

Élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses par adsorption sur feuilles brutes de *Posidonia oceanica* (L.) : cinétiques, équilibres et modélisation

Borhane MAHJOUR^(*), Imen FKH et Mohamed Chaker NCIBI

Laboratoire de chimie, Institut supérieur agronomique de Chott Meriem, BP 47, Sousse 4042, Tunisie.

* E-mail : bomahjoub@yahoo.fr

Résumé

Les feuilles du végétal marin *Posidonia oceanica* (L.) ont été utilisées en tant que nouvel adsorbant biologique pour l'élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses artificiellement contaminées. Les expériences ont été effectuées en batch aussi bien pour les cinétiques que pour les isothermes d'adsorption. Les variables expérimentales étudiées sont le pH, la température, la quantité de biomasse et la concentration initiale de Cr(VI). Le maximum de biosorption a été observé pour un pH = 2. La capacité de biosorption semble être optimisée par une augmentation de la température, de la quantité de biosorbant et de la concentration initiale. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit les cinétiques d'adsorption d'une façon adéquate. De même, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Redlich-Peterson et notamment celui de Langmuir. De plus, l'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption étudié est un phénomène favorable, endothermique et spontané.

Mots clés :

adsorption, feuilles de posidonie, cinétiques, isothermes, thermodynamique

Introduction

Le chrome a de très nombreuses applications industrielles et de grandes quantités de chrome sont dispersées dans l'environnement. Il se présente dans la nature sous plusieurs formes en fonction de son degré d'oxydation. Parmi les deux formes les plus stables (i.e. Cr trivalent et Cr hexavalent), le Cr(VI) représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et de son potentiel carcinogène (Shanker et al., 2005). L'exposition répétée et/ou prolongée à cet élément chimique peut causer des diarrhées, des ulcères et des irritations de la peau et des yeux (Tewari et al., 2005). Les répercussions nocives sur l'écosystème et sur la santé sont d'autant plus graves que le chrome est le

composant majeur de plusieurs filières industrielles, notamment les tanneries et les industries des colorants synthétiques et du cuir (Barnhart, 1997), avec des concentrations variables pouvant atteindre 5 g/L selon l'activité industrielle (Kruger et al., 1997). Plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer le Cr(VI) des effluents industriels avec comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux, notamment dans les pays arides. Parmi ces techniques, on cite la réduction suivie d'une précipitation chimique (Ozer et al., 1997), l'échange ionique (Rengarag et al., 2003), l'osmose inverse (Padilla et Tavani, 1999) et l'adsorption sur charbons actifs commerciaux (Lotfi et Adhoum, 2002).

Cependant, 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 disponibles et bon marché peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable, d'autant que les qualités bioaccumulatrices de la Posidonie vis-à-vis des métaux ont été confirmées (Lafabrie et al., 2007). Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés ces dernières années avec toute une panoplie d'adsorbants potentiels de Cr(VI). Parmi ces matrices adsorbantes, on peut citer l'algue verte *Spirogyra* sp. (Gupta, 2001), les cônes de pin (Ucun et al., 2002), les semences d'*Ocimum basilicum* (Melo et D'Souza, 2004), des biomasses fongiques (Park et al., 2005) et les déchets d'*Araucaria angustifolia* (Brasil et al., 2006).

Ainsi, l'objectif général de cette recherche est de valoriser un déchet ligno-cellulosique en tant que biosorbant de métaux lourds. Plus particulièrement, le présent travail a pour but d'étudier, dans une optique d'optimisation, l'influence de quelques paramètres clés sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par les feuilles d'une biomasse marine très disponible et bon marché, *Posidonia oceanica* (L.), et ce à partir de solutions aqueuses artificiellement polluées. Une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique ont été également réalisées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du présent phénomène de biosorption. Notons que cette biomasse a déjà donné des résultats prometteurs lors d'études d'adsorption du phénol (Ncibi

et al., 2006a), de colorants textiles (Mahjoub et al., 2008 ; Ncibi et al., 2006b) et du bleu de méthylène (Ncibi et al., 2007).

Matériels et méthodes

Préparation de la biomasse adsorbante

Les feuilles de la phanérogame marine endémique du bassin méditerranéen, *P. oceanica*, ont été collectées sur la plage de « El kantaoui-Sousse » (côte Est de la Tunisie). Les feuilles collectées ont été lavées manuellement avec de l'eau distillée afin d'éliminer le sable, puis nettoyées en les frottant par une brosse afin d'éliminer les sels, le calcaire et les sédiments qui tapissent leur surface. Par la suite, elles ont été séchées à l'air libre pendant 24 heures, puis dans une étuve à 40 °C pendant 48 heures. Les feuilles séchées ont ensuite été finement broyées (i.e. taille des particules comprise entre 0,5 et 2 mm), lavées de nouveau à l'eau distillée, puis disposées dans l'étuve à 80 °C pendant 48 h jusqu'à ce que leur poids devienne constant, puis conservées dans des dessiccateurs.

