaction. Les fibres non traitées (F@N) ont montrés une capacité d'élimination modeste du Cr(VI) de 4,9 mg/g.

Les agents chélatants utilisés ont un bon effet sur la capacité d'adsorption des fibres traitées (F@N, F@UR, F@TU, F@DCZ et F@EDTA) avec des capacités d'adsorption respectives de 16,43 mg/g, 17,12 mg/g, 27,3 mg.g⁻¹ et 36,2 mg/g. Par conséquent, les adsorbants utilisés montrent une capacité d'adsorption différente dans l'élimination de Cr(VI), ce phénomène peut être expliqué par la différence des propriétés chélatrices entre eux, due essentiellement au nombre d'atomes de coordination (N et/ou O) dans chaque ligand, par exemple l'urée et la thiocarbamide contenaient deux sites de coordination; Cependant, le diphénylcarbazine a quatre sites et l'EDTA contient six sites de coordination, comme le montre la Figure.III.3 page 57.

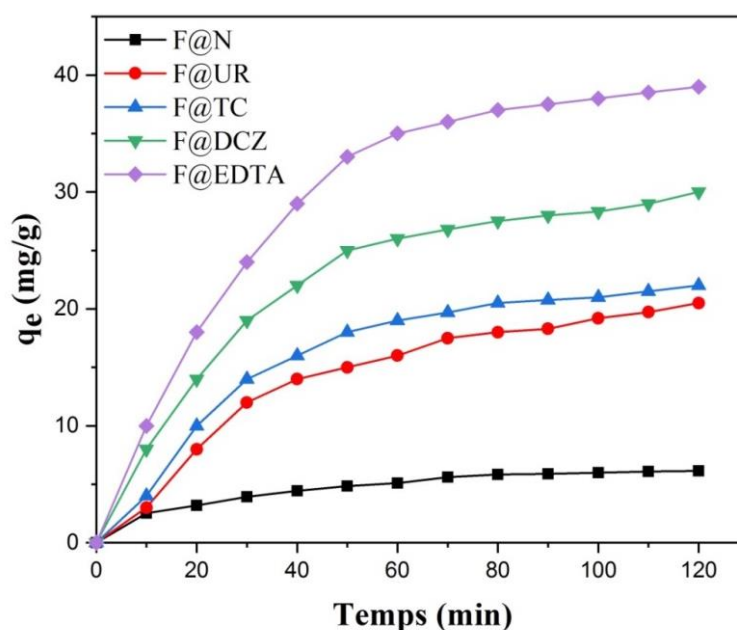


Figure.III.7. Cinétique de bio-sorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal traitées avec différents agents chélatants ($C_{0(\text{Cr(VI)})}=200 \text{ mg/L}$, $C_{\text{adsorbant}} = 5 \text{ g/L}$, $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$).

III.7. Optimisation des facteurs influents sur la bio-sorption

III.7.1. Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr(VI)

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du Cr(VI) en solution aqueuse (200 mg/L) a été effectué en utilisant des masses d'adsorbant variant de 1 à 10 g; les autres paramètres tels que le temps de contact, le pH et la température ont été maintenus constants. Le mélange a été agité pendant 120 minutes à 20° C, puis centrifugé pendant 10 minutes à 3000 tr/min.

A partir des résultats obtenus (Figure.III.8) on remarque une augmentation de la quantité adsorbée de Cr(VI) avec une augmentation de la quantité de fibres, qui est due à la disponibilité des sites de sorption plus actifs. Au-delà d'une dose de 5 g/L, il n'y a pas de changement considérable dans la quantité d'adsorption. Un tel phénomène est provoqué par une grande quantité d'adsorbant et peut réduire le nombre de sites actifs et crée ainsi une agrégation de particules, conduisant à favorisant une réduction de la surface de l'adsorbant, et une augmentation du trajet de diffusion. Tous deux contribuent à une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

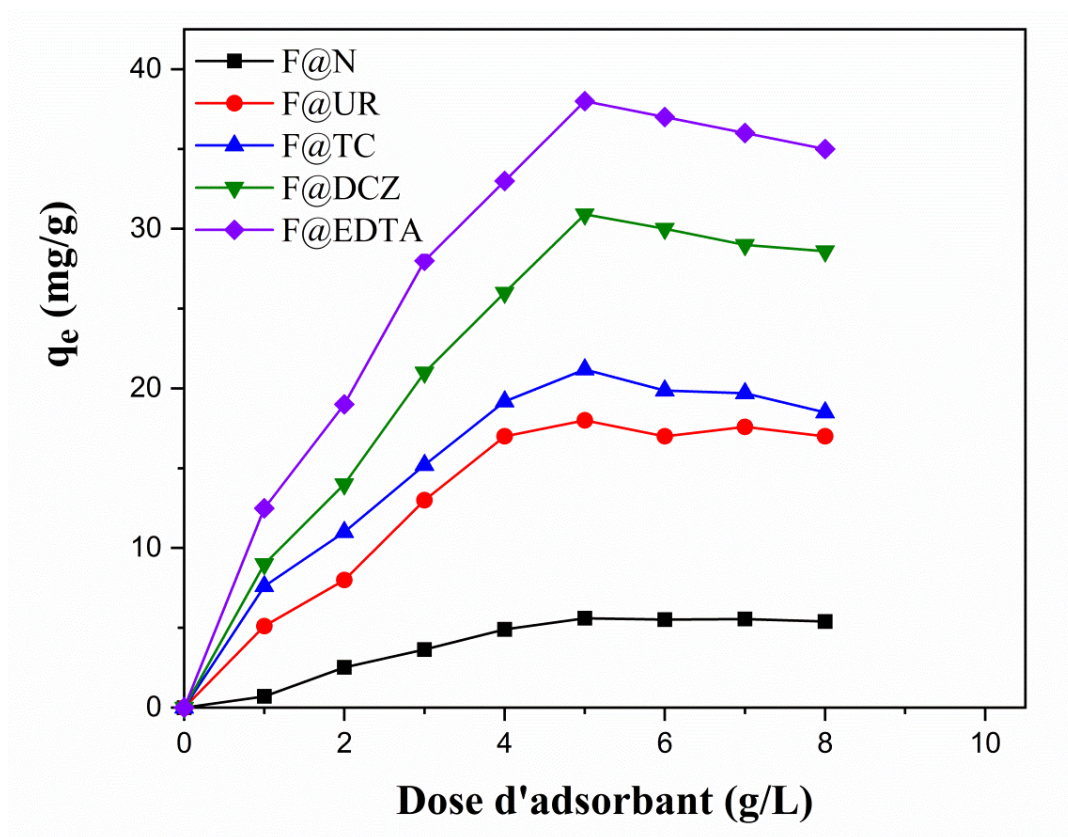


Figure.III.8. Effet de la dose de l'adsorbant sur la bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal ($C_{0(\text{Cr(VI)})} = 200 \text{ mg/L}$, temps de contact = 120 min, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$).

III.7.2. Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI)

Le pH moyen a un effet essentiel sur le phénomène d'adsorption du chrome. Il peut modifier la charge de surface de l'adsorbant et entraîner la protonation des groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant. L'effet du pH sur l'adsorption a été réalisé en faisant varier le pH de la solution entre 1 et 6, à température ambiante, la concentration initiale en Cr(VI) étant de 200 mg/L, celle de l'adsorbant est de 5g/L.

La Figure.III.9 montre que le pH a un effet crucial sur l'adsorption du Cr(VI). Pour tous les échantillons, l'adsorption optimale est observée à faible pH (1-2), avec une quantité maximale de Cr(VI) adsorbée variant entre 5 et 42,3 mg/g. Ce phénomène peut être expliqué par l'interaction entre la surface des fibres et divers anions de chrome présents en solution ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et HCrO_4^-) [4–6]. Par conséquent, à des pH faibles, la surface a acquis une charge positive, ce qui peut s'expliquer par la formation de cations d'ammonium quaternaire à la surface des fibres traitées, résultant de la protonation des groupes amino des agents chélatants utilisés, qui a favorisé l'attraction électrostatique vers les différents anions de chrome [7, 8].

D'autre part, l'interaction entre le Cr(VI) et le 1,5-diphénylcarbazine (DCZ) pré-adsorbé a formé un complexe rouge-violet à la surface des fibres de sisal traitées (Figure.III.2) page 56, la formation de ce complexe est favorisée dans des pH faibles à température ambiante, le mécanisme de cette réaction peut être illustré par la Figure.III.3 page 57.

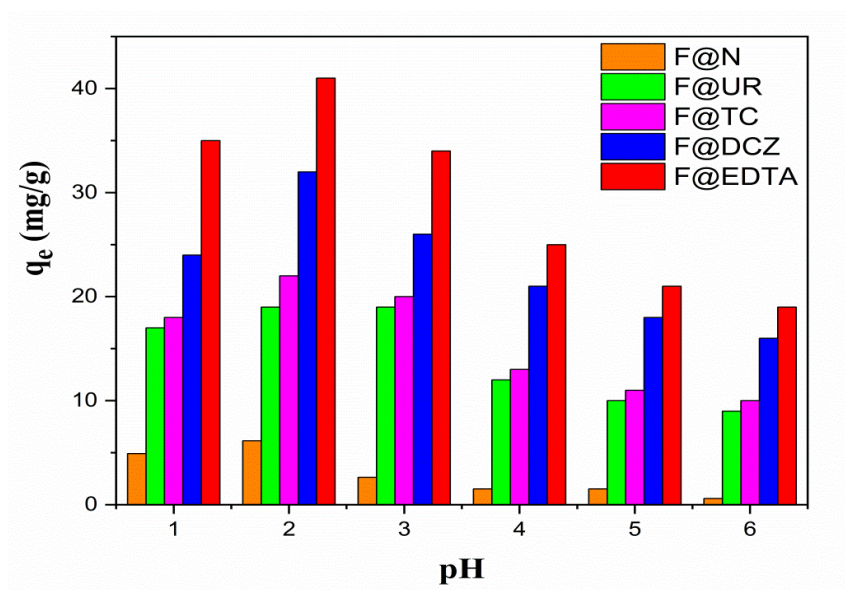


Figure.III.9. Effet du pH sur la bio-sorption de Cr(VI) ($C_{0(\text{Cr(VI)})} = 200 \text{ mg/L}$),

$\text{temps de contact} = 120 \text{ min}$, $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{adsorbant}} = 5 \text{ g/L}$.

III.7.3. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur la capacité d'adsorption des adsorbants utilisés, les expériences ont été réalisées en faisant varier les concentrations de Cr(VI) de 100 à 500 mg/L, tout en maintenant les autres paramètres constants (pH 2, température 20 °C, temps de contact 120 min, et quantité d'adsorbant de 5 g/L).

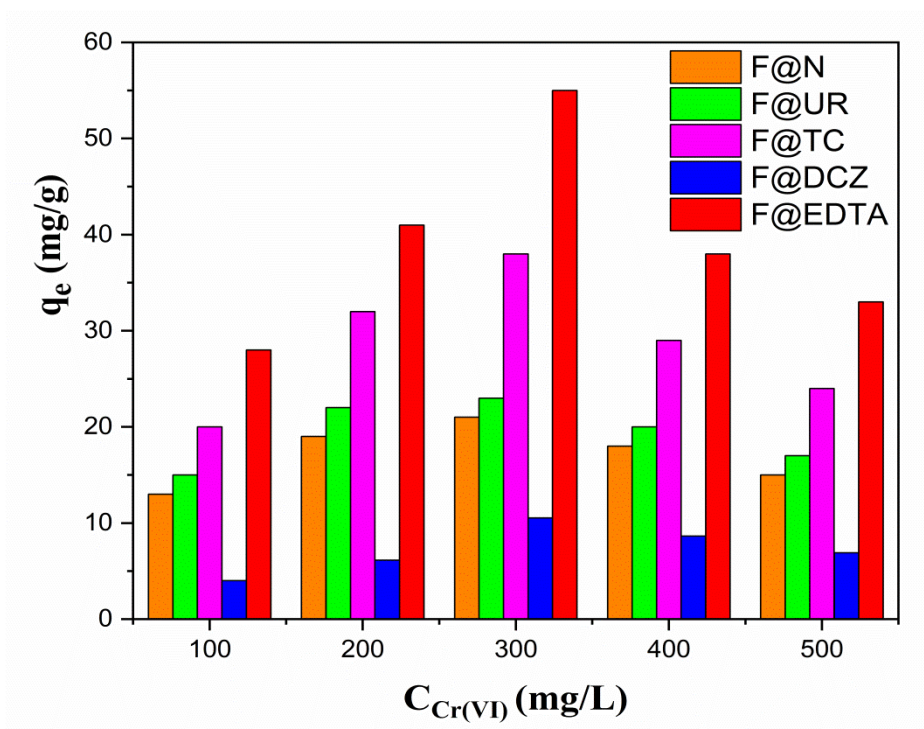


Figure.III.10. Effet de la concentration initiale sur la bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal (pH=2, temps de contact =120 min, $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{adsorbant}} = 5 \text{ g/L}$).

Les résultats obtenus (Figure.III.10) montrent que la quantité adsorbée du Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI), atteint un maximum pour une concentration initiale de métal de 300 mg/L, selon la nature de la fibre les quantités optimales du Cr(VI) adsorbées varient de 4,29 mg/g à 55,96 mg/g. Au de la d'une concentration initiale en Cr(VI) supérieure à 300 mg/L, La quantité adsorbée diminue sensiblement et se stabilise a des concentrations élevées, Ce phénomène trouve une explication dans la saturation de la surface des fibres et des sites d'adsorption [9].

III.7.4. Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI)

L'effet de la température sur la sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal non traitées et traitées a été étudié à des températures variant de (20°-50°C) en utilisant des solutions de Cr(VI) à 300 mg/L, pH =2, pour 5 g/L de fibres.

Les résultats obtenus indiquent que la température a un effet négatif sur l'adsorption du chrome par les différents adsorbants (Figure.III.11). Cela signifie que l'interaction entre les espèces de chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et HCrO_4^-), et la surface des fibres est exothermique. L'augmentation de la température favorise la désorption des espèces Cr(VI) de la surface des adsorbants. Le meilleur résultat a été obtenu avec le F@EDTA à 20°C pour une quantité d'adsorption maximale de 56,96 mg/g de Cr(VI).

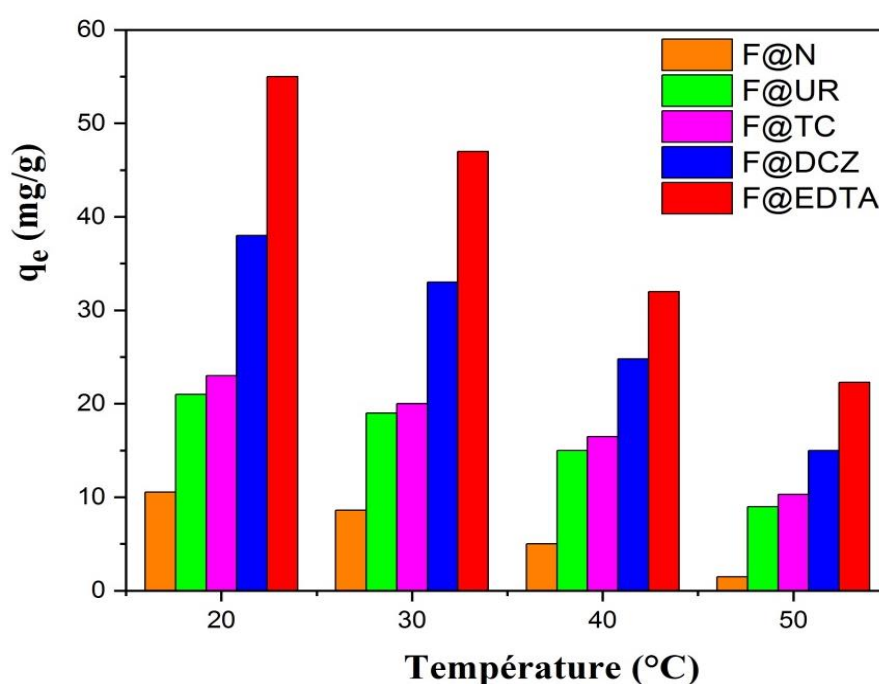


Figure.III.11. Effet de la température sur la bio-sorption du Cr(VI) par les fibres de sisal (pH=2, temps de contact = 120 min, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $C_{\text{adsorbant}}=5\text{ g/L}$).

III.8.Modélisation cinétique de bio-sorption

Plusieurs études relatives à l'adsorption du Cr(VI), ont utilisé des modèles cinétiques afin de mettre en évidence les facteurs indispensables de la cinétique d'adsorption. La sorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal naturelles et traitées dans les conditions optimales ($C_0 = 300\text{ mg/L}$, $C_{\text{adsorbant}}=5\text{ g/L}$, pH= 2, $t = 120\text{ min}$), a été modélisée en utilisant le modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo- second-ordre (voir annexe AN.7).

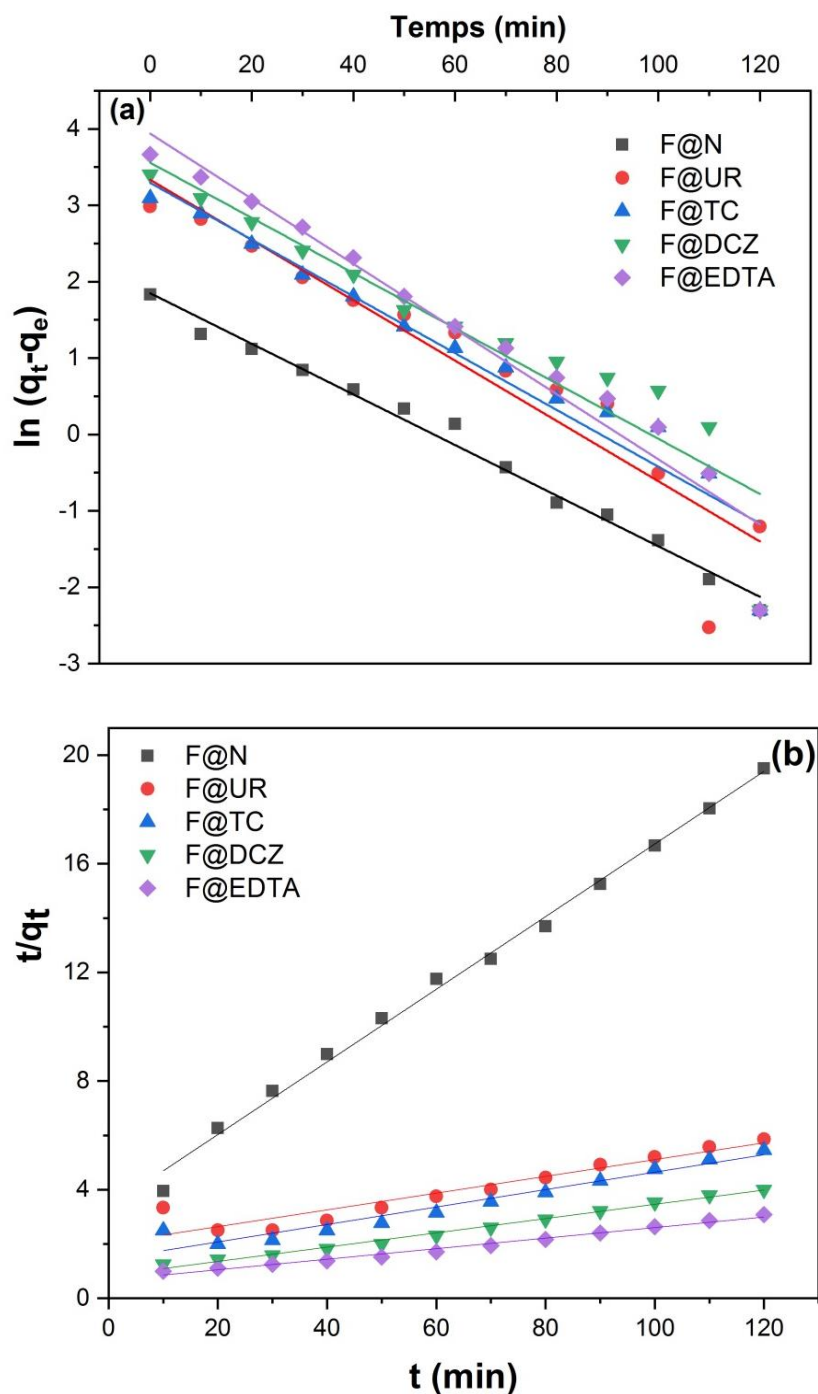


Figure.III.12. Cinétique de la bio-sorption du Cr (VI) sur des fibres naturelles et traitées :

(a) modèle pseudo-premier ordre, (b) modèle pseudo-second ordre.

Les résultats des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo- second-ordre sont représentés par la Figure.III.12 et rassemblés dans le (Tableau.III.1), montrent clairement que l'adsorption du chrome(VI) à l'aide de fibres de sisal naturelles et traitées suit le modèle du pseudo-second-ordre, avec un coefficient de corrélation (R^2) jusqu'à atteignant (0,999). Les valeurs théoriques de $q_{e\text{theo}}$ sont mieux estimées par ce modèle.

Tableau.III.1 : Paramètres de modélisation de la cinétique de l'adsorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal.

Fibres	q_e^{theo} (mg/g)	Modèle du pseudo-premier-ordre			Modèle du pseudo-second-ordre		
		k_1 (1/min)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	R^2
F@N	10,90	0,033	6,35	0,989	0,041	9,01	0,999
F@UR	21,30	0,039	26,05	0,889	0,049	22,34	0,993
F@TC	23,11	0,037	28,95	0,930	0,046	24,74	0,995
F@DCZ	38,23	0,036	34,81	0,876	0,044	40,05	0,991
F@EDTA	58,60	0,042	51,36	0,941	0,053	56,11	0,995

III.9. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption est indispensable pour décrire le mécanisme d'adsorption, elle permet également la détermination de la quantité maximale adsorbée sur les adsorbants utilisés et l'identification du type d'adsorption. Selon la classification de Giles et al. [10], les résultats obtenus montrent que les isothermes obtenues sont de type S comme le montre la [Figure.III.13](#).

La quantité du Cr(VI) adsorbée augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier dans la solution d'adsorbat. Par contre, à faible concentration, le rapport entre le nombre d'ions chrome et le nombre de sites d'adsorption disponibles est faible, par conséquent, l'adsorption est indépendante de la concentration initiale, mais à mesure que la concentration du Cr(VI) augmente, la situation change, et la concurrence pour les sites d'adsorption devient intense.

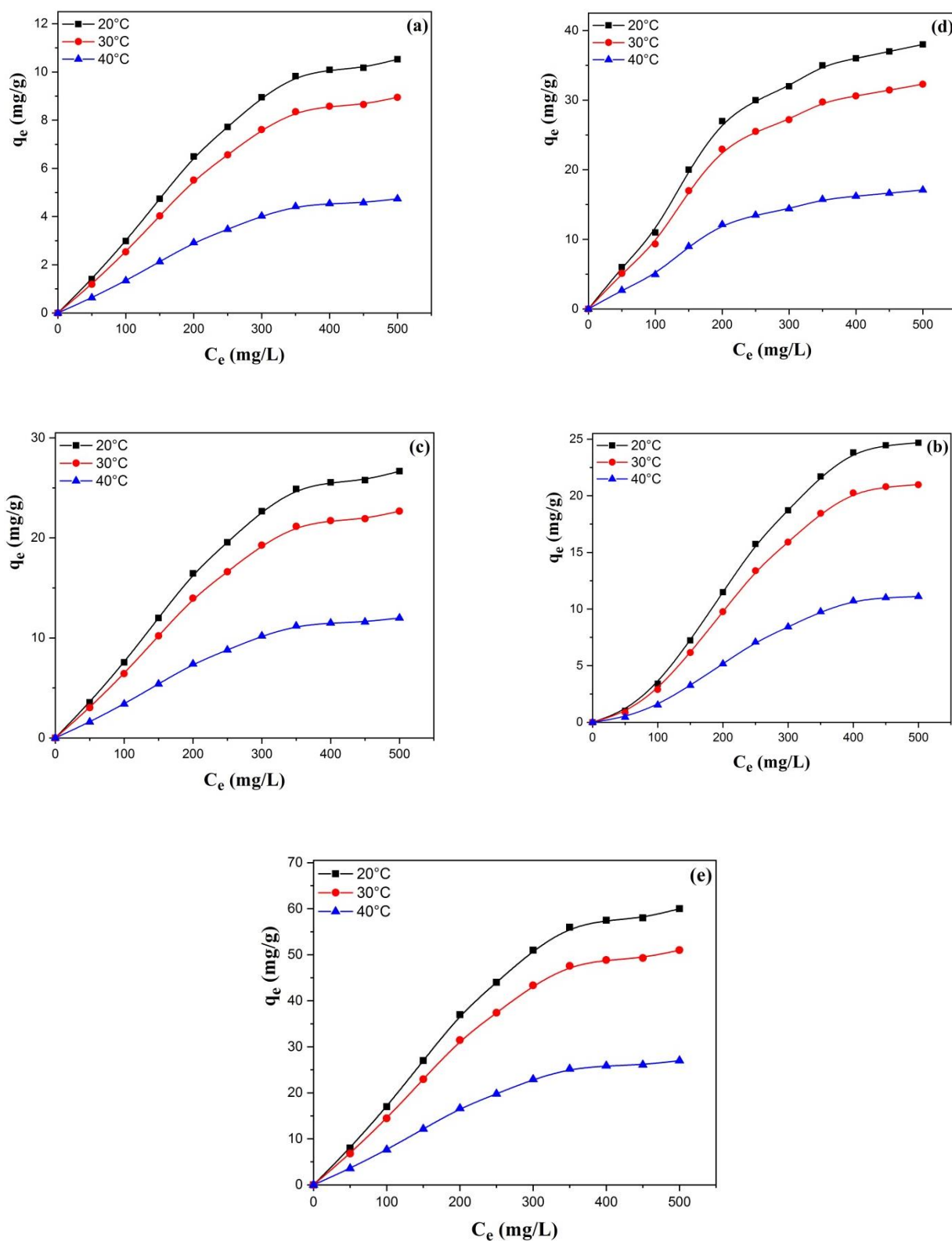


Figure.III.13. Isothermes de bio-sorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal naturelles et traitées: (a) $F@N$, (b) $F@UR$, (c) $F@TC$, (d) $F@DCZ$, et (e) $F@EDTA$ ($C_{adsorbant} = 5 \text{ g/L}$, $pH 2$, $t = 120 \text{ min}$).

La modélisation des résultats d'isothermes d'adsorption en utilisant le modèle de Freundlich et Langmuir est donnée dans le [Tableau.III.2](#).

Tableau.III.2 : Paramètres de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de Cr(VI) sur les fibres de sisal.

