



Phycoremediation of hexavalent chromium in simulated wastewater by *Halopteris scoparia* (Linnaeus) Sauvageau (Ochrophyta, Phaeophyceae)

Z. Belattmania¹, R. Zrid¹, A. Reani¹, S. Tahiri², A. Eddaoui¹, H. Loukili¹,
M. Mokhtari¹, A. El Gharmali³, A. Zarrouk⁴, F. Bentiss⁵, B. Sabour^{1*}

⁽¹⁾ E.R. Algologie – Laboratoire de Biotechnologie Végétale, Ecologie et Valorisation des Ecosystèmes –
Faculté des Science, Université Chouaïb Doukkali, B.P. 20, El-Jadida 24000, Maroc.

⁽²⁾ Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement – Faculté des Science, Université Chouaïb Doukkali,
B.P. 20, El-Jadida 24000, Maroc.

⁽³⁾ Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement – Faculté des Sciences Semlalia,
Université Cadi Ayyad, B.P. 2390, Marrakech 40000, Maroc.

⁽⁴⁾ LCAE-URAC18 – Faculté des Sciences, Université Mohammed Premier, B.P. 717, Oujda 60000, Maroc.

⁽⁵⁾ Laboratoire de Catalyse et de Corrosion des Matériaux – Faculté des Science, Université Chouaïb
Doukkali, B.P. 20, El-Jadida 24000, Maroc.

Received 12 Jul 2015, Revised 23 Jul 2015, Accepted 24 Jul 2015

*Corresponding author: E-mail: sabour.b@ucd.ac.ma

Abstract

Chromium is one of the problematic heavy metals which is produced by various industries. Particularly, hexavalent chromium is an acute carcinogen and more mobile and toxic than trivalent chromium. In this work, the experimental parameters that affect the sorption process of hexavalent chromium by raw biomass of the brown seaweed *Halopteris scoparia* (Ochrophyta, Phaeophyceae) using batch tests was studied (pH, biomass dosage, contact time, initial metalloid concentration). The elimination of hexavalent chromium was strictly pH dependent, and maximum sorption was obtained at more acidic pH (1-2). The chromium abatement rate exceeds 90% from the first minutes before reaching equilibrium from 15 minutes contact time. The sorption capacity at different initial chromium ion concentrations ranging from 10 to 250 mg/L approximates a total removal (85 - 100%) while the removal efficiency surrounds 40% for concentrations higher than 300 mg/L suggesting the saturation of binding sites of the biomass at higher concentration levels. The isotherm data were found to be well fitted by linear *Langmuir* equation. Pseudo-second order model was found appropriate to explain the adsorption kinetics more effectively. This study suggests that the brown seaweed *Halopteris scoparia* could be used as an effective biosorbant for hexavalent chromium removal from aqueous solution.

Keywords: Brown seaweed, *Halopteris scoparia*, Hexavalent Chromium, Biosorption.

Résumé

Le chrome est l'un des métaux les plus employés en industrie et ses sels hexavalents sont considérés parmi les polluants les plus toxiques à cause de leurs propriétés cancérogènes. Dans ce travail, sont présentés et discutés les résultats de remédiation des eaux chargées en chrome hexavalent par des biomasses d'*Halopteris scoparia* (Ochrophyta, Phaeophyceae). Plusieurs expérimentations ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres opératoires régulant les rendements d'élimination de ce polluant (pH, dosage de la biomasse, temps de contact, concentration initial en métal). L'efficacité d'élimination du chrome hexavalent est importante aux faibles valeurs de pH entre 1 et 2. L'étude de la cinétique montre que la vitesse d'élimination du chrome hexavalent est très rapide avec un pourcentage d'abattement du chrome hexavalent d'environ 90% dans les premières minutes de contact avant d'atteindre l'équilibre à 15min. Le modèle cinétique pseudo-second ordre fournit un ajustement parfait des données expérimentales du système adsorbant/adsorbât étudié. D'autre part, les résultats obtenus révèlent une capacité très élevée d'abattement du chrome de l'ordre de 85 à 100% pour des concentrations en chrome allant jusqu'à 250 mg/L et avec des rendements d'élimination supérieurs à 40 % pour les concentrations dépassant les 300 mg/L. Par ailleurs, l'ajustement le plus satisfaisant des données expérimentales a été obtenu par des isothermes d'adsorption selon le modèle de *Langmuir*. Ces performances exceptionnelles permettent de considérer les biomasses de *Halopteris scoparia* comme de bons candidats pour l'élaboration de systèmes de phycoremédiation des eaux industrielles chargées en chrome.

Mots clés : Algue brune, *Halopteris scoparia*, Chrome Hexavalent, Biosorption.