2.2. Préparation de la solution de chrome (VI)

Une solution mère de Cr(VI) a été préparée en solubilisant une quantité déterminée de $K_2Cr_2O_7$ dans de l'eau déionisée de façon à obtenir une concentration égale à 100 mg/L. Les autres concentrations sont obtenues par des dilutions successives. Le pH initial de la solution a été ajusté en ajoutant des solutions diluées à 0,1 M de HCl ou NaOH.

2.3. Procédure expérimentale

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en triplicate, en mettant 0,5 g de broyat de feuilles en contact avec 50 mL de la solution de chrome, et ce pour une concentration (5 – 50 mg/L) et un pH (2 – 6) donnés. Les essais ont été conduits dans un bain-marie thermostaté et agité à 180 oscillations/min. Pour les cinétiques d'adsorption, les échantillons ont été pris à des intervalles de temps prédéterminés, centrifugés pendant 2 min à 5 000 rotation/min puis analysés. Concernant les essais des isothermes, les concentrations initiales utilisées étaient 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 et 50 mg/L. Les prélèvements étaient faits après un temps d'équilibre apparent de 3 heures. La quantité de Cr(VI) adsorbée par gramme de fibres, Q_a (mg/g), est calculée selon la formule suivante :

$$Q_a = (C_i - C_e) \frac{V}{M}$$

où C_i et C_e sont respectivement les concentrations initiale et finale du chrome en solution qui s'expriment en mg/L. V est le volume en litre de la solution et M représente la masse des feuilles de *P. oceanica* en gramme.

Analyse du chrome (VI) en solution

La mesure de la concentration non adsorbée de Cr(VI) a été effectuée selon la méthode colorimétrique standard

(Greenberg et al., 1985). On prélève un échantillon de 1 mL de la solution qu'on mélange en milieu acide avec un agent complexant, le 1,5-diphenylcarbazide. Ainsi, un complexe rose violacé se forme après 10 minutes et son intensité est mesurée par spectrophotométrie à 540 nm.

Résultats et discussion

Influence du temps de contact et de la concentration initiale

La dynamique d'adsorption du Cr(VI) en fonction du temps, illustrée par les courbes de la figure 1, montre que la cinétique est divisée en trois phases : (i) une augmentation linéaire de la capacité de biosorption au cours des trois premières heures, (ii) un régime de transition qui s'étale sur deux heures, et (iii) un plateau qui traduit la saturation des sites actifs d'adsorption. Ainsi, le temps d'équilibre choisi, notamment pour la détermination des isothermes d'adsorption, est fixé à 3 heures.

L'influence de la concentration initiale de chrome (VI) sur la capacité d'adsorption des feuilles de *P. oceanica* a été étudiée pour des concentrations de 5, 10, 20, 40 et 50 mg de chrome par litre de solution et à pH = 2. Les résultats, illustrés dans la figure 1, montrent une augmentation de la quantité de Cr(VI) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de 3 h, la capacité de biosorption enregistre un accroissement de 0,476 à 4,964 mg/g, respectivement pour des concentrations de 5 à 50 mg/L. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de chrome augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. En effet, une concentration initiale plus élevée produit une force de diffusion des ions métalliques entre la phase aqueuse et la phase solide plus importante, ce qui a pour résultat une probabilité plus élevée de collision entre les ions de Cr(VI) et les sites d'adsorption de la biomasse. Le même phénomène a été également signalé par Uzun et al. (2002), Park et al. (2005) et Ncibi et al. (2008).

Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 6. Les résultats, présentés sur la figure 2, ont montré que la quantité maximale de Cr(VI) adsorbée se produit à pH = 2 avec 1,88 mg/g, pour une concentration initiale de 20 mg/L. La capacité d'adsorption diminue fortement lorsque le pH de la solution passe de 2 à 3, avec une quantité adsorbée égale à 0,33 mg/g. Au-delà de cette valeur de pH, la capacité d'adsorption diminue toujours, mais de façon moins significative, pour enregistrer sa plus faible valeur à pH = 7 avec 0,17 mg/g. Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH = 2, les groupements fonctionnels présents à la surface des particules de posidonie (i.e. groupement hydroxyles, carboxyles, phosphonates et sul-

fonates) subissent une forte protonation, ce qui confère aux biopolymères pariétaux une charge globale positive. D'autre part, les formes ioniques du chrome hexavalent qui peuvent être présentes en solution sont de nature anioniques telles que HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ (Donmez et Aksu, 2002 ; Tewari et al., 2005), et ce pour des pH allant de 1.5 à 4 (Ucun et al., 2002). Ainsi, la biosorption mise en jeu lors de la présente étude semble être essentiellement due à un phénomène d'attraction électrostatique. De plus, la capacité d'adsorption enregistrée diminue avec l'augmentation du pH. En effet, plus le pH augmente, plus la solution est concentrée en radicaux hydroxyles (OH^-) libres qui sont susceptibles de concurrencer les espèces anioniques de Cr(VI) sur les sites actifs d'adsorption disponibles à la surface des feuilles de *P. oceanica*. La même tendance vis-à-vis de l'influence du pH sur l'adsorption du Cr(VI) a été également signalée pour d'autres matrices biologiques telles que l'algue *Dunaliella* sp. (Donmez et Aksu, 2002), les cônes de *Pinus sylvestris* (Ucun et al., 2002) et le mycélium du champignon *Lentinus sajor-caju* (Bayramoglu et al., 2005).

Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sur les feuilles de *P. oceanica*, pour une concentration initiale de 20 mg/L et à un pH = 2, est illustrée par la figure 3. Une nette amélioration de la capacité de biosorption à l'équilibre est enregistrée au fur et à mesure que la température augmente, et ce dans les conditions opératoires utilisées. En effet, en augmentant la température de la réaction de 16 à 60 °C, la quantité de chrome adsorbée à l'équilibre a augmenté de 1.08 à 1.82 mg/g. La relation entre la constante de vitesse d'une réaction et la température est généralement traduite par l'équation générale d'Arrhénius :

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

où k est la constante de vitesse de la réaction, A le facteur préexponentiel (de même unité que k), R la constante universelle des gaz (8.314 J.mol⁻¹K⁻¹) et T la température absolue (K).

Ainsi, la représentation graphique de la variation de $\ln K_2$ en fonction de $1/T$ (figure non représentée), où K_2 est la constante de vitesse d'adsorption relative au pseudo-second ordre, donne lieu à une droite à partir de laquelle l'énergie d'activation E_a a pu être estimée à une valeur de 6,9 kJ/mol. Bien qu'étant relativement faible, l'énergie d'activation déterminée confirme que la vitesse d'adsorption est significativement sensible à la température. Ainsi, la biosorption du Cr(VI) sur les feuilles de *P. oceanica* semble bien être un phénomène thermodépendant. Ce phénomène peut être dû à une augmentation relative de la mobilité des ions chromates en solution, ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part, et les faits parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part. Des résultats similaires ont également été signalés par

d'autres équipes de recherche, notamment Arica et Bayramoglu (2005), Tewari et al. (2005) et Ncibi et al. (2008). Notons que la nature endothermique du présent phénomène de biosorption sera confirmée ultérieurement lors de l'étude thermodynamique.

Influence de la quantité de biomasse

Des masses de 2, 6, 10 et 14 grammes de feuilles de *Posidonia* ont été séparément mises en contact avec un litre de solution de 20 mg/L de Cr(VI) à pH = 2. La figure 3 montre que la quantité de chrome adsorbée à l'équilibre a augmenté d'une façon significative dans la gamme pondérale examinée. En outre, on observe que le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 14 grammes de feuilles de *P. oceanica* par litre de solution (99.3 % de taux de rétention) et le minimum de rétention est observé pour une masse de 2 grammes de feuilles (93.8 % de taux de rétention).

L'augmentation du taux de rétention du chrome hexavalent en fonction de l'augmentation de la masse de biosorbant est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la biomasse méditerranéenne. Cette même tendance a été rapportée par Dakiky et al. (2002) qui ont travaillé sur la biosorption de Cr(VI) sur laine, sciure de bois, aiguilles de pin, coques d'amandes et feuilles de cactus.

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique de biosorption du Cr(VI) sur les feuilles broyées de *Posidonia*, le modèle du premier ordre de Lagergren et celui de pseudo-second ordre ont été utilisés pour corrélation avec les données expérimentales. L'équation du premier ordre de Lagergren s'écrit comme suit :

$$\log(Q_e - Q) = \log Q_e - \frac{K_{ad}}{2.303} t$$

où Q_e et Q (en mg/g) sont les quantités de Cr(VI) adsorbées, respectivement à l'équilibre et à un temps t , et K_{ad} (min⁻¹) est la constante du modèle de Lagergren. A partir des droites $\log(Q_e - Q)$ contre t (cf. figure 5a) obtenues pour la biosorption de Cr(VI) sur les feuilles de *Posidonia*, la constante K_{ad} ainsi que la quantité calculée de colorant adsorbée (Q_{ecal}) ont été déterminées respectivement à l'aide des pentes et de l'intersection au niveau de l'axe des ordonnées (tableau 1).

L'expression du modèle de deuxième ordre s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

où K_2 est la constante relative à ce modèle (g/mg min).

La représentation graphique de la variation du rapport t/Q en fonction de t donne lieu à des droites (cf. figure 5b) à partir desquelles les valeurs théoriques K_2 et Q_{ecal} sont déterminées, respectivement à l'aide des pentes et des

ordonnées à l'origine. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 1. Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de cinétique du pseudo-second ordre se sont avérés les plus élevés lorsque l'on a enregistré une valeur minimale de 99,8 % pour les concentrations en Cr(VI) de 10 et 20 mg/L. De plus, les valeurs de Q_e calculées suivant le modèle de pseudo-second ordre s'approchent de façon très cohérente des valeurs déterminées expérimentalement. D'ailleurs, dans la plupart des systèmes d'adsorption étudiés, le modèle de premier ordre — et en particulier l'équation de Lagergren — corrèle mal les valeurs expérimentales le long de toute la période d'adsorption et est plutôt généralement applicable lors des premières 20-30 minutes du processus d'adsorption (Mohan et al., 2002). Par conséquent, il semble que la réaction mise en jeu lors du présent phénomène de biosorption sur la biomasse brute soit du second ordre, suggérant ainsi un probable processus de chimisorption, où seraient mises en jeu des forces de valence, issues d'un échange ou d'un partage d'électrons entre les ions dichromates et les bio-polymères de l'adsorbant. La même tendance a été également reportée lors de plusieurs études sur la biosorption par les fibres de *Posidonia Oceanica*, de colorants réactifs et directs (Mahjoub et al., 2008), de phénol (Ncibi et al., 2006), de bleu de méthylène (Ncibi et al., 2007).