Adsorbants	T °C	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
		N	K _f	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
F@N	20	1,28	0,107	0,972	12,3	0,045	0,995
	30	1,22	0,056	0,970	8,23	0,036	0,994
	40	1,13	0,024	0,962	4,62	0,013	0,995
F@UR	20	1,01	0,087	0,982	25,33	0,081	0,996
	30	1,05	0,086	0,983	19,25	0,072	0,996
	40	1,12	0,057	0,989	10,54	0,041	0,994
F@TC	20	1,35	0,412	0,961	28,73	0,167	0,997
	30	1,31	0,302	0,965	21,61	0,128	0,997
	40	1,25	0,114	0,972	15,69	0,052	0,998
F@DCZ	20	1,86	2,113	0,937	41,54	0,663	0,992
	30	1,56	1,164	0,919	36,27	0,326	0,992
	40	1,47	0,348	0,952	26,76	0,112	0,995
F@EDTA	20	2,03	6,031	0,855	61,45	2,221	0,994
	30	1,73	2,775	0,907	51,45	0,938	0,991
	40	1,60	0,788	0,974	29,04	0,287	0,993

Les résultats obtenus montrent, que les isothermes d'adsorption obéissent beaucoup plus au modèle de Langmuir que celui de Freundlich. La température a un effet important sur le mécanisme d'adsorption, et les valeurs de capacité d'adsorption maximale de Langmuir (q_m) montrent que la plus grande quantité d'adsorption de chrome sur les fibres naturelles et traitées est atteinte à 20°C. Les isothermes de Langmuir montrent que le processus d'adsorption du Cr(VI) sur tous les adsorbants est favorable à basse température avec une capacité d'adsorption maximale (q_m) jusqu'à 61,45 mg/g dans le cas de F@EDTA.

III.10. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption tels que l'enthalpie (ΔH° , kJ.mol⁻¹), l'énergie de Gibbs (ΔG° , kJ/mol) et l'entropie (ΔS° , J/mol/K) ont été calculés (AN.8).

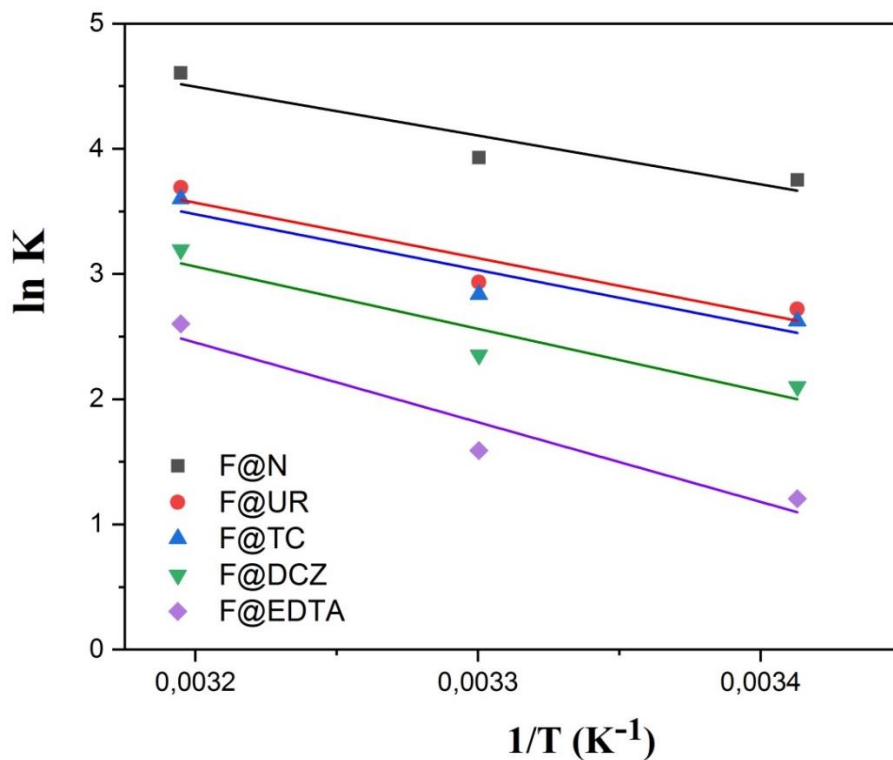


Figure.III.14. Courbe de (Van't Hoff) de la desorption de Cr(VI) sur les fibres de sisal.

Les résultats de l'étude thermodynamique (Figure.III.14.), montrent que l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, comme le montre le Tableau.III.3. Tous les ΔG° ont des valeurs négatives, qui indiquent que les interactions (Cr(VI)@@Fibres) sont spontanées. Les valeurs négatives de l'enthalpie (ΔH°) sont en accord avec la nature exothermique des interactions de Cr(VI) avec les adsorbants utilisés. La diminution des valeurs d'entropie (ΔS) indique que le processus de bio-sorption a une configuration stable.

Tableau.III.3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) sur les fibres de sisal.

Adsorbants	T°C	Ln (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol/K)
F@N	20	8,560	-20842,76	-46,964	-11,233
	30	8,337	-20992,26		
	40	7,318	-19035,74		
F@UR	20	9,148	-22273,92	-25,748	-88,086
	30	9,030	-22737,55		
	40	8,467	-22023,34		
F@TC	20	9,871	-24035,63	-44,176	-67,840
	30	9,605	-24186,28		
	40	8,704	-22641,53		
F@DCZ	20	11,250	-27392,73	-67,586	-136,624
	30	10,540	-26540,21		
	40	9,472	-24637,19		
F@EDTA	20	12,459	-30336,28	-77,808	-161,496
	30	11,597	-29201,29		
	40	10,413	-27084,71		

III.11. Conclusion

Dans cette étude, il a été montré que le traitement des fibres de sisal avec divers agents chélatants présente une meilleure capacité d'adsorption dans l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses.

Une capacité d'adsorption maximale allant jusqu'à 61,45 mg/g est observée dans le cas des fibres ainsi traitées. Il a également été montré que les meilleurs résultats pour la bio-sorption du Cr (VI) sur des fibres de sisal naturelles et traitées ont été obtenus en utilisant une dose d'adsorbant de 5 g/L pour un temps de contact de 120 min. Les quantités adsorbées de Cr(VI) diminuent avec l'augmentation de la température. La bio-sorption appropriée a été obtenue à pH=2 pour une température de la solution de 20 ° C.

L'étude de modélisation a montré que la cinétique d'adsorption obéit au pseudo-second-ordre. L'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur tous les adsorbants est de type Langmuir linéaire avec une bonne corrélation.

Les résultats de l'étude thermodynamique ont montré que l'adsorption de chrome sur les fibres de sisal naturelles et traitées est exothermique, spontanée et a une configuration stable.

Références bibliographiques

- [1] M. X. Loukidou, A. I. Zouboulis, T. D. Karapantsios, and K. A. Matis, Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 242, 93 (2004).
- [2] E. Padmini, M. H. Kalavathy, and M. Lima Rose, Surface Modified *Agave sisalana* as an Adsorbent for the Removal of Nickel from Aqueous Solutions-Kinetics and Equilibrium Studies, *Carbon Lett.* 9, 97 (2008).
- [3] T. Hajeeth, P. N. Sudha, and K. Vijayalakshmi, Removal of Cr (VI) from aqueous solution using graft copolymer of cellulose extracted from sisal fibre with acrylic acid monomer, *Cellul. Chem. Technol.* 49, 891 (2015).
- [4] D. K. Singh, V. Kumar, S. Mohan, and S. H. Hasan, Polylysine functionalized graphene aerogel for the enhanced removal of Cr (VI) through adsorption: kinetic, isotherm, and thermodynamic modeling of the process, *J. Chem. Eng. Data* 62, 1732 (2017).
- [5] S. Guendouz, N. Rebbani, K. Guerfi, and A. Yacine Bouhedja, Removal of Cr (VI) from an aqueous solution using natural kaolin of tamazert-east of Algeria, *Sens. Lett.* 14, 417 (2016).
- [6] H. Bendjeffal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, and N. Rebbani, Immobilization of complexes of some heavy metals with a 2-(4-pyridylazo)-resorcinol “PAR” on Algerian hydrothermal clay, *Phys. Procedia* 2, 889 (2009).
- [7] A. K. Bhattacharya, T. K. Naiya, S. N. Mandal, and S. K. Das, Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chem. Eng. J.* 137, 529 (2008).
- [8] Y. Gong, Q. Hu, Y. Guo, and L. Yu, Photocatalyzed reduction of chromium (VI) and thermal-driven heterogeneous separation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 4511 (2017).
- [9] A. Ali, K. Saeed, and F. Mabood, Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.* 55, 2933 (2016).
- [10] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 3973 (1960).

CHAPITRE IV

*Bio-réduction du Cr(VI) par les écorces et les feuilles du grenadier (*Punica granatum*)*

IV.1. Introduction

Le grenadier (*Punica granatum*) (Figure.IV.1), appartient à la famille des punicacées, est un petit arbre originaire du Moyen-Orient qui s'étend maintenant dans toute la Méditerranée, la Chine, l'Inde, l'Afrique du Sud et l'Amérique. Les grenadiers sont cultivés depuis l'Antiquité. IL existe plus de 1000 variétés de *Punica granatum* [1]. Les critères les plus utilisés pour les distinguer sont la taille du fruit, la couleur de l'écorce, la couleur des graines, la dureté des pépins, la teneur en jus, acidité et astringence et la période de maturation [2].



Figure.IV.1. Le grenadier (*Punica granatum*).

Au cours de la dernière décennie, la culture commerciale de grenades a considérablement augmenté dans le monde, en raison des avantages potentiels du fruit pour la santé en particulier, des effets antioxydant élevés, antimicrobiens, antiviraux, anticancéreux, antihypertension et antimutagènes du fruit et sa capacité à réduire les lésions hépatiques [3].

La grenade est couramment consommée sous forme de fruits frais ou de produits alimentaires (jus, confitures, etc.). Il contient des polyphénols, des tanins ellagiques et des acides gallique et ellagique [4]. La grenade (*Punica granatum*) est mieux connue pour son goût agréable, ses propriétés excellentes et ses composés bioactifs. Elle aurait antimicrobien, anti-inflammatoire, anti-tumoral, antihépatotoxique, activités antivirales et antidiabétiques.

Ses différents composés peuvent améliorer la santé bucco-dentaire et cutanée [5]. Il a été démontré que les fruits de grenade et les extraits de fruits possèdent des activités préventives et atténuantes contre de nombreuses maladies chroniques et potentiellement mortelles telles que le cancer, diabète de type 2, athérosclérose et maladies cardiovasculaires [6]. La partie comestible de la grenade est une excellente source alimentaire, elle contient une proportion importante d'acides organiques, de solides solubles, de polysaccharides, de vitamines, d'acides gras et d'éléments minéraux d'importance nutritionnelle. En outre, différentes variétés de fruits de grenade ont été signalées comme ayant une teneur élevée en vitamine C, des effets antimicrobiens significatifs et diverses applications industrielles, notamment: leur utilisation comme colorants, colorants alimentaires, encres, tanins pour le cuir [7].

Il est intéressant de noter que les propriétés nutraceutiques ci-dessus ne se limitent pas à la partie comestible du fruit de la grenade: en fait, les fractions non comestibles de fruits et d'arbres (fleurs, écorces, bourgeons et feuilles), bien que considérées comme des déchets, contiennent des quantités encore plus élevées de composants spécifiques de valeur nutritive et biologiquement actifs par rapport aux fruits comestibles [6]. Actuellement, l'augmentation de la production et de la transformation de la grenade a généré de plus en plus de déchets.

L'écorce de grenade, représente environ 40 à 50% du poids total du fruit, sous-produit de l'industrie alimentaire en quantités énormes et constitue une source importante de composés bioactifs, riche en ellagitannins tels que la punicalagine et ses isomères, ainsi que de moindres quantités de punicaline (4,6-gallagylglucose), des tanins hydrolysables, constitués d'acide gallique et d'esters d'acide ellagique de molécules de base de polyphénols [8, 9]

Les Feuilles contiennent les mêmes polyphénols que l'écorce. Elles contiennent aussi des Glucides, Sucres réducteurs, Stérols, Saponines, Flavanoïdes, Tanins, Alcaloïdes de pipéridine, Flavone, Glycoside, Ellagitannines [10]. De nos jours, la communauté scientifique reçoit une attention considérable aux grenadiers et ses composants, et les mettre à profit pour l'élimination du Cr(VI) présent dans une solution aqueuse [11–15]

Dans le présent chapitre, nous nous sommes fixés comme objectif, la réalisation d'une étude de valorisation de deux composants de grenadier (*Punica granatum*) (feuilles et écorces). Ce travail rapporte l'étude de ces capacités bio réductrices dans l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses.

IV.2. Préparation des biomatériaux

Les biomatériaux choisis, (feuilles et écorces), du *Punica granatum* ont subi quatre séquences essentielles (récolte, séchage, broyage, et tamisage). Ces échantillons proviennent de la région d'Annaba (Algérie), le séchage a été réalisé à l'ombre à une température ambiante pendant trois semaines. Une fois sec, le bio-réducteur est broyé et tamisé à l'aide d'un tamis à mailles appropriés (voir annexe AN.1).

IV.3. Protocole expérimental de la bio-réduction

Tous les essais de bio-réduction ont été réalisés selon la méthode de Batch, cette dernière, consiste à la mise en contact dans des béchers, d'une masse bien défini de bio-réducteur, avec 50 ml d'une solution de Cr(VI), les solutions sont placées dans un bain thermostaté à régulation électronique de température, le tout est maintenu à température et agitation constante, la variation de la concentration du Cr(VI) a été suivie pendant 60minutes, les résultats obtenus ont permis d'établir les dépendances : taux de réduction du Cr(VI) en fonction du temps $[R(\%) = f(t)]$.

$$R(\%) = [(C_0 - C_e)/C_0] 100 \quad (1)$$

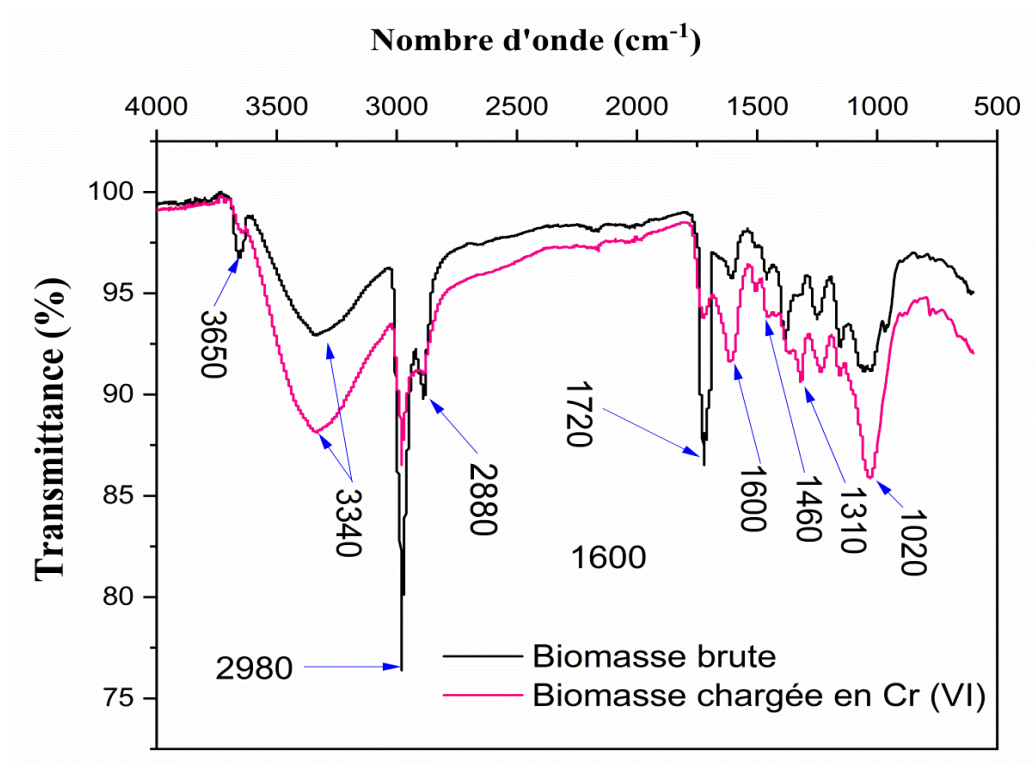
C_0 et C_e sont les concentrations initiales et les concentrations d'équilibre de Cr(VI) (mg/L).

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire (UV-Vis) a été utilisée comme méthode d'analyse et le Cr(VI) a été dosé après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazine en milieu acide. Le chrome total a été déterminé par spectroscopie d'absorption atomique et la teneur de la solution en Cr(III) a été obtenue dans en soustrayant le Cr(VI) du chrome total (voir annexe AN.6). Les bioréducteurs ont été caractérisé par spectroscopie (IRTF), et par analyse au microscope électronique à balayage (MEB-EDX).

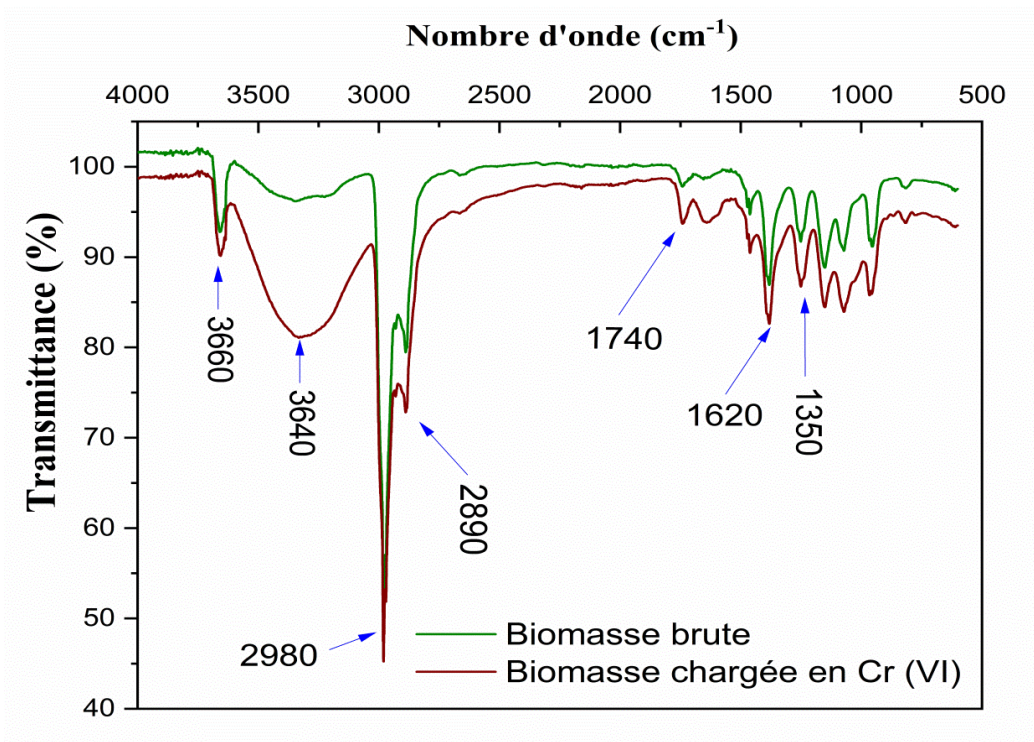
IV.4. Caractérisation des bio-réducteurs utilisés

IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La poudre des écorces et des feuilles du *Punica granatum* a été caractérisés par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), en utilisant un spectromètre Shimadzu-8700. Les spectres des bio-réducteur étudié, sont rassemblés dans les (Figures.IV.2 et IV.3).



Figures.IV.2. Spectres infrarouge de la poudre des écorces de grenade avant et après contact avec le Cr(VI).



Figures.IV.3. Spectres infrarouge de la poudre des feuilles de grenade avant et après contact avec le Cr(VI).

Les biomasses étudiées, renferment plusieurs types de composés: polyphénols, flavonoïdes, alcènes, composés fluorés aliphatiques, alcools, éthers, acides carboxyliques, esters, et composés nitrés liés à l'hydrogène [16, 17]. Les spectres IRTF des écorces et des feuilles qui n'ont pas été mis en contact avec une solution de Cr(VI) présentent un pic important entre 3000 et 3700 cm^{-1} ; correspondant à la vibration d'étirement des groupes hydroxyle et amino, le changement de position de ces pics après bio réduction du Cr(VI), suggère l'existence d'une liaison entre le Cr(VI) et certains groupements fonctionnels composant le biomatériau étudié.

Les bandes comprise entre 2850 et 2980 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement des groupes alkyles, les pics observés à environ 1720 et 1730 cm^{-1} caractéristique des fréquences C = O des groupes carboxyliques ou esters; Les pics d'absorption observés à 1615 et 1515 cm^{-1} sont affectées respectivement aux C = O de la bande d'étirement amide I et d'amide II, et la région entre 1300–1460 cm^{-1} correspond aux déformations des groupes CH_2 , et CH_3 . Logiquement le Cr(VI) devrait subir une bio-réduction par complexation avec un des groupes fonctionnels: carboxyle, hydroxyle, ou amide de la biomasse [18]. Un affaiblissement du pic autour de 1030 cm^{-1} caractéristique d'une bande de vibration des fonctions amino, et une diminution des groupes alkyles avec l'ajout de chrome.

IV.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Un microscope électronique à balayage de type Quanta 250 couplé à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisé pour l'étude de la morphologie des surfaces des écorces et des feuilles du *Punica granatum*. L'analyse au (MEB) a montré que les surfaces des bioréducteurs naturels sans addition de Cr(VI) (Figure.IV.4(a) et Figure.IV.5(a)), semblait être lisse, avec une forme relativement régulière; Les bioréducteurs mises en contact de la solution de Cr(VI), ont subi une destruction de leurs cellules (Figure.IV.4(b) et Figure.IV.5(b)). Le changement de morphologie cellulaire pourrait être un mécanisme adopté pour résister à la toxicité du Cr(VI). Une observation similaire a également été rapportée par (XU *et al.*, 2014)[19].

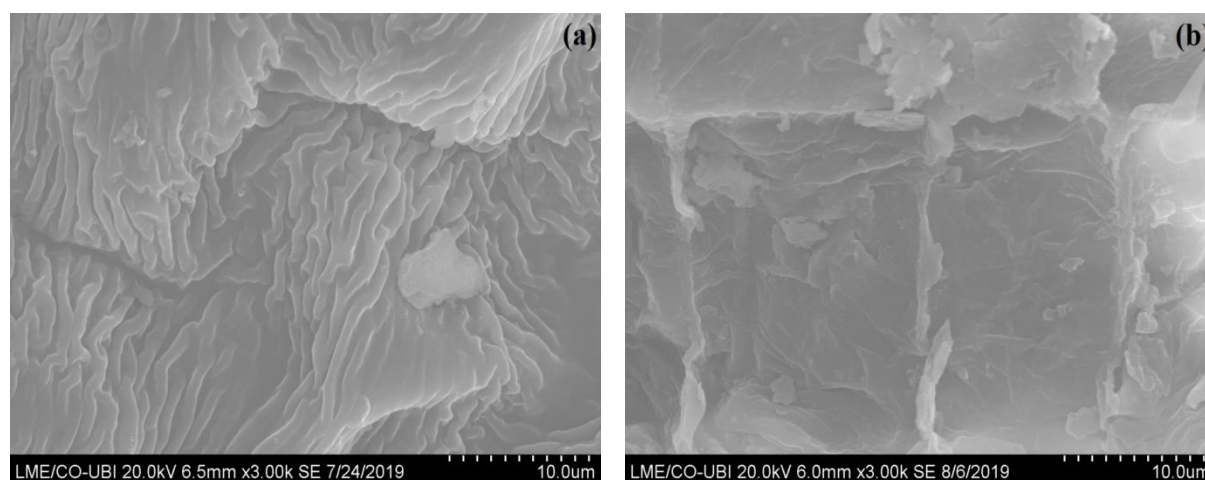


Figure.IV.4. Images du MEB des écorces de *Punica granatum*
(a) Avant contact avec le Cr(VI), (b) après.

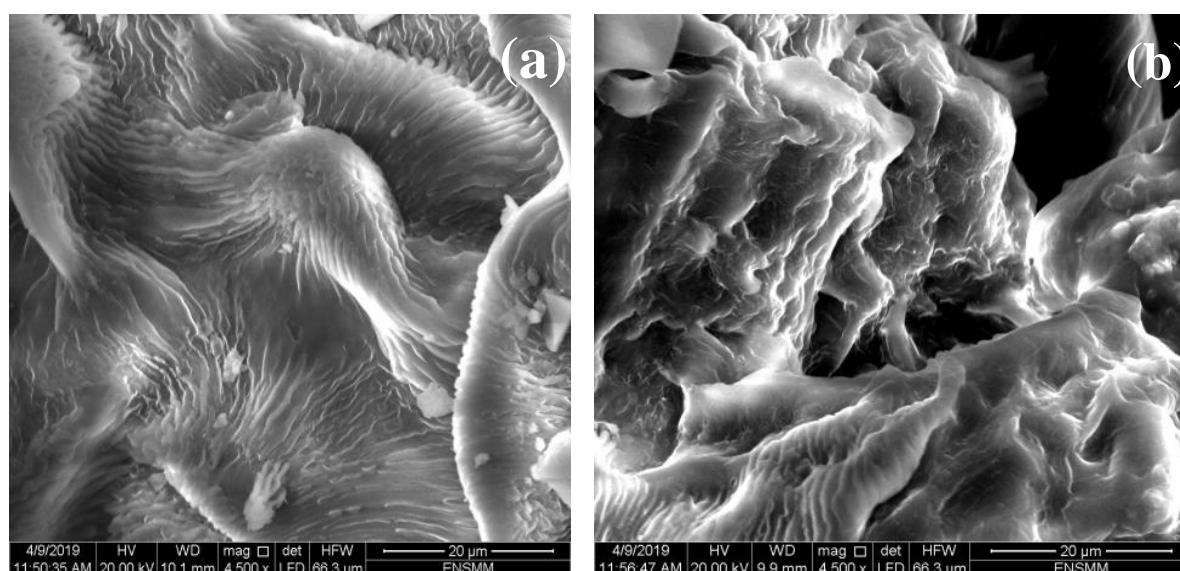


Figure.IV.5. Images du MEB des feuilles de *Punica granatum*
(a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.

La composition élémentaire de la poudre des écorces et des feuilles avant et après addition du Cr(VI) a été déterminée par analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les principaux composants des feuilles sont le carbone, l'oxygène, et une présence en quantités mineures d'Al, Si, Cl, P, K, Ca, Mg, Cu et Fe (Figure.IV.6(a)). Quant aux écorces du *Punica granatum*, le C, O, Si, K, Cl, Ca et Cu sont les principaux composants (Figure.IV.7(a)). L'analyse EDX a démontré que la réduction du Cr(VI) par les biomasses est efficace, car l'intensité maximale des pics de P et K dans les spectres a diminué, par contre le pic du chrome se confond avec le bruit de fond. Le chrome peut être présent sous forme d'une

structure cristalline et ne peut ainsi être détecté (Figure.IV.6(b) et.IV.7(b)), par conséquent nous pouvons conclure que Cr (VI) a été réduit.

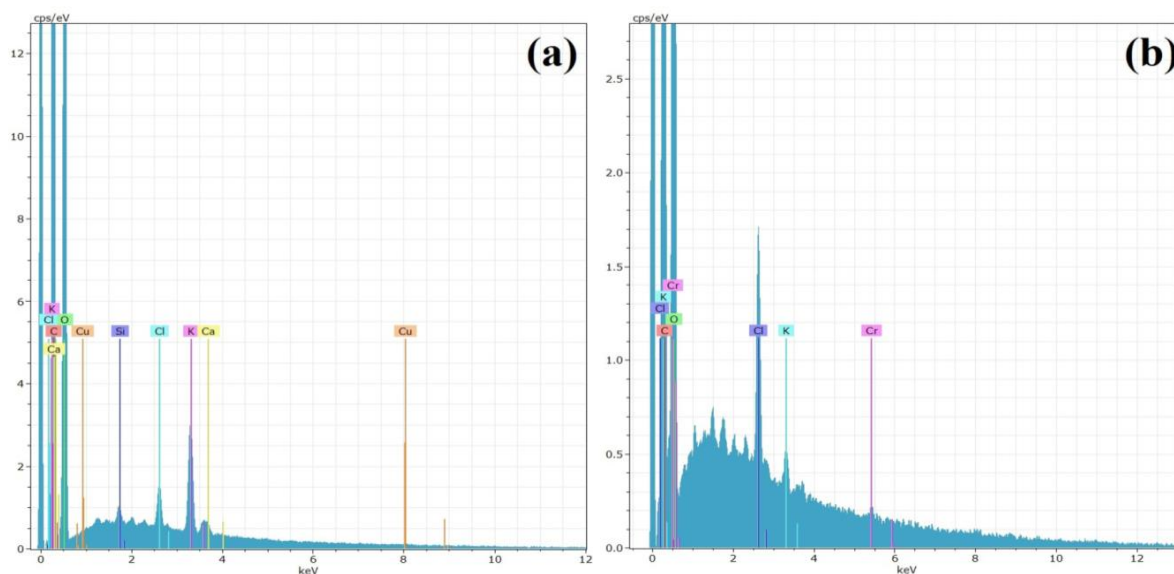


Figure.IV.6. Spectres EDX des écorces de *Punica granatum*
(a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.