1. Introduction

La plupart des effluents provenant des procédés industriels représentent des sources importantes de pollution par les métaux lourds. L'émission de ces rejets dans le milieu récepteur sans traitement préalable peut provoquer un impact négatif sur l'environnement et par conséquent sur la santé humaine. Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalents du chrome (Cr(VI)) sont utilisés dans la peinture, la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois, l'industrie papetière, etc... Les sels trivalents du chrome (Cr(III)) sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie [1, 2]. Le Cr(VI) est très soluble dans l'eau ce qui lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes aquatiques [3, 4]. La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le Cr(VI) est beaucoup plus toxique que le Cr(III). L'absorption excessive de chrome (III) peut, néanmoins, provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, les poussières ou les particules de sol peut provoquer des allergies cutanées [5, 6]. Le chrome est cependant un oligo-nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. Une carence aigue en cet élément peut provoquer des problèmes cardiaques et des perturbations endocrinologiques [5, 7, 8].

Diverses technologies sont disponibles pour l'élimination de ces polluants toxiques des effluents industriels tels que la précipitation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions et les technologies de séparation membranaire [9, 10]. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés, des exigences énergétiques et en réactifs et / ou la production de boues toxiques ou autres déchets qui nécessitent des processus adéquats d'élimination [10]. Ces technologies usuelles peuvent également être inefficaces ou extrêmement coûteuses lorsque les concentrations des métaux initiaux sont de l'ordre de 10 à 100 mg/L [11]. Pour ces raisons, des technologies alternatives et rentables sont nécessaires pour l'élimination de ces polluants. La biosorption des métaux lourds en milieu aqueux est une technologie relativement nouvelle pour le traitement de certaines eaux usées industrielles. Elle est définie comme l'accumulation et la concentration de polluants à partir de solutions aqueuses sur des matériaux biologiques, permettant ainsi la récupération et / ou l'élimination des polluants de l'environnement [12]. Les principaux avantages de la technologie de biosorption sont l'efficacité à réduire rapidement la concentration des ions de métaux lourds à des niveaux très bas et sans la production de boues [13]. Ces caractéristiques font de la biosorption une alternative idéale pour traiter les eaux usées [14]. Les algues brunes en particulier contiennent de fortes teneurs en acide alginique et en fucanes sulfatés. Il a été démontré que ce genre de polymères, généralement inexistant chez les plantes terrestres, permettent aux algues marines d'adsorber sélectivement les ions métalliques [15, 16]. Dans ce contexte, ce travail présente et discute les résultats d'essais d'élimination du chrome hexavalent par des biomasses issues de la Pheophyceae *Halopteris scoparia* récoltée des côtes rocheuses de la ville d'El Jadida au Maroc.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation de la biomasse algale

L'algue brune *Halopteris scoparia* a été récoltée des côtes de la ville d'El Jadida (Atlantique Nord, Maroc). Ramenée au laboratoire, la biomasse a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les sels et les débris adhérant aux thalles. La biomasse algale a été séchée à l'air libre puis passée à l'étuve à 60 °C jusqu'à ce que le poids devienne constant. L'algue séchée a été ensuite broyée pour obtenir une poudre fine qui servira par la suite aux différents tests de biosorption.

2.2. Préparation et analyses du chrome hexavalent en solution aqueuse

La solution mère du chrome a été préparée par dissolution de $K_2Cr_2O_7$ dans l'eau distillée (1g/L). Deux méthodes d'analyses ont été utilisées pour déterminer la concentration du chrome résiduel. Tout d'abord, la méthode colorimétrique standardisée [17] a été utilisée pour déterminer la concentration du Cr (VI) qui forme avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) un complexe rouge-violet mesuré par spectrophotométrie à 540 nm en utilisant un spectrophotomètre JENWAY 6300. Ensuite, la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a été utilisée pour mesurer la concentration en chrome total résiduel afin de s'assurer de la biosorption ou, à défaut,

de la réduction du métal lors du traitement. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme UNICAM 929.

2.3 Essais expérimentaux d'adsorption

Les différentes expériences d'adsorption ont été menées en mode batch sous agitation magnétique à température ambiante (20 ± 2 °C). Ces essais sont réalisés en *triplicata* en mettant à chaque fois la poudre d'*Halopteris scoparia* en contact avec des solutions de chrome hexavalent, et ce pour une fourchette de concentrations de 10 à 500 mg/L et des pH de 1 à 9. Dans le but de déterminer la quantité minimale du support algal capable d'épurer un volume donné d'eau polluée en chrome, une solution métallique de Cr(VI) à 50 mg/L a été utilisée en présence de différentes concentrations de biomasse allant de 0.1 à 4 g. L'effet du temps de contact du biosorbant aux ions métalliques a été investigué sur une période de 90 min avec des prélèvements aux temps suivants : 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60 et 90 min. Pour tous les essais, les solutions traitées ont été centrifugées pendant 20 min à 4000 trs / min et le surnageant a été analysé par dosage colorimétrique et/ou par spectroscopie d'absorption atomique. Au terme des analyses, le pourcentage d'abattement du Cr(VI) est donné par la formule suivante :

$$\% \text{ d'élimination du Cr(VI)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Equation 1})$$

où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et finale de l'adsorbât.