Modélisation des isothermes d'adsorption

Les courbes expérimentales d'adsorption du présent travail ont été ajustées aux modèles de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson en utilisant le logiciel SPSS 13.0. Les formes non linéaire et linéaire de l'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918) sont respectivement représentées par les équations suivantes :

$$Q_a = \frac{Q^{\circ} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

$$\frac{C_e}{Q_a} = \frac{1}{K_L \cdot Q^{\circ}} + \frac{C_e}{Q^{\circ}}$$

où Q_a est la quantité de polluant adsorbée à la surface du support à l'équilibre (en mg/g), Q° représente la quantité maximale d'adsorbant (en mg/g) et K_L la constante relative à l'énergie d'adsorption (en L/g).

La représentation graphique de la variation du rapport (C_e/Q_a) en fonction de (C_e) donne lieu à des droites à partir desquelles les valeurs théoriques Q° et K_L sont calculées à l'aide des pentes et des ordonnées à l'origine. Les formes non linéaire et linéaire de l'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906) sont données par les équations suivantes :

$$Q_a = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln Q_a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

tel que K_F est la constante de Freundlich et n un facteur relatif à l'intensité d'adsorption, appelé aussi facteur d'hétérogénéité.

La représentation graphique de la variation de $\ln Q_a$ en fonction de $\ln C_e$ conduit à des droites de régressions à partir desquelles les valeurs théoriques n et K_F sont calculées. Pour le modèle de Redlich-Peterson (Jossens et al., 1978), il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique :

$$Q_a = (A_{R-P} \cdot C_e) / (1 + K_{R-P} \cdot C_e^{\beta})$$

Avec la forme linéaire suivante :

$$\ln \left(\frac{A_{R-P} \cdot C_e}{Q_e} - 1 \right) = \beta \cdot \ln(C_e) + \ln K_{R-P}$$

où, A_{R-P} (L/mg), et K_{R-P} (L/g) sont des constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson, et β , l'exposant de ce modèle.

Notons que le calcul de la constante A_{R-P} nécessite une méthode d'affinement par itération et que l'exposant β , oscillant entre 0 et 1, confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand $\beta = 1$ et la forme de la loi d'Henry (i.e. le modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions) pour $\beta = 0$.

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de détermination (R^2) d'une part, et le pourcentage de déviation de l'erreur (%D) d'autre part. Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus de biosorption si la déviation de l'erreur est inférieure à 5 % et le coefficient R^2 est supérieur à 95%. (%D) est calculé selon la formule suivante :

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(Q_e - Q_{calc.}) / Q_e| \right) \times 100 \quad (\%)$$

où N est le nombre de points expérimentaux et $Q_{calc.}$ est la quantité calculée de Cr(VI) adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g).

Les résultats relatifs aux constantes des différents modèles pour une température de 30 °C ainsi que les pourcentages de la déviation de l'erreur sont donnés au tableau 2. L'ajustement des données expérimentales à l'équilibre avec les isothermes de Langmuir, Freundlich et Redlich-

Peterson est illustré par la figure 5. Il en sort que les modèles de Langmuir et de Redlich-Peterson sont les plus appropriés pour décrire le présent phénomène d'adsorption, et ce en se basant sur des coefficients de détermination très élevés (99,3 % et 98,0 %, respectivement) et des pourcentages de déviation de l'erreur assez faibles (2,34 % et 3,60 % respectivement pour Langmuir et Redlich-Peterson). Concernant le modèle de Freundlich, bien que le coefficient de corrélation soit assez élevé ($r = 0,97$), la variation de l'erreur calculée s'élève à 9,2 %. Ainsi, le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire le présent processus de biosorption. De plus, ceci est d'autant plus confirmé que l'exposant n , est relativement proche de l'unité (0,75) ce qui fait que les équations mathématiques de Redlich-Peterson et de Langmuir sont également assez semblables. Par conséquent, les hypothèses mécanistiques liées au phénomène de biosorption observé sont celles suggérées par le modèle de Langmuir, à savoir une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaires.