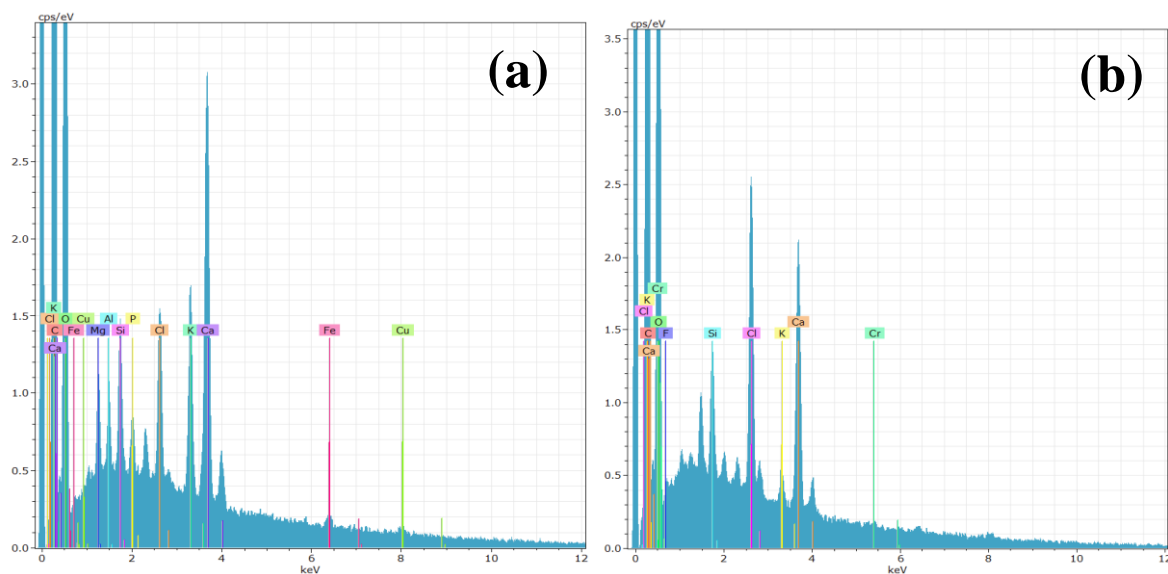


Figure.IV.7. Spectres EDX des feuilles de *Punica granatum*
(a) avant contact avec le Cr(VI), (b) après.

IV.5. Optimisation des paramètres de la bioréduction

IV.5.1. Influence de la masse des feuilles et des écorces sur la bioréduction du Cr(VI)

Afin de mieux visualiser l'effet de la masse des bioréducteurs étudiés sur la réduction du Cr(VI), les essais ont été réalisés en utilisant pour chaque type de bio réducteur (écorce, feuilles), différentes masses variant de (0,025 g - 0,150g).

Dans une série de béchers on introduit : 50 ml d'une solution de Cr(VI) à 30 mg/L, la masse correspondante du bioréducteur étudié, l'ensemble est mis dans un bain thermostaté à 25°C, sous une agitation fixe. Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la masse de chaque bioréducteur, ont permis d'établir les dépendances : taux de réduction en fonction du temps $R(\%) = f(t)$, Figure.IV.8.

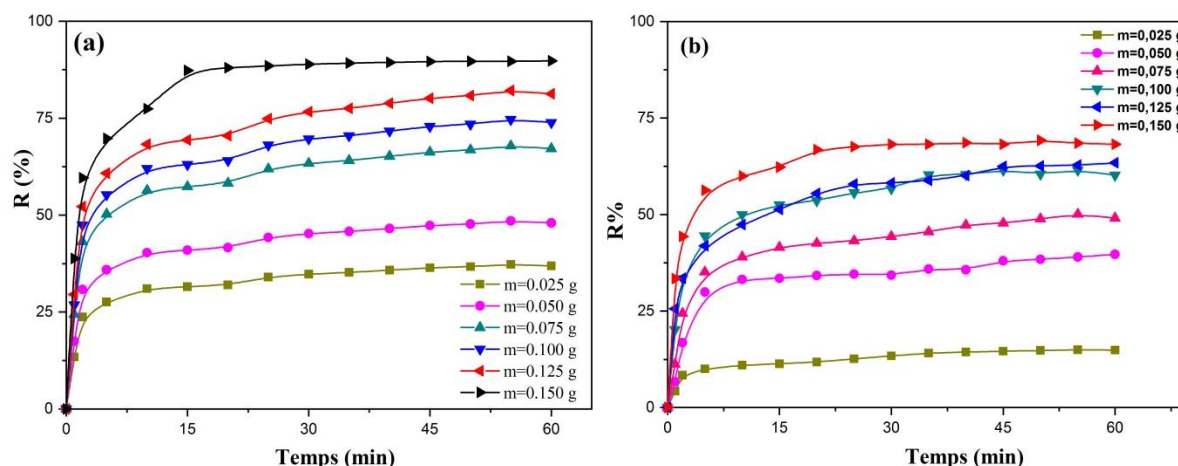


Figure.IV.8. Influence de la masse (a) écorces, (b) feuilles de grenadier, sur la bio-réduction du Cr(VI). ($T = 25^{\circ}\text{C}$, pH libre, $C_0 = 30 \text{ mg/L}$).

Ces dépendances montrent qu'un taux de réduction avoisinant 77,40% est observé 10 minutes après avoir mis en contact d'une solution de Cr(VI) avec une masse 0,150 g de la poudre d'écorce de grenade, puis atteint un taux optimum avoisinant 90% après une heure de temps de contact.

Dans le cas des feuilles, un taux de réduction de Cr(VI) avoisinant 68,2 % est observé 30 minutes après avoir mis en contact d'une solution de Cr(VI) avec une masse de 0,150 g. Il est à noter qu'un taux similaire est observé 60 minutes après.

Les résultats obtenus lors de cette étude, permettent de déduire qu'une masse optimale de 0,150 g du bio-réducteur permet de réduire presque la totalité du Cr(VI). Plus la masse du bio-réducteur est importante, plus la bioréduction est rapide, et une augmentation de la quantité de biomasse, augmente le nombre de sites de liaison, ce qui à son tour augmente la réduction de Cr(VI), comme indiqué par Sultan et Hasnain (2007)[20]. Par ailleurs, l'écorce de la baie de grenade, s'avère être le meilleur bio-réducteur parmi les deux biomatériaux choisis (Figure.IV.9).

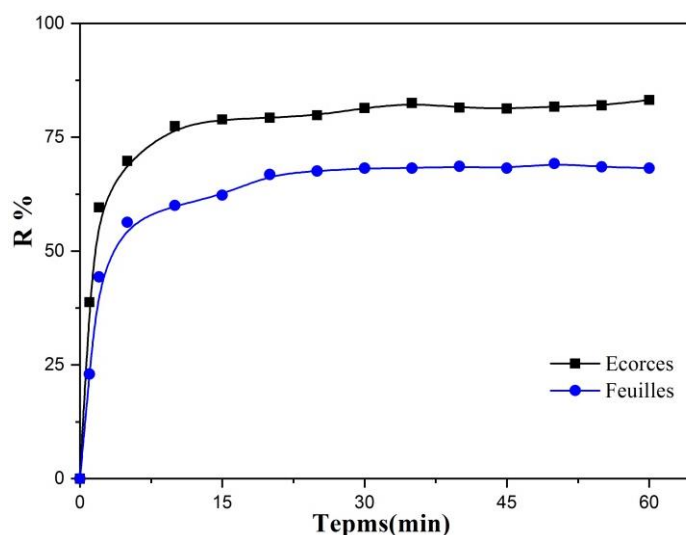


Figure.IV.9. Influence de la nature du bioréducteur sur la réduction du Cr(VI)

($T = 25^{\circ}\text{C}$, pH libre, $m = 0,150\text{g}$ et $C_0 = 30\text{ mg/L}$).

IV.5.2. Influence du pH de la solution sur la bio-réduction du Cr(VI)

Le pH du milieu a un effet crucial sur les phénomènes de réduction du Cr (VI). L'étude de l'effet du pH sur la bioréduction du Cr(VI), a été réalisée selon le même protocole opératoire que précédemment, les essais ont été réalisés à différents pH (1, 2, 3, 4, 5 et 6) avec une masse de (0,150g) comme masse optimale des bio-réducteurs. Les résultats obtenus sont présentés dans (Figure.IV.10).

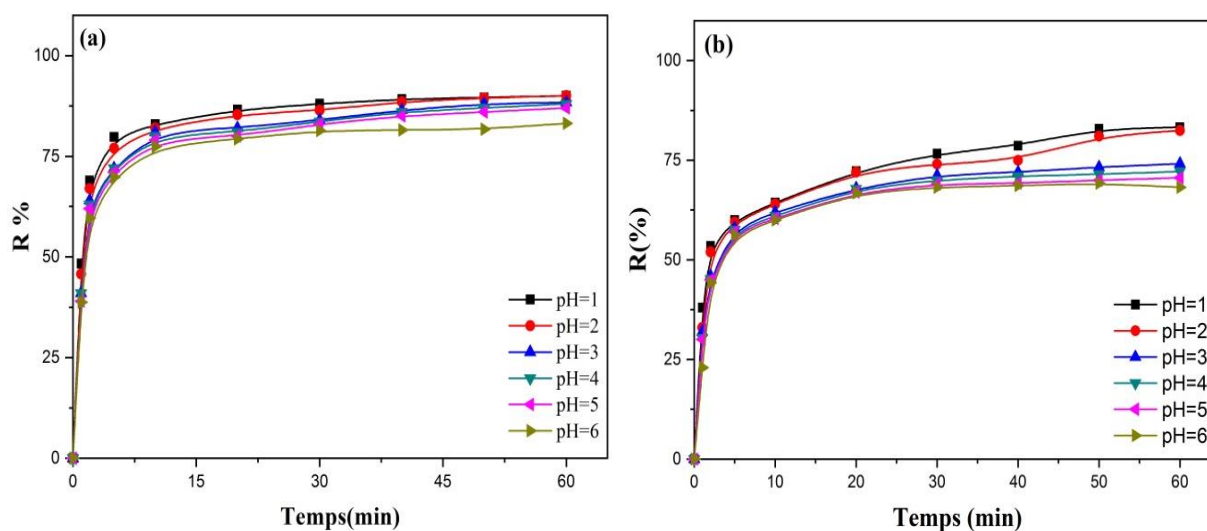


Figure.IV.10. Influence du pH de la solution sur la bio-réduction du Cr(VI) par

(a) écorces, (b) feuilles de grenadier ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $m = 0.150\text{g}$, $C_0 = 30\text{ mg/L}$).

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du pH sur la bio-réduction du Cr(VI) par les écorces, mettent en évidence un taux de réduction du Cr(VI) très élevé, observé à pH=1; avec une efficacité de réduction (R%) atteignant 90% après une heure de temps de contact, un taux de réduction similaire est observé dans un milieu de pH 2. Pratiquement, presque toute la quantité du Cr(VI) est réduite après un temps de contact de 60 minutes.

Dans le cas des feuilles, le même protocole opératoire révèle qu'en milieu fortement acide pH=1, un taux de réduction allant jusqu'à 83,23 % après une heure de temps de contact avec la solution du Cr(VI). Cette étude confirme que la réduction du Cr (VI) augmente avec la diminution du pH du milieu de 6 à 1, et de même, une cinétique plus rapide dans un milieu fortement acide (pH=1).

D'un point de vue cinétique un milieu fortement acide favorise une réduction rapide des ions Cr(VI). Le Cr(VI) peut être réduit en Cr(III) en raison des groupes phénoliques donneurs d'électrons des biomasses. Alors que l'élimination du Cr(VI) a considérablement diminué, de sorte que l'efficacité a chuté avec un pH accru, donc à pH plus élevé, la bio-réduction devient défavorable en raison des forces répulsives entre (OH^-) de la surface du biomatériau et les ions chromate (CrO_4^{2-}) [21].

IV.5.3. Influence de la concentration initiale du Cr(VI) sur la bio-réduction

Différentes solutions de Cr(VI) ont été préparées dans une gamme de concentrations variant entre (25 et 150) mg/L. Chaque solution est mise en contact avec 0,150 g de la biomasse correspondante, le milieu est tamponné à pH=1 (Figure.IV.11)

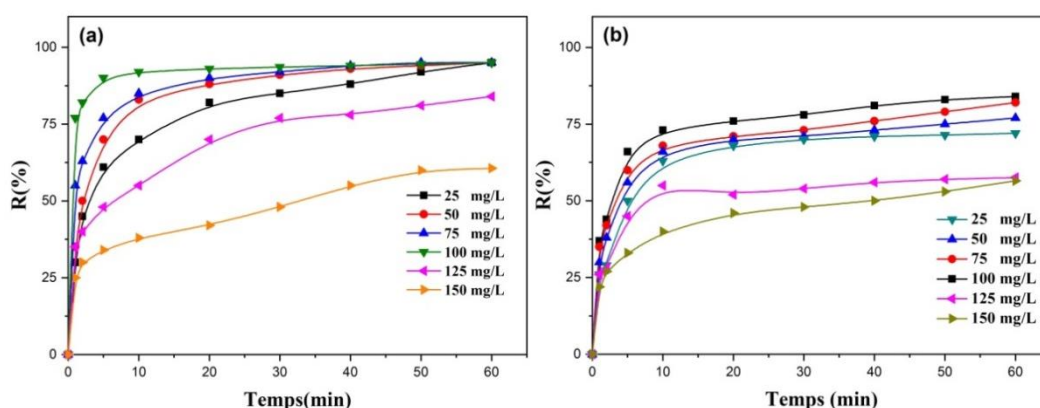


Figure.IV.11. Effet de la Concentration initiale du Cr(VI), sur le pouvoir réducteur de (a) écorces, (b) feuilles de grenadier ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0.150\text{g}$, $\text{pH}=1$).

La mise en contact d'une quantité de 0,150 g d'écorces, avec des solutions de Cr(VI) ayant des concentrations variantes entre (25 et 100) mg/L, donne le même taux de réduction du Cr(VI) qui avoisine 95% ; au-delà de C_0 supérieur à 100 mg/L, la capacité réductrice de la biomasse étudiée se trouve affectée, le taux de réduction observée pour $C_0 = 150$ mg/L atteint à peine 77,60%.

Dans le cas des feuilles, des résultats similaires à l'étude précédente ont été obtenus. En effet les meilleurs résultats sont observés, lors de la mise en contact d'une matrice de solutions ayant des C_0 variant entre 25 et 100 mg/L. Un taux de réduction de l'ordre de 84% est atteint. Pour des C_0 supérieur à 100 mg/L, le Cr(VI) se réduit d'une manière drastique, et le taux de réduction ne dépassant même pas 56,52%; en raison probable de la saturation des sites à la surface des biomatériaux et de la modification du matériel génétique de la biomasse par des molécules de chrome [22].

IV.5.4. Effet de température sur la bio-réduction du Cr(VI)

Les essais de bio-réduction ont été réalisés à différentes températures (25°C – 55°C) sur une solution de Cr(VI) de $C_0 = 100$ mg/L, en milieux fortement acide (pH=1) (Figure.IV.12).

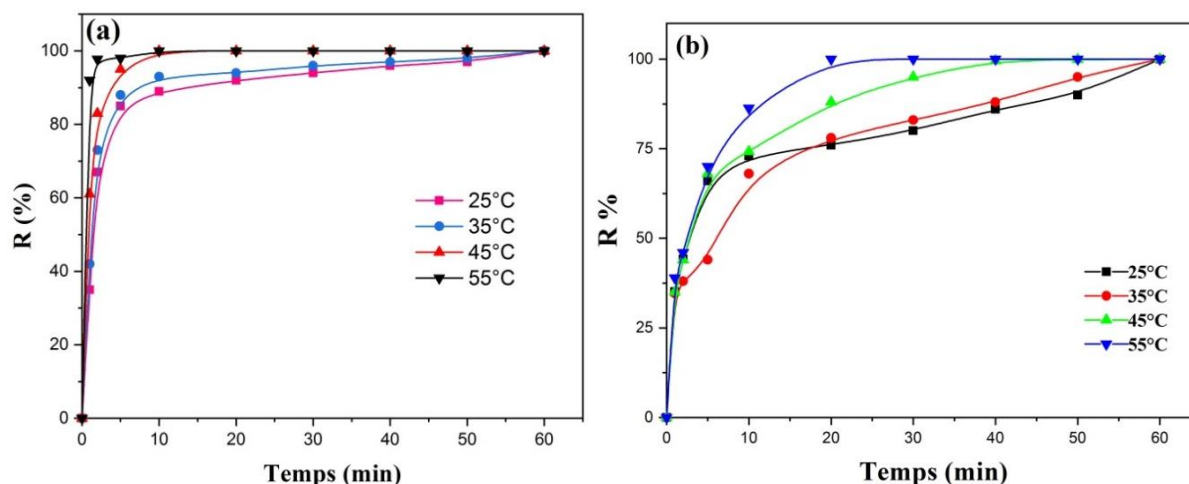


Figure.IV.12. Influence de la température sur la bioréduction du Cr(VI) par

(a) l'écorce (b) les feuilles de grenadier ($m=0.150$ g, $pH=1$, $C_0=100$ mg/L).

L'étude de l'influence de la température sur le pouvoir réducteur des écorces de grenadier, révèle que les meilleurs résultats sont observés dans l'intervalle de température (45°C -55°C), après un temps de contact de 10 minutes avec un taux de réduction de 100%.

Les résultats obtenus dans le cas des feuilles, mettent en évidence un fort taux de réduction du Cr(VI) de l'ordre 86,32 % est atteint, après un temps de contact de 10 minutes à une température de 55°C, pour atteindre 100% après 20 minutes, avec une meilleure cinétique de réduction; Ce résultat est en lui-même logique, du moment que le taux des polyphénols dans les feuilles est réduit, inhibant ainsi la capacité réductrice des feuilles par rapport à celle des écorces.

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la température de la solution entraînerait probablement l'élargissement et l'approfondissement des micro-pores et créerait une plus grande surface, ce qui peut s'expliquer par le fait que la diffusion est un processus endothermique [23]. À cet égard, Chang *et al.*[24] ont signalé qu'une augmentation de la température se traduisait par une forte augmentation de l'efficacité de réduction du Cr (VI).

IV.5.5. Conditions optimales de la bio-réduction

Les résultats obtenus suite aux différents essais de bio-réduction sur l'élimination du Cr(VI) sont très encourageant, nous avons pu ainsi atteindre des rendements très élevés atteignant les 100% après une heure de contact. Tous les paramètres physico chimiques susceptibles d'interférer sur le rendement de la bio-réduction du Cr(VI) ont été étudiés; il en ressort qu'un pH fortement acide et une température de 55°C favorisent le processus de réduction. (Figure.IV.13).

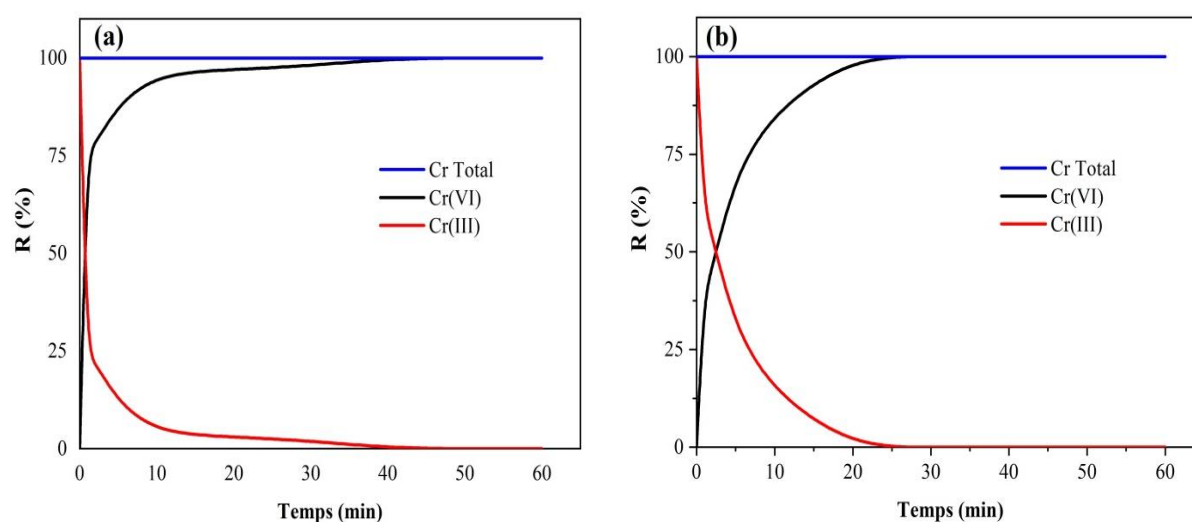


Figure.IV.13. Conditions optimales de la bio-réduction du Cr(VI) par a) l'écorce, (b) les feuilles de grenadier ($m=0,150$ g, $pH=1$, $C_0 = 100$ mg/L, $T = 55^\circ\text{C}$).

Le Cr(III) est apparu progressivement avec l'élimination du Cr(VI), indiquant que le Cr(VI) biosorbé a été réduit en Cr(III). En outre, le groupe phénolique de la biomasse en milieu acide peut interagir avec les ions HCrO_4^- et devient protoné en raison de la force d'attraction électrostatique; cela pourrait être attribué à la chimisorption plus facile du Cr(VI) sur les bio-réducteurs protonés [25].

IV.6. Mécanisme de la bioréduction

Anandkumar et Mandal [26] ont rapporté (à pH 2,0) que dans l'adsorption de Cr(VI), le chrome lié à la surface de 16 adsorbants était principalement ou totalement sous forme trivalente avec confirmation par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS). Selon ce mécanisme (Figure.IV.14), le Cr (VI) est directement réduit en Cr (III) par des groupes donneurs d'électrons de surface de la biomasse [27, 28]. De plus, la liaison de la forme anionique du chrome (HCrO_4^-) à des groupes chargés positivement dans la biomasse, suivie d'une bio-réduction du Cr(VI) bio-sorbé en Cr(III), a lieu par des groupes donneurs d'électrons adjacents, et ainsi le Cr(III) réduit en surface est libéré dans la solution aqueuse en raison de la répulsion électronique entre les groupes chargés positivement et Cr(III) lié à la surface. Un comportement similaire a été observé par Sawalha *et al.* [29] et Suksabye *et al.* [30].

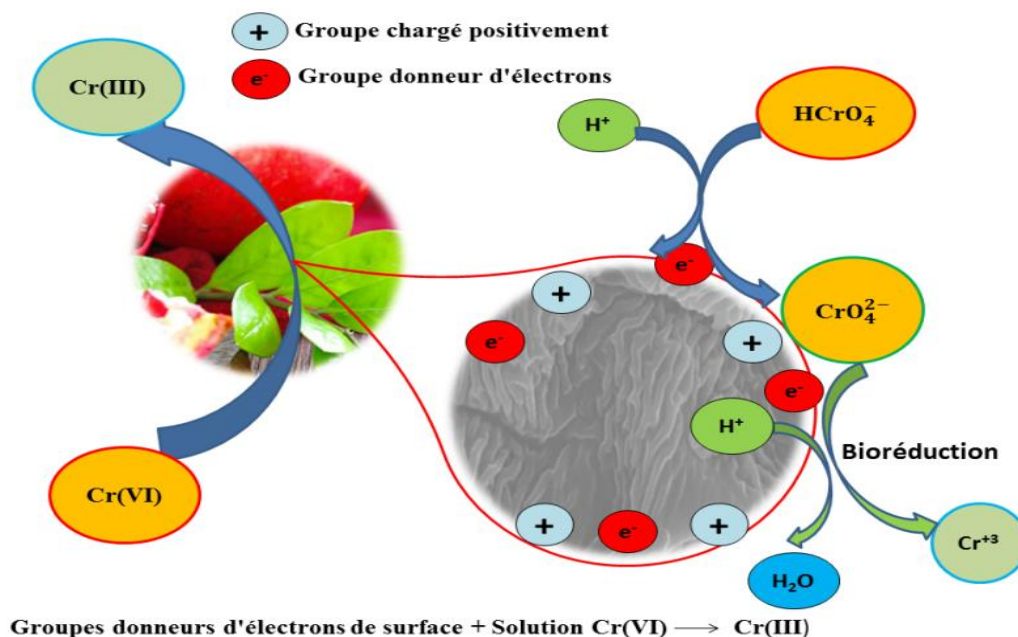


Figure.IV.14. Mécanisme de la bio-réduction du Cr(VI) sur les écorces et les feuilles de grenadier.

IV.7. Régénération des bio-réducteurs

La récupération du bio-réducteur usagé parmi l'un des avantages les plus essentiels du procédé de traitements hétérogènes; il a été appliqué pour minimiser le coût élevé du processus chimique et réduire la pollution de l'environnement. Cette méthode basée sur la séparation des bio-réducteurs utilisés du milieu réactionnel par filtration et lavé au distillat, puis séché à 60°C sans aucun traitement chimique ou physique, les bio-réducteurs récupérés ont été réutilisés au cours d'expériences successives. Ici, l'effet de la performance de régénération des écorces et des feuilles étudiés en déterminant les changements de l'efficacité de réduction du Cr(VI) (R%) en fonction du nombre de cycles de régénération.

La (Figure.IV.15) montre qu'après deux cycles de régénération des écorces, le rendement de réduction diminue légèrement de 100% à 92,3% et après sept cycles de régénération, l'efficacité de réduction atteint 54,52%. Dans le cas des feuilles, le taux ainsi a diminué de 100% à 84,66%, pour atteindre 44,32%; après sept cycles; Ce qui indique que la capacité de réduction des biomasses est fortement affectée. La diminution de cette capacité réductrice peut être expliquée par la diminution de la quantité de polyphénols dans les biomasses au cours du processus de régénération.

