

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Alimentaires

Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Thème

Etude de la chélation des métaux lourds par une matrice végétale

Présenté par :

AZOUG Zahra & BARA Karima

Soutenu le : **13 juillet 2022**

Devant le jury :

Mme HAMITRI-GUERFI Fatiha MCA Président

Mme FELLA-TEMZI Samira MCB Promoteur

Mme BERKATI Salima MAA Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

*En second lieu, nous tenons à remercier notre promotrice Mme **FELLA.S** pour avoir dirigé ce travail, sa disponibilité et ses conseils nous ont été d'un grand profit.*

*Nos remerciements vont également aux membres du jury Mme **GUERFI.F** et Mme **BERKATI.S** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire:

À mon très cher père et à ma très chère mère pour leurs soutiens moraux, et pour tous les sentiments d'affection et d'amour qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.

À mes chers frères

À mes chères belles sœurs.

*À Mon neveu : **Akram.***

*À Mes Nièces : **Nesrine et Imane.***

À mes très chères amies.

À tous mes collègues.

*A mon binôme **Zahra** et sa famille.*

KARIMA

Dédicaces

*A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, merci **mes parents**.*

*A mes très chers frères **Mouhend** et sa femme, **Farid, Aziz** et **Ilyes***

*A mes sœur **Rabia, Fahima, Dahbia, Kahina** et leurs maries*

*A ma meilleure amie **Lamia**, merci d'être toujours là.*

*A mon aimable collègue **Cylia** avec qui j'ai passé mes très bon moments*

*A mon binôme **Karima** et sa famille.*

A tous ceux qui me sont chers.

ZAHRA

Liste des abréviations

- **AAS** : Spectrophotométrie D'absorption Atomique
- **CA** : Charbon Active
- **COOH** : Groupe Carboxylique
- **DIC** : La Chute de Pression Contrôlée Instantanée
- **D-R** : Dubinin-Radushkevich
- **EDX** : Energie Dispersive Aux Rayons X
- **EAA** : L'acide Acrylique
- **ETM** : Elément Trace Métallique
- **FTIR** : L'Analyse Spectrale Par Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
- **H3PO4** : L'acide Phosphorique
- **LC** : Luffa cylindrica
- **MEB** : Microscope Electronique A Balayage
- **MPAC** : Charbon Active Préparé A Partir D'écorce De Mangoustan
- **NaOH** : Hydroxyde de sodium
- **OPW** : Déchets D'écorce D'orange
- **pH_{PZC}** : Détermination du pH au Point Zéro Charge
- **PP** : Peau de papaye
- **Ppb** : Partie Par Billion
- **ppm** : Partie Par Million
- **SEM** : Scanning Electron Microscopy
- **SiO2 OPW** : Déchets D'écorce D'orange Traité Par Nanosphere De Silice
- **TW** : Dechet De Tomate

Liste des figures

Figure 1 : Origine et distribution des éléments traces.....	5
Figure 2 : Mécanisme de la biosorption.....	16
Figure 3 : Schéma d'interactions possibles entre SiO ₂ @OPW et l'ion Pb II	19
Figure 4 : (a) Effet du pH sur l'adsorption des ions PbII sur OPW et SiO ₂ @OPW. (b) Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption des ions Pb II sur les nanocomposites OPW et SiO ₂ @OPW	20
Figure 5 : (a) Effet de la concentration en ions métalliques et du temps de contact sur l'adsorption de Pb II sur OPW (b) sur SiO ₂ @OPW	20
Figure 6 : Effet de la température sur l'adsorption des ions Pb II sur OPW et SiO ₂ @OPW	21
Figure 7 : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif...22	
Figure 8 : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné 23	
Figure 9 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbants : (a) à l'état natif. (b) à l'état imprégné.....	24
Figure 10 : (a) Isotherme de Langmuir à différentes températures. (b) Isotherme de Temkin à différentes températures.....	25
Figure 11 : Effet du type et de la concentration de l'adsorbant sur l'absorption et l'élimination de Cu(II).....	27
Figure 12 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de cadmium sur <i>Luffa cylindrica</i>	28
Figure 13 : Spectre FTIR des fibres de <i>Luffa cylindrica</i> . a) sans Cd adsorbé. b) avec Cd adsorbé	29
Figure 14 : Evolution du taux de fixation du cadmium en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales.....	30
Figure 15 : Taux de fixation du Zn et du Cd au bout de 24 heures de traitement.....	30
Figure 16 : Influence du pH sur la capacité d'élimination du cadmium (II) par les algues de <i>ulva.lactuca</i>	31