De plus, nous avons effectué une étude comparée des capacités d'adsorption de Cr(VI) entre les feuilles de *P. oceanica* et d'autres adsorbants potentiels (dont les fibres de posidonie), sur la base de la quantité de chrome adsorbée à l'équilibre selon le modèle de Langmuir, en tenant compte des conditions expérimentales utilisées. Les résultats de cette comparaison, illustrés dans le tableau 3, ont montré que la biomasse marine à son état brut possède un potentiel d'adsorption intéressant, susceptible d'éliminer le Cr(VI) des effluents aqueux. En effet, par rapport à une sciure pyrolysée, une argile (bentonite) et même un charbon actif issu des coques de noix de coco, les feuilles de posidonie possèdent une meilleure capacité d'adsorption. Cependant, vis-à-vis d'autres matériaux, cette capacité semble être relativement modérée. Ainsi, pour pouvoir concurrencer des adsorbants encore plus performants, des prétraitements chimiques du biosorbant ainsi que le couplage de ces fibres avec des microorganismes (bactéries ou champignons) immobilisés peuvent être envisagés. Des essais à ce sujet sont en cours.

Étude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être pris en considération afin de qualifier les processus d'adsorption sont l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre d'adsorption; ΔG° (kJ/mol) due au transfert d'une mole de soluté de la solution à l'interface solide/liquide, l'enthalpie d'adsorption; ΔH° (kJ/mol) ainsi que l'entropie d'adsorption; ΔS° (J/mol/K). Ces grandeurs ont été calculées selon les équations (9, 10) suivantes :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln(Kd)$$

$$\ln(Kd) = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

où, Kd est la constante d'équilibre d'adsorption déduite à partir de la pente du graphe $\ln(Qa)$ en fonction de C_e (Sawalha et al., 2005), R est la constante des gaz parfaits et T la température en °Kelvin. Les calculs ont été effectués pour un intervalle de température de 16 à 60°C. Les résultats sont représentés dans le tableau 4.

La valeur positive de (ΔH°) obtenue indique que le processus d'adsorption du Cr(VI) est de nature endothermique. Ceci confirme donc les résultats discutés précédemment qui montraient une rétention augmentée par l'élévation de la température de la solution. Aussi, la valeur relativement élevée de ΔH° (83 kJ/mol) confirme l'idée que la liaison des molécules du chrome sur les feuilles de *P. oceanica* est vraisemblablement de type chimique.

D'autre part, la valeur positive de (ΔS°) indique la bonne affinité du biosorbant vis-à-vis des ions de Cr(VI) et traduit l'augmentation du facteur « désordre » au niveau de l'interface solide/solution avec quelques éventuels changements structuraux de l'adsorbant et du biosorbant durant le processus d'adsorption. Par ailleurs, les valeurs négatives de (ΔG°) montrent que le processus d'adsorption étudié est spontané jusqu'à une température de 45 °C. Au-delà de cette température, le phénomène acquiert une nature non spontanée (Smith et Van Ness, 1987).

Conclusion

Dans le présent travail de recherche, nous avons étudié la capacité de biosorption du chrome hexavalent par des feuilles d'un végétal marin très disponible sur les côtes méditerranéennes, *Posidonia oceanica* (L.). Il a été démontré que la capacité d'adsorption à l'équilibre peut être optimisée en augmentant la quantité de biomasse, en élevant la température, en augmentant la concentration initiale de chrome et en fixant le pH de la solution à une valeur de 2. La modélisation des isothermes a révélé que les modèles de Redlich-Peterson et Langmuir décrivent d'une manière satisfaisante le présent processus d'adsorption. Pour les paramètres thermodynamiques, l'analyse des résultats a montré que l'adsorption du Cr(VI) sur feuilles de posidonie est un phénomène spontané, endothermique et favorable. D'autre part, les résultats de l'étude thermodynamique et de la modélisation des cinétiques d'adsorption suggèrent que l'adsorption du Cr(VI) sur les feuilles de *P. oceanica* est un phénomène essentiellement chimique, probablement combiné à des interactions de nature physique.

Compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude, les feuilles de *P. oceanica*, bon marché et assez disponibles, pourraient être considérées comme un matériau biologique assez prometteur pour être utilisé en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination du chrome (VI) présent dans les effluents liquides.