2.4. Etude de la cinétique d'adsorption

Pour les cinétiques d'adsorption, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires. Dans des solutions de chrome hexavalent à 50 mg/L, des échantillons d'eau traitée ont été prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, centrifugés puis analysés pour déterminer les concentrations du chrome restant comme décrit précédemment. Le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux. Pour le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, il a été supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [18]. L'équation différentielle est décrite comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Equation 2})$$

Avec : Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

t : Temps de contact (min)

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

L'équation (2) peut être intégrée et réarrangée pour donner l'équation (3):

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2.303} \quad (\text{Equation 3})$$

Le modèle cinétique pseudo-second ordre, tel qu'il a été développé par certains auteurs [19], a été utilisé pour évaluer les paramètres cinétiques pour les études de biosorption du Cr(VI). Ce modèle considère que le taux d'occupation des sites de biosorption est proportionnel au carré du nombre des sites inoccupés :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Equation 4})$$

Avec : K_2 , la constante de vitesse de pseudo-second ordre du modèle (g /mg/min).

Q_e , la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

L'équation (4) peut être intégrée et réarrangée pour donner l'expression suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{Q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (\text{Equation 5})$$

2.5. Isothermes d'adsorption

Des expériences d'équilibre ont été réalisées en utilisant une quantité déterminée de biomasse à différentes concentrations initiales de chrome allant de 10 à 500 (mg/L). Les données ont été analysées en utilisant les isothermes de *Langmuir* et de *Freundlich*, considérés parmi les modèles les plus utilisés dans la littérature pour les phénomènes d'adsorption en phase liquide. Pour les deux modèles, les paramètres liés ont été déterminés et les coefficients de corrélation ont été calculés.

D'après les hypothèses du modèle de *Langmuir* [20], qui rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée et les concentrations libres du couple adsorbât/adsorbant, l'adsorption se produit en une seule couche moléculaire (sorption monocouche). L'équation de *Langmuir* s'écrit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (\text{Equation 6})$$

Avec, Q_{\max} la capacité d'adsorption maximale en monocouche (mg/g),

Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre par quantité spécifiée de biosorbant (mg/g),

C_e la concentration de l'ion métallique à l'équilibre,

K_L la constante d'équilibre d'adsorption.

L'équation empirique de *Freundlich* [21] a été également utilisée pour modéliser les données du processus de biosorption. Ce modèle est basé sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Il suppose l'existence de multicouches adsorbées, ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption, admet l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées et traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée et par conséquent une hétérogénéité des sites d'adsorption. L'équation de *Freundlich* est la suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equation 7})$$

Où : Q_e est la capacité à l'équilibre (mol/g),

K_F et n constantes de *Freundlich* caractéristiques de l'efficacité de l'adsorbant d'un soluté donné.

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mol/L).

Les valeurs de K_F et n sont déterminées à partir de la courbe de l'équation 8 :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equation 8})$$

3. Résultats et discussion

3.1. Effet du pH

Le pH de la solution peut influencer de manière significative l'élimination des métaux lourds. Il est par conséquent, un paramètre important pour l'étude de leur biosorption [22]. L'analyse du chrome à différentes valeurs du pH (Figure 1) par la méthode au 1,5-diphénylcarbazine (DPC) et la méthode de spectroscopie d'absorption atomique semble donner des résultats similaires ($R^2 = 0.93$) particulièrement dans les solutions à pH acides (≤ 5). La méthode au DPC a été donc adoptée pour l'analyse du chrome en milieu acide dans le reste des essais réalisés. La différence observée au-delà du pH 5 est probablement liée aux différences au niveau de la sensibilité et de la limite de détection des deux méthodes testées.