Liste des figures

Figure 17 : Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb sur les fibres de lin en solution tri métallique et monométalliques.....	33
Figure 18 : Courbes de biosorption des ions de zinc, cuivre et plomb en solutions tri métallique et Monométalliques	33
Figure 19 : Effet du temps sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques sur les pelures de pomme de terre pour différentes concentrations de solutions d'ions métalliques	34
Figure 20 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques à l'aide de pelures de pommes de terre.....	35
Figure 21 : (a)Variation du % d'élimination de Pb(II) avec le pH. (b) Variation du % d'élimination de Pb(II) avec le dosage de l'adsorbant	36
Figure 22 : Les effets de (a) la dose d'adsorbant (b) le pH de la solution de pbII (c) la concentration initiale de pbII, et (d) le temps de contact sur la capacité d'adsorption de pbII sur le MPAC	37
Figure 23 : Effet de divers facteurs sur l'élimination de PbII (a) Effets de la dose d'adsorbant BP sur l'élimination de PbII (b) Effets du pH des solutions sur l'adsorption de PbII (c) Effets de la concentration initiale de PbII sur l'adsorption par BP (d) Effet du temps de contact sur l'élimination de PbII.....	39
Figure 24 : Rendement d'élimination du chrome par la biomasse d' <i>Halopteris scoparia</i> en fonction de pH, le temps, la biomasse et la concentration initiale du Cr(VI).....	41

Liste des tableaux

Tableau I : Classification périodique des éléments	4
Tableau II : Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds	6
Tableau III : Les effets des métaux lourds sur la santé humaine	8
Tableau IV : Quelques propriétés physico-chimiques du biosorbant préparé à partir de noyaux de datte	14

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

I.1. Définition des métaux lourds	3
I.2. Origine.....	4
I.2.1. Origine naturelle.....	4
I.2.2. Origine anthropique	4
I.3. Propriétés physico-chimiques	5
I.4. Importances physiologiques des métaux.....	6
I.5. Impact des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé.....	7
I.5.1. Effet sur l'environnement	7
I.5.2. Effet sur la santé	7
I.6. Toxicité des métaux lourds	9

Chapitre II : Biosorption

II.1. Définition de la biosorption	10
II.2. Absorption	11
II.3. Adsorption	11
II.3.1. Sorption physique.....	11
II.3.2. Sorption chimique	11
II.4. Isotherme d'adsorption.....	11
II.5. Modèles des isothermes	12
II.5.1. Isotherme Freundlich.....	12
II.5.2. Isotherme de Langmuir	12
II.5.3. Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)	13
II.6. Définition et origine des biosorbants	13
II.7. Propriétés des biosorbants.....	13
II.8. Type de biosorbant	15
II.9. Paramètres influençant la biosorption.....	15
II.10. Mécanisme de bio-sorption	16

Chapitre III : Biosorption de certains métaux lourds par matrice végétale

III.1. Introduction.....	17
III.2. Matrices végétales utilisées comme biosorbant.....	17
III.2.1. Ecorce d'orange.....	17
III.2.2. Grignon d'olive.....	21
III.2.3. Ecorce de pin.....	26
III.2.4. Pétales de rose.....	26
III.2.5. Kombu (<i>Laminaria japonica</i>), <i>p. Yezoensis Ueda</i> , le son de riz, le son de blé et la coque de noix bios.....	27
III.2.6. Courge éponge (<i>Luffa cylindrica</i> algérien).....	28
III.2.7. Algues vertes.....	29
III.2.8. Déchets de thé mélangé et au café.....	31
III.2.9. Fibres de lin.....	32
III.2.9. Ecorce d'eucalyptus.....	33
III.2.10. Pelures de pomme de terre.....	34
III.2.11. Epluchure de pois.....	35
III.2.12. Peau de papaye.....	35
III.2.13. Écorce de mangoustan.....	36
III.2.14. Déchet de tomate et les résidus de jus de pomme.....	37
III.2.15. Peau de banane.....	38
III.2.16. Pelures de pomelo (<i>Citrus grandis</i>).....	39
III.2.17. Algue brune <i>halopteris scoparia</i>	39
III.2.18. Canne à sucre.....	41
III.2.19. Romarin.....	42
III.2.20. Les feuilles de <i>Fraxinus angustifolia</i>	42
Conclusion.....	44
Références bibliographiques	