Références bibliographiques

- Arica, M.Y. et G. Bayramoglu, "Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 253, 203-211 (2005).
- Babel, S. et T.A., Kurniawan, "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan". *Chemosphere*, 54, 951-967 (2004).
- Barnhart, J., "Occurrences, uses, and properties of chromium". *Regulat. Toxicol. Pharmacol.*, 26, 3-7 (1997).
- Bayramoglu, G., G., Elik, E., Yalçın, M., Yılmaz et M.Y., Arıca, "Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr(VI) removal efficiencies from aqueous medium". *J. Hazard. Mater.*, B119, 219-229 (2005).
- Brasil, J.L., R.R., Ev, C.D., Milcharek, L.C., Martins, F.A., Pavan, A.A., dos Santos, L.P., Dias, J., Dupont Zapata, C.P. Norena et E.C., Lima, "Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes". *J. Hazard. Mater.*, B133, 143-153 (2006).
- Dakiky, M., M., Khamis, A., Manassra et M., Mereb, "Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents". *Adv. Environ. Res.*, 6, 533-540 (2002).
- Daneshvar, N., D. Salari, et S., Aber, "Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake". *J. Hazard. Mater.*, B94, 49-61 (2002).
- Donmez, G. et Z., Aksu, "Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species". *Process Biochem.*, 38, 751-762 (2002).
- Gardea, J.L., K.J., Tiemann, V., Armendariz, L., Bess, R.R., Chianelli, J., Rios, J.G., Parsons et G., Gamez, "Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural by products of *Avena monida* (oat) biomass". *J. Hazard. Mater.*, 80, 175-181 (2000).
- Greenberg, A.E., R.R., Trussell et L.S., Clescery, "Standard methods for the examination of water and wastewater". (APHA), 16^e édition ; AWWA-WPCF, Washington DC (1985).
- Gupta, V.K., A.K., Shrivastava et Neeraj, J., "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species". *Water Res.*, 35, 4079-4085 (2001).
- Hamadi, N.K., X.D., Chen, M.M., Farid et M.G.Q., Lu, "Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust". *Chem. Eng. J.*, 84, 95-105 (2001).
- Jossens, L., J.M., Prausnitz, W., Fritz, U., Schlunder, A.L., Myers, "Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions". *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1097-1106 (1978).
- Khan, S.A., R., Rehman et M.A., Khan, "Adsorption of chromium (III), chromium (VI), and silver (I) on bentonite". *Waste Manag.*, 15, 271-282 (1995).
- Kruger, L.T., Anderson et J., Coats, "Phytoremediation of Soil and Water Contaminants". ACS Symposium Series. Washington DC, American Chemical Society, vol. 664, 274-282 (1997).
- Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403 (1918).
- Lotfi, M. et N., Adhoum, "Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater". *Sep. Purif. Technol.*, 137-146 (2002).
- Mahjoub, B., M.C., Ncibi et M., Seffen, "Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non conventionnel : Les fibres de *Posidonia oceanica* (L.) Delile". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(1), 23-29 (2008).
- Melo, J.S. et S.F., D'Souza, "Removal of chromium by mucilaginous seeds of *Ocimum basilicum*". *Biores. Technol.*, 92, 151-155 (2004).
- Mohan, S.V., N.C., Rao, J., Karthikeyan, "Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study". *J. Hazard. Mater.* B90, 189-204 (2002).
- Ncibi, M.C., B., Mahjoub et M., Seffen, "Biosorption of phenol onto *Posidonia oceanica* (L.) seagrass in batch system: Equilibrium and kinetic modelling". *Cnd. J. Chem. Eng.*, 84, 495-500 (2006a).
- Ncibi, M.C., B., Mahjoub et M., Seffen, "Studies on the biosorption of textile dyes from aqueous solutions using *Posidonia oceanica* (L.) leaf sheaths fibres". *Adsorpt. Sci. Technol.*, 24 (6), 461-473 (2006b).
- Ncibi, M.C., B., Mahjoub et M., Seffen, "Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres". *J. Hazard. Mater.*, B139, 280-285 (2007).
- Ncibi, M.C., B., Mahjoub et M., Seffen, « Etude de la biosorption du chrome par une biomasse méditerranéenne ». *Rev. Sci. Eau*, vol. 21(4), 441-449 (2008).
- Ozer, A., H.S., Altundogan, M., Erdem et F., Tümen, „A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool". *Environ. Pollut.*, 97, 107-112 (1997).
- Padilla, A.P. et E.L., Tavani, "Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis". *Desalination*, 129, 219-226 (1999).
- Park, D., Y.S., Yun et J.M., Park, "Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics". *Process Biochem.*, 40, 2559-2565 (2005).
- Rengaraj, S., C.K., Joo, Y., Kim et J., Yi, "Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: I200H, I500H and IRN97H". *J. Hazard. Mater.*, 102, 257-275 (2003).
- Sawalha, M.F., J.L., Gardea-Torresdey, J.G., Parsons, G., Saupe et J.R., Peralta-Videa, "Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES". *Microchem. J.*, 81, 122-132 (2005).
- Shanker, A., C., Cervantes, H., Loza-Tavera et S., Avudainayagam. "Chromium toxicity in plants". *Environ. Inter.*, 31, 739-753 (2005).
- Tewari, N., P., Vasudevan et B., Guha, "Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*". *Biochem. Eng. J.*, 23, 185-192 (2005).
- Tunali, S., I., Kiran, T. et Akar, "Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass". *Minerals Eng.*, 18, 681-689 (2005).
- Ucun, H., Y.K., Bayhan, Y., Kaya, A., Cakici et O.F., Algur, "Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*". *Biores. Technol.*, 85, 155-158 (2002).

