

Fabrication Écologique In Situ de Nanoparticules de Fer à l'Aide de *Tamarix articulata* pour une Remédiation Efficace du Cr (VI)

Hadj Daoud Bouras^{#1}, Noureddine Bouras^{#2}, *Nadir Dizge³

[#]*Département de l'enseignement des Sciences et des Technologies, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Ghardaia, Ghardaia, Algeria*

[#]*Laboratoire Valorisation et Conservation des Ecosystèmes Arides (LVCEA), Université de Ghardaia, Ghardaia, Algeria*
dz.edu.ghardaia-univ@hadjdaoud.ourasb¹
fr.yahoo@bouras_oureddinen²

^{*}*Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin, 33343, Turkey*
com.gmail@nadirdizge

Résumé—

Cette étude présente une approche innovante et écologique pour la synthèse in situ de nanoparticules de fer (TA-FeNPs) en utilisant *Tamarix articulata* (TA) comme agent réducteur et stabilisant à double fonction. La caractérisation, réalisée par spectroscopie UV-visible, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage, a révélé des nanoparticules de TA-FeNPs de taille micrométrique, aux morphologies irrégulières et aux bords tranchants. L'absence de pics distincts dans le diffractogramme DRX a confirmé la nature amorphe des nanoparticules, avec une teneur en fer de 2,16 %. Notamment, l'efficacité d'élimination du Cr (VI) a chuté de 99,06 % à 35,85 % lorsque le pH est passé de 2 à 5, une réduction complète étant atteinte à 25 mg/L. Les conditions optimales pour une réduction totale du Cr (VI) ont été établies à un pH initial de 5,2, avec une dose de 1 g/L, en 60 minutes

Mots-clés— Synthèse verte; *Tamarix articulata*; Réduction du Cr (VI); Réaction de Fenton; Biosorption

I. INTRODUCTION

Divers métaux lourds tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb sont reconnus comme des polluants majeurs de l'environnement. Parmi eux, le chrome (Cr), présent principalement dans les eaux usées industrielles (industrie métallurgique, textile, traitement du bois, etc.), est particulièrement préoccupant. Il existe sous deux formes stables : le chrome trivalent Cr (III), peu toxique et essentiel pour le métabolisme humain, et le chrome hexavalent Cr(VI), très toxique, mobile et cancérigène [1]. Des concentrations élevées de Cr (VI) peuvent être trouvées dans les eaux industrielles, dépassant parfois 270 000 g/m³ [2]. Les organisations comme la FAO, l'USEPA et l'OMS ont fixé des limites strictes pour sa présence dans l'eau potable (0,05–0,1 mg/L). Face à ce danger, plusieurs technologies ont été développées pour éliminer Cr (VI), notamment l'adsorption [3], les procédés membranaires [4], l'échange d'ions et la coagulation [5, 6]. Parmi elles, la réduction couplée à l'adsorption a montré une grande efficacité [7-9]. La synthèse verte de nanoparticules à partir de plantes ou de micro-organismes attire de plus en plus d'intérêt [10]. Dans ce

contexte, nous avons utilisé *Tamarix articulata* pour synthétiser des nanoparticules de fer (TA-FeNPs), testées pour la dégradation de Cr (VI) via des réactions de type Fenton. Des analyses comme la diffraction des rayons X et la microscopie SEM-EDX ont été réalisées pour caractériser ces nanoparticules.

II. METHODES ET MATERIELS

2.1. Matériels

Les tiges de *Tamarix articulata*, localement appelée Ethel, ont été soigneusement récoltées dans la région du M'zab en Algérie. Elles ont été broyées et tamisées pour obtenir des particules de taille comprise entre 0,5 mm et 1 mm, puis conservées dans des contenants hermétiques. Les réactifs utilisés incluent le chlorure de fer (FeCl_3) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) de chez Sigma Aldrich. D'autres réactifs analytiques de qualité, tels que NaBH_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , l'acétone et la diphénylcarbazide, ont été obtenus de Merck Millipore. L'eau utilisée pour la préparation des solutions était déminéralisée.

2.2. Synthèse des TA-FeNPs

Une solution de FeCl_3 0,1 M (100 mL) a été préparée, puis 5 g/L de TA y ont été ajoutés. Le NaBH_4 0,1 M a été ajouté goutte à goutte à 2 gouttes/seconde sous agitation mécanique (200 rpm) pendant 2 heures. Un précipité noir, signe de formation des TA-FeNPs, est alors apparu [11]. La suspension a été filtrée, séchée à 80 °C, lavée deux fois à l'eau distillée, puis séchée de nouveau pour obtenir une poudre noire caractéristique des nanoparticules finales. Une représentation schématique du processus de préparation des TA-FeNPs est illustrée dans la Fig. 1.