Introduction

Les métaux lourds sont parmi les polluants chimiques les plus nuisibles. Les sources de la contamination sont diverses. Ainsi les métaux des effluents urbains auraient principalement pour origine les produits consommés par la population (aliments, lessives produits pharmaceutiques ou cosmétiques) et le tissu industriel (conserverie, teinturerie...). Ainsi les véhicules automobiles peuvent contaminer les eaux superficielles par la combustion de carburants contenant les additifs au Plomb (**Khaldi et Boudjelil, 2020**). Ces métaux qui existent à l'état de traces sont d'habitude divisés en deux groupes.

Le premier comprend les éléments essentiels pour un fonctionnement biochimique normal (Fe, Mn, Zn et Cu). Par contre le deuxième est constitué des métaux sans fonction biologique établie. Ils sont d'ailleurs classés parmi les contaminants les plus importants de l'environnement. C'est le cas par exemple du Cd, Hg, Cr et du Pb. La forte toxicité de ces métaux peut engendrer des dégâts écologiques considérables rendant nécessaire le recours à un procédé d'élimination susceptible de réduire les teneurs de ces éléments. La plupart des techniques usuelles d'élimination sont coûteuses et par conséquent difficile à mettre en œuvre dans les petites et moyennes entreprises, d'où la nécessité de développer des techniques d'éliminations simples et économiques pouvant être utilisées sans grands frais d'investissement et de fonctionnement (**Khaldi et Boudjelil, 2020**).

Parmi ces techniques citons la biosorption qui est un processus physico-chimique, simplement défini comme l'élimination de substances d'une solution par une matière biologique, est une propriété des organismes vivants et morts (et de leurs composants), a été annoncé comme une biotechnologie prometteuse pour l'élimination des polluants de la solution, et/ou la récupération des polluants, depuis un certain nombre d'années, en raison de sa simplicité, de son fonctionnement analogue à celui d'échange d'ions, de son efficacité apparente et de la disponibilité de la biomasse et des déchets bioproduits. Différents biosorbants non conventionnels ont été évalués, dérivés de matériaux naturels et ayant des capacités d'adsorption élevées. L'adsorption a été améliorée en augmentant le nombre de groupes carboxylates accessibles par greffage (**Astier et al., 2010 ; Hachem et al., 2012 ; Wang, 2019**).

Nôtre choix est guidé, à la fois, par des considérations écologiques et économiques, qui nous poussent à chercher des matrices végétales comme absorbants naturels, abondants dans la nature et exploitables à l'état brut ou après un traitement simple. Ainsi nous avons fait une recherche bibliographique sur la biosorption des métaux lourds par différentes matrices végétales et contribuer à une meilleure compréhension de leurs rôles dans la fixation de certains ions métalliques.

Notre travail s'organise en trois chapitres, décrits comme suit :

Introduction

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les métaux lourds (classification, sources, et l'impact des métaux lourds sur la santé et l'environnement...)
- Le deuxième chapitre décrit la biosorption et son mécanisme réactionnel.
- Le troisième chapitre, s'est focalisé sur des recherches menées par plusieurs auteurs sur différentes matrices végétales capables de fixer les éléments métalliques.

I.1. Définition des métaux lourds

Dans la littérature, les métaux lourds « sont parfois désignés par les appellations suivant : métaux ou éléments trace », métaux de transition, micro -nutriments et métaux toxique. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tous métal ayant une masse volumique supérieure à 5g /cm³ (**Adriano, 2001**).
- Tous métaux ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (z= 11) (**Bouranene et al., 2008 ; Galvez-cloutier et al., 2005**), tableau (I) représente la classification périodique des éléments.