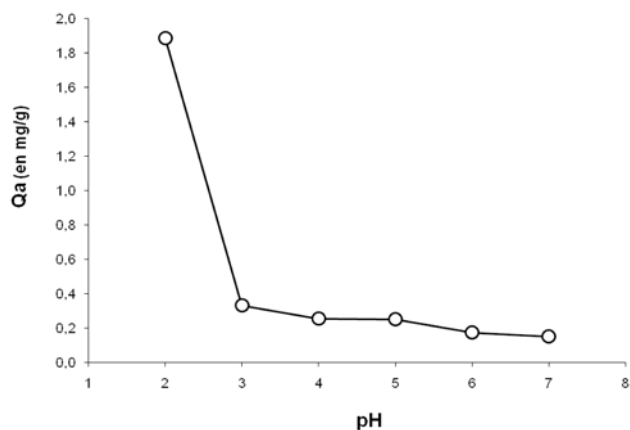


Figure 1 : Influence du pH sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par les feuilles de posidonie (ratio solide/liquide = 10 g/L, concentration initiale = 20 mg/L, température = $16 \pm 1^\circ\text{C}$)

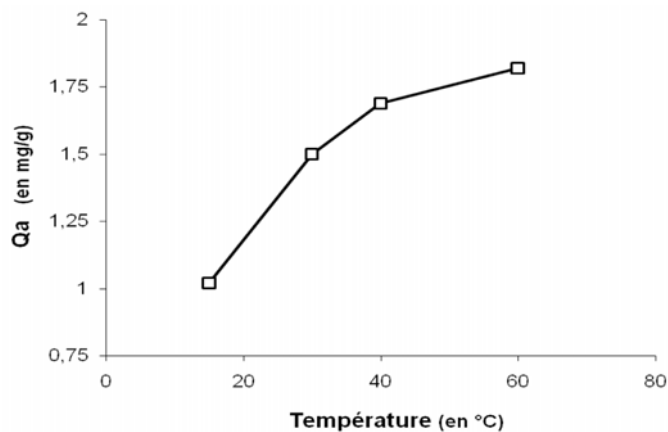


Figure 2 : Influence de la température sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par les feuilles de posidonie (Ratio solide/liquide = 10 g/L, concentration initiale = 20 mg/L, pH = 2)

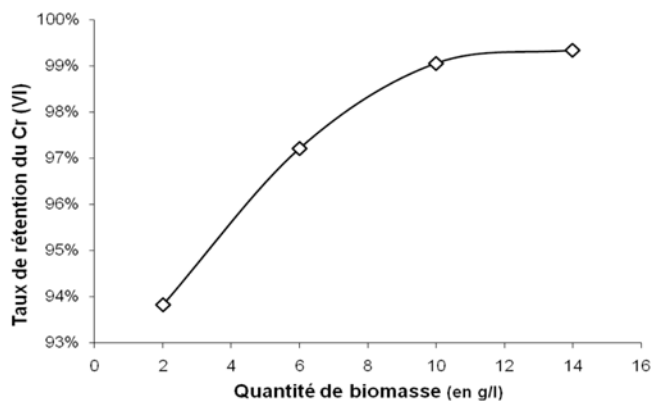


Figure 3 : Influence de la quantité de fibres sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par les feuilles de posidonie (concentration initiale = 20 mg/L, pH = 2, température = $30 \pm 2^\circ\text{C}$)

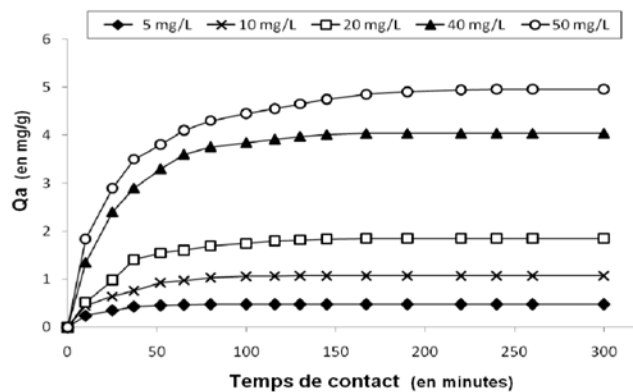


Figure 4 : Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par les feuilles de posidonie (ratio solide/liquide = 10 g/L, pH = 2, température = $16 \pm 1^\circ\text{C}$)