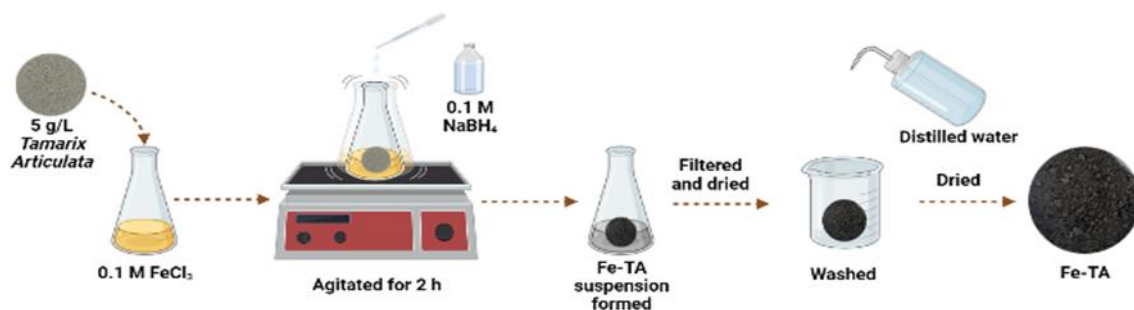


Fig. 1. Représentation schématique pour la préparation des TA-FeNPs

2.3. Expériences de type Fenton

Une solution de chrome hexavalent (Cr (VI)) à 500 mg/L a été préparée en dissolvant du bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans de l'eau distillée. Des solutions de concentrations différentes ont ensuite été obtenues par dilution. Pour chaque essai, 5 μL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutés à 50 mL de solution de Cr (VI) à 10 mg/L, le tout agité dans des fioles Erlenmeyer à 200 rpm pendant 60 minutes à température ambiante. Plusieurs paramètres ont été étudiés : pH initial (2–5), concentration de Cr (VI) (10–30 mg/L), dosage de TA-FeNPs (0,5–1 g/L), température (25–50 °C), et temps de contact (5–60 min). Le pH a été ajusté avec NaOH ou HCl (0,1 N). Les échantillons ont été centrifugés à 6000 rpm pendant 5 minutes. Le

Cr (VI) a réagi avec la diphénylcarbazine (DPC) dans un milieu acide, formant un complexe violet (Magenta Chromagen) absorbant à 540 nm. Les acides sulfurique et phosphorique ont été ajoutés avant le DPC. Les TA-FeNPs ont été récupérées et réutilisées. Le spectrophotomètre (HACH DR-3900) a mesuré les concentrations de Cr (VI), et l'efficacité d'élimination a été calculée selon l'équation :

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

Où : R représente l'efficacité d'élimination (%), C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale de Cr (VI) (en mg/L).

C 2.4aractérisation

Les échantillons ont été caractérisés morphologiquement et chimiquement par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX (SEM-EDX, Zeiss Supra 55). La cristallinité a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD, Bruker D8 Venture) avec un balayage de 2θ de 10 à 100°. Le potentiel zêta de surface du biosorbant a été mesuré à l'aide d'un Zêta-mètre (Malvern Zeta Sizer Nano ZS).

III. DISCUSSION ET RESULTAS

3.1. Caractérisation

3.1.1.Analyse SEM-EDX

Pour évaluer la morphologie de surface et la structure du biosorbant, une analyse par microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée. La figure 2a–d présente les images SEM du biosorbant non traité ainsi que celui chargé en particules d'oxyde de fer.