L'efficacité d'élimination du chrome est importante aux faibles valeurs du pH avec un rendement maximal d'élimination du Cr(VI) avoisinant 90% à pH 1 (Figure 1). Cet abattement est réduit considérablement pour les pH supérieurs à 4. Cela peut être dû à la diminution de la force d'attraction électrostatique entre les ions chrome et les sites fonctionnels de la biomasse algale. A de faibles valeurs du pH (1-5), les espèces des ions chrome hexavalent dominantes en solution sont HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ [23]. En effet, ces ions peuvent être adsorbés sur les sites actifs du biosorbant tels que les groupes carboxylates au niveau des polysaccharides pariétaux chez les algues brunes (e.g. alginate et fucanes). Selon certains auteurs [24], la protonation des groupes fonctionnels (carboxyles et amines) permet, en effet, de donner une charge globale positive à la biomasse capable d'adsorber des ions métalliques chargés négativement. Lorsque le pH de la solution augmente (5-9), les espèces dominantes des ions de chrome hexavalent en solution sont les CrO_4^{2-} . Dans ces conditions, la charge globale du biosorbant est plutôt négative [25] ce qui explique la chute observée au niveau de l'efficacité de biosorption (<50%). Sans aucun doute, le pH de la solution influence à la fois les sites fonctionnels responsables des liaisons métalliques à la surface du biosorbant et la spéciation des métaux

[26]. Des résultats similaires ont été trouvés lors d'une étude sur la biosorption du chrome hexavalent par l'algue *Sargassum muticum* [27]. En tenant compte de ces conclusions, le pH 1 a été défini comme optimal pour l'ensemble des essais réalisés.

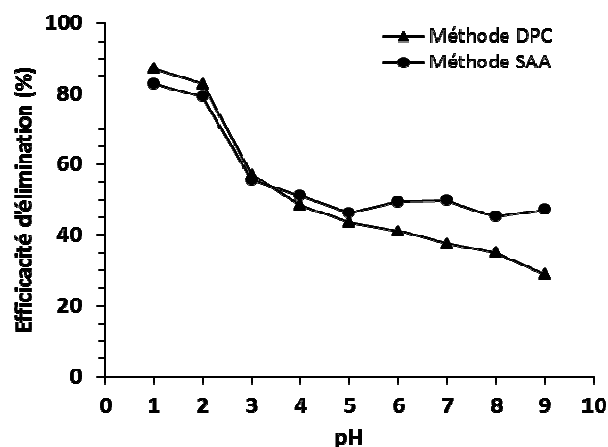


Figure 1: Effet du pH sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par *Halopteris scoparia* suivant les deux méthodes : diphénylcarbazine (DPC) et spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

3.2. Effet de la biomasse

La quantité de la biomasse mise en jeu est l'un des importants paramètres étudiés pour déterminer l'efficacité d'un biosorbant vis-à-vis d'un polluant à une concentration initiale donnée [28]. Les résultats obtenus (Figure 2) montrent que le dosage de la biomasse influence considérablement l'efficacité de l'élimination du chrome hexavalent. Le rendement d'élimination s'améliore significativement avec l'augmentation du dosage de la biomasse. Le pourcentage maximum d'élimination est obtenu avec un rapport biomasse/solution de l'ordre de 3 g/100 mL. Ces résultats peuvent être expliqués par la disponibilité d'un nombre élevé de sites actifs lorsque la biomasse est importante [29, 30].

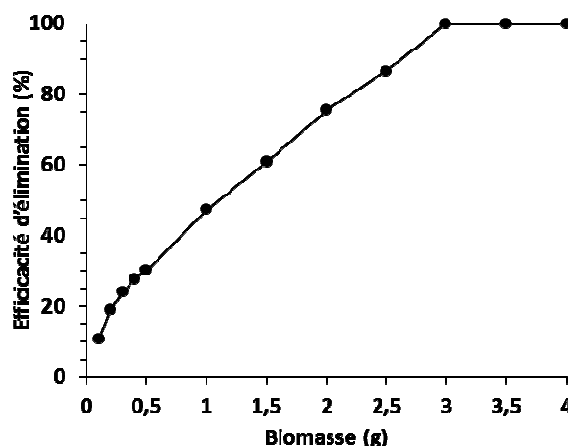


Figure 2. Rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la biomasse d'*Halopteris scoparia*.

3.3. Effet du temps de contact et modélisation cinétique

L'élimination d'ions de métaux lourds par les algues a souvent été observée en deux étapes : une adsorption initiale rapide grâce à la fixation des ions sur les parois des cellules et une adsorption lente subséquente en raison du transport membranaire des ions métalliques sur le cytoplasme des cellules [11, 31]. Dans le cas d'*Halopteris scoparia* (Figure 3), les résultats obtenus montrent qu'au départ, la vitesse d'élimination du chrome hexavalent est très rapide dépassant 80% dès la première minute. Au fur et à mesure que le temps de contact augmente, le rendement d'élimination croît lentement jusqu'à se stabiliser pour atteindre l'équilibre à 15 min d'agitation. Dans un travail similaire, Shaik et ses collaborateurs [32] ont observé le même

comportement cinétique dans le cas de *Cystoseira indica* modifiée chimiquement avec, néanmoins, un temps de contact de 2 h pour atteindre l'équilibre pour une concentration initiale de Cr(VI) de 30 mg/L, un pH de 3 et une biomasse de 0.5 g/L.