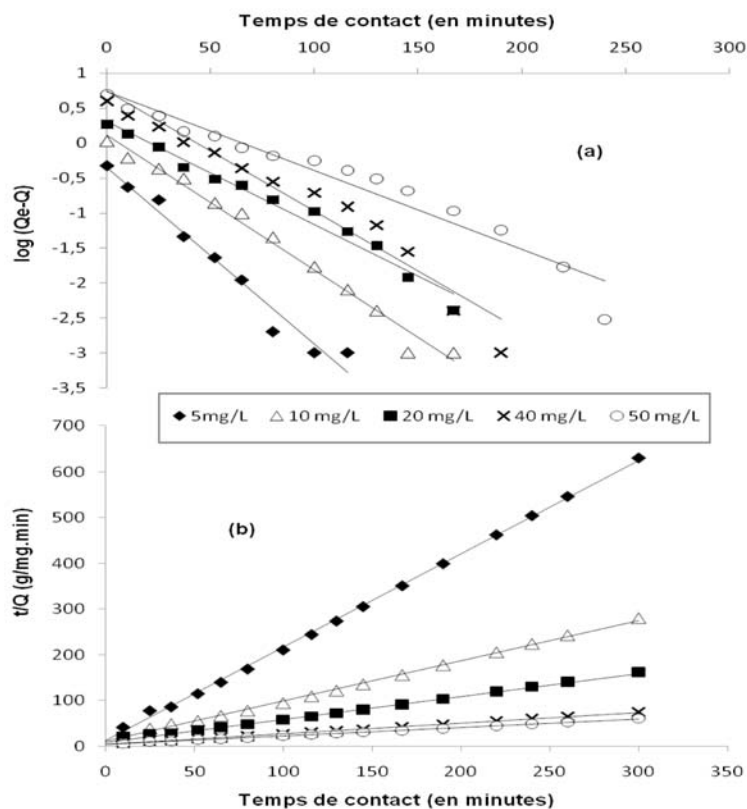


Figure 5 : Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption de Cr (VI) sur feuilles de *P. oceanica* avec le modèle de premier-ordre de Lagergren (a) et de pseudo-second ordre (b) (ratio solide/liquide = 10 mg/g ; Température = $16 \pm 1^\circ\text{C}$, pH initial = 2)

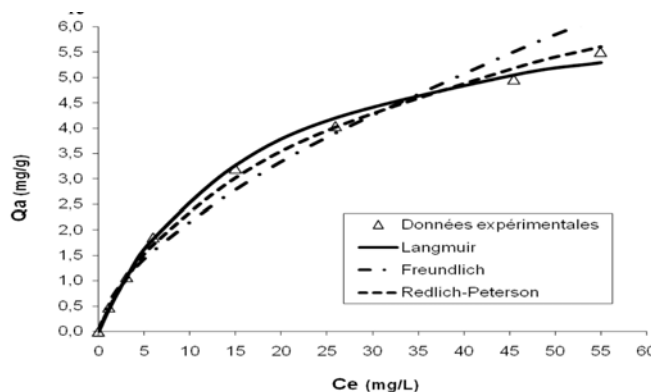


Figure 6 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption relative à la biosorption de chrome (VI) sur feuilles de *P. oceanica* pour une température égale à $16 \pm 1^\circ\text{C}$

<i>Langmuir</i>	
Q° (capacité maximale d'adsorption)	6,90
K_L (constante de Langmuir)	0,06
R^2	0,993
%D (pourcentage de déviation de l'erreur)	2,34
<i>Freundlich</i>	
K_F (constante de Freundlich)	0,53
n (facteur relatif à l'intensité d'adsorption)	1,63
R^2	0,966
%D	9,19
<i>Redlich-Peterson</i>	
$a_{R,P}$ (constante de Redlich-Peterson)	0,51
$K_{R,P}$ (constante de Redlich-Peterson)	0,19
β (exposant de Redlich-Peterson)	0,75
R^2	0,980
%D	3,60

Tableau 2 : Constantes de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson relatives à la biosorption de chrome (VI) sur feuilles brutes de *P. oceanica*

Concentration (mg/L)	Lagergren premier-ordre				Pseudo-second-ordre		
	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	$K_{ad} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-2}$ (g/mg.min)	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
5	0,48	5,83	0,71	0,972	2,36	0,49	0,999
10	1,07	4,44	1,12	0,986	1,14	1,13	0,998
20	1,86	3,39	1,36	0,978	0,77	2,00	0,997
40	4,04	3,96	2,10	0,950	0,94	4,30	0,999
50	4,96	2,60	2,08	0,948	0,63	5,39	0,998

Tableau 1 : Constantes des modèles de premier-ordre et de pseudo-second-ordre relatives à la modélisation de la cinétique de biosorption du Cr(VI) sur feuilles de *P. oceanica*, à différentes concentrations initiales (ratio solide/liquide = 10 mg/L, température = 16°C , pH = 2).

Adsorbants	Température ($^\circ\text{C}$)	pH	Capacité d'adsorption Q° (mg/g)	Références
Feuilles de <i>P. oceanica</i>	16	2	4,96	Cette étude
Fibres de <i>P. oceanica</i>	30	2	3,34	Ncibi et al., 2008
Feuilles de cactus	30	2	7,08	Dakiky et al., 2002
Charbon actif commercial	20	4	4,72	Babel et Kurniawan, 2004
Tiges d' <i>Atriplex canescens</i>	25	5	3,4	Sawalha et al., 2005
Feuilles d'agaves	22	2	3,3	Gardea et al., 2000
Sciures pyrolysées	30	2	2,2	Hamadi et al., 2001
Charbon issu des coques de noix de coco	22	6	2,18	Babel et Kurniawan, 2004
Bentonite	25	2	0,57	Khan et al., 1995
<i>Neurospora crassa</i>	25	1	0,43	Tunali et al., 2005
Croûte de soja	28	1	0,28	Daneshvar et al., 2002

Tableau 3 : Capacités d'adsorption d'adsorbants non prétraités vis à vis du chrome (VI)

	Enthalpie libre, ΔG° (kJ/mol)				Enthalpie, ΔH° (kJ/mol)	Entropie, ΔS° (J/mol/K)
	15 $^\circ\text{C}$	30 $^\circ\text{C}$	45 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$		
Cr (VI)	-4,42	-1,15	2,23	7,36	83,00	271,45

Tableau 4 : Paramètres thermodynamiques relatives à la biosorption de chrome (VI) sur feuilles brutes de *P. oceanica*