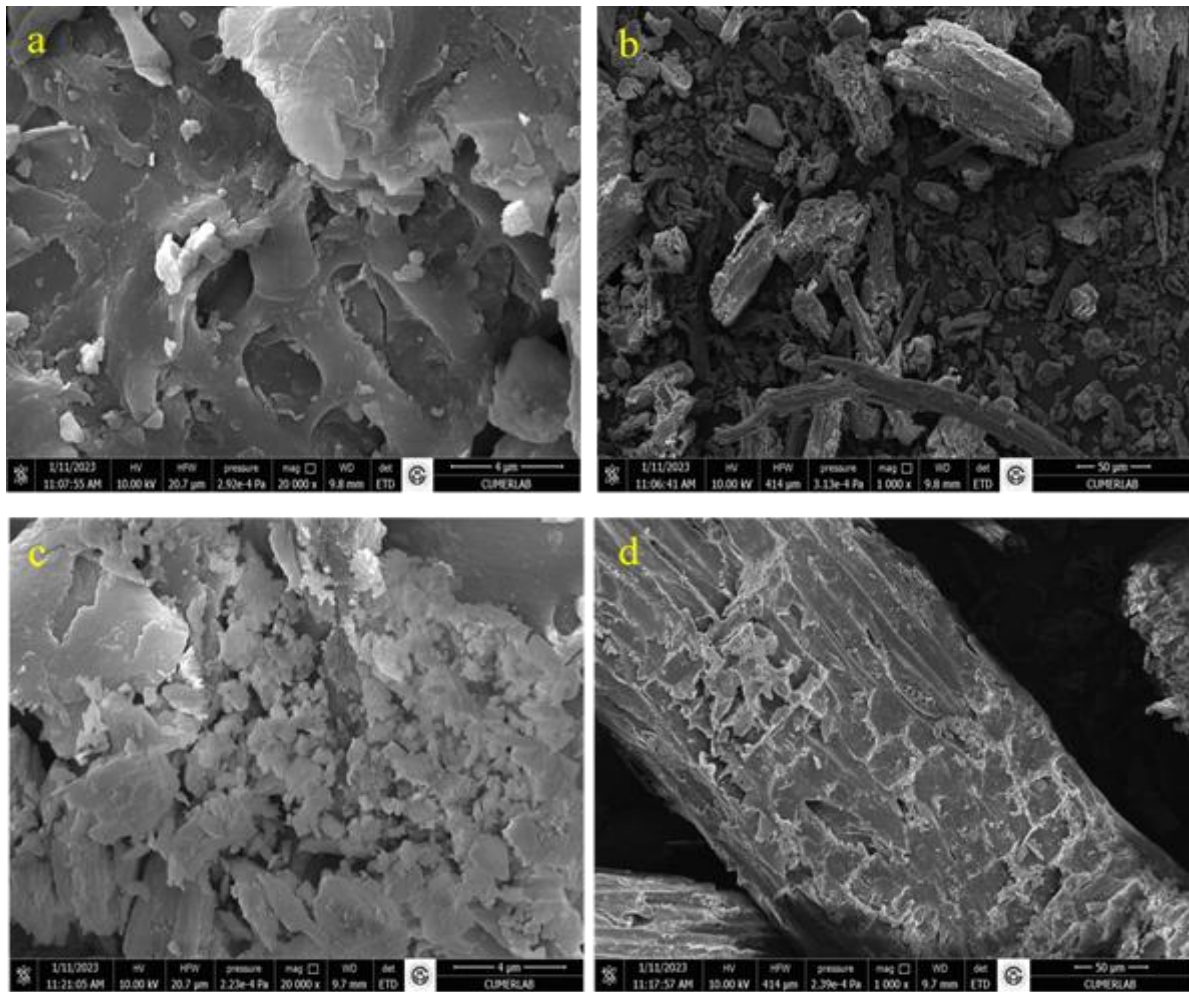


Fig. 2. Images SEM de (a–b) TA brut et (c–d) particules d'oxyde de fer chargées de TA-FeNPs.

La morphologie de surface du TA non traité montre des cavités homogènes (Fig. 2a-b). En revanche, les images SEM du TA-FeNPs (Fig. 2c-d) révèlent des différences nettes, notamment la présence de poudres de sels sous forme de particules micrométriques aux bords irréguliers. L'analyse EDX a confirmé la présence de fer (Fe) à la surface du TA, avec des pics caractéristiques dans le spectre (Fig. 3b), indiquant l'imprégnation réussie. La teneur en fer a été estimée à 2,16 % en poids.