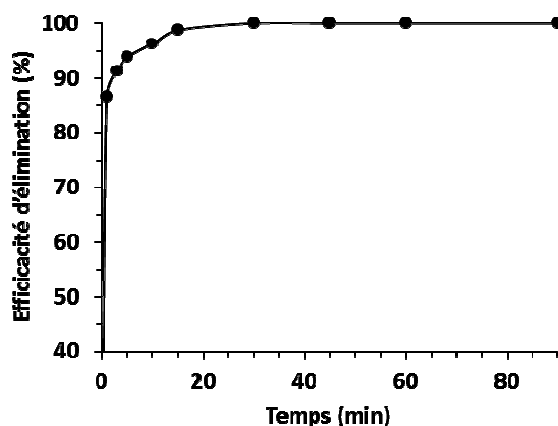


Figure 3. Rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps de contact.

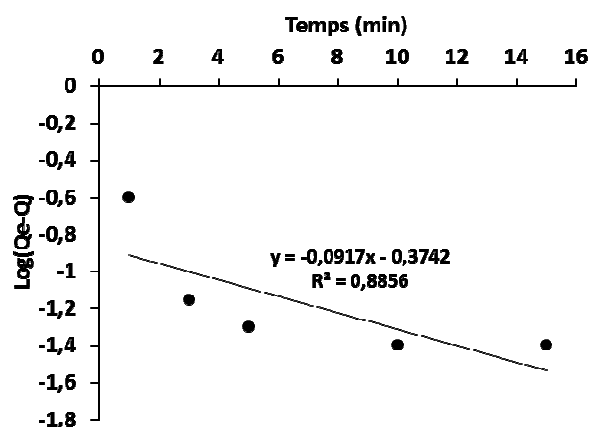


Figure 4. Modèle cinétique selon le pseudo-premier ordre

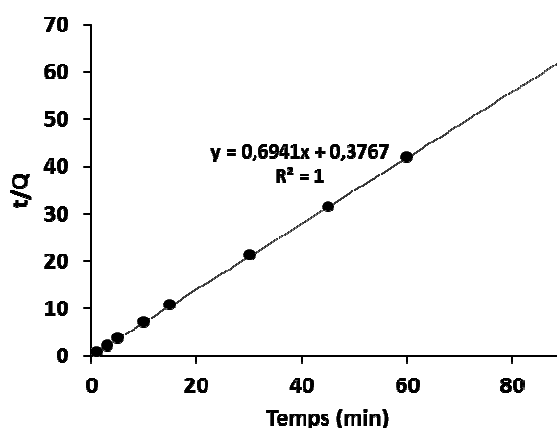


Figure 5. Modèle cinétique selon le pseudo-second ordre

Les résultats de la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du chrome hexavalent sur la biomasse d'*Halopteris scoparia* sont présentés dans les figures 4 et 5. Les paramètres cinétiques de l'adsorption des deux modèles appliqués sont résumés dans le tableau 1. L'ajustement sur les

résultats expérimentaux a abouti à des coefficients de corrélation de 0,64 et 1, respectivement pour les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement (Q_e expérimentale) est différente de celle déduite du modèle (Q_e calculée). Par ailleurs, il s'avère que le modèle pseudo-second ordre fournit un ajustement parfait des données expérimentales du système adsorbant/adsorbât étudié. Selon certains auteurs [19], une meilleure description des données expérimentales par le modèle pseudo second ordre indique que le processus d'adsorption est gouverné par la chimisorption impliquant des forces de valence par partage ou échange d'électrons.

Tableau 1. Paramètres cinétiques selon le premier et le second ordre pour la biosorption du chrome hexavalent par l'algue brune *Halopteris scoparia*.