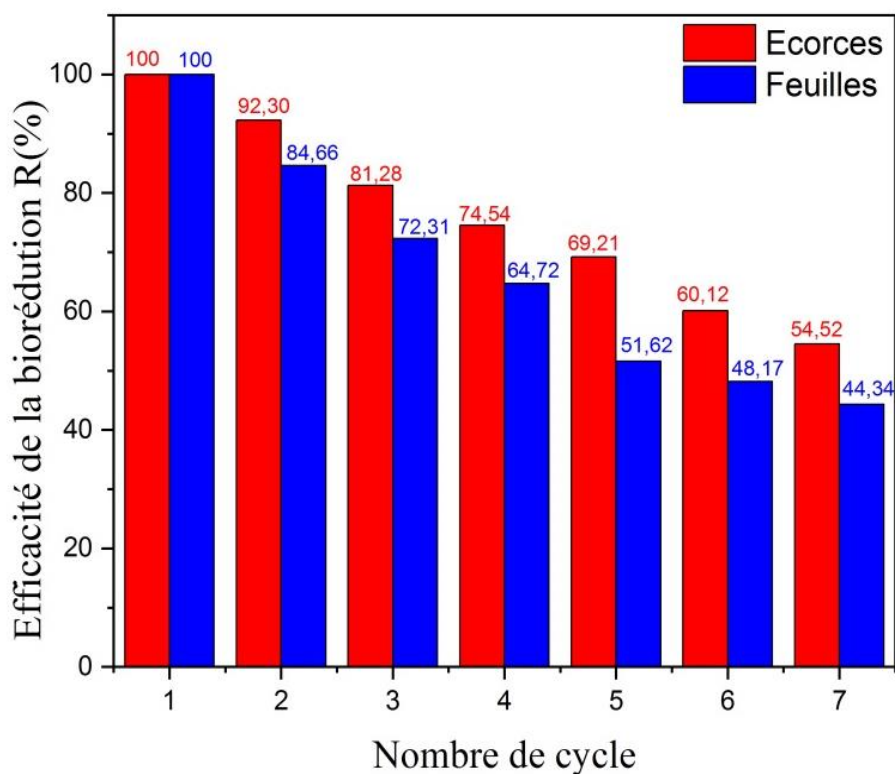


Figure.IV.15. Évolution de la capacité de réduction de la poudre d'écorces et des feuilles de grenadier

IV.8. Application des matrices réelles pour le traitement

Plusieurs articles scientifiques ont étudié la réduction du Cr(VI) par un processus physico-chimique ou biologique; néanmoins, quelques-uns d'entre eux impliquent des effets de matrices d'eau. Ainsi, l'étude de l'influence des composés organiques et inorganiques présents dans un échantillon réel comme l'eau potable, eau de surface et eau de mer sur la réduction du Cr(VI) présente un intérêt particulier. Pour étudier les effets des matrices d'eau sur le processus de la bioréduction du Cr(VI) par les écorces, les expériences ont été réalisées à l'aide de quatre solutions contaminées, préparées en dissolvant du bichromate de sodium de qualité ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans une eau pure, eau potable, eau de surface et eau de mer.

La (Figure.IV.16) montre que la cinétique de réduction du Cr(VI) dans l'eau pure est très rapide avec un rendement de réduction (R%) atteint 100% après 10 min de réaction, ce qui s'explique par l'élimination totale du Cr(VI) de la solution. Par contre, la cinétique de réduction du Cr(VI) est devenue plus lente dans le cas de l'eau potable et l'eau de surface avec un rendement de réduction (R%) de l'ordre de 84 et 80% respectivement, après 30 minutes. mais, dans le cas de la réduction du Cr(VI) dans l'eau de mer, la cinétique de la réaction a été fortement affectée pendant les premières minutes de réaction par rapport à celle obtenue dans l'eau pure avec une efficacité de réduction (R%) ne dépassant pas 66% même après 60 min de temps de contact. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet négatif de divers composés inorganiques tels que les sels minéraux (chlorure de sodium, sulfate de sodium et nitrate de sodium) sur le processus de réduction du Cr(VI).

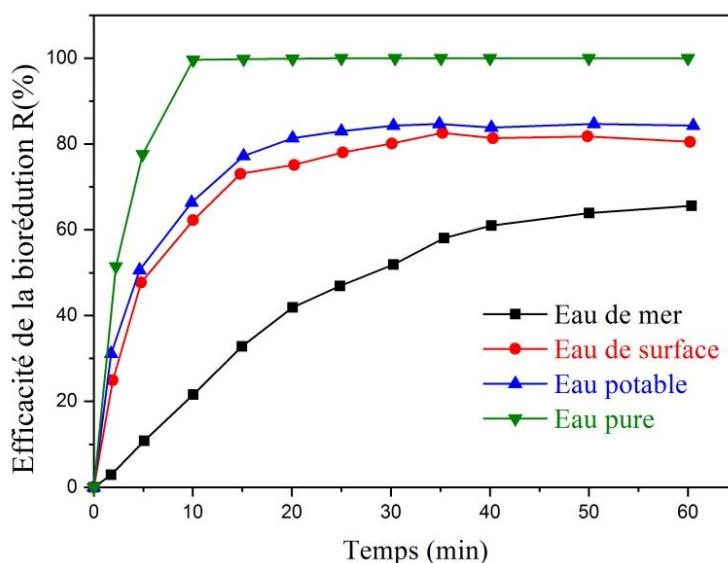


Figure.IV.16. Cinétiques de la bio-réduction des écorces dans les conditions optimales en utilisant une eau pure, eau potable, eau de surface et eau de mer.

IV.9. Modélisation de la cinétique de bio-réduction des écorces et feuilles de grenadier

Il a été rapporté que la réaction se passe par complexation entre les groupements fonctionnels de la surface des biomatériaux, et les ions Cr(VI) [31]. Afin de développer un modèle cinétique de l'interaction, l'ordre de la réaction étant un paramètre important pour la détermination des mécanismes réactionnels.

La réduction du Cr(VI) par les biomasses utilisées a été modélisée à l'aide des équations données par Lagergren, pseudo-first ordre, et du modèle de pseudo-second ordre [32–35] (voir annexe AN.7).

Tableau.IV.1 : Paramètres des modèles de pseudo-first ordre et de pseudo-second ordre de la bio-réduction du Cr(VI) par les écorces et les feuilles du *Punica granatum*.

Bioréducteurs	Modèle du pseudo first order				Modèle du pseudo second order		
	$q_{e,Theo}(\text{mg/g})$	$q_{e,Exp}(\text{mg/g})$	$K_1(1/\text{min})$	R^2	$q_{e,Exp}(\text{mg/g})$	$K_2(\text{g/mg/min})$	R^2
Ecorces	31,10	37,60	0,0517	0,9531	48,64	0,000591	0,9985
Feuilles	29,53	35,54	0,0427	0,9830	48,87	0,000691	0,9856

Les résultats des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont rassemblés dans le (Tableau.IV.1) et illustrés par les (Figure.IV.17 et Figure.IV.18), montrent que la bio-réduction du Cr(VI) à l'aide des biomasses utilisées suit le modèle pseudo-seconde ordre avec un coefficient de corrélation, R^2 de (0,9985), les valeurs théoriques de q_e sont mieux estimées par le modèle pseudo-second ordre que par celui pseudo-premier ordre qui suggère que la bio-réduction du Cr(VI) est dominée par un processus chimique.

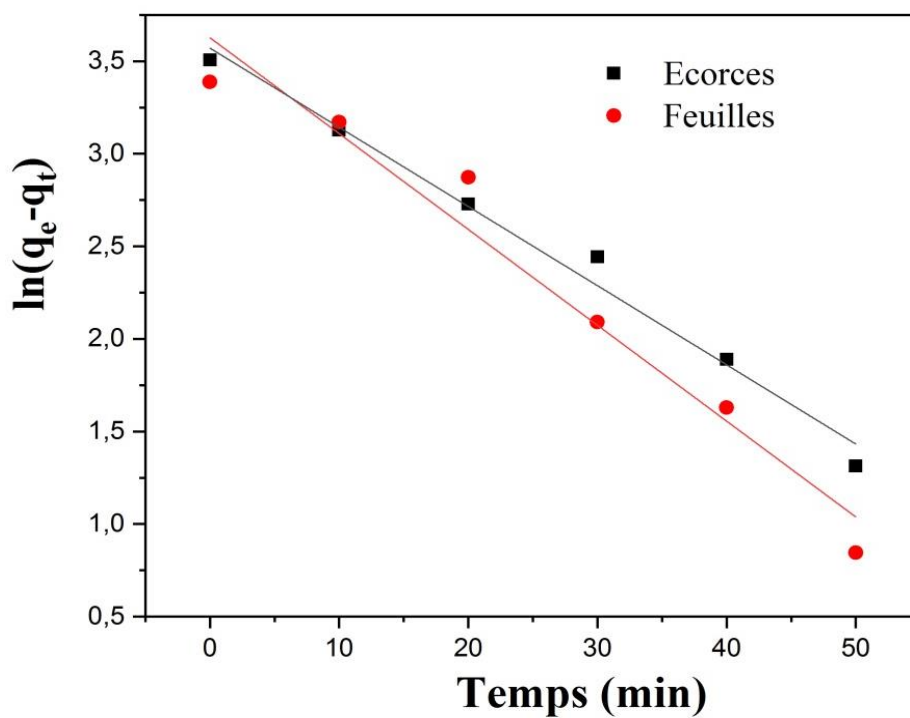


Figure.IV.17. Courbe de pseudo-first ordre, de la bioréduction du Cr(VI) sur les écorces et les feuilles de grenadier

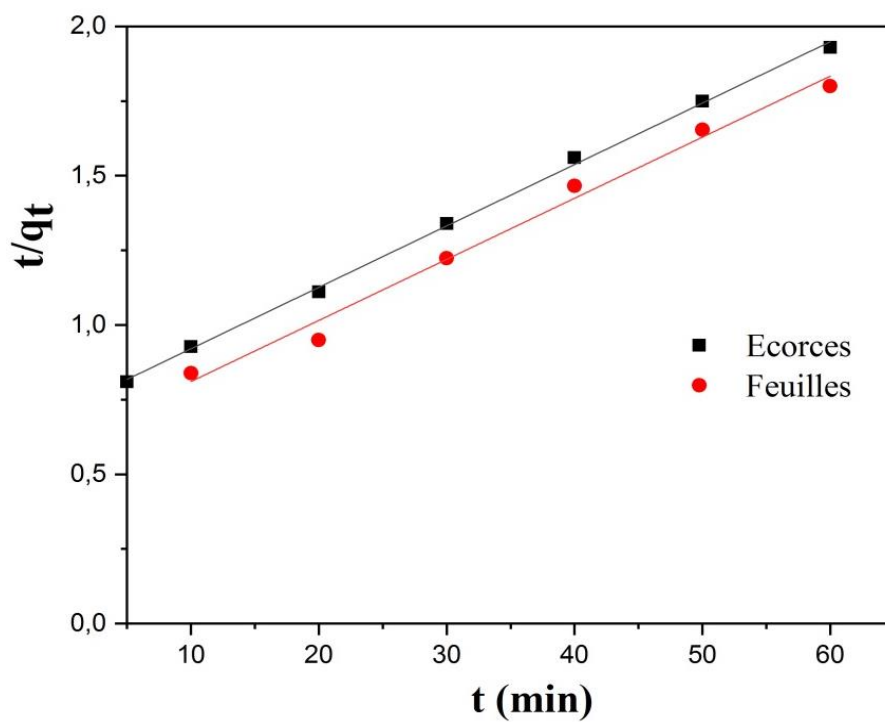


Figure.IV.18. Courbe de pseudo-second, ordre de la bioréduction du Cr(VI) sur les écorces et les feuilles de grenadier

IV.10. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de la bio-réduction du chrome (VI) par les écorces et les feuilles de *Punica granatum*, l'énergie de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) peuvent être déterminés à partir de la pente et des intersections des courbes de Van't Hoff, $\ln K$ par rapport à $1/T$ [36], et ont été calculés en utilisant les équations (Eq. (6, 7 et 8)) (voir annexe AN.8).

Tableau.IV.2 : Paramètres thermodynamiques de la bio-réduction du Cr (VI) par les écorces et les feuilles du *Punica granatum*.

Bio-réducteurs	T (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol/K)	ΔG^0 (kJ/mol)	$\ln K$
Ecorces	298	39,86	155,89	-6,59	2,66
	308			-8,15	3,23
	318			-9,71	3,58
	328			-11,27	4,18
Feuilles	298	15,00	82,23	-9,49	3,87
	308			-10,32	4,02
	318			-11,14	4,11
	328			-11,96	4,46

Les résultats de l'étude thermodynamique (Figure.IV.19) montrent que l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température, comme le montre le (Tableau.IV.2), toutes les valeurs de ΔG^0 sont négatives, indiquant que les interactions entre le Cr(VI) et le biomatériau étudié sont spontanées, les valeurs positives de l'enthalpie ΔH^0 sont conformes à la nature endothermique de ces interactions, les valeurs d'entropie ΔS^0 indiquent que le processus de bio-réduction présente une configuration stable.

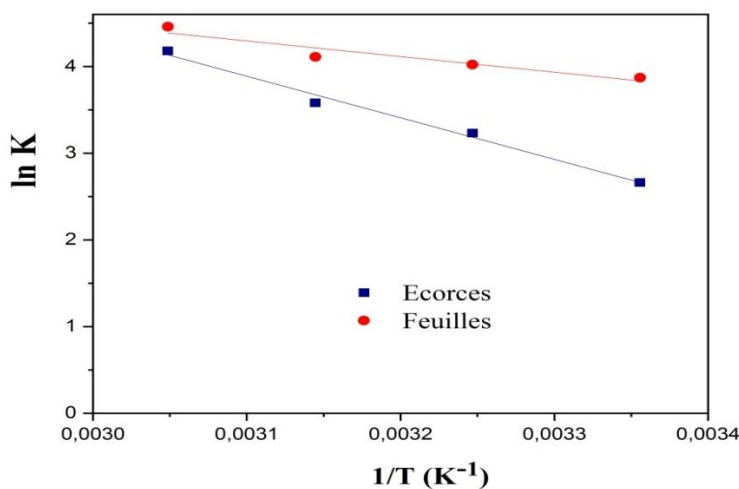


Figure.IV.19. Courbe de (Van't Hoff) de la bioréduction de Cr(VI) par les écorces et les feuilles de grenadier

IV.11. Conclusion

Les résultats obtenus suite aux différents essais de bio-réduction du Cr(VI), par les écorces et les feuilles de *Punica granatum* sont très intéressants; des rendements très appréciables atteignant les 100% ont été observé, après une heure de contact avec la solution de Cr(VI).

Tous les paramètres susceptibles d'interférer sur le rendement de la bio-réduction du Cr(VI) ont été étudiés, et il en ressort qu'à un pH fortement acide, et une température de 55°C favorisent le processus de réduction, et une masse de 0,150g des biomasses de *Punica granatum*, permet de réduire totalement 50ml d'une solution de Cr(VI) à 100 mg/L, après une heure de temps de contact.

Par ailleurs, les écorces, s'avère être le meilleurs bio-réducteur parmi les deux biomatériaux choisis.

L'étude thermodynamique montre que la bio-réduction du Cr(VI) sur les bioréducteurs utilisés est thermodynamiquement favorable, endothermique, spontanée et s'accompagne d'une diminution de l'énergie de Gibbs, lorsque la température augmente.

Références bibliographiques

- [1] E. P. Lansky and R. A. Newman, *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer, *J. Ethnopharmacol.* 109, 177 (2007).
- [2] E. D. Stover and E. W. Mercure, The pomegranate: a new look at the fruit of paradise, *HortScience* 42, 1088 (2007).
- [3] M. Abid, C. M. G. C. Renard, A. A. Watrelot, I. Fendri, H. Attia, and M. A. Ayadi, Yield and composition of pectin extracted from Tunisian pomegranate peel, *Int. J. Biol. Macromol.* 93, 186 (2016).
- [4] F. Gündüz and B. Bayrak, Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies, *J. Mol. Liq.* 243, 790 (2017).
- [5] S. Z. T. Rouhi, M. M. R. Sarker, A. Rahmat, S. A. Alkahtani, and F. Othman, The effect of pomegranate fresh juice versus pomegranate seed powder on metabolic indices, lipid profile, inflammatory biomarkers, and the histopathology of pancreatic islets of Langerhans in streptozotocin-nicotinamide induced type 2 diabetic Sprague-Daw, *BMC Complement. Altern. Med.* 17, 1 (2017).
- [6] S. Akhtar, T. Ismail, D. Fraternale, and P. Sestili, Pomegranate peel and peel extracts: Chemistry and food features, *Food Chem.* 174, 417 (2015).
- [7] O. J. Caleb, U. L. Opara, and C. R. Witthuhn, Modified Atmosphere Packaging of Pomegranate Fruit and Arils: A Review, *Food Bioprocess Technol.* 5, 15 (2012).
- [8] E. S. Z. El-Ashtouky, N. K. Amin, and O. Abdelwahab, Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination* 223, 162 (2008).
- [9] U. A. Fischer, R. Carle, and D. R. Kammerer, Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD–ESI/MSn, *Food Chem.* 127, 807 (2011).
- [10] S. Sreekumar, H. Sithul, P. Muraleedharan, J. M. Azeez, and S. Sreeharshan, Pomegranate fruit as a rich source of biologically active compounds, *Biomed Res. Int.* 2014 (2014).
- [11] R. A. K. Rao and F. Rehman, Adsorption of heavy metal ions on pomegranate (*Punica granatum*) peel: removal and recovery of Cr (VI) ions from a multi-metal ion system, *Adsorpt. Sci. Technol.* 28, 195 (2010).

- [12] M. T. Ghaneian, A. Bhatnagar, M. H. Ehrampoush, M. Amrollahi, B. Jamshidi, M. Dehvari, and M. Taghavi, Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto pomegranate seeds: kinetic modeling studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 331 (2017).
- [13] H. Saeed, F. S. Chaudhry, S. Rehman, Z. Rashid, A. Ijaz, and J. A. Awan, Removal of toxic metallic ions Cr (VI), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) from waste water effluents of tanneries by using Punica granatum (pomgranate) membrane, *Iran. J. Energy Environ.* 7, 52 (2016).
- [14] M. T. Ghaneian, B. Jamshidi, M. Amrollahi, M. Dehvari, and M. Taghavi, Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment., *koomesh* 15 (2014).
- [15] F. A. Salam and A. Narayanan, Biosorption-a case study of hexavalent chromium removal with raw pomegranate peel, *Desalin. WATER Treat.* 156, 278 (2019).
- [16] G. J. Mohammed, M. J. Al-Jassani, and I. H. Hameed, Anti-bacterial, antifungal activity and chemical analysis of Punica grantanum (Pomegranate peel) using GC-MS and FTIR spectroscopy, *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res.* 8, 480 (2016).
- [17] P. Kotrba, M. Mackova, J. Fišer, and T. Macek, Biosorption and metal removal through living cells, in *Microbial Biosorption of Metals*, Springer (2011), pp. 197–233.
- [18] R. Harish, J. Samuel, R. Mishra, N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, Bio-reduction of Cr(VI) by exopolysaccharides (EPS) from indigenous bacterial species of Sukinda chromite mine, India, *Biodegradation* 23, 487 (2012).
- [19] F. Xu, T. Ma, L. Shi, and J. Zhang, Bioreduction of Cr(VI) by Bacillus sp. QH-1 isolated from soil under chromium-containing slag heap in high altitude area, *Ann. Microbiol.* 64, 1073 (2014).
- [20] S. Sultan and S. Hasnain, Reduction of toxic hexavalent chromium by Ochrobactrum intermedium strain SDCr-5 stimulated by heavy metals, *Bioresour. Technol.* 98, 340 (2007).
- [21] L. Zhou, Y. Liu, S. Liu, Y. Yin, G. Zeng, X. Tan, X. Hu, X. Hu, L. Jiang, Y. Ding, S. Liu, and X. Huang, Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures, *Bioresour. Technol.* 218, 351 (2016).
- [22] H. Tan, C. Wang, G. Zeng, Y. Luo, H. Li, and H. Xu, Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel Bacillus sp. CRB-B1 strain, *J. Hazard. Mater.* 386, 121628 (2020).

- [23] R. Khosravi, G. Moussavi, M. T. Ghaneian, M. H. Ehrampoush, B. Barikbin, A. A. Ebrahimi, and G. Sharifzadeh, Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: Adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation, *J. Mol. Liq.* 256, 163 (2018).
- [24] J. Chang, S. Deng, Y. Liang, and J. Chen, Cr(VI) removal performance from aqueous solution by *Pseudomonas* sp. strain DC-B3 isolated from mine soil: characterization of both Cr(VI) bioreduction and total Cr biosorption processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 28135 (2019).
- [25] B. Saeed, H. Anwer, S. Naqvi, A. Siddiqui, and S. Hashim, Biosorption of hexavalent chromium metal ions from an aqueous solution of leaves and bark of *Cinnamomum verum* via green route, *SN Appl. Sci.* 2 (2020).
- [26] J. Anandkumar and B. Mandal, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 168, 633 (2009).
- [27] D. Park, Y. S. Yun, and M. P. Jong, Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp., *Chemosphere* 60, 1356 (2005).
- [28] B. Saha and C. Orvig, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents, *Coord. Chem. Rev.* 254, 2959 (2010).
- [29] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, G. B. Saupe, K. M. Dokken, and J. L. Gardea-Torresdey, Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass, *Chemosphere* 66, 1424 (2007).
- [30] P. Suksabye, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, and S. Chayabutra, Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith, *J. Hazard. Mater.* 141, 637 (2007).
- [31] S. Murugavelh and K. Mohanty, Bioreduction of hexavalent chromium by free cells and cell free extracts of *Halomonas* sp, *Chem. Eng. J.* 203, 415 (2012).
- [32] A. Vavouraki, Removal of Polyphenols from Olive Mill Wastewater by FPX 66 Resin: Part II. Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies, *Int. J. Waste Resour.* 10, 1 (2020).
- [33] A. Ramdani, Z. Taleb, A. Guendouzi, A. Kadeche, H. Herbache, A. Mostefai, S. Taleb, and A. Deratani, Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: Experiments and modeling, *Can. J. Chem.* 98, 79 (2020).
- [34] N. K. Mondal and S. Basu, Potentiality of waste human hair towards removal of chromium (VI) from solution: kinetic and equilibrium studies, *Appl. Water Sci.* 9, 1 (2019).

- [35] S. Arivoli, M. Hema, M. Karuppaiah, and S. Saravanan, Adsorption of chromium ion by acid activated low cost carbon-kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies, *E-Journal Chem.* 5, 820 (2008).
- [36] A. H. Jawad, A. Saud, N. Najwa, A. Malek, and Z. A. Alothman, International Journal of Biological Macromolecules Statistical optimization and modeling for color removal and COD reduction of reactive blue 19 dye by mesoporous chitosan-epichlorohydrin / kaolin clay composite, *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 4218 (2020).

CHAPITRE V

*Elimination du Cr(VI) par les
feuilles de Myrte
(Murtus Communis)*

V.1. Introduction

Myrtus communis, communément appelé Myrte, est un arbuste aromatique de la famille des *Myrtacées*, répandu tout autour du bassin méditerranéen. En Algérie, il pousse de façon spontanée à travers l'Atlas tellien, les régions côtières d'Annaba et d'El Tarf, où il est connu sous les noms de «Rihan» ou «mersin» [1] (Figure.V.1). En médecine traditionnelle, le myrte est souvent consommé en infusion et décoction [2]. Une infusion des feuilles et jeunes branches est stimulante, antiseptique, astringente et hypoglycémiante et a été considérée comme un remède de santé pour l'eczéma, le psoriasis, l'asthme, les troubles gastro-intestinaux, les infections urinaires et la diarrhée [3].



Figure.V.1. Le Myrte (*Myrtus communis*).

Des études antérieures faites sur les parties aériennes de *Myrtus communis* ont révélé la présence de plusieurs composés chimiques susceptibles d'exercer ses effets biologiques très intéressants. Les feuilles et les fleurs contiennent des huiles essentielles, des tanins, des acides phénoliques et flavonoïdes [4, 5]. Les fruits sont principalement composés de matières volatiles, de tanins, de sucres, d'anthocyanes, d'acides gras et d'acides organiques tels que l'acide citrique et l'acide malique [6, 7]. Bien que plusieurs travaux antérieurs se soient concentrés sur l'élimination du chrome par les plantes [8].

Cette hypothèse a donné lieu à une première étude à vocation environnementale en vue de valoriser les feuilles de cet arbre l'élimination de des déchets organiques et inorganiques.

De grandes quantités de feuilles de myrte sont rejetées comme déchets lors de la cueillette de leurs fruits, et l'efficacité de *Myrtus communis* dans l'élimination du chrome n'a jamais été étudiée. Dans ce contexte, nous avons sélectionné les feuilles de *Myrtus communis*, comme biomatériau à faible coût pour l'élimination du Cr (VI) des milieux aqueux; en raison de ses propriétés exceptionnelles comme en témoigne la présence d'acides phénoliques et de tanins [9], et ce dernier fournit une capacité de sorption élevée à la plante [10].

V.2. Préparation du biomatériau

Les feuilles de *Myrtus communis* ont été collectées dans la région d'Annaba (nord-est de l'Algérie) et ont été soumises à quatre étapes séquentielles de nettoyage, lavage à l'eau distillée, séchage à l'ombre à température ambiante pendant trois semaines, puis broyage et tamisage à l'aide d'un tamis à mailles appropriées (voir annexe AN.1).

V.3. Protocol expérimental

Tous les tests ont été réalisés selon la méthode Batch. La poudre de feuilles de *Myrtus communis* a été placée dans des béchers contenant 50 ml d'une solution de Cr(VI) dans un bain thermostaté avec contrôle électronique de la température. Le mélange a ensuite été agité par un agitateur de laboratoire (vitesse d'agitation de 140 tr/min) et la variation de la concentration de Cr(VI) a été surveillée pendant 60 minutes. Le temps d'équilibre de l'élimination du Cr(VI) a été déterminé par différents paramètres en utilisant différentes biomasses allant de 0,025 à 0,150 g (0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125 et 0,150), les valeurs de pH initiales de la solution entre 1 et 6 (1, 2, 3, 4, 5 et 6). De plus, les différentes solutions de Cr (VI) ont été préparées avec des concentrations comprises entre 25 et 150 mg/L (25, 50, 75, 100, 125 et 150) et la température comprise entre 25°et 55°C (25, 35, 45 et 55). La concentration de Cr(VI) a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis (voir annexe AN.6).

La poudre de feuilles de *Myrtus communis* a été caractérisée par spectroscopie (FTIR) et analyse au microscope électronique à balayage (MEB-EDX).

V.4. Caractérisation du bio-sorbant

V.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La biomasse avant et après contact avec la solution de Cr(VI) a été caractérisée par spectrophotométrie (FTIR), en utilisant un spectromètre Shimadzu-8700. *Myrtus communis* contient plusieurs types de composés, notamment des polyphénols, des flavonoïdes, des alcools, des éthers, des acides carboxyliques, des esters, des alcènes, des composés fluorés aliphatiques et des composés nitrés associés à l'hydrogène [11].