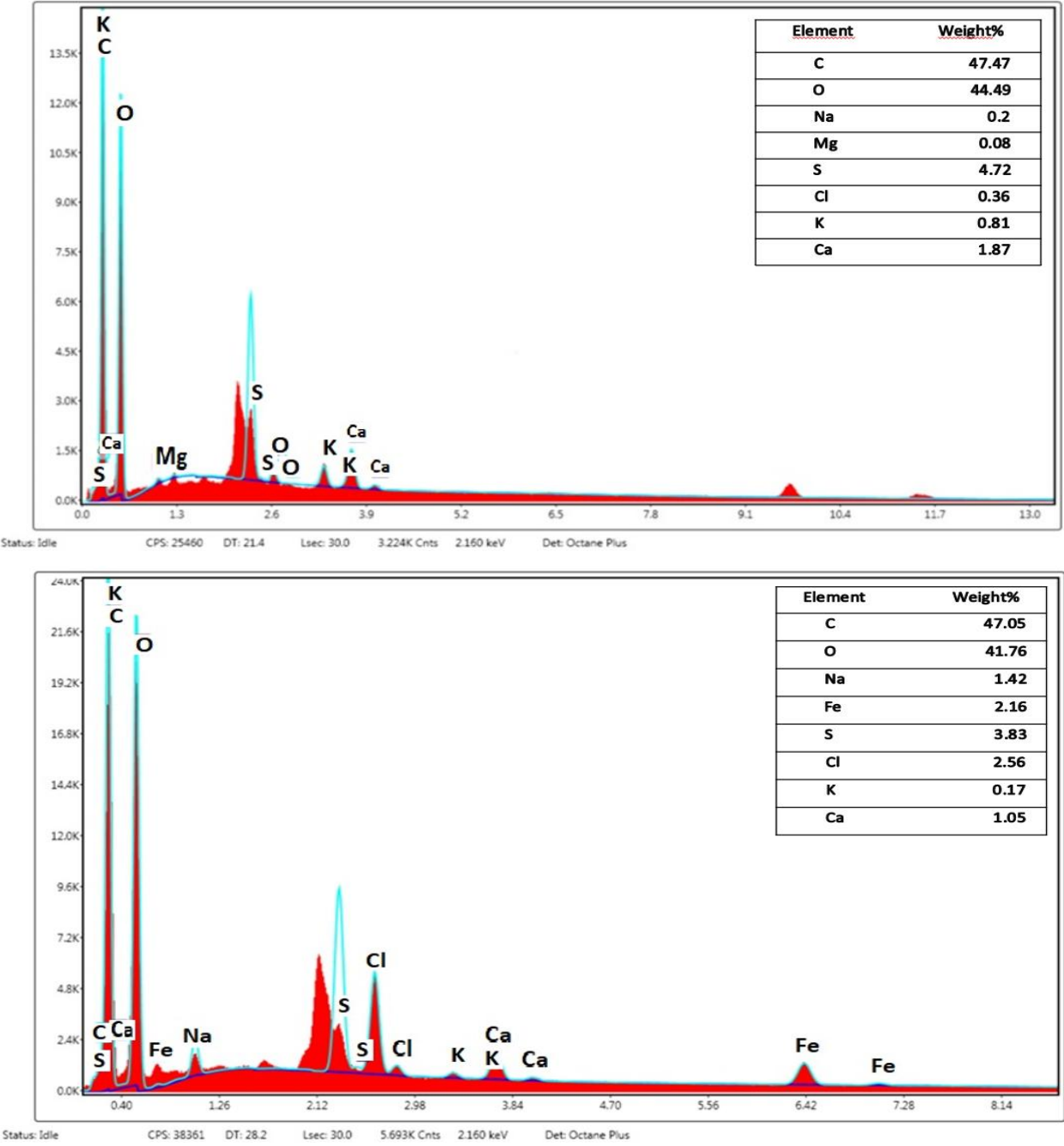


Fig.

3. Images EDX de (a) TA brut et (b) TA-FeNPs chargés de particules d'oxyde de fer.

3.1.1. Analyse DRX

Les diffractogrammes DRX du TA (a) et des TA-FeNPs synthétisés (b) sont présentés dans la figure 4. L’analyse DRX montre un pic d’intensité majeur à $2\theta \approx 22,6^\circ$, correspondant à la structure cristalline de la cellulose [12]. Dans la figure 4 (b), l’absence de pics de diffraction nets dans le motif des nanoparticules de fer indique leur nature amorphe. La large bosse autour de $2\theta = 25^\circ$ est attribuée à la présence de matières organiques enrobant les TA-FeNPs [13, 14].

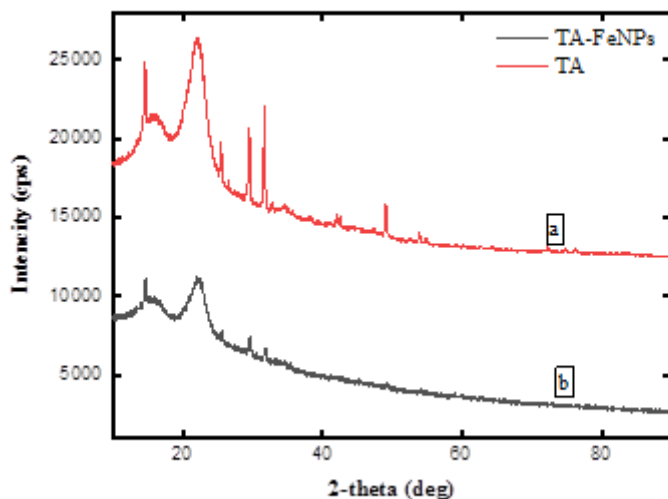


Fig. 4. DRX des TA et TA-FeNPs

3.2. Étude de réduction du Cr (VI)