Paramètre	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
K (g/mg/min)	-2,22	2.67
Q_e expérimentale (mg/g)	1.43	1.43
Q_e calculée (mg/g)	0,1	1.43
R^2	0.64	1.00

3.4. Effet de la concentration initiale du Cr(VI) et isothermes d'adsorption

L'effet de la concentration initiale en chrome sur la capacité de biosorption d'*Halopteris scoparia* a été étudié en adoptant un rapport biomasse/solution de 3%, pour une fourchette de concentrations en Cr(VI) de 10 à 500 mg/L et à pH 1 (Figure 6). La capacité d'abattement du chrome reste très élevée, de l'ordre de 85 à 100% pour des concentrations en chrome allant jusqu'à 250 mg/L et avec des rendements d'élimination supérieurs à 40 % pour les concentrations en chrome dépassant les 300 mg/L. La chute de l'efficacité d'élimination du chrome aux fortes concentrations est fort probablement due à la saturation des sites fonctionnels responsables de la rétention. En effet, comme la biomasse offre un nombre fini de sites de liaison de surface, une concentration en ions métalliques très élevée provoque la saturation de la surface du biosorbant et donc la diminution de la biosorption [22]. Un comportement similaire a été souligné dans des travaux antérieurs [28]. D'autres auteurs [33], indiquent que dans le cas de faibles concentrations, le nombre initial de moles d'ions métalliques est très réduit par rapport aux sites biodisponibles. Cependant, à des concentrations plus élevées, les groupes fonctionnels adsorbants deviennent moins nombreux, et le pourcentage d'élimination des ions métalliques dépendra donc de leur concentration initiale.

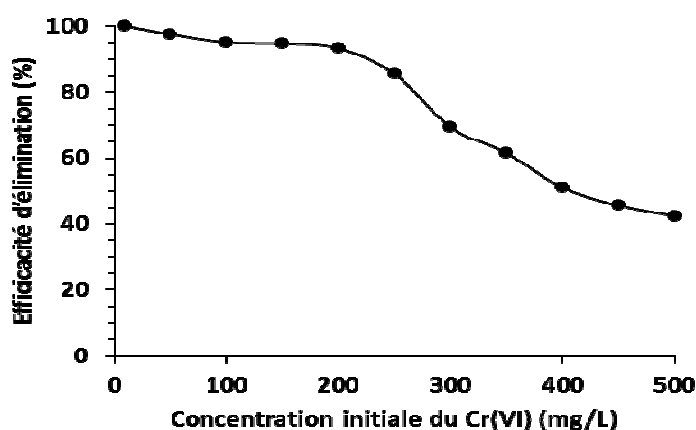


Figure 6. Rendement d'élimination du chrome par la biomasse d'*Halopteris scoparia* en fonction de la concentration initiale du Cr(VI).

Les isothermes d'adsorption sont essentielles pour la description de la façon dont une concentration en ion métallique interagit avec une surface de matière de sorption, et sont utiles pour optimiser les conditions expérimentales permettant une absorption maximale d'un métal [34]. Les isothermes d'adsorption de *Freundlich* et de *Langmuir* ont été utilisées pour modéliser les données d'adsorption à l'équilibre. Ces

isothermes sont caractérisées par des valeurs constantes qui expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'agent de sorption et peuvent également être utilisés pour comparer les capacités de biosorption de différents types de biomasses. Dans le cas d'*Halopteris scoparia*, les constantes de *Langmuir* et de *Freundlich* déterminées à partir des courbes linéaires (Figures 7 et 8) sont données dans le tableau 2. D'après les résultats, le coefficient de régression obtenu par l'utilisation du modèle de *Langmuir* est plus élevé ($R^2 = 0,98$) que celui découlant du modèle *Freundlich* ($R^2 = 0,67$). L'applicabilité du modèle de *Langmuir* pour le système chrome hexavalent – biomasse algale signifie que la biosorption sur la surface de l'adsorbant est homogène [25]. La valeur de Q_{max} , de l'ordre de 21,41 mg/g, suggère que la biomasse étudiée présente une capacité d'absorption très importante par rapport à d'autres types de matériaux (Tableau 3) tels que les fibres de coco ayant un Q_{max} de 6,30 mg/g [35] ou l'argile avec un Q_{max} de 0,23 mg/g [36]. La capacité d'adsorption maximale du Cr(VI) chez *Halopteris scoparia* est, néanmoins, plus faible que celles rapportées chez d'autres biomatériaux tels que la pelure de *Tamarindus indica* (Q_{max} de 74,62 mg/g) [38], les frondes de *Laminaria japonica* (Q_{max} de 59,35 mg/g) [41] et les biomasses protonées de l'algue brune *Sargassum siliculosum* (Q_{max} de 66,4 mg/g) [42]. Il est important de signaler que l'ensemble des différences notées sont relatives et doivent être considérées avec précaution vu la variabilité des conditions opératoires (e.g. pH, quantité de biomasse utilisée, prétraitement des matériaux,...) ce qui rend difficile la comparaison des résultats de la modélisation.