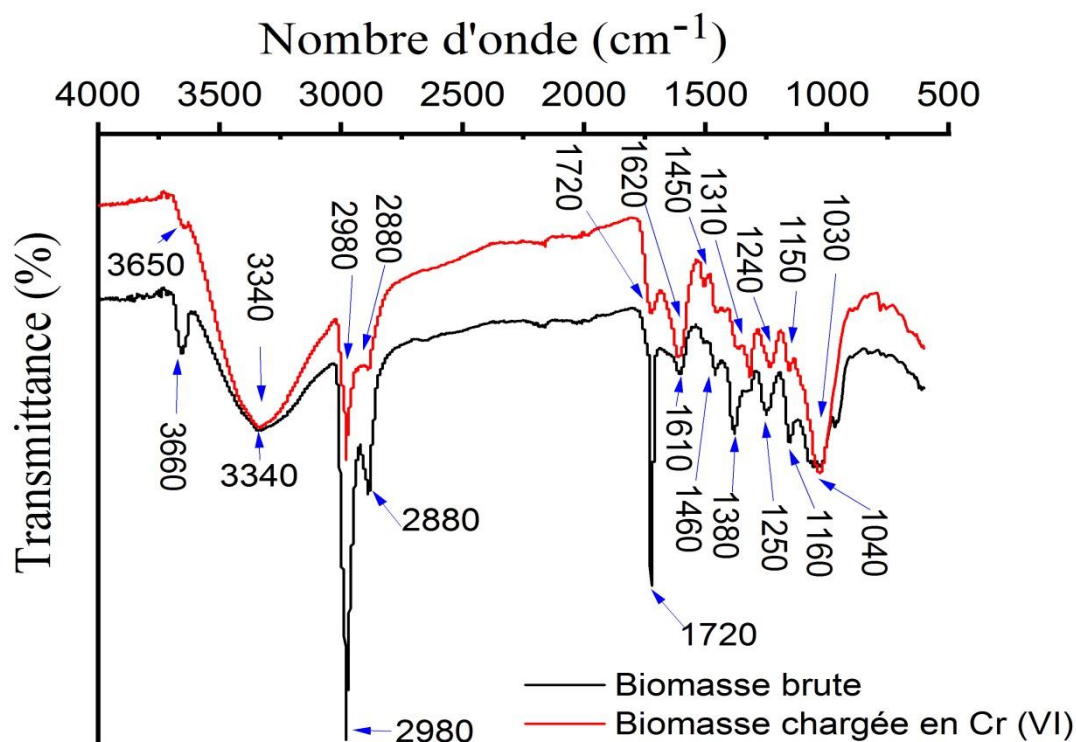


Figure.V.2. Spectres FTIR de poudre de feuilles de *Myrtus communis* avant et après contact avec une solution de Cr(VI).

Comme le montrent les spectres FTIR (Figure.V.2), le spectre des feuilles qui n'ont pas été en contact avec une solution de Cr(VI) présente une forte et large bande avec un pic maximum de 3340 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement des groupes OH et -NH, indiquant la présence d'alcools, de phénols et d'acides carboxyliques [12], et le changement de position de ce pic après contact avec le Cr(VI) prouvent la liaison avec le métal. Les bandes comprises entre 2880 et 2980 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement CH symétrique ou asymétrique des groupes alkyles [13], Le pic observé à environ 1720 cm^{-1} caractérise les fréquences C=O des acides carboxyliques ou leurs esters [14]. Les changements de cette position et de l'intensité des bandes avec des pics à 1610 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} peuvent être attribués à la flexion N-H de la liaison amide II et C-N [15], les bandes entre 1040 et 1250 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement du CO alcoolique et du CN [16].

V.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Pour étudier la morphologie de la surface de la poudre de feuilles de *Myrtus communis*, un microscope électronique à balayage Quanta 250 (MEB) couplé à une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisé. L'analyse MEB a montré que la surface de la poudre de feuilles de *Myrtus communis* avant le contact avec la solution de Cr(VI) était lisse avec une forme relativement régulière (Figure.V.3 (a)). Par conséquent, la poudre de feuilles en contact avec la solution de Cr(VI) a subi une destruction cellulaire (Figure.V.3 (b)) expliquant probablement un mécanisme adopté pour résister à la toxicité du Cr (VI) [17].

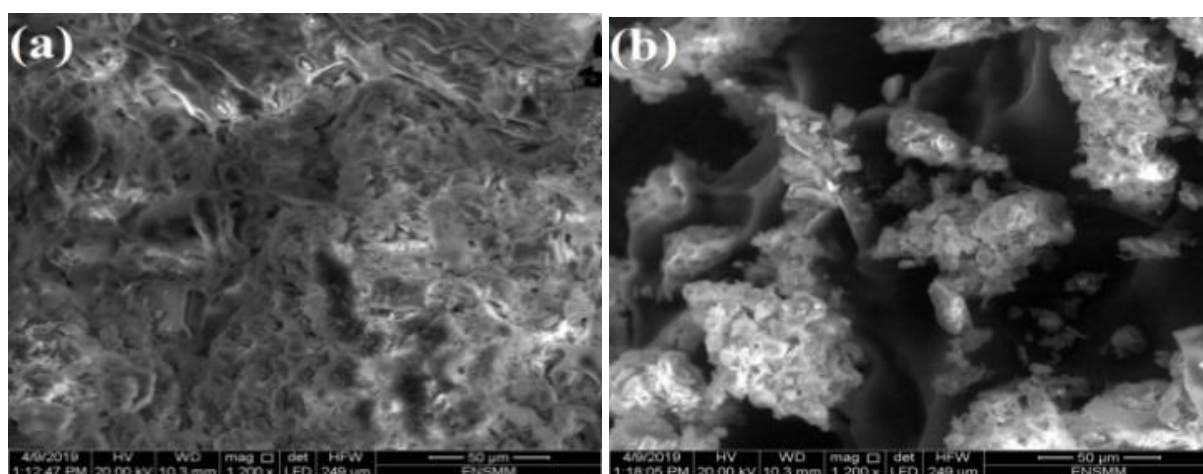


Figure.V.3. Images MEB de la poudre des feuilles de Myrte, (a) avant contact avec Cr(VI), (b) après.

La composition élémentaire de la poudre de feuilles de *Myrtus communis* avant, et après contact avec la solution de Cr(VI) a été déterminée par analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX), cette dernière a révélé la présence des principaux composants comme le carbone, l'oxygène, Cu, Cl, K, Na et Ca. (Figure.V.4). En outre, cette analyse de test a montré que la bio-élimination du Cr(VI) par les feuilles de *Myrtus communis* est efficace car le pic de chrome est confondu avec le bruit de fond. Il est à noter que le chrome peut être présent sous forme de structure cristalline et ne peut donc pas être détecté (Figure.V.5).

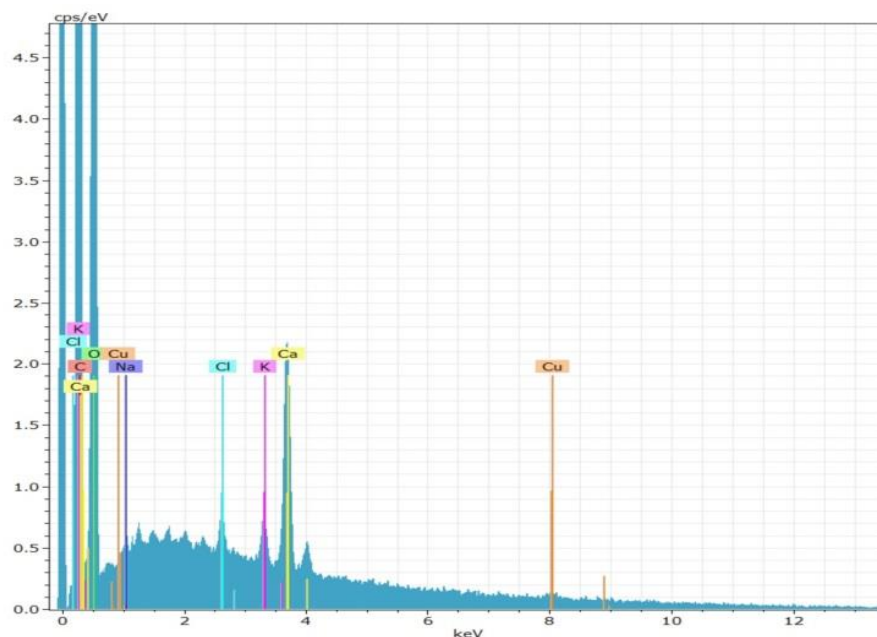


Figure.V.4. Spectre EDX de la poudre de feuilles de Myrte avant contact avec Cr(VI).

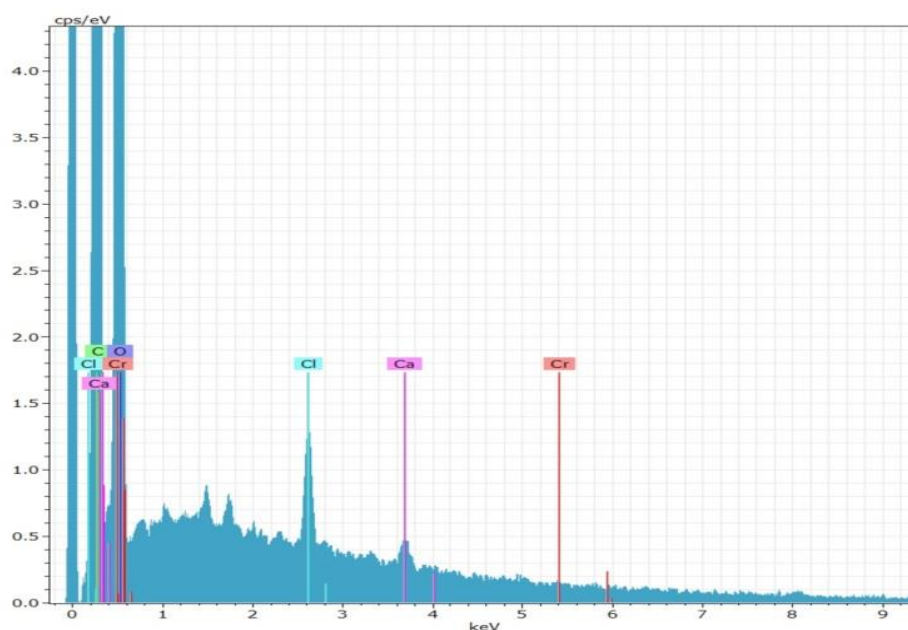


Figure.V.5. Spectre EDX de la poudre de feuilles de Myrte après contact avec Cr(VI).

V.5. Optimisation des paramètres de bio-élimination du Cr (VI)

V.5.1. Effet de la quantité de biomasse sur la bio-élimination du Cr(VI)

Les tests ont été réalisés en utilisant différentes biomasses allant de 0,025 g à 0,150 g. Dans une série de béchers on introduit : 50 ml d'une solution de Cr(VI) à 100 mg/L, la masse correspondante de la poudre des feuilles de Myrte, l'ensemble est mis dans un bain thermostaté à 25⁰C, sous une agitation fixe. La variation de la concentration du Cr(VI) a été suivie pendant 60 minutes.

Cette étude a montré, qu'un taux de réduction avoisinant 60% est atteint, 15 minutes après la mise en contact d'une solution de Cr(VI) avec 0,150 g de feuilles de myrte, une heure après, un taux avoisinant 98% est observé. Les résultats obtenus lors de cette étude, permettent de déduire qu'une masse optimale de 0,150 g de poudre de feuilles de *Myrtus communis*, conduit à éliminer presque la totalité du Cr(VI), et donc plus la masse est importante, plus l'élimination est rapide. Une augmentation de la concentration de biosorbant augmente le nombre de sites de liaison, ce qui à son tour augmente la réduction du Cr(VI) (Figure.V.6).

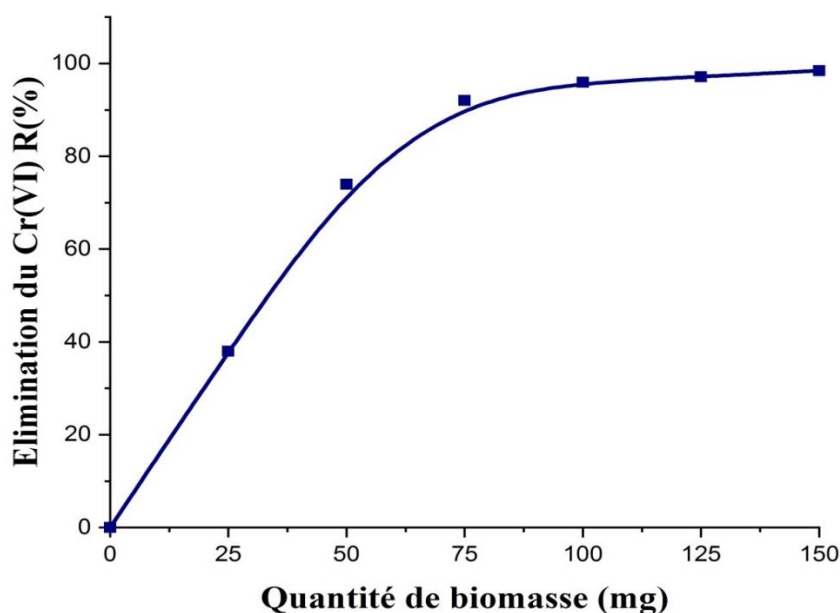


Figure.V.6. Influence de la quantité de biomasse sur la bio-élimination du Cr (VI)
($T = 25^{\circ}C$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$).

V.5.2. Influence du pH de la solution sur la bio-élimination du Cr(VI)

L'étude de l'effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI) par les feuilles, a été réalisée selon le même protocole opératoire que précédemment. Les essais ont été réalisés à différents pH (1, 2, 3, 4, 5 et 6), avec une masse optimale de (0,150 g).

Cette étude confirme une cinétique plus rapide à pH 2. Toute la quantité du Cr(VI) est pratiquement éliminée après un temps de contact de 60 minutes, de même un taux similaire a été observé à (pH 1). D'un point de vue cinétique un milieu fortement acide favorise une élimination rapide des ions Cr(VI). Kratochvil *et al.* ont rapporté qu'à pH 2, le Cr(VI) peut être réduit en Cr(III) en raison des groupes phénoliques donneurs d'électrons du biomatériau ; Cela pourrait être attribué au potentiel de réduction-oxydation plus élevé du Cr(VI) à un milieu fortement acide [18].

Alors qu'à un pH accru l'élimination du Cr(VI) a considérablement diminué, de sorte que l'efficacité d'élimination a chuté de 100% à 64%, mais à un pH plus élevé, la biosorption devient défavorable en raison des forces répulsives entre la surface du biomatériau et les ions chromate [19]. (Figure.V.7).

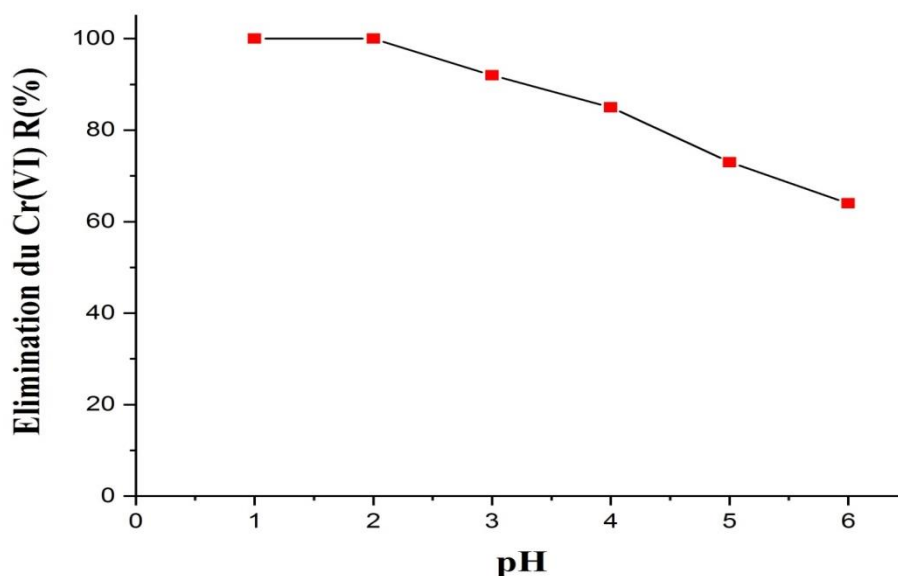


Figure.V.7. Influence du pH de la solution sur la bio-élimination du Cr (VI)

($T = 25^{\circ}\text{C}$, $m = 0,150\text{ g}$, $C_0 = 100\text{ mg/L}$).

V.5.3. Influence de la concentration initiale de Cr (VI) sur la bio-élimination

Différentes solutions de Cr(VI) ont été préparées dans une gamme de concentrations variant entre (25-150) mg/L. Une quantité de 0,150 g de poudre de feuilles de *Myrtus communis* a été mise en contact avec des solutions de Cr(VI) à pH 2 et 25°C .

Les résultats obtenus montrent que la quantité bio-éliminée de Cr (VI) initialement avec des concentrations comprises entre (25 et 100 mg/L), donne un taux très élevé avoisinant les 100%. Au-delà d'une concentration supérieure à 100 mg/L, la valeur maximale de bio-élimination diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration, le Cr(VI) est éliminé d'une manière drastique, et la capacité de la biomasse étudiée à éliminer le Cr(VI) se trouve très affectée.

Le taux observé pour $C_0 = 150\text{ mg/L}$ ne dépasse pas 80 % après une heure de temps, en raison probable de la saturation des sites d'adsorption de la surface de biomasse par des molécules de chrome ou de l'altération du matériel génétique de la biomasse [20], on peut donc considérer 100 mg/L comme une concentration optimale. (Figure.V.8).

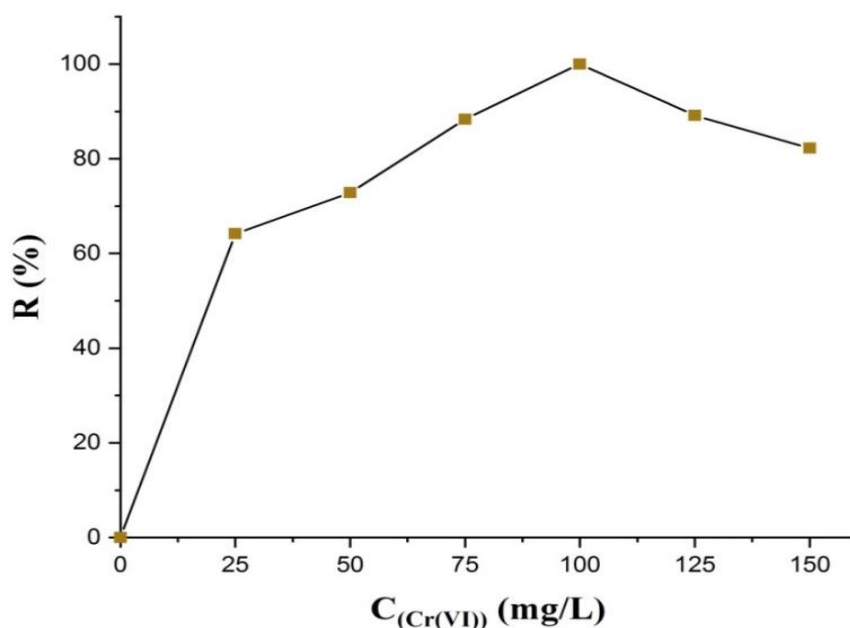


Figure V.8. Influence de la concentration initiale du Cr(VI) sur la bio-élimination par les feuilles de *Myrtus communis* ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m = 0,150 \text{ g}$, $\text{pH}=2$).

V.5.4. Influence de la température sur la bio-élimination du Cr(VI)

Nous avons préparé une solution de Cr(VI) de $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, les essais de bio-éliminations ont été faits à différentes température variant entre ($25^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$) dans une enceinte thermostaté, en milieu fortement acide ($\text{pH}=2$) et sous agitation fixe (Figure.V.9).

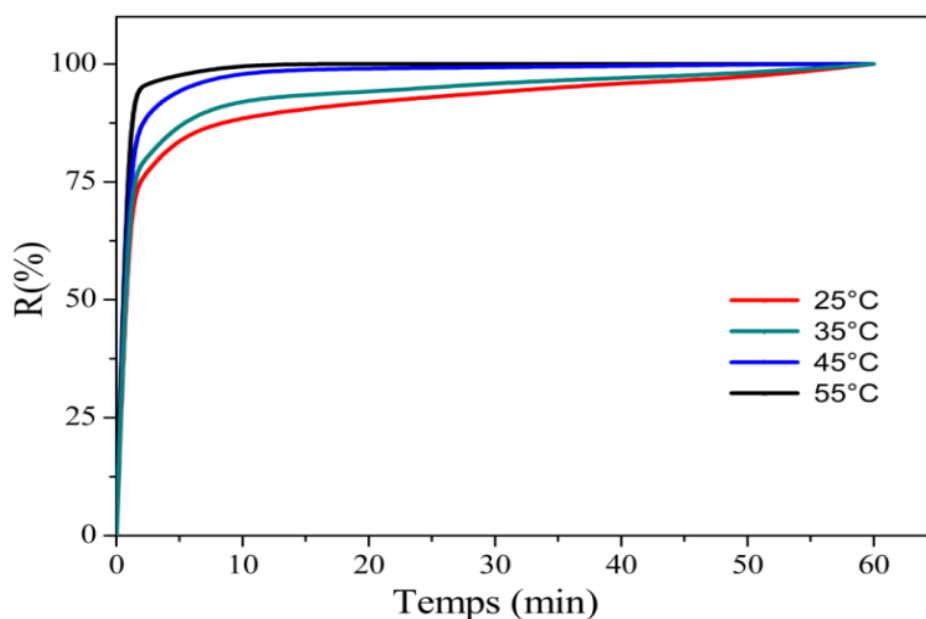


Figure V.9. Influence de la température sur la bio-élimination du Cr(VI) ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $m = 0,150 \text{ g}$, $\text{pH}=2$).

Les meilleurs résultats sont observés à (55°C), après un temps de contact de 15 minutes, un taux de réduction de 100%.est observé, avec une meilleure cinétique.

À cet égard, Chang *et al.* [21] ont constaté qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation significative de l'efficacité de réduction du Cr (VI).

Fait intéressant, l'augmentation de la température de la solution est susceptible d'agrandir et d'approfondir les micropores et de créer une plus grande zone de bio-absorption, ce qui s'explique par le fait que la diffusion est un processus endothermique [22].

V.6. Études cinétiques de l'élimination du Cr (VI) dans les conditions optimales

Les résultats obtenus suite aux essais de d'élimination du Cr(VI) ont montré des rendements très élevés jusqu'à 100% après une heure de contact. Tous les paramètres physico-chimiques susceptibles d'interférer avec le rendement de bio-élimination du Cr(VI) ont été étudiés.

Dans cette étude, il a été remarqué une élimination optimale du Cr(VI) à une concentration initiale de 100 mg/L avec une biomasse de 0,150 g à 55°C, et à pH 2 (Figure.V.10).

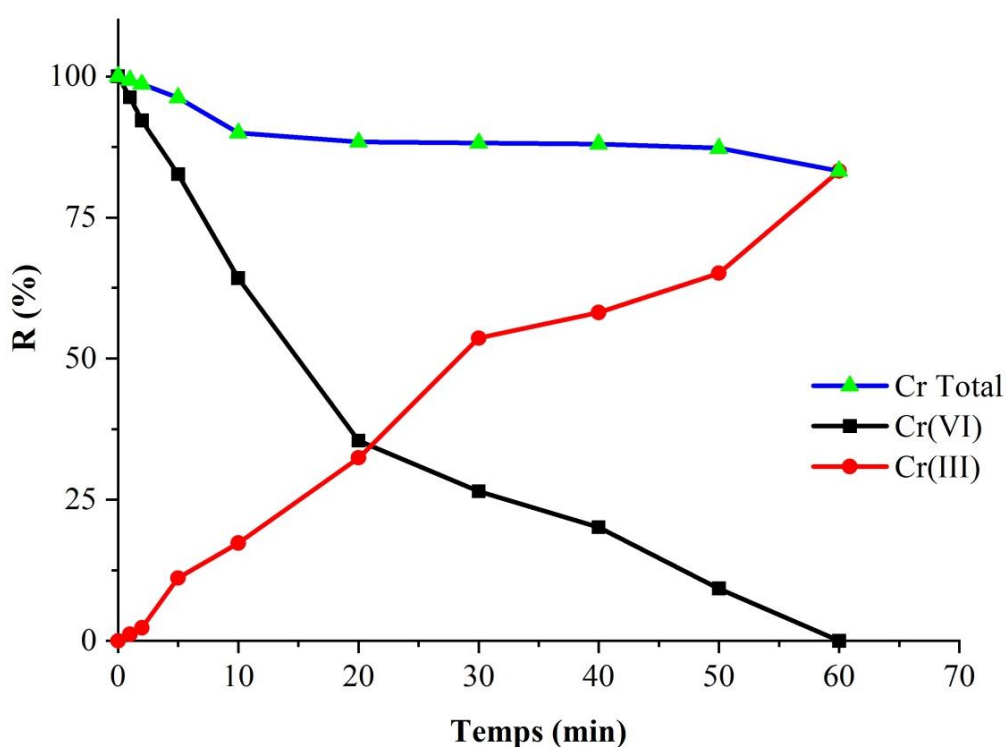


Figure.V.10. Effet du temps de contact sur la bio-élimination du Cr (VI) par les feuilles de *Myrtus communis* ($T = 55^{\circ} \text{C}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $m = 0,150 \text{ g}$, $\text{pH} = 2$).

Le Cr(III) est apparu graduellement avec l'élimination du Cr(VI), indiquant que le Cr(VI) biosorbé a été réduit en Cr(III).

Il est à savoir que les plantes étudiées contiennent une large gamme de groupes chimiques fonctionnels, tels que l'alcool et le phénol. Le groupe phénolique de la biomasse en milieu acide peut interagir avec les ions HCrO_4^- et devient protoné en raison de la force d'attraction électrostatique. Cela pourrait être attribué à la chimisorption plus facile du Cr(VI) sur les biosorbants protonés [23].

La bio-réduction du Cr(VI) en Cr(III) couplée à la bio-sorption s'est produite sur les sites de la biomasse, en outre, la liaison de la forme anionique du chrome (HCrO_4^-) aux groupes chargés positivement en biomasse, suivie par une bio-réduction du Cr(VI) biosorbé en Cr(III) ont lieu par des groupes donneurs d'électrons adjacents, et donc une partie de Cr(III) réduit à la surface est libérée dans la solution aqueuse suite à la répulsion électronique entre les groupes chargés positivement et le Cr(III) lié à la surface [24].

V.7.Modélisation de la cinétique de bio-élimination

L'élimination de Cr(VI) par la biomasse utilisée a été modélisée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre, et le modèle du pseudo-second ordre [25], et par conséquent, la quantité de Cr(VI) éliminé a été calculée selon l'équation (5) (voir annexe AN.7).

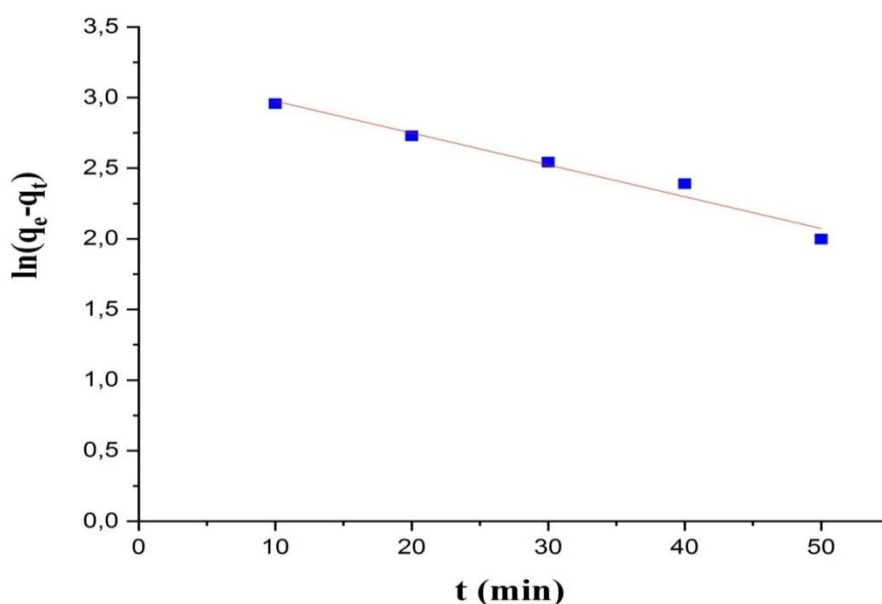


Figure.V.11. Courbe du modèle pseudo premier ordre de la bio-élimination du Cr (VI) sur la poudre de feuilles de Myrtus communis.