3.2.1. Effet de la concentration initiale de Cr (VI)

En étudiant l'influence du temps de contact, l'adsorption des ions Cr (VI) en solution aqueuse a été évaluée avec des concentrations initiales variant entre 10 et 30 mg/L. Les résultats ont révélé une relation inverse entre la concentration initiale de Cr (VI) et le pourcentage d'adsorption, avec une baisse allant de 98,0 % à 30,3 % (Fig. 5).

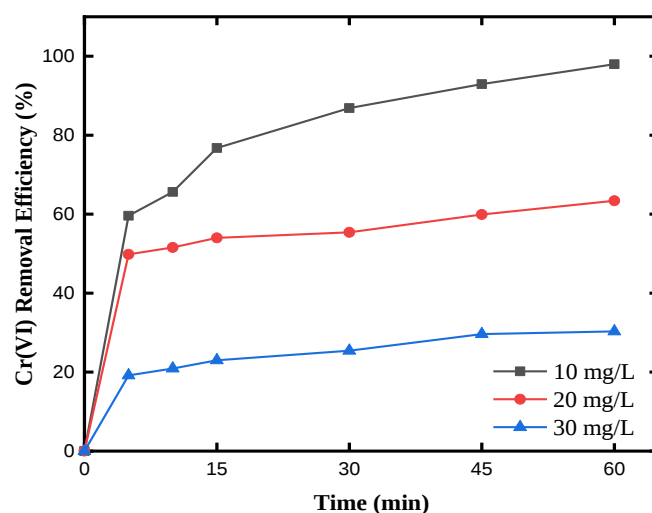


Fig. 5. Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cr (VI) pour un procédé de type Fenton (Conditions expérimentales : pH 2, dose de catalyseur 1 g/L ; concentration en H_2O_2 : 5 $\mu\text{L}/50\text{ mL}$; temps de réaction : 60 min).

3.2.2.Effet de la dose de catalyseur

Les études sur l'effet de la quantité de catalyseur ont été menées en faisant varier la dose de catalyseur de 0,5 à 1 g.

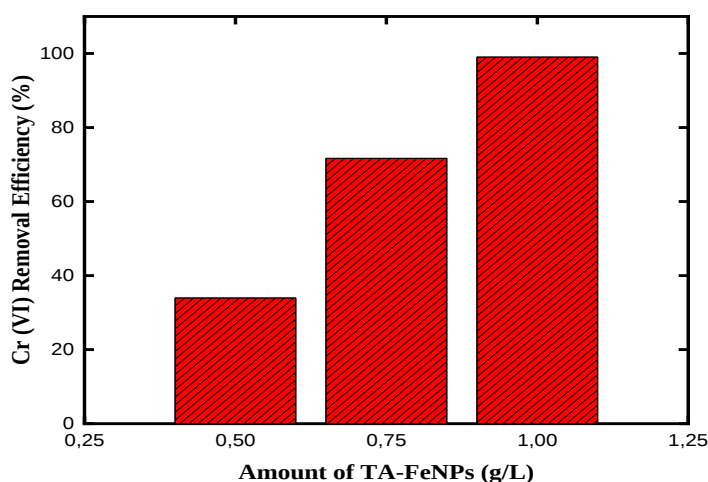


Fig. 6. Effet du dosage du catalyseur sur le pourcentage d'élimination du Cr (VI) (Conditions expérimentales : pH 2 ; concentration en H_2O_2 : 5 $\mu\text{L}/50\text{ mL}$; concentration initiale 10 mg/L; temps de réaction : 60 min).

La courbe obtenue (Fig. 6) montre une amélioration remarquable de l'efficacité d'élimination du Cr (VI), passant de 33,96 % à 99 %, avec l'augmentation de la quantité de TA-FeNPs. Comme prévu, l'augmentation de la dose du catalyseur a permis une meilleure disponibilité des sites d'échange pour les ions [15].

3.2.3.Effet de la concentration

Les résultats (Fig. 7) révèlent une augmentation significative de l'efficacité de dégradation du Cr (VI) avec la concentration croissante de peroxyde d'hydrogène, allant de 55,66 % à 99,06 %. Toutefois, au-delà d'une certaine concentration, cette efficacité diminue, car l'excès de H_2O_2 agit comme un capteur, détournant les radicaux hydroxyles générés vers une réaction avec le peroxyde au lieu d'attaquer les molécules de Cr (VI).