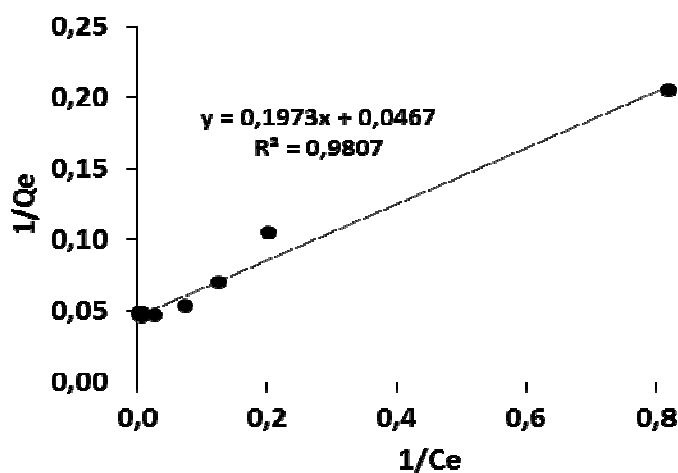


Figure 8. Courbe représentant la transformée linéaire de l'équation de *Langmuir* dans le cas des biomasses d'*Halopteris scoparia* vis-à-vis du Cr(VI).

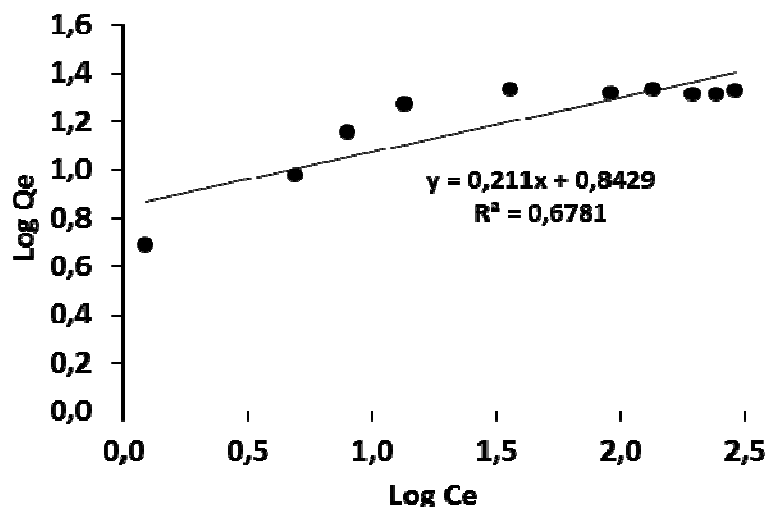


Figure 9. Courbe représentant la transformée linéaire de l'équation de *Freundlich* dans le cas des biomasses d'*Halopteris scoparia* vis-à-vis du Cr(VI).

Tableau 2. Constantes des isothermes d'adsorption liées à l'élimination du chrome hexavalent par *Halopteris scoparia*.

Modèle de <i>Langmuir</i>			Modèle de <i>Freundlich</i>		
Q _{max} (mg/g)	K _L	R ²	K _F	n	R ²
21,41	0,23	0.98	10.35	7.05	0.64

Tableau 3. La capacité d'adsorption maximale du chrome hexavalent à l'équilibre chez *Halopteris scoparia* comparée à d'autres matériaux.

Adsorbants	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	Références
Argile	0.23	[36]
Bagasse de la canne à sucre	13.23	[37]
Pelure de <i>Tamarindus indica</i>	74.62	[38]
Fibre de coco	6.30	[35]
Sable de rivière	6.34	[39]
Sciure de bois de <i>Shorea robusta</i>	9.55	[40]
<i>Laminaria japonica</i> (algue)	59.35	[41]
<i>Sargassum siliquosum</i> (algue)	66.4	[42]
<i>Halopteris scoparia</i>	21,41	Cette étude

Conclusion

De l'ensemble des résultats, le potentiel d'élimination du chrome hexavalent par *Halopteris scoparia* a été démontré avec succès. La performance de la biomasse, utilisée sans traitement préalable, a été étudiée en fonction de la quantité de biomasse, du pH de la solution, du temps du contact et de la concentration initiale du chrome. Le processus de la biosorption du chrome semble être très dépendant du pH, l'élimination maximale a été observée à pH 1. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que la biosorption du chrome hexavalent augmente rapidement pendant les premières 15 minutes de contact avant d'atteindre l'équilibre et que le modèle cinétique d'adsorption du second ordre est parfaitement adapté au système adsorbant/adsorbât étudié. D'autre part, les résultats obtenus ont révélé que l'efficacité de la biosorption diminue au fur et à mesure que la concentration de la solution initiale du chrome hexavalent augmente. Par ailleurs, l'ajustement le plus satisfaisant des données expérimentales a été obtenu par des isothermes d'adsorption selon le modèle de *Langmuir*. La capacité d'adsorber le Cr(VI) à des concentrations extrêmement élevées permet de considérer les biomasses d'*Halopteris scoparia* comme biosorbants efficaces et économiquement réalisable. A la lumière des résultats obtenus, l'application du processus de biosorption par la phycoremédiation des eaux usées industrielles chargées de chrome peut être envisagée. D'autres expériences doivent être réalisées pour étudier les possibilités d'extrapolation de ces essais de laboratoire à une échelle plus grande en mode batch et/ou en mode d'écoulement continu.