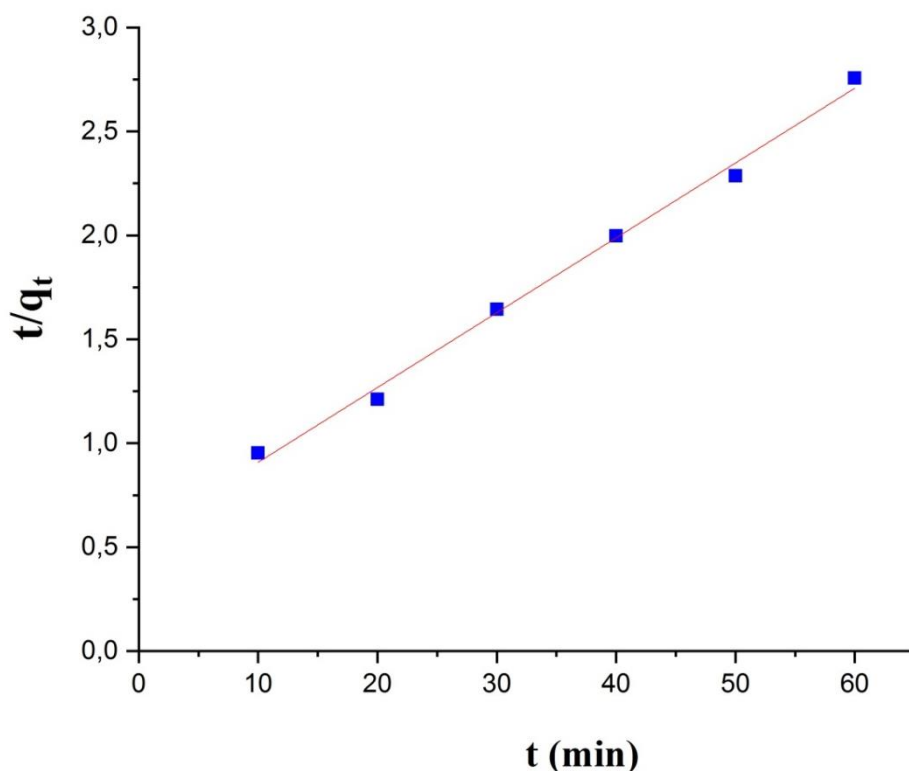


Figure.V.12. Courbe du modèle pseudo-second ordre de la bio-élimination du Cr(VI) sur la poudre de feuilles de *Myrtus communis*.

Comme indiqué dans le [Tableau.V.1](#) et les [Figures.V.11 et V.12](#), la bio-élimination du Cr(VI) suit le modèle du pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0,9947, tandis que les valeurs théoriques de q_e se sont avérées meilleures estimées par le modèle du pseudo-second ordre que celui du modèle du pseudo-premier ordre, suggérant ainsi que la bioélimination du Cr(VI) est dominée par un processus chimique.

Tableau.V.1 : Paramètres de la cinétiques de bio-élimination du Cr(VI) par les feuilles de *Myrtus communis*.

Modèle pseudo first ordre					Modèle pseudo second ordre		
C_0 (mg/L)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)	$q_{e\ cal}$ (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	$q_{e\ cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg/min)	R^2
100	29,90	26,46	0,0225	0,9709	27,77	0,0023	0,9947

V.8. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, dont l'énergie de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) ont été calculés par les équations 6,7 et 8 (voir annexe AN.8) [26, 27].

Tableau.V.2 : Paramètres thermodynamiques de la bio-élimination du Cr (VI) par les feuilles de *Myrtus communis* à différentes températures.

$T(K)$	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol/K)	ΔG^0 (kJ/mol)
298	35,04	143,33	-7,79
308			-8,95
318			-10,43
328			-12,09

Comme le montrent le Tableau.V.2 et la Figure.V.13, l'énergie de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température. De plus, toutes les valeurs de ΔG^0 sont négatives, indiquant que les interactions entre Cr(VI) et le biomatériau étudié sont spontanées, tandis que les valeurs d'enthalpie positives ΔH^0 sont cohérentes avec la nature endothermique de ces interactions, et les valeurs d'entropie positives ΔS^0 indiquent que le processus de bio-élimination a une configuration stable.

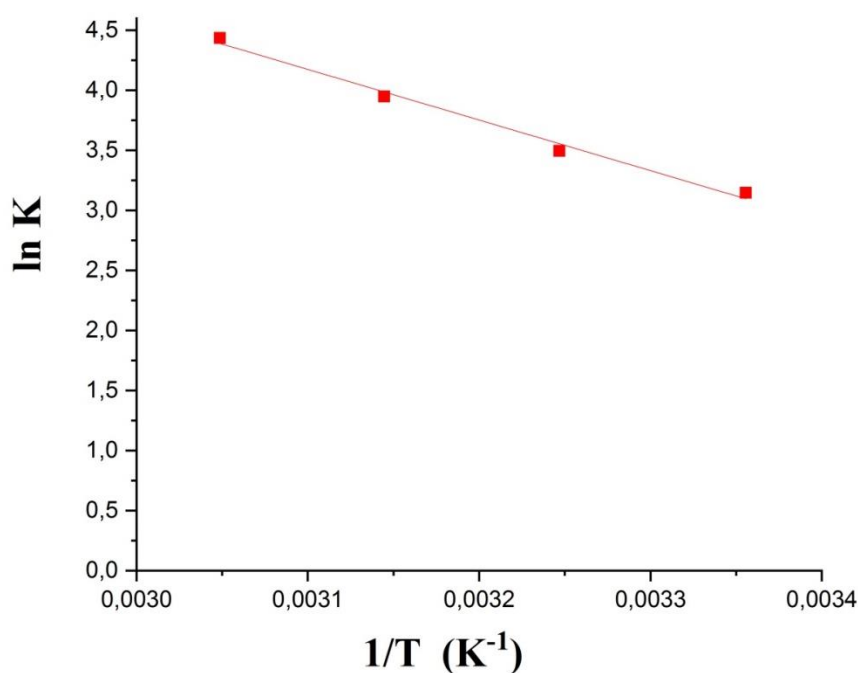


Figure.V.13. Courbe de Van't Hoff de la bio-élimination de Cr(VI) sur la poudre de feuilles de *Myrtus communis*.

V.9. Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude expérimentale dans le but d'éliminer le chrome hexavalent des solutions aqueuses par les feuilles de *Myrtus communis*.

Les résultats obtenus suite à différents tests sont très intéressants. Des rendements très appréciables atteignant 100% ont été observés après une heure de contact de la poudre de feuilles de *Myrtus communis* avec 50 ml de solution de Cr(VI). Sur la base des résultats d'optimisation, le pourcentage d'élimination optimum (100%) a été obtenu à une concentration de Cr(VI) de 100 mg/L, une quantité de biomasse de 0,150 g, pH = 2 et à une température de 25 ° C.

Les études ont indiqué que la biosorption et la bioréduction sont des processus chimiques impliqués dans l'élimination du Cr (VI).

L'étude de modélisation a montré que la cinétique de bio-élimination obéissait au modèle de pseudo-second ordre avec un $R^2 = 0,9947$.

En outre, l'étude thermodynamique a montré que la bio-élimination du Cr (VI) est un processus, endothermique et spontané, accompagné d'une diminution de l'énergie de Gibbs lorsque la température augmente.

L'application de cette technique permet d'obtenir un bon rendement lors de l'élimination du Cr (VI) avec l'avantage de l'utilisation de matériel bon marché et respectueux de l'environnement sans aucun traitement chimique ou physique.

Enfin, on peut dire que l'application des feuilles de *Myrtus communis* dans ce travail, donne une efficacité d'élimination satisfaisante du Cr (VI), il est prévu que cette étude puisse ouvrir la voie à d'autres études liées à l'élimination des composés toxiques des eaux usées en matrices réelles utilisant ce biomatériau.

Références bibliographiques :

- [1] P. Quézel and S. Santa, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, (1962).
- [2] E. Le Floch, *Contribution à une étude ethnobotanique de la flore tunisienne*, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (1983).
- [3] A. Ziyyat, A. Legssyer, H. Mekhfi, A. Dassouli, M. Serhrouchni, and W. Benjelloun, Phytotherapy of hypertension and diabetes in oriental Morocco, *J. Ethnopharmacol.* 58, 45 (1997).
- [4] C. Messaoud, Y. Zaouali, A. Ben Salah, M. L. Khoudja, and M. Boussaid, Myrtus communis in Tunisia: variability of the essential oil composition in natural populations, *Flavour Fragr. J.* 20, 577 (2005).
- [5] W. A. Wannes, B. Mhamdi, J. Sriti, M. Ben Jemia, O. Ouchikh, G. Hamdaoui, M. E. Kchouk, and B. Marzouk, Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from myrtle (*Myrtus communis* var. *italica* L.) leaf, stem and flower, *Food Chem. Toxicol.* 48, 1362 (2010).
- [6] T. Martín, B. Rubio, L. Villaescusa, L. Fernández, and A. M. Díaz, Polyphenolic compounds from pericarps of *Myrtus communis*, *Pharm. Biol.* 37, 28 (1999).
- [7] C. Messaoud and M. Boussaid, *Myrtus communis* berry color morphs: A comparative analysis of essential oils, fatty acids, phenolic compounds, and antioxidant activities, *Chem. Biodivers.* 8, 300 (2011).
- [8] S. Saini, J. K. Gill, J. Kaur, H. R. Saikia, N. Singh, I. Kaur, and J. K. Katnoria, Biosorption as Environmentally Friendly Technique for Heavy Metal Removal from Wastewater, in *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*, Springer (2020), pp. 167–181.
- [9] W. Aidi Wannes, B. Mhamdi, J. Sriti, M. Ben Jemia, O. Ouchikh, G. Hamdaoui, M. E. Kchouk, and B. Marzouk, Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from myrtle (*Myrtus communis* var. *italica* L.) leaf, stem and flower, *Food Chem. Toxicol.* 48, 1362 (2010).
- [10] V. Rowshan, S. Najafian, and A. Tarakemeh, Essential oil chemical composition changes affected by leaf ontogeny stages of myrtle (*Myrtus communis* L .), 2, 114 (2012).
- [11] M. Yoshimura, Y. Amakura, M. Tokuhara, and T. Yoshida, Polyphenolic compounds isolated from the leaves of *Myrtus communis*, *J. Nat. Med.* 62, 366 (2008).

- [12] K. S. Rao, S. Anand, and P. Venkateswarlu, Cadmium removal from aqueous solutions using biosorbent *Syzygium cumini* leaf powder: Kinetic and equilibrium studies, *Korean J. Chem. Eng.* 27, 1547 (2010).
- [13] F. T. Li, H. Yang, Y. Zhao, and R. Xu, Novel modified pectin for heavy metal adsorption, *Chinese Chem. Lett.* 18, 325 (2007).
- [14] R. Ashkenazy, L. Gottlieb, and S. Yannai, Ashkenazy et al. (1997), 1 (1997).
- [15] R. M. Hlihor, H. Figueiredo, T. Tavares, and M. Gavrilescu, Biosorption potential of dead and living *Arthrobacter viscosus* biomass in the removal of Cr(VI): Batch and column studies, *Process Saf. Environ. Prot.* 108, 44 (2017).
- [16] Y. Gu, W. Xu, Y. Liu, G. Zeng, J. Huang, X. Tan, H. Jian, X. Hu, F. Li, and D. Wang, Mechanism of Cr(VI) reduction by *Aspergillus niger*: enzymatic characteristic, oxidative stress response, and reduction product, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 6271 (2015).
- [17] F. Xu, T. Ma, L. Shi, and J. Zhang, Bioreduction of Cr(VI) by *Bacillus* sp. QH-1 isolated from soil under chromium-containing slag heap in high altitude area, *Ann. Microbiol.* 64, 1073 (2014).
- [18] D. Kratochvil, P. Pimentel, and B. Volesky, Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* 32, 2693 (1998).
- [19] F. P. Franguelli, K. Tannous, and C. Cione Coppi, Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent, *Chem. Eng. Commun.* 206, 1437 (2019).
- [20] H. Tan, C. Wang, G. Zeng, Y. Luo, H. Li, and H. Xu, Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain, *J. Hazard. Mater.* 386, 121628 (2020).
- [21] J. Chang, S. Deng, Y. Liang, and J. Chen, Cr(VI) removal performance from aqueous solution by *Pseudomonas* sp. strain DC-B3 isolated from mine soil: characterization of both Cr(VI) bioreduction and total Cr biosorption processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 28135 (2019).
- [22] J. M. Dhabab, K. A. Hussien, and H. A. Abbas, Removal of Cadmium (II) Ion from Wastewater using Natural and Modified myrtus communis leaves, *J. Babylon Univ. AppliedSciences* 22 (2014).
- [23] B. Saeed, H. Anwer, S. Naqvi, A. Siddiqui, and S. Hashim, Biosorption of hexavalent chromium metal ions from an aqueous solution of leaves and bark of *Cinnamomum verum* via green route, *SN Appl. Sci.* 2 (2020).

- [24] J. Anandkumar and B. Mandal, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 168, 633 (2009).
- [25] B. Saha and C. Orvig, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents, *Coord. Chem. Rev.* 254, 2959 (2010).
- [26] T. D. Ntuli and V. E. Pakade, Hexavalent chromium removal by polyacrylic acid-grafted *Macadamia* nutshell powder through adsorption–reduction mechanism: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Chem. Eng. Commun.* 207, 279 (2020).
- [27] D. C. dos Santos, M. A. Adebayo, S. de Fátima Pinheiro Pereira, L. D. T. Prola, R. Cataluña, E. C. Lima, C. Saucier, C. R. Gally, and F. M. Machado, New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Korean J. Chem. Eng.* 31, 1470 (2014).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis la valorisation de déchets naturels, en utilisant trois types de biomatériaux, à savoir ; les fibres de sisal (*Agave sisalana*), les écorces et les feuilles du grenadier (*Punica granatum*), ainsi que les feuilles de Myrte (*Myrtus communis*).

Ces biomatériaux sont abondants, et disponibles localement. Nous avons ainsi mis à profit leurs caractéristiques pour les utiliser dans l'élimination du Cr(VI), présent dans des solutions aqueuses synthétiques par adsorption ou bio-réduction.

Dans cette étude, il a été montré que le traitement des fibres de sisal avec divers agents chélatants présente une meilleure capacité d'adsorption. Une capacité d'adsorption maximale atteignant 61,45 mg/g a été observée dans le cas des fibres traitées.

Dans le cas de la bio-sorption du Cr(VI) sur des fibres naturelles et traitées, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une dose d'adsorbant de 5 g/L, pour un temps de contact de 120 min. Les quantités adsorbées du Cr(VI), diminuent avec l'augmentation de la température.

Le meilleur rendement de bio-sorption a été obtenu à pH=2 à une température de 20°C. L'étude thermodynamique a révélé que le processus est exothermique.

L'étude des capacités bio réductrices des écorces et des feuilles de grenadier, montre qu'un pH fortement acide, et une température de 55°C favorisent le processus de bio-réduction pour une masse de 0,150 g du biomatériau, cette dernière permet de réduire totalement 50 ml d'une solution de Cr(VI) à 100 mg/L, après une heure de temps de contact.

Par ailleurs, les écorces du grenadier, s'avèrent être meilleurs bio-réducteur parmi les composants du grenadier étudiés. L'étude thermodynamique a montré que la bio-réduction est endothermique, spontanée et s'accompagne d'une diminution de l'énergie de Gibbs, lorsque la température augmente.

Dans le cas des feuilles de Myrte, les études ont mis en évidence qu'une biosorption couplée à la bioréduction, s'est produite sur les sites de la biomasse. Sur la base des résultats d'optimisations, un taux d'élimination maximal (100%) a été observé pour une concentration en Cr(VI) de 100 mg/L, une quantité de biomasse de 0,150 g, pH = 2 et à une température de 25°C.

L'étude de modélisation a montré que la cinétique obéit au modèle de pseudo-second ordre, avec une bonne corrélation pour les différents biomatériaux étudiés.

Ces travaux pourraient trouver une suite intéressante, notamment dans la prospection d'autres biomatériaux, ayant de meilleures capacités dans l'élimination de polluants organiques et inorganiques.

La nécessité de tester d'autres modalités de modification des matériaux ; et éventuellement une expérimentation en mode dynamique.

Etudier la devenir des biosorbants chargés en polluants.

Nul doute que dans de tels perspectives, une prospection plus poussée, accompagnée d'une expérimentation plus élaborée aboutiraient vers d'autres voies, permettant l'élimination des composés toxiques des eaux usées dans des matrices réelles.

ANNEXE

AN.1. Préparation des biomatériaux

Les différents biomatériaux de Grenadier et de Myrte ont subi le même protocole de préparation

AN.1.1. Séchage

Le séchage a été effectué à l'ombre à température ambiante pendant trois semaines en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

AN.1.2. Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille. Cette opération a pour objet de réduire la dimension des particules de l'échantillon et par conséquent augmenter la surface d'échange adsorbant-adsorbat.

AN.1.3. Lavage

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 20 h à une vitesse de 300 tr/min. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage. Après lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés, jusqu'à l'obtention d'une masse constante, une fois sèches, les biomasses sont tamisées à l'aide d'un tamis à mailles approprié.

AN.2. Préparation des solutions

AN.2.1. Préparation de la solution mère du Cr(VI)

La solution mère du Cr(VI) à 1000 mg/L a été préparée à partir de la dissolution du bichromate de sodium bi hydraté ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de qualité analytique, dans de l'eau distillée. Toutes les autres concentrations ont été obtenues par dilution; la quantité à peser est déterminée par la relation: (1)

$$Q = \frac{W \cdot M \cdot V}{1000} (g) \quad (1)$$

Q : Quantité à peser.

W : Masse molaire de la substance.

M : Molarité de la solution.

V : Volume de la solution.

AN.2.2. Préparation de la solution du ligand

AN.2.2.1. La solution du Ligand

La solution du ligand a été préparée par dissolution de 0,25 g de 1,5-diphénylcarbazide dans 100 ml d'acétone. On ajoute ensuite 400 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 2 mol/L. Cette solution placée dans un flacon teinté et conservée au réfrigérateur, reste stable pendant un mois environ.

AN.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage (Figure.AN.1) est obtenue en faisant varier la concentration du chrome (VI) de 0 à 1 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions colorées par spectrophotométrie sont effectuées à λ_{\max} (540 nm).

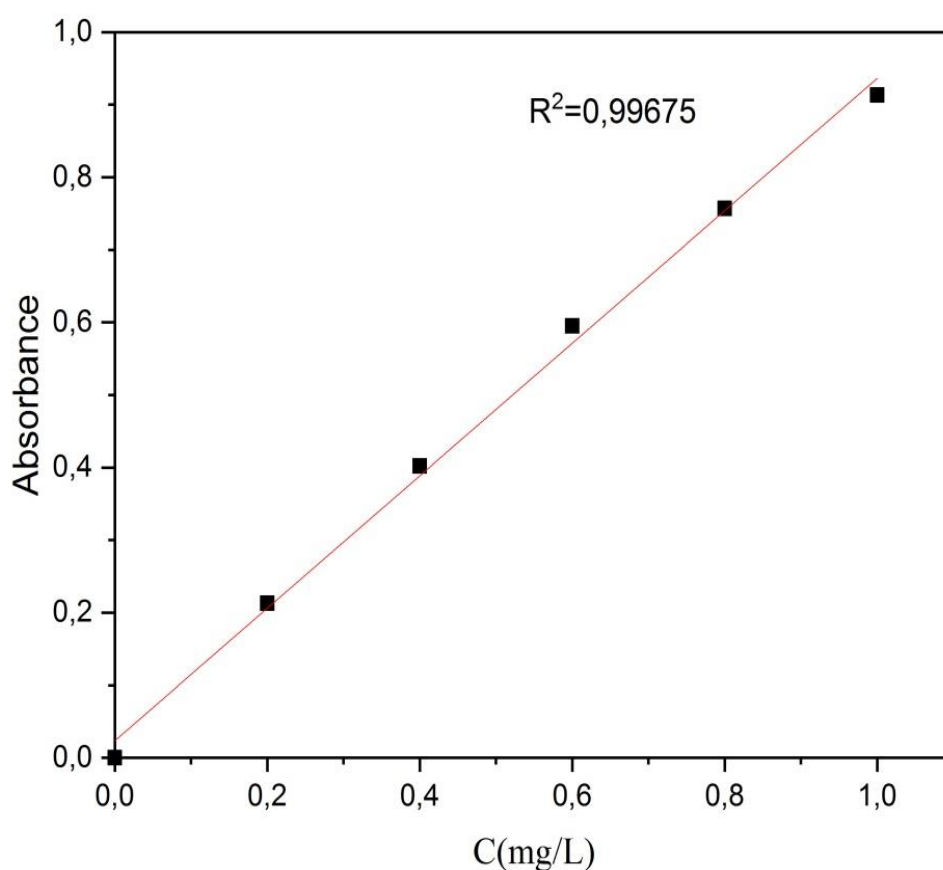


Figure.AN.1. Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration du Cr(VI).

AN.4. Méthode de dosage du Cr(VI)

AN.4.1. Appareillage

On a utilisé un spectrophotomètre (SPECORP 200 plus) équipé d'un logiciel. L'appareil est à double faisceaux, il permet la mesure de l'absorbance, de la transmittance ainsi que le suivi de la variation de l'absorbance en fonction du temps lorsqu'il travaille en mode cinétique. Il permet de mesurer l'absorbance dans le domaine de la longueur d'onde 190-1100 nm, la compensation s'effectue automatiquement. Les longueurs d'ondes imposées sont d'une précision de 0,1 nm et une reproductibilité de 0,2 nm, alors que l'absorbance est mesurée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et une reproductibilité de 10^{-3} dans un intervalle d'absorbance compris entre 0,3 et 3. La source lumineuse est constituée de deux lampes s'échangeant automatiquement, l'une au deutérium et l'autre à filament de bromure de tungstène. Nous avons travaillé avec des cuvettes de 10 mm d'épaisseur (Figure.AN.2).

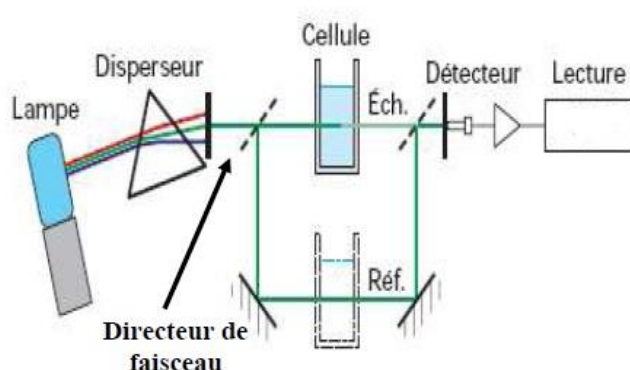


Figure.AN.2. Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

Globalement un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : La source, le système dispositif, et le détecteur ; ces trois parties peuvent se présenter séparément, mais classiquement pour les appareils d'analyse chimique, elles sont intégrées dans un même bâti. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique après ou avant le système dispositif selon le type de détecteur.

AN.4.2. Caractéristique du réactif

Le 1,5-diphénylcarbazine est soluble dans les alcools et d'autres solvants organiques, par contre peu soluble dans l'eau. La solution de diphénylcarbazine est de couleur orange à $\text{pH} < 7$, et rouge à $\text{pH} > 7$. Le 1,5-diphénylcarbazine, en milieu acide, donne avec les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ une coloration violette. On effectue la colorimétrie du complexe à 540 nm.

Le coefficient d'absorption molaire ε est égal à $1,36 \times 10^3$ L/mol/cm. La coloration est stable. Sa formule développée ainsi que son spectre d'absorptions sont portés dans la (Figure.AN.3).

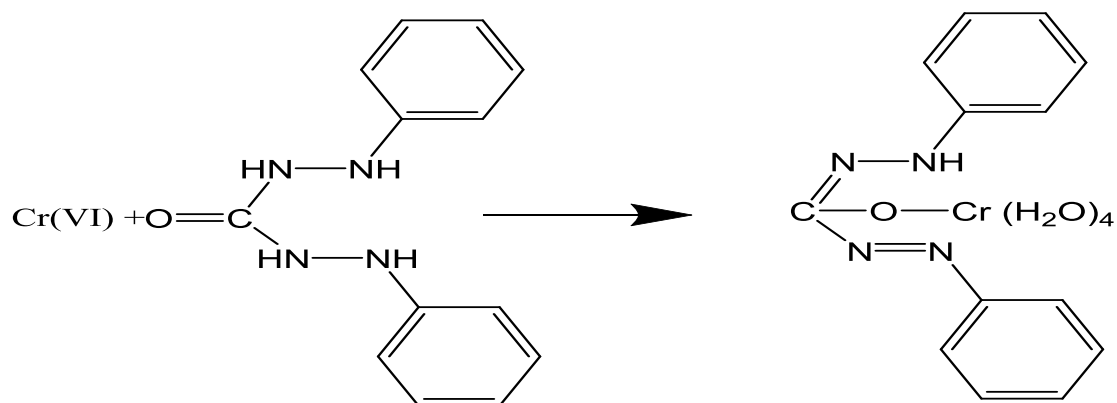


Figure.AN.3. Réaction de complexation DPC/Cr(VI).

Le dosage du Cr(VI) est réalisé selon le protocole opératoire suivant :

Dans une fiole jaugée de 25 ml on introduit ; 1 ml d'une solution de diphenylcarbazide, 1 ml de l'échantillon à analyser, puis on ajuste la fiole par une solution tampon de pH 2. Après 10 minutes, les absorbances des complexes sont mesurées par rapport à une solution de comparaison comportant 1ml du diphenylcarbazide et 24 ml de solution tampon. (Figure.AN.4).

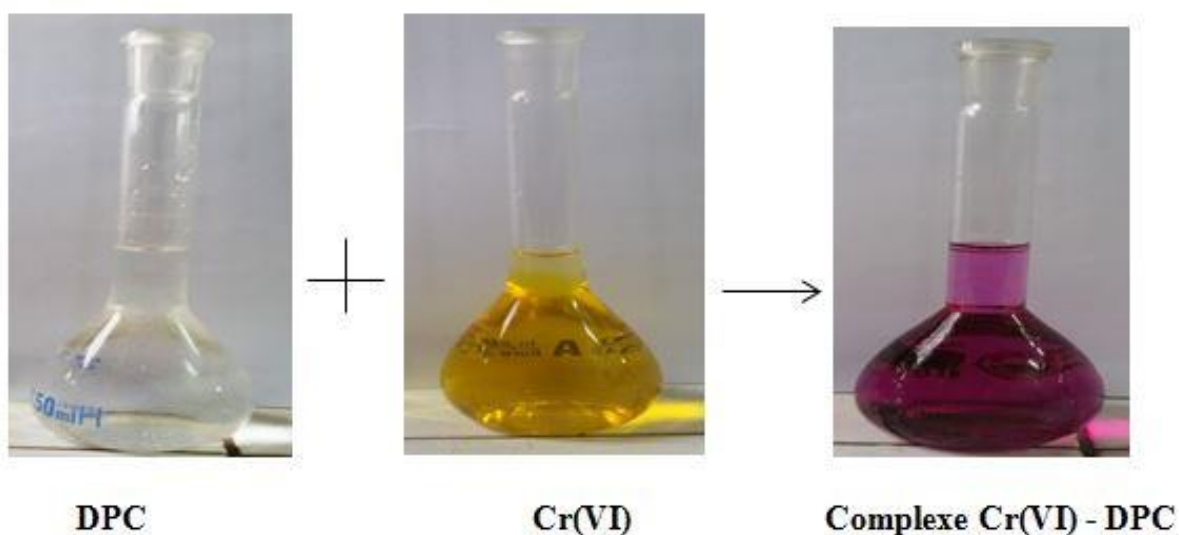


Figure.AN.4. Schéma synoptique de la formation du complexe Cr(VI)-DPC.