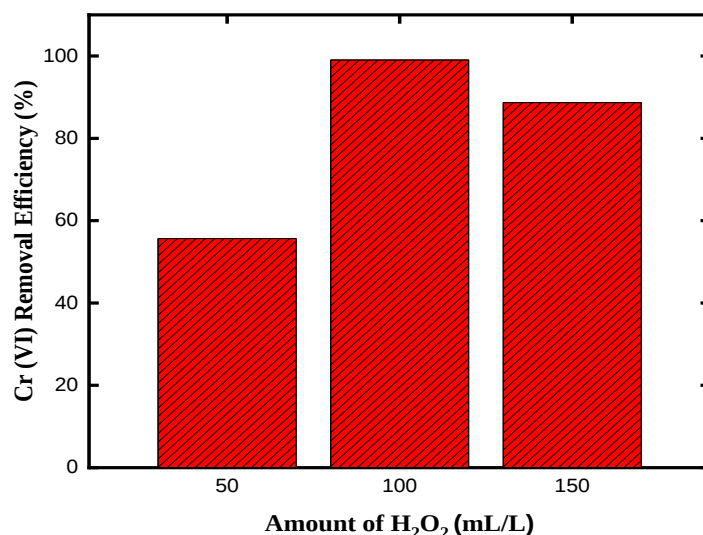


Fig. 7. Effect of amount of H₂O₂ on percentage removal of Cr (VI) (Experimental conditions: pH 2; catalyst dose 1 g/L; initial concentration 10 mg/L; reaction time: 60 min).

3.2.4. Potentiel zêta

Selon l'analyse du potentiel zêta, les TA-FeNPs présentent une valeur de -7,14 mV. Le point de charge nulle (pHpzc) a été déterminé à 3,5 (Fig. 8). Lorsque le pH de la solution est supérieur à ce point, une déprotonation a lieu, favorisant l'adsorption des cations ; en dessous, la surface devient positive, facilitant l'adsorption des anions.

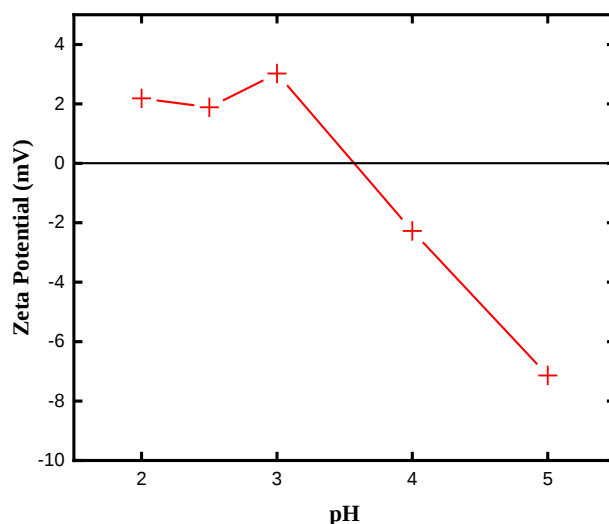


Fig. 8. La relation entre le pH et le potentiel zêta

3.2.5. Effet du pH

Le pH influence fortement la forme des espèces de chrome et leur élimination. L'efficacité de réduction du Cr (VI) diminue significativement de 99,06 % à 35,85 % lorsque le pH augmente de 2 à 5 (Fig. 9).

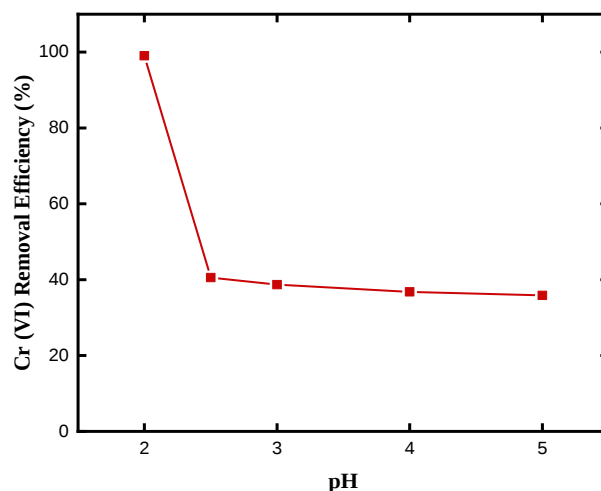


Fig. 9. Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du Cr (VI) (Conditions expérimentales : dose de catalyseur 1 g/L ; concentration en H₂O₂ : 5 µL/50 mL ; concentration initiale 10 mg/L ; temps de réaction : 60 min).