Références

1. Samake D., Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble. (2009) 167.
2. Niragu J. O., Nieboer E., Chromium in the natural and human environments. *Environmental Science And Technology*. (1988) 571.
3. Pichard A., Chrome et ses dérivés. INERIS, Paris, France. (2005) 80.
4. Bagchi D., Stohs S. J., Downs B. W., Bagchi M., Preuss H. G. *Toxicol.* 180 (2002) 22.
5. Otabbong E., *Soil Sci Plant Anal.* 21 (1990) 703.
6. Norseth T., *Environ Health Perspect.* 40 (1981) 130
7. Alloway B. J., Heavy metals in soils. Blackis Academic and Professional. (1995) 368.
8. DeFlora S., Wetterhahn K. E., *Life Chem. Rep.* 7 (1989) 244.
9. Volesky B., Holan Z. R., *Biotechnol Prog.* 11 (1995) 50.

10. Chang W. C., Hsu G. S., Chiang S. M., Su M. C., *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1508.
11. Schiewer S., Wong M. H., *Chemosphere.* 41 (2000) 282.
12. Kratochvil D., Volesky B., *Trends Biotechnol.* 16 (1998) 300.
13. Bold H. C., Wynne M. J., Introduction to the algae. Prentice-Hall. (1985) 516.
14. Lee R. E., Phycology. Cambridge, UK: Cambridge University Press. (1989) 645.
15. Percival E., McDowell R. H., Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic Press. (1967) 219.
16. Stewart W. D. P., Algal physiology and biochemistry. University of California Press. (1974) 956.
17. Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, A. P. H. Association, Washington. (1998) 366.
18. Calvet, R., Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Editions France Agricole, Dunod, Paris, France. (2003) 456.
19. Ho Y. S., Mckay G., *Process Biochem.* 34 (1999) 465.
20. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1403.
21. Freundlich H., *Z. Phys. Chem.* 57 (1907) 470.
22. González Bermúdez Y., Rodríguez Rico I. L., Guibal E., Calero de Hoces M., Martín-Larac M.A., *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 76.
23. Bai S., Abraham E., *Bioresour. Technol.* 79 (2001) 81.
24. Niu H., Volesky B., *Hydrometallurgy.* 71 (2003) 215
25. Dönmez G., Aksu Z., *Process Biochem.* 38 (2002) 762.
26. Crist HR., Oberholser K., Shank N., Nguyen M., *Environ. Sci. Technol.* 15 (1981) 7.
27. Lopez-Garcia M., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., *Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1376.
28. Koutahzadeh N., Daneshvar E., Kousha M., Sohrabi M.S., Bhatnagar A., *Desalination Water Treat.* 51 (2013) 33.
29. Deng L., Zhang Y., Qin J., Wang X., Zhu X., *Miner. Eng.* 22 (2009) 377.
30. Sheng P. X., Ting Y. P., Chen J. P., Hong L., *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 141.
31. Fourest E., Volesky B., *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 282.
32. Shaik B., Murthy Z. V. P., Jha B., *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 488.
33. Yu L. J., Shukla S. S., Dorris K. L., Shukla A., Margrave J. L., *J. Hazard. Mater.*, 100 (2003) 63.
34. Emmanuel K. A., Ramaraju K. A., Somasekhara Rao K., *Electron. J. Chem.* 4 (2007) 27.
35. Gonzalez M. H., Araujo G. L., Menezes E. A., Lemos S. G, De-Souza G. B., Nogueira A.R.A., *Hazard. Mater.* 159 (2008) 56.
36. Bajpai S. K., *Sep. Sci. Technol.* 47 (2001) 64.
37. Sharma D. C., Foster C. F., *Bioresour. Technol.* 47 (1994) 64.
38. Popuri S. R., Jammala A., Reddy K. V. N. S., Abburi K., *J. Biotechnol.* 10 (2007) 367.
39. Sharma Y. C. Weng C. H., *Hazard. Mater.* 142 (2007) 54.
40. Baral S. S., Das S. N., Rath P., *Biochem. Eng. J.* 31 (2006) 222
41. Wang X. S., Li Z. Z., Sun C., *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1184.
42. Cabatingan L. K., Agapay R. C., Rakels J. L. L., Ottens M., van der Wielen L. A. M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2309.

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>