AN.5. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible pour une solution de concentration 1,0 mg/L. Les résultats sont donnés par la [Figure.AN.5](#) et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm.

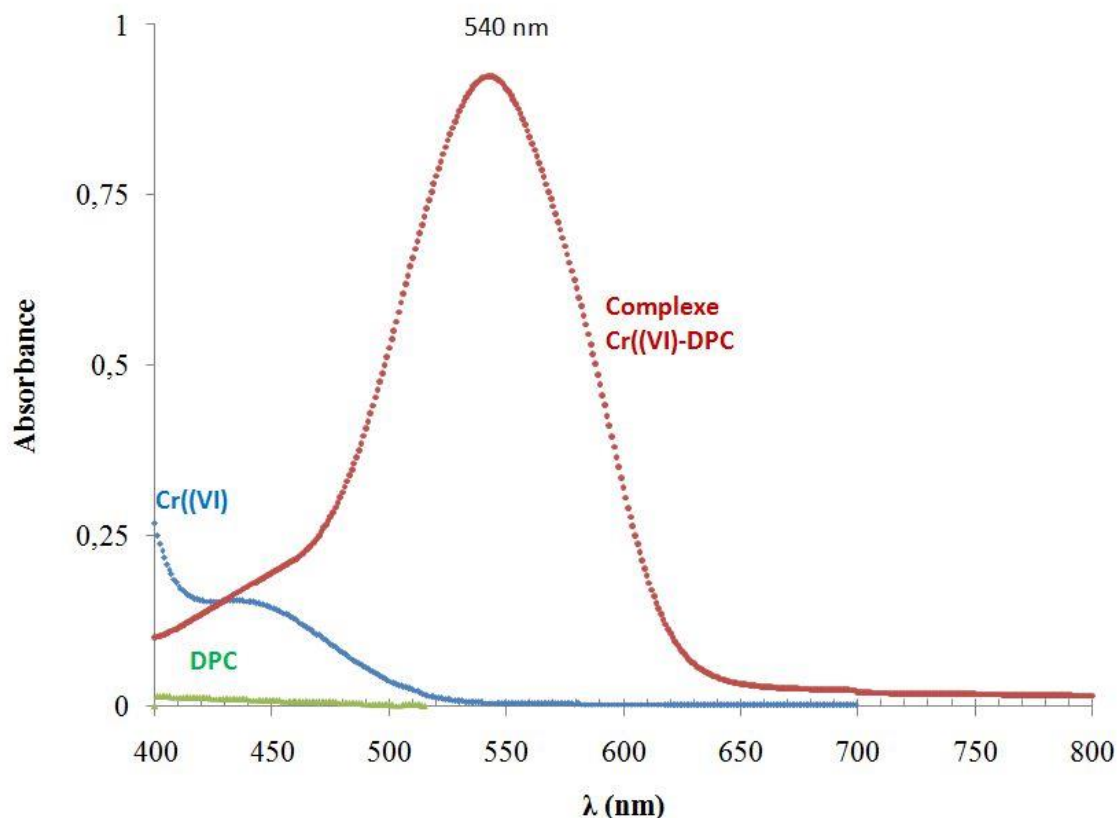


Figure.AN.5. Spectres d'absorption du Cr(VI), 1,5-diphénylcarbazyde (DPC), et du complexe Cr(VI)-DPC.

AN.6. Protocole expérimental

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire (UV-Vis) a été utilisée comme méthode d'analyse, le Cr(VI) a été dosé après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazyde en milieu acide, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau UV-Vis de marque SPECORD 200 plus, pour mesurer l'absorbance du complexe formé à $\lambda = 540$ nm. Le chrome total a été déterminé par spectroscopie d'absorption atomique à $\lambda = 357,9$ nm à l'aide d'un AAS WFX-130B, et la teneur de la solution en Cr(III) a été obtenue dans les conditions optimales en soustrayant le Cr(VI) du chrome total.

Tous les essais ont été réalisés selon la méthode de Batch, cette dernière, consiste à la mise en contact dans des béchers, d'une masse bien défini de biomatériaux, avec 50 ml d'une solution de Cr(VI), les solutions sont placées dans un bain thermostaté à régulation électronique de température (Figure.AN.6), le tout est maintenu à température et agitation constante, la variation de la concentration du Cr(VI) a été suivie pendant 60 minutes, les résultats obtenus ont permis d'établir les dépendances : taux d'élimination du Cr(VI) en fonction du temps $[R(\%) = f(t)]$.

$$R(\%) = [(C_0 - C_e)/C_0] 100 \quad (2)$$

C_0 et C_e sont les concentrations initiales et les concentrations d'équilibre de Cr(VI) (mg/L).

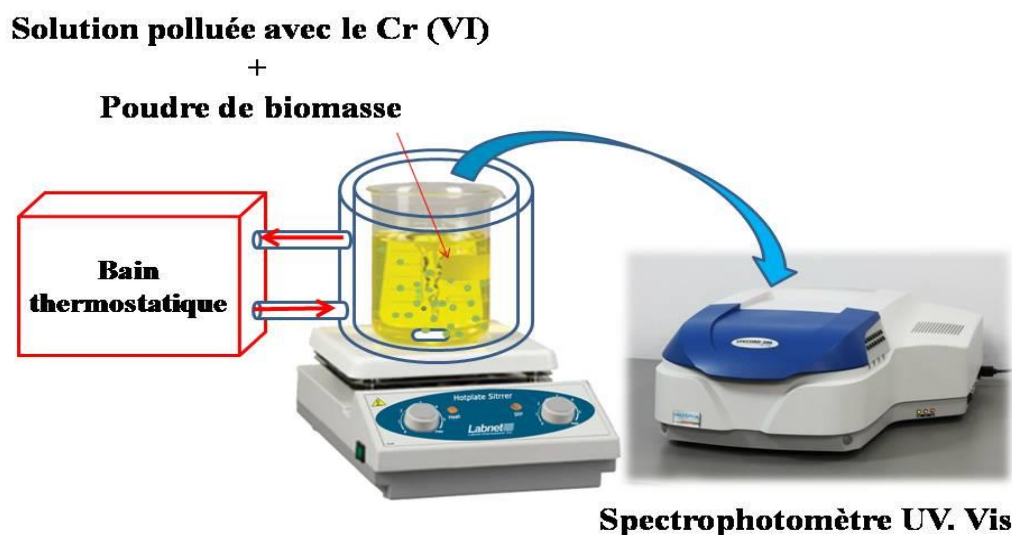


Figure.AN.6. Profil schématique du Protocol expérimental.

AN.7. Modélisation de la cinétique de bio-sorption et de bio-réduction

Afin de développer un modèle cinétique de l'interaction, l'ordre de la réaction étant un paramètre important pour la détermination des mécanismes réactionnels.

Plusieurs études relatives à l'adsorption du Cr(VI), ont utilisé des modèles cinétiques afin de mettre en évidence les facteurs indispensables de la cinétique d'adsorption.

La cinétique de la sorption et de la réduction du Cr(VI) par les biomasses utilisées a été modélisée à l'aide des équations données par Lagergren, pseudo-first ordre, (Eq. (3)) et du modèle de pseudo-second ordre (Eq. (4)) [1, 2].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

La quantité du Cr(VI) réduite a été calculée selon l'équation (5).

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (5)$$

Où q_e et q_t : quantités réduites (mg.g^{-1}), à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

k_1 : constante de vitesse du pseudo-first ordre ($1/\text{min}$).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/mg/min).

t : temps de contact (min).

C_0 et C_e sont les concentrations initiales et les concentrations d'équilibre de Cr(VI) (mg/L) respectives.

V : volume de la solution (L), et m la quantité du bio-réducteur utilisé (g) [3, 4].

AN.8. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, dont l'énergie de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) peuvent être déterminés à partir de la pente et des intersections des courbes de Van't Hoff, $\ln K$ par rapport à $1/T$ [5], et ont été calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (7)$$

En combinant les équations (5) et (6), nous obtenons l'équation (8) :

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

$K = C_{\text{solide}}/C_{\text{liquide}}$

Où

K : constante d'équilibre.

C_{solide} : Concentration du Cr (VI) à la phase solide (la biomasse) à l'équilibre.

C_{liquide} : Concentration du Cr (VI) à la phase liquide à l'équilibre.

T : température absolue (Kelvin) et R la constante de gaz avec une valeur de $8,314 \text{ J/mol.K}$.

Références bibliographiques

- [1] A. Vavouraki, Removal of Polyphenols from Olive Mill Wastewater by FPX 66 Resin: Part II. Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies, *Int. J. Waste Resour.* 10, 1 (2020).
- [2] A. Ramdani, Z. Taleb, A. Guendouzi, A. Kadeche, H. Herbache, A. Mostefai, S. Taleb, and A. Deratani, Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: Experiments and modeling, *Can. J. Chem.* 98, 79 (2020).
- [3] N. K. Mondal and S. Basu, Potentiality of waste human hair towards removal of chromium (VI) from solution: kinetic and equilibrium studies, *Appl. Water Sci.* 9, 1 (2019).
- [4] S. Arivoli, M. Hema, M. Karuppaiah, and S. Saravanan, Adsorption of chromium ion by acid activated low cost carbon-kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies, *E-Journal Chem.* 5, 820 (2008).
- [5] A. H. Jawad, A. Saud, N. Najwa, A. Malek, and Z. A. Alothman, International Journal of Biological Macromolecules Statistical optimization and modeling for color removal and COD reduction of reactive blue 19 dye by mesoporous chitosan-epichlorohydrin / kaolin clay composite, *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 4218 (2020).

PUBLICATIONS

RESEARCH ARTICLE

Optimization, Kinetic and Thermodynamic Studies on Bio-sorption and Bio-reduction of Chromium Hexavalent by *Myrtus communis* Leaves

Toufek Metidji^{1,*}, Hacene Bendjeffal², Abdelkrim Djebli¹, Hadjer Mamine¹, Hamida Bekakria¹ and Yacine Bouhedja¹

¹Laboratory of Water Treatment and Waste Recovery (LTEVDI), University of Badji Mokhtar-Annaba, 23000, Algeria; ²Higher School for Professors of Technological Education, Skikda 21000, Algeria

Abstract: Aims: The efficiency of *Myrtus communis* leaves to eliminate Cr(VI) from aqueous solutions has been investigated.

Background: Optimization, kinetic and thermodynamic studies on bio-sorption and bio-reduction of Cr(VI) by *Myrtus communis* leaves.

Objective: To eliminate Cr(VI) from aqueous solutions.

Method: Batch mode studies, kinetic and thermodynamic studies

Result: The maximum bio-removal was obtained at an initial Cr(VI) concentration of 100 mg/L, biomass of 0.150 g, pH 2, and a temperature of 25°C. The modeling study has shown that the bio-removal kinetics obeyed the pseudo-second-order model along with an R²= 0.9947.

Conclusion: A total removal of Cr(VI) after 60 minutes has been noticed. Also, the kinetic studies have indicated that the bioreduction of Cr (VI) to Cr (III) coupled with bio-sorption was produced on biomass sites. Based on the determined thermodynamic parameters (Gibbs energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy (ΔS^0)), the bio-removal process was found to be endothermic and spontaneous in nature.

Other: *Myrtus communis* leaves powder was characterized by spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope analysis (SEM-EDX).

ARTICLE HISTORY

Received: August 25, 2020
Revised: December 10, 2020
Accepted: December 30, 2020

DOI:
[10.2174/2405520414666210203221527](https://doi.org/10.2174/2405520414666210203221527)

Keywords: Bio-sorption, bio-reduction, Cr(VI), Cr(III), *Myrtus communis* leaves, kinetics, thermodynamics.

1. INTRODUCTION

Watercourses contamination by toxic heavy metals has become a substantial issue to living

organisms due to the bioaccumulation through the food chain and its persistence in nature [1-3]. These pollutants are derived from diverse anthropogenic activities, including industrial effluents, agriculture, maritime transport, and other activities. Chromium is one of the toxic heavy metals, which has been the subject of particular interest in water and wastewater treatments. Its hexavalent form was considered more

*Address correspondence to this author at the Laboratory of Water Treatment and Waste Recovery (LTEVDI), Department of Chemistry, Faculty of sciences, University of Badji Mokhtar-Annaba, 23000 Algeria; Tel: +213671362951; E-mail: toufek.metidji@univ-annaba.org

dangerous because of its carcinogenic and mutagenic effects [3, 4]. It can be released into the environment by many industries, such as mining, chrome plating, leather tanning, and wood preservation [5]. It is noteworthy that hexavalent and trivalent forms of chromium are pre-dominant oxidation states in the aqueous phase [6]. The trivalent form is nutritionally important for humans (especially in glucose metabolism). At the same time, hexavalent chromium exhibits high mobility in the environment and it is considered extremely toxic to animals and humans [7]. Consequently, the maximum concentration limit of hexavalent chromium for discharge to surface water is regulated to below 0.05 mg/L by the U.S. EPA [8]. In order to remove chromium from aqueous solutions, a wide range of processes have been used, such as electro-chemical treatment, chemical precipitation, ion-exchange, and reverse osmosis [9]. However,

Most of these conventional physicochemical methods are often inefficient and very expensive [10]. Meanwhile, various low-cost and environmentally friendly products have been used recently for the removal of toxic metals from the aquatic environment [11]. Many research works are attempting to harness the self-regenerative capacities of nature. Some other studies have been conducted to explore the different plant parts, such as leaf powder and roots [12]. The most common approaches involved in hexavalent chromium removal, as well as the decontamination technologies based on biosorption and bioreduction, have proven to be promising because of their low cost, effectiveness, and environmental friendliness. In previous researches, a certain number of biomass have been reported that are able to reduce Cr(VI), including sawdust [13], spent tea and coffee dust [14], olive stones [15], and various bacteria, like *Exiguobacterium indicum* [16], and *Pseudomonas stutzeri* [17]. The present work aims to select a low-cost biomaterial, as *Myrtus communis* leaves, due to its exceptional properties as evidenced by the presence of phenolic acids and tannins [18, 19], and the latter provides a high sorption capacity to the plant [20, 21].

The results obtained in this work have highlighted the removal of Cr(VI) by *Myrtus communis* leaves powder. Although several previ-

ous works have focused on chromium reduction by plants [22-24], large amounts of myrtle leaves are disposed of as waste when their fruits are picked. The efficiency of *Myrtus communis* in chromium removal has never been studied. Detailed batch studies using the selected bio-material have been carried out, along with the effects of some physicochemical parameters, including the bio-material mass, solution pH, Cr(VI) initial concentration, and temperature. Additionally, kinetic studies have indicated the involvement of the biosorption and bioreduction processes in the elimination of Cr(VI), enabling us to achieve 100% yields after just one hour of contact. It is noteworthy that a biomass of 0.150 g led to the elimination of 50 ml from Cr (VI) solution of 100 mg/L at pH 2.

2. MATERIALS AND METHOD

2.1. Preparation of Cr(VI) Stock Solution

Cr(VI) stock solution of 1000 mg/L was prepared from the dissolution of analytical grade sodium dichromate ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in distilled water. All other concentrations were obtained by dilution.

2.2. Preparation of the Biomaterial

Myrtus communis leaves were collected from Annaba city (northeast Algeria) and subjected to four essential sequence steps; washing with distilled water, drying in the shade at room temperature for three weeks, crushing, and sieving using an appropriate mesh sieve.

2.3. Batch Experiments

All tests were conducted according to the batch method. In brief, *Myrtus communis* leaves powder was put into beakers containing 50 ml of a Cr(VI) solution in a thermostatic bath with electronic temperature control. The mixture was then stirred by a lab stirrer (140 rpm agitation speed), and the variation in the Cr(VI) concentration was monitored for 60 minutes. The equilibrium time of Cr(VI) removal was determined by different parameters using different biomasses ranging from 0.025 to 0.150g (0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.125 and 0.150). The initial pH values of the solution were between 1 and 6 (1, 2, 3, 4, 5, and 6). In addition, the different Cr(VI) solutions were prepared with concentrations

ranging between 25 and 150 mg/L (25, 50, 75, 100, 125 and 150) and temperature between 25 and 55 °C (25, 35, 45, and 55). Moreover, Cr(VI) concentration was determined after reaction with 1, 5-diphenylcarbazide in acidic medium. Here, a SPECORD 200 plus UV-Vis double beam spectrophotometer was used to measure the absorbance of the complex formed at $\lambda = 540$ nm [25]. Also, total chromium contents were determined by atomic absorption spectroscopy at $\lambda = 357.9$ nm using an AAS WFX-130B. Accordingly, the Cr(III) solution content was obtained by subtracting the Cr(VI) from the total chromium contents.

Consequently, it becomes possible to establish the dependencies of Cr(VI) removal rate as a function of time [$R(\%) = f(t)$].

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100$$

Where, C_0 and C_e are, respectively, the initial and equilibrium concentrations of Cr(VI) (mg/L).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Kinetic Studies of Cr(VI) Removal

The performed Cr(VI) removal tests showed very high yields (up to 100%) after one hour of contact. All the physicochemical parameters likely to interfere with Cr(VI) bio-removal yield have been studied. In this study, an optimal Cr(VI) removal at an initial concentration of 100 mg/L with biomass of 0.150 g at 25°C has been noticed. At the same time, pH of 2 was found to promote the bio-removal process (Fig. 1).

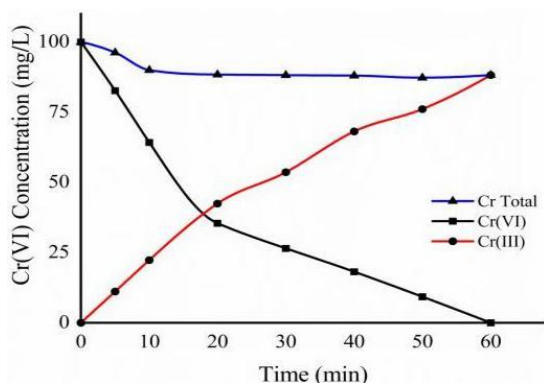


Fig. (1). Effect of contact time on Cr(VI) bioremoval by *Myrtus communis* leaves ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 100$ mg/L, $m = 0.150$ g, $\text{pH} = 2$). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

Cr(III) appeared gradually with the elimination of Cr(VI), indicating that the biosorbed Cr(VI) has been reduced to Cr(III). Further, plants contain a wide range of functional chemical groups, such as alcohol and phenol. The phenolic group of biomass in an acidic medium can interact with HCrO_4^- ions and become protonated due to the electrostatic attraction force. This could be attributed to the easier chemisorption of Cr(VI) on the protonated biosorbents [26]. The bio-reduction of Cr(VI) to Cr(III) coupled with bio-sorption was found to occur on the biomass sites. Furthermore, binding of anionic form of chromium (HCrO_4^-) to the positively biomass charged groups, followed by a bio-reduction of biosorbed Cr(VI) to Cr(III), takes place by adjacent electron-donor groups. Hence a part of Cr(III) reduced at the surface is released in the aqueous solution following the electronic repulsion between the positively charged groups and the surface-bound Cr(III) [27].

3.2. Optimization of Parameters for Cr(VI) Bio-removal

3.2.1. Effect of the Biomass Quantity

The tests were performed using different biomasses ranging from 0.025g to 0.150g. A series of beakers containing 50 ml of Cr(VI) solution at 100 mg/L and a well-defined amount of biomass were placed in a bath thermostated at 25°C and applied under fixed agitation. This study has also shown that a removal rate of about 77.40% was reached 10 minutes after contact of a solution of Cr(VI) with 0.150 g of *Myrtus communis* leaves powder. One hour later, a rate of about 98.46% was observed. The obtained results enabled us to deduce that optimal biomass of 0.150 g leads to the removal of the majority of Cr(VI), and hence when the biomass is higher, the removal would be fast. An increase in the biosorbent concentration increases the number of binding sites, which in turn increases the Cr(VI) reduction [28] (Fig. 2).

3.2.2. Effect of pH

The effect of solution pH on chromium removal was performed precisely according to the operating protocol mentioned above using different pH levels (1, 2, 3, 4, 5, and 6) and optimal

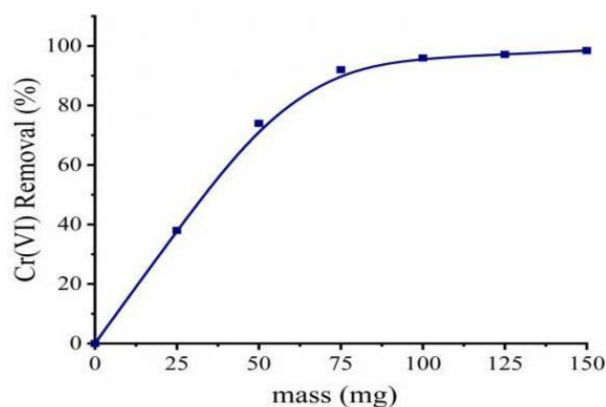


Fig. (2). Effect of the biomass quantity ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=100$ mg/L). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

biomass of 0.150 g. This study confirms faster kinetics in pH 2, showing that the whole amount of Cr(VI) is practically eliminated after a contact time of 60 minutes, and a similar rate can be observed at a strongly acidic medium (pH 1). At pH 2, no Cr(III) removal is directly taking place, and also, Cr(VI) can be reduced to Cr(III) due to electron donor phenolic groups of biomaterial. This could be attributed to the higher reduction–oxidation potential of Cr(VI) at lower pH as reported by Kratochvil *et al.* [29]. Cr(VI) removal diminished significantly, such that the removal efficiency dropped from 100% to 64% with an increased pH. Still, at higher pH, the biosorption becomes unfavorable because of the repulsive forces between the biomaterial surface (OH^-) and the chromate (CrO_4^{2-}) ions [30]. From a kinetic point of view, the acidic medium favors a rapid reduction of Cr(VI) ions (Fig. 3).

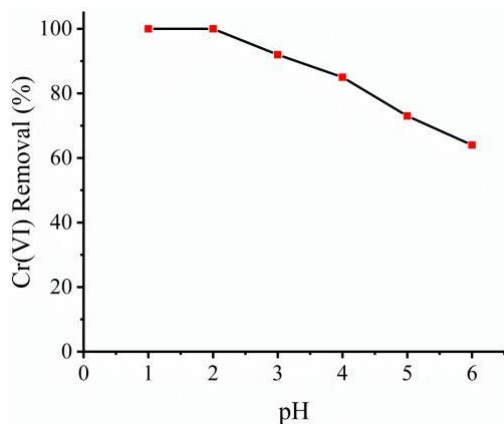


Fig. (3). Effect of pH of the solution ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0.150$ g, $C_0=100$ mg/L). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

3.2.3. Effect of Initial Cr(VI) Concentration

Different solutions of Cr(VI) were prepared in a concentration range varying between 25 and 150 mg/L. A quantity of 0.150 g of *Myrtus communis* leaves powder was put in contact with Cr(VI) solutions at pH 2 and 25°C . The results indicated that the quantity of Cr(VI) eliminated initially with variable concentrations between 25 and 100 mg/L increases when the initial concentration of Cr(VI) increases and provides a very high elimination rate of Cr(VI) up to a maximum of 100%. In contrast, above a C_0 concentration greater than 100 mg/L, the maximum bio-elimination value decreases progressively with increasing Cr(VI) concentration. Further, Cr(VI) is drastically removed. The capacity to eliminate the studied biomass is significantly affected. The elimination rate observed for $C_0=150$ mg/L does not exceed 60% after one hour likely because of the biomass genetic material alteration or the saturation of the adsorption sites and the biomass surface by chromium molecules [31]. Therefore, we can consider 100 mg/L as an optimal concentration (Fig. 4).

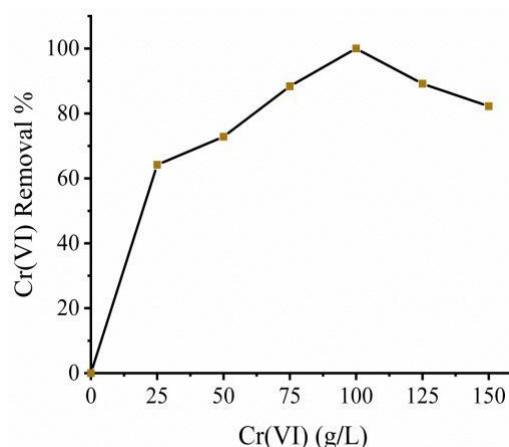


Fig. (4). Effect of Cr(VI) initial concentration of ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0.150$ g, $\text{pH}=2$). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

3.2.4. Temperature Effect

The bio-reduction tests of Cr(VI) solution ($C_0=100$ mg.L $^{-1}$) in acidic media ($\text{pH}=2$) were performed at temperatures between 25°C and 55°C . Moreover, the effect of temperature on the reducing power of *Myrtus communis* leaves powder was found effective in the temperature

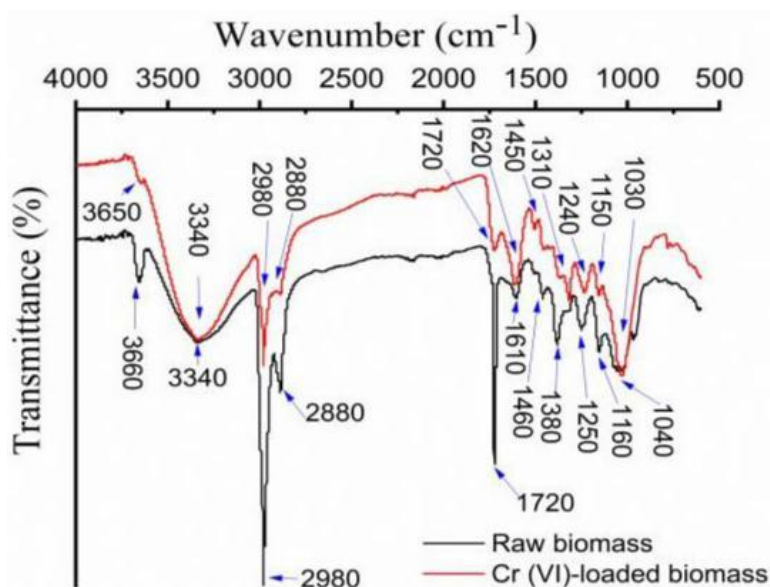


Fig. (5). FTIR spectra of *Myrtus communis* leaves powder before and after contact with a Cr(VI) solution. (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

range of 45°C - 55°C, while the kinetic energy and surface activity of chromium solute could be enhanced at high temperature. In this regard, Chang *et al.* (2019) have reported a large increase in Cr(VI) reduction efficiency along with temperature increase [32]. Interestingly, the increased solution temperature would expectedly lead to widening and deepening micropores, creating more surface for biosorption. This is explained by the fact that diffusion is an endothermic process [33].