À pH acide, l'interaction électrostatique entre les TA-FeNPs positifs et les ions Cr (VI) négatifs est optimale. Le rendement d'élimination est maximal à pH 2 grâce à une forte interaction électrostatique. À pH plus élevé, cette interaction diminue, réduisant l'efficacité. Le Cr(VI) est principalement sous forme HCrO₄⁻ en milieu acide [16, 17].

3.2.6. Effect of temperature

L'élévation de la température entraîne une baisse de l'efficacité d'adsorption du Cr(VI), avec un rendement maximal (98,02 %) à 25 °C (Fig. 10). Cette diminution est due à une désorption accrue, causée par l'énergie thermique qui augmente la mobilité des molécules adsorbées.

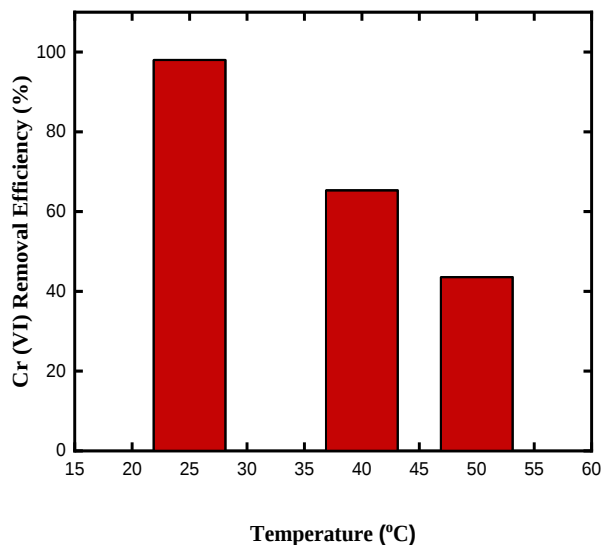


Fig. 10. Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du Cr (VI) (Conditions expérimentales : pH 2 ; dose de catalyseur 1 g/L ; concentration en H_2O_2 : 5 $\mu\text{L}/50\text{ mL}$; concentration initiale 10 mg/L ; temps de réaction : 60 min).

3.2.7. Réutilisabilité

La réutilisation du catalyseur a été testée sur cinq cycles adsorption/désorption (Fig. 11). Même après cinq cycles, la capacité d'élimination reste élevée, avec seulement 13,1 % et 21,2 % de baisse au quatrième et cinquième cycle respectivement, prouvant la régénération efficace des TA-FeNPs.

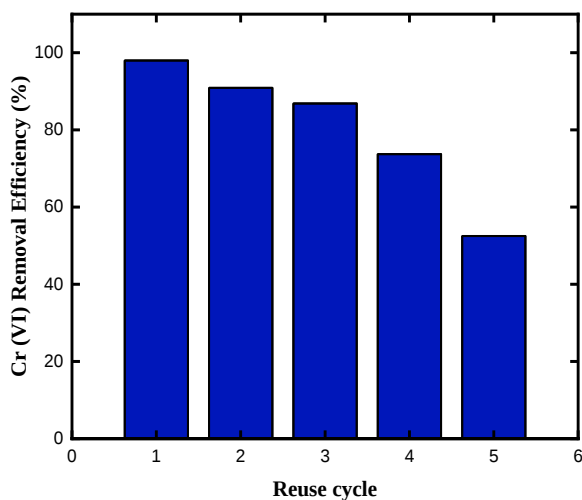


Fig. 11. Expérience de régénération du catalyseur (Conditions expérimentales : pH 2 ; dose de catalyseur 1 g/L ; concentration en H_2O_2 : 5 $\mu\text{L}/50\text{ mL}$; concentration initiale 10 mg/L ; temps de réaction : 60 min).

IV. CONCLUSIONS

Dans cette étude, nous avons démontré avec succès une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse in situ de nanoparticules de fer (TA-FeNPs), en utilisant *Tamarix articulata* comme agent réducteur. Cette approche se distingue par l'utilisation des propriétés uniques de *Tamarix articulata*, une ressource naturelle, renouvelable et peu coûteuse, agissant comme réducteur biologique en solution aqueuse. Grâce à cette technique de synthèse verte, l'usage de solvants toxiques et dangereux est évité, réduisant ainsi les impacts environnementaux potentiels. Les TA-FeNPs ont montré une capacité remarquable à réduire le Cr (VI), ce qui souligne leur potentiel dans le traitement des eaux usées.

REFERENCESE

- [1] Zhu, F.; Ma, S.; Liu, T.; Deng, X. Green Synthesis of Nano Zero-Valent Iron/Cu by Green Tea to Remove Hexavalent Chromium from Groundwater. *J. Clean. Prod.* 2018, 174, 184-190. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.302>
- review. *J. Mol. Liq.* 2021, 329, 115062. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115062>
- [2] Aigbe, U.O.; Osibote, O.A. A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, 6, 104503. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104503>
- [3] Wang, Z.; Chen, G.; Wang, X.; Li, S.; Liu, Y.; Yang, G. Removal of hexavalent chromium by bentonite supported organosolv lignin-stabilized zero-valent iron nanoparticles from wastewater. *J. Clean. Prod.* 2020, 267, 122009. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122009>
- [4] Abdullah, N.; Yusof, N.; Lau, W.J.; Jaafar, J.; Ismail, A.F. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 76, 17-38 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>
- [5] Wang, H.; Song, X.; Zhang, H.; Pan, T.; Kong, F. Removal of hexavalent chromium in dual-chamber microbial fuel cells separated by different ion exchange membranes. *J. Hazard. Mater.* 2020, 384, 121459. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121459>

- [6] Shahedi, A.; Darban, A.K.; Taghipour, F.; Jamshidi-Zanjani, A. A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. *Curr. Opin. Electrochem.* 2020, 22, 154-169. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>
- [7] Rong, K.; Wang, J.; Zhang, Z.; Zhang, J. Green synthesis of iron nanoparticles using Korla fragrant pear peel extracts for the removal of aqueous Cr (VI). *Ecol. Eng.* 2020, 149, 105793. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105793>
- [8] Tu, B.; Wen, R.; Wang, K.; Cheng, Y.; Deng, Y.; Cao, W.; Zhang, K.; Tao, H. Efficient removal of aqueous hexavalent chromium by activated carbon derived from Bermuda grass. *J. Colloid. Interface Sci.* 2020, 560, 649-658. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.103>
- [9] Patra, C.; Shahnaz, T.; Subbiah, S.; Narayanasamy, S. Comparative assessment of raw and acid-activated preparations of novel Pongamia pinnata shells for adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27 (13), 14836-14851. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07979-y>
- [10] Zhang, Y.; Jiao, X.; Liu, N.; Lv, J.; Yang, Y. Enhanced removal of aqueous Cr (VI) by a green synthesized nanoscale zero valent iron supported on oak wood biochar. *Chemosphere* 2020, 245, 125542. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125542>
- [11] Isik, Z.; Bouchareb, R.; Saleh, M.; Dizge, N. Iron Oxide Particles Loaded Activated Carbon Cloth and Comparison of Adsorption and Fenton Reaction for Efficient Cationic and Anionic Dyes Removal. *Water, Air, & Soil Pollut.* 2022, 233 (5), 150. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05614-9>
- [12] Min, L.; Zhongsheng, Z.; Zhe, L.; Haitao, W. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl₃- impregnated biochar, *Ecol. Eng.* 2020, 149, 105792. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105792>
- [13] Pan, Z.; Lin, Y.; Sarkar, B.; Owens, G.; Chen, Z. Green synthesis of iron nanoparticles using red peanut skin extract: Synthesis mechanism, characterization and effect of conditions on chromium removal. *J. Colloid. Interface Sci.* 2020, 558, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.106>
- [14] Liu, Y.; Jin, X.; Chen, Z. The formation of iron nanoparticles by Eucalyptus leaf extract and used to remove Cr (VI). *Sci. Total Environ.* 2018, 627, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.241>

- [15] Chala, G.H.; Zeleke, T.D. Green synthesis of magnetite nanoparticles using *Catha edulis* plant leaf extract for removal of hexavalent Chromium from aqueous solution. *Int. J. Nano Dimension* 2023, 14 (1), 73-90. <https://doi.org/10.22034/IJND.2022.1965033.2171>
- [16] Chatterjee, S.; Mahanty, S.; Das, P.; Chaudhuri, P.; Das, S. Biofabrication of iron oxide nanoparticles using manglicolous fungus *Aspergillus niger* BSC-1 and removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2020, 385, 123790. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123790>
- [17] Qin, L.; He, L.; Yang, W.; Lin, A. Preparation of a novel iron-based biochar composite for removal of hexavalent chromium in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27 (9), 9214-9226 <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06954-6>