3.3. Characterization of the Bio-sorbent

3.3.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Myrtus communis leaves powder before and after contact with Cr(VI) solution was characterized by spectrophotometry (FTIR), using a Shimadzu-8700 spectrometer. *Myrtus communis* contains several types of compounds, including polyphenols, flavonoids, alcohols, ethers, carboxylic acids, esters, alkenes, aliphatic fluorinated compounds, and nitro compounds associated with hydrogen [34]. As shown by FTIR spectra (Fig. 5), the spectrum of leaves that is not in contact with a Cr(VI) solution exhibits a strong broadband with a maximum peak of 3340 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibration of O-H and -NH groups, indicating the presence of alcohols, phenols, and carboxylic acids

[35]. The change in position of this peak after Cr(VI) treatment proves the binding with the metal. Additionally, the bands between 2880 and 2980 cm⁻¹ are attributed to the symmetric or asymmetric C-H stretching vibration of the alkyl groups [36]. Thus, the peak observed at about 1720 cm⁻¹ characterizes the C=O frequencies of carboxylic acids or their esters [37]. The shifts in that position and intensity of bands with peaks at 1610 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹, and 1380 cm⁻¹ can be attributed to amide II bond N-H bending and C-N [38], and bands between 1040 and 1250 cm⁻¹ assigned to alcoholic C-O and C-N stretching vibration [39]. It was foreseen that Cr(VI) must have undergone bio-reduction via complexation with a carboxyl or hydroxyl or amide functional group of the biomass through coordination with metal cations [40].

3.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX)

To study the surface morphology of *Myrtus communis* leaves powder, a Quanta 250 scanning electron microscope (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used. SEM analysis showed that the surface of *Myrtus communis* leaves powder before contact with Cr(VI) solution was smooth with a relatively regular shape (Fig. 6a). Hence, plant leaves powder applied in contact with Cr(VI) solution underwent cell destruction (Fig. 6b),

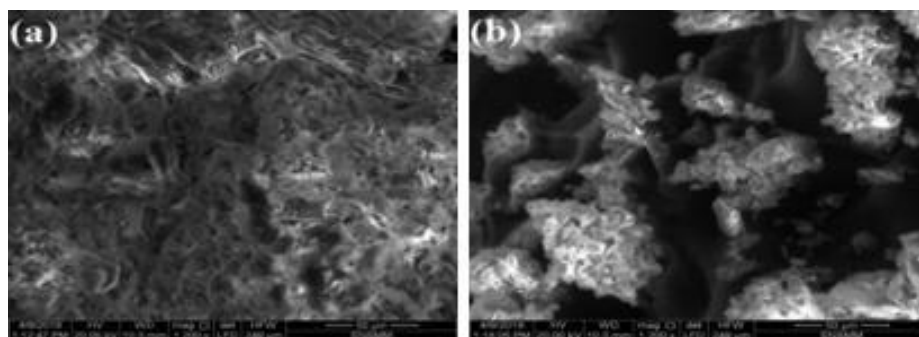


Fig. (6). SEM image of *Myrtus communis* leaves powder (a) before and (b) after contact with Cr(VI). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

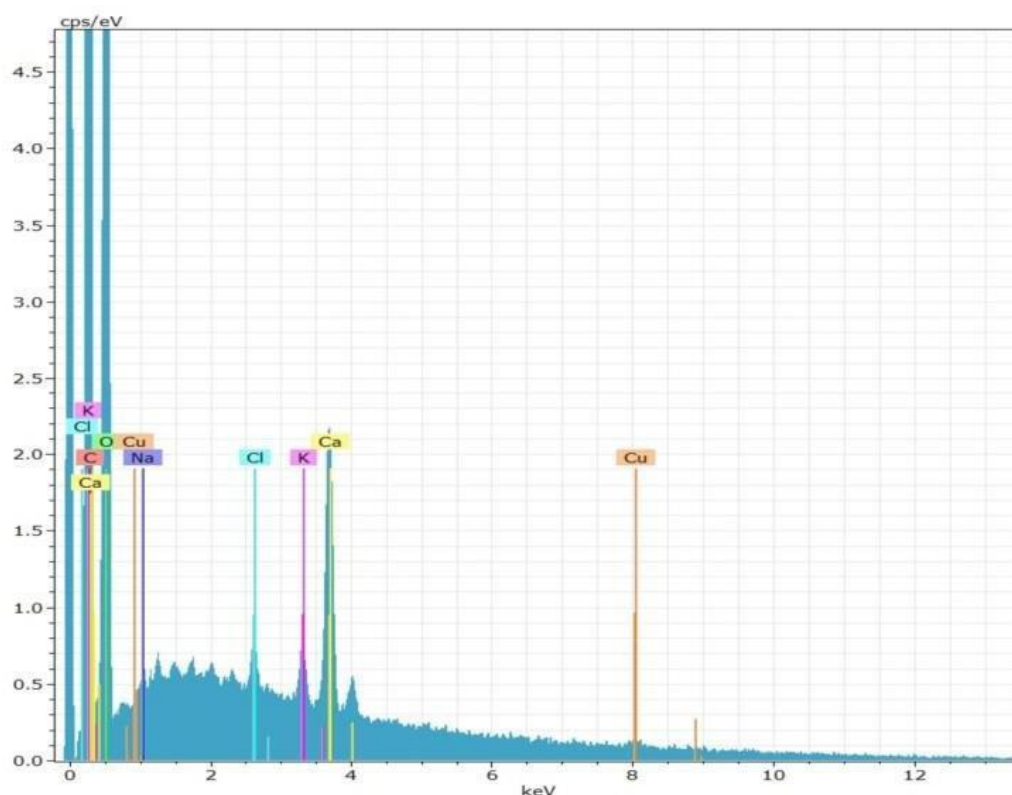


Fig. (7). EDX spectrum of *Myrtus communis* leaves powder before contact with Cr(VI). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

explaining likely a mechanism adopted to resist Cr(VI) toxicity [41].

The elemental composition of *Myrtus communis* leaves powder before and after contact with Cr(VI) solution determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) showed the presence of the main components. These included carbon, oxygen, Cu, Cl, K, Na, and Ca (Fig. 7). Also, this test analysis showed that the bio-removal of Cr(VI) by *Myrtus communis* leaves is effective because the chromium peak is con-

fused with the background noise. It is noteworthy that chromium may be present as a crystal-line structure and therefore cannot be detected (Fig. 8).

3.4. Modeling Bio-reduction Kinetics

The removal of Cr(VI) by the used biomass was modeled using the equations of pseudo-first-order, (Eq. (2)), and the pseudo-second-order model (Eq. (3)) [42], and consequently the amount of removed Cr(VI) was calculated according to equation (4).

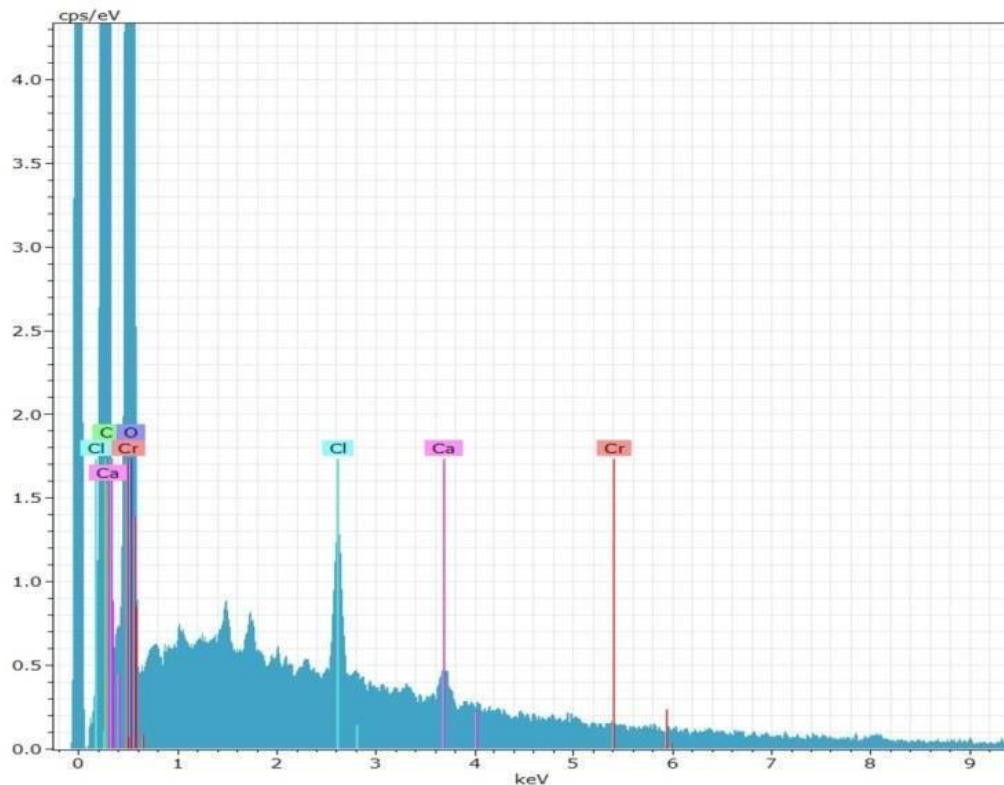


Fig. (8). EDX spectrum of *Myrtus communis* leaves powder after contact with Cr(VI). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

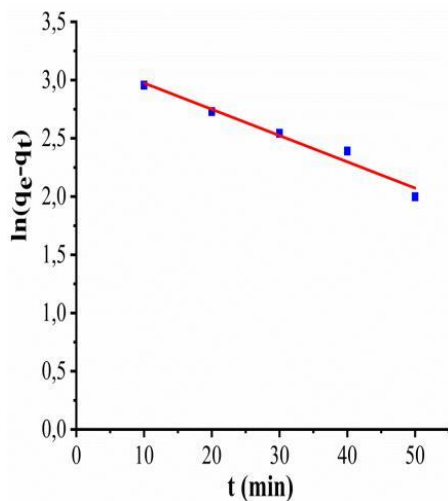


Fig. (9). Pseudo first-order plot of Cr(VI) bioremoval on *Myrtus communis* leaves powder.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (4)$$

As indicated in Table 1 and Figs. (9 and 10), the bioremoval of Cr(VI) follows the pseudo-second-order model with a correlation coefficient R^2 equal to 0.9947, meanwhile, the theoretical values of q_e , were found to be better estimated by the pseudo-second-order model than that by the pseudo-first-order model, suggesting thus that the bio-removal of Cr(VI) is dominated by a chemical process.

Where

q_e and q_t are respectively, the removed amounts of Cr(VI) (mg/g) at equilibrium and time t .

C_0 and C_e are respectively, the initial and equilibrium concentrations of Cr(VI) (mg/L).

V is the solution (L) volume (L), and m is the amount of the used bio-mass (g).

k_1 and k_2 are, respectively, pseudo-first-order velocity constant (1/min), and pseudo-second-

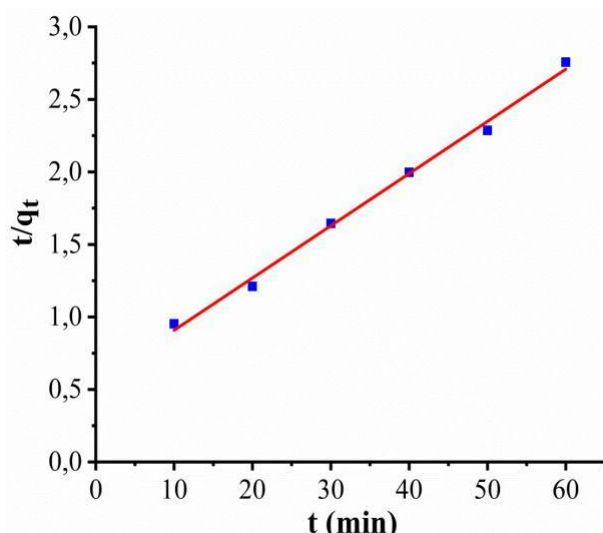


Fig. (10). Pseudo second-order kinetic plot of Cr(VI). (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

order adsorption rate constant (g/mg/min), and t is the contact time (min). better estimated by the pseudo-second-order model than that by the pseudo-first-order model, suggesting thus that the bio-removal of Cr(VI) is dominated by a chemical process.

3.5. Thermodynamic Parameters

The thermodynamic parameters, including Gibbs energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy

(ΔS^0) were calculated by the following equations [43]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \quad (6)$$

Combination of equations (5) and (6) results in equation (7):

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

Where,

T is the absolute temperature (Kelvin).

R is the gas constant with a value of 8,314J/mol/K.

K is the equilibrium constant, which must be converted to SI units using the Cr(VI) molecular mass [44].

As shown in Table 2 and Fig. (11), Gibbs energy decreases with increasing temperature. Further, all ΔG^0 values are negative, indicating that the interactions between Cr(VI) and the studied biomaterial are spontaneous, while the positive enthalpy values ΔH^0 are consistent with the endothermic nature of these interac-

Table 1. Kinetic parameters of Cr(VI) bioremoval by *Myrtus communis* leaves.

Pseudo First Ordre					Pseudo Second Ordre		
C_0 (mg/L)	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	K_1 (1/min)	$\frac{2}{R}$	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg/min)	$\frac{2}{R}$
100	29.90	26.46	0.0225	0.9709	27.77	0.0023	0.9947

Table 2. Thermodynamic parameters of Cr(VI) bioremoval by *Myrtus communis* leaves at different temperatures.

$T(K)$	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol/K)	ΔG^0 (kJ/mol)
298	35.04	143.33	-7.79
308			-8.95
318			-10.43
328			-12.09

tions, and the positive entropy values ΔS^0 indicate that the bio-removal process has a stable configuration.

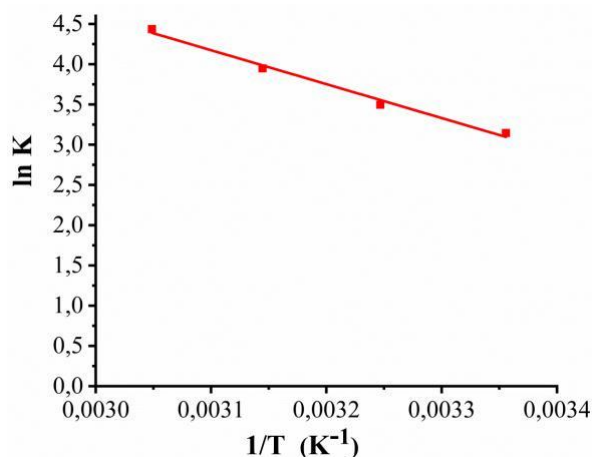


Fig. (11). Van't Hoff plot of Cr(VI) bioremoval on *Myrtus communis* leaves powder. (A higher resolution/colour version of this figure is available in the electronic copy of the article).

CONCLUSION

In this work, we have performed an experimental study with the goal of removing the chromium hexavalent from aqueous solutions by sorption on a low-cost biosorbent such as by *Myrtus communis* leaves. The results obtained following various analysis tests are interesting. Appreciable yields up to 100% were observed after one hour of contact of *Myrtus communis* leaves powder with 50 ml from Cr(VI) solution. All the parameters that may interfere with the yield of Cr(VI) bio-removal have been studied. Based on optimizing results, the maximum removal percentage (100 %) was obtained at a Cr (VI) concentration of 100 mg/L, biomass amount of 0.150 g, pH = 2, and a temperature of 25°C. Kinetic studies have indicated that biosorption and bioreduction are chemical processes involved in the elimination of Cr(VI). The modeling study showed that the bio-removal kinetics obeyed the pseudo-second-order model with an $R^2 = 0.9947$. Furthermore, the thermodynamic study showed that Cr(VI) bio-removal is thermodynamically favorable, endothermic, and a spontaneous process, accompanied by a decrease in Gibbs energy when the temperature increases. The possible follow-up of this work could consist of directing the research towards other biomaterials. The application of this technique provides a good yield during the removal of Cr (VI) with the advantage of the uses of low-cost and nature-friendly material without any chemical

or physical treatment. Finally, we can say that the application of *Myrtus communis* leaves in this work gives a satisfactory removal efficiency of Cr(VI). It is anticipated that this study may open the way for other studies related to the elimination of toxic compounds from wastewaters in real matrices using this biomaterial.

CONSENT FOR PUBLICATION

Not applicable.

AVAILABILITY OF DATA AND MATERIALS

Not applicable.

FUNDING

None.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest, financial or otherwise.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors warmly thank Dr. Annabel Fernandes and Professor Anna Maria Carrera Lopez of the University of Beira Interior, Portugal, for the valuable assistance in performing the characterization analyses in their laboratory.

REFERENCES

- [1] Rangabhashiyam S, Selvaraju N. Evaluation of the Biosorption Potential of a Novel Caryota Urens Inflorescence Waste Biomass for the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. J Taiwan Inst Chem Eng 2015; 47: 59-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.034>
- [2] Bendjeffal H, Guerfi K, Bouhedja Y, Rebbani N. Immobilization of Complexes of Some Heavy Metals with a 2-(4-Pyridylazo)-Resorcinol "PAR" on Algerian Hydrothermal Clay. Phys Procedia 2009; 2: 889-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.040>
- [3] Liu J, Xue J, Yuan D, Wei X, Su H. Surfactant Washing to Remove Heavy Metal Pollution in Soil: A Review. Recent Innov. Chem. Eng. Formerly Recent Patents Chem Eng 2019; 13: 3-16.
- [4] Rahman Z, Singh VP. Cr(VI) Reduction by Enterobacter Sp. DU17 Isolated from the Tannery Waste Dump Site and Characterization of the Bacterium and the Cr(VI) Reductase. Int Biodeterior Biodegradation 2014; 91: 97-103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.03.015>

- [5] Karthik C, Ramkumar VS, Pugazhendhi A, Gopalakrishnan K, Arulselvi PI. Biosorption and Biotransformation of Cr(VI) by Novel Cellulosimicrobium Funkei Strain AR6. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017; 70: 282-90.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.006>
- [6] Vignati DAL, Dominik J, Beye ML, Pettine M, Ferrari BJD. Chromium(VI) is more toxic than chromium(III) to freshwater algae: a paradigm to revise? *Ecotoxicol Environ Saf* 2010; 73(5): 743-9.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.01.011> PMID: 20138363
- [7] Ma S, Song CS, Chen Y, Wang F, Chen HL. Hematite enhances the removal of Cr(VI) by *Bacillus subtilis* BSn5 from aquatic environment. *Chemosphere* 2018; 208: 579-85.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.037> PMID: 29890496
- [8] Jayakumar R, Rajasimman M, Karthikeyan C. Sorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Marine Green Algae *Halimeda Gracilis*: Optimization, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and Desorption Studies. *J Environ Chem Eng* 2014; 2: 1261-74.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.007>
- [9] Bendjeffal H, Djebli A, Mamane H, et al. Effect of the Chelating Agents on Bio-Sorption of Hexavalent Chromium Using Agave Sisalana Fibers. *Chin J Chem Eng* 2018; 26: 26.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.016>
- [10] Jobby R, Jha P, Yadav AK, Desai N. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. *Chemosphere* 2018; 207: 255-66.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050> PMID: 29803157
- [11] Pradhan D, Sukla LB, Sawyer M, Rahman PKSM. Recent Bioreduction of Hexavalent Chromium in Wastewater Treatment: A Review. *J Ind Eng Chem* 2017; 55: 1-20.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>
- [12] Bhattacharyya KG, Sarma J, Sarma A. Azadirachta indica leaf powder as a biosorbent for Ni(II) in aqueous medium. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 271-8.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.109> PMID: 19008041
- [13] Ng ZG, Lim JW, Isa MH, Pasupuleti VR, Yunus NM, Lee KC. Adsorptive Removal of Hexavalent Chromium Using Sawdust: Enhancement of Biosorption and Bioreduction. *Sep Sci Technol* 2017; 52: 1707-16.
<http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2017.1296868>
- [14] Prabhakaran SK, Vijayaraghavan K, Balasubramanian R. Removal of Cr(VI) Ions by Spent Tea and Coffee Dusts: Reduction to Cr(III) and Biosorption. *Ind Eng Chem Res* 2009; 48: 2113-7.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie801380h>
- [15] Vilardi G, Ochando-Pulido JM, Verdone N, Stoller M, Di Palma L. On the Removal of Hexavalent Chromium by Olive Stones Coated by Iron-Based Nanoparticles: Equilibrium Study and Chromium Recovery. *J Clean Prod* 2018; 190: 200-10.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.151>
- [16] Mohapatra RK, Parhi PK, Thatoi H, Panda CR. Bioreduction of Hexavalent Chromium by *Exiguobacterium Indicum* Strain MW1 Isolated from Marine Water of Paradip Port, Odisha, India. *Chem Ecol* 2017; 33: 114-30.
<http://dx.doi.org/10.1080/02757540.2016.1275586>
- [17] Kumari D, Pan X, Zhang D, Zhao C. Al-Misned, F.A.; Mortuza, M.G. Bioreduction of Hexavalent Chromium from Soil Column Leachate by *Pseudomonas Stutzeri*. *Bioremediat J* 2015; 19: 249-58.
<http://dx.doi.org/10.1080/10889868.2015.1029116>
- [18] Aidi Wannes W, Mhamdi B, Sriti J, et al. Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from myrtle (*Myrtus communis* var. *italica* L.) leaf, stem and flower. *Food Chem Toxicol* 2010; 48(5): 1362-70.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2010.03.002> PMID: 20211674
- [19] Javadian H, Asadollahpour S, Ruiz M, et al. Using Fuzzy Inference System to Predict Pb (II) Removal from Aqueous Solutions by Magnetic Fe₃O₄/H₂SO₄-Activated *Myrtus Communis* Leaves Carbon Nanocomposite. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2018; 91: 186-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.021>
- [20] Rowshan V, Najafian S, Tarakemeh A. Essential oil chemical composition changes affected by leaf ontogeny stages of myrtle (*Myrtus Communis* L.). 2012; 2: 114-7.
- [21] Ghaedi M, Tavallali H, Sharifi M, Kokhdan SN, Asghari A. Preparation of low cost activated carbon from *Myrtus communis* and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2012; 86: 107-14.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.10.012> PMID: 22104325
- [22] Saini S, Gill JK, Kaur J, et al. Biosorption as Environmentally Friendly Technique for Heavy Metal Removal from Wastewater. *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*. Springer 2020; pp. 167-81. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-13-8277-2_10
- [23] Panda SK, Choudhury S. Chromium Stress in Plants. *Braz J Plant Physiol* 2005; 17: 95-102.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1677-04202005000100008>
- [24] Shanker AK, Djanaguiraman M, Venkateswarlu B. Chromium interactions in plants: current status and future strategies. *Metallomics* 2009; 1(5): 375-83.
<http://dx.doi.org/10.1039/b904571f> PMID: 21305140
- [25] Tirez K, Brusten W, Cluyts A, Patyn J, De Brucker N. Determination of Hexavalent Chromium by Species Specific Isotope Dilution Mass Spectrometry and

- Ion Chromatography-1,5- Diphenylcarbazide Spectrophotometry. *J Anal At Spectrom* 2003; 18: 922-32. <http://dx.doi.org/10.1039/B302313C>
- [26] Saeed B, Anwer H, Naqvi S, Siddiqui A, Hashim S. Biosorption of hexavalent chromium metal ions from an aqueous solution of leaves and bark of cinnamonum verum via green route. *SN Appl Sci* 2020; 2.
- [27] Anandkumar J, Mandal B. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. *J Hazard Mater* 2009; 168(2-3): 633-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.136> PMID: 19339109
- [28] Sultan S, Hasnain S. Reduction of toxic hexavalent chromium by *Ochrobactrum* intermedium strain SDCr-5 stimulated by heavy metals. *Bioresour Technol* 2007; 98(2): 340-4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.025> PMID: 16488604
- [29] Kratochvil D, Pimentel P, Volesky B. Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent. *Environ Sci Technol* 1998; 32: 2693-8. <http://dx.doi.org/10.1021/es971073u>
- [30] Franguelli FP, Tannous K, Cione Coppi C. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Raw Coconut Fiber as a Natural Adsorbent. *Chem Eng Commun* 2019; 206: 1437-50. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2018.1557154>
- [31] Tan H, Wang C, Zeng G, Luo Y, Li H, Xu H. Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain. *J Hazard Mater* 2020; 386: 121628. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121628> PMID: 31744729
- [32] Chang J, Deng S, Liang Y, Chen J. Cr(VI) removal performance from aqueous solution by *Pseudomonas* sp. strain DC-B3 isolated from mine soil: characterization of both Cr(VI) bioreduction and total Cr biosorption processes. *Environ Sci Pollut Res Int* 2019; 26(27): 28135-45. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06017-w> PMID: 31363968
- [33] Dhabab JM, Hussien KA, Abbas HA. Removal of Cadmium (II) Ion from wastewater using natural and modified myrtus communis leaves. *J Babylon Univ AppliedSciences* 2014; 22
- [34] Yoshimura M, Amakura Y, Tokuhara M, Yoshida T. Polyphenolic compounds isolated from the leaves of *Myrtus communis*. *J Nat Med* 2008; 62(3): 366-8. <http://dx.doi.org/10.1007/s11418-008-0251-2> PMID: 18415040
- [35] Rao KS, Anand S, Venkateswarlu P. Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Biosorbent Syzygium Cumini Leaf Powder: Kinetic and Equilibrium Studies. *Korean J Chem Eng* 2010; 27: 1547-54. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-010-0243-2>
- [36] Li FT, Yang H, Zhao Y, Xu R. Novel Modified Pectin for Heavy Metal Adsorption. *Chin Chem Lett* 2007; 18: 325-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2007.01.034>
- [37] Ashkenazy R, Gottlieb L, Yannai S. Ashkenazy et al. 1997; 1-10.
- [38] Hlihor RM, Figueiredo H, Tavares T, Gavrilescu M. Biosorption Potential of Dead and Living *Arthrobacter Viscosus* Biomass in the Removal of Cr(VI): Batch and Column Studies. *Process Saf Environ Prot* 2017; 108: 44-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.016>
- [39] Gu Y, Xu W, Liu Y, *et al.* Mechanism of Cr(VI) reduction by *Aspergillus niger*: enzymatic characteristic, oxidative stress response, and reduction product. *Environ Sci Pollut Res Int* 2015; 22(8): 6271-9. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3856-x> PMID: 25408081
- [40] Harish R, Samuel J, Mishra R, Chandrasekaran N, Mukherjee A. Bio-reduction of Cr(VI) by exopolysaccharides (EPS) from indigenous bacterial species of Sukinda chromite mine, India. *Biodegradation* 2012; 23(4): 487-96. <http://dx.doi.org/10.1007/s10532-011-9527-4> PMID: 22119897
- [41] Xu F, Ma T, Shi L, Zhang J. Bioreduction of Cr(VI) by *Bacillus* Sp. QH-1 Isolated from Soil under Chromium-Containing Slag Heap in High Altitude Area. *Ann Microbiol* 2014; 64: 1073-80. <http://dx.doi.org/10.1007/s13213-013-0746-2>
- [42] Saha B, Orvig C. Biosorbents for Hexavalent Chromium Elimination from Industrial and Municipal Effluents. *Coord Chem Rev* 2010; 254: 2959-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>
- [43] Ntuli TD, Pakade VE. Hexavalent Chromium Removal by Polyacrylic Acid-Grafted Macadamia Nutshell Powder through Adsorption-Reduction Mechanism: Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Chem Eng Commun* 2020; 207: 279-94. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2019.1581619>
- [44] dos Santos DC, Adebayo MA, de Fátima Pinheiro Pereira S, *et al.* New Carbon Composite Adsorbents for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. *Korean J Chem Eng* 2014; 31: 1470-9. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-014-0086-3>