Généralement, les métaux lourds sont naturellement présent dans la croûte terrestre, ce sont des éléments métalliques naturels ; sont présents dans l'environnement sous forme de traces appelés éléments traces métalliques (ETM), qui sont les 68 éléments constituant de la croûte terrestre, dont la concentration est inférieure à 0,1% et représentant seulement 0,06% du total des éléments. Les éléments en traces peuvent être des métaux (Fe, Pb, Zn, CU etc), des métalloïdes ou des non métaux (**Baizes, 1997**).

D'un point de vue purement chimique les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un autre point biologique on distingue deux types en fonction de leur effet physiologique et toxique : métaux essentiels et métaux toxique pour les organismes végétaux et animaux (**Nouri et al., 2016**).

Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le Cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se) (**Park et al., 2012**).

Tableau I : Classification périodique des éléments (Kabata-Pendias, 2001).

Bloc s		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>										Bloc p								
H												B	C	N	O	F	Ne			
Li	Be	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar			
Na	Mg	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac	Bloc f																	
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr				

I.2. Origine

La plupart des métaux sont présent naturellement dans le sol à des faibles concentrations, mais leurs concentrations peuvent être élevées à cause des activités humaines (Banuelos et Ajwa, 1999), sont également émises dans l’air par des sources d’émission naturelle ou liée aux activités humaines. Leur source et leur espèce chimique conditionne leur comportement dans le sols (Senesil et al., 1999).

Deux catégories principales de source des métaux sont a distingués : origine naturelle et origine anthropique.

I.2.1. Origine naturelle

Les métaux sont des éléments naturels de l’écorce terrestre dans la quelle on les rencontre généralement sous forme de minerais ,associés entre eux et à de nombreux élément (oxygène et soufre en particulier).Ils sont présents dans les sols selon des concentration qui sont directement influencées par la nature de sol rocheux local ainsi que les divers processus d’altération auquel ont été soumis et sont exposées à les formations géologique, dans les roches drainées par les eaux de surface et les nappes souterraines, dans les poussières atmosphérique et les volcans (Galvez-cloutier et al., 2005).

I.2.2. Origine anthropique

Les sources d’origine anthropique sont liées à :

- L’industrie telle que les industries de traitement de surface, la combustion de charbon,les sites de traitement du bois, les pigments pour peinture, les tanneries et la métallurgie.

- Les rejets urbains : (eaux ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants, les décharges et déchets ménagers, les exploitations minières).
- L'agriculture : l'épandage d'engrais et les effluents d'élevage.

Par ailleurs Les traitements phytosanitaires et les boues de station d'épuration d'effluents domestique sont également d'autre source importante de pollution des eaux et des sols par les métaux lourds (Laurent et al., 2005; Srivastava et Majumder, 2008).

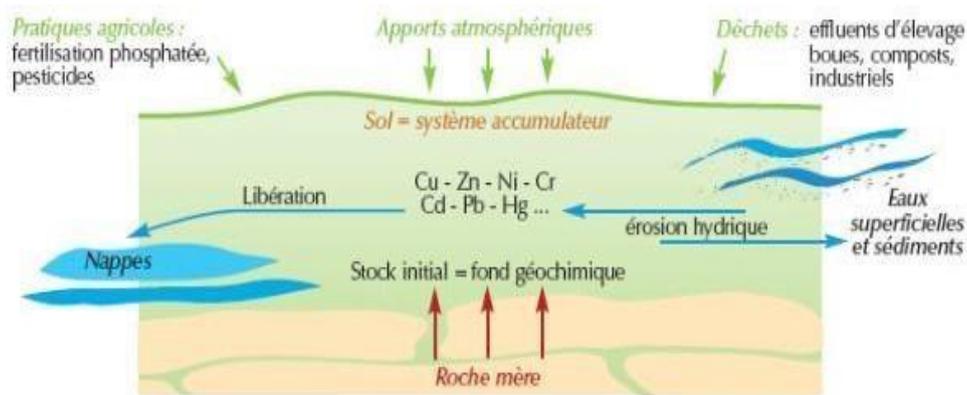


Figure 1 : Origine et distribution des éléments traces (Robert et Juste, 1997).

I.3. Propriétés physico-chimiques

Pour étudier les mécanismes d'action des métaux lourds il est nécessaire de connaître leurs propriétés physico-chimiques et biologiques d'abord à l'état d'ion libre puis dans la fonction des complexes organo-métalliques.

Tableau II : Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds (Lee, 1979).

Métal	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique	Valence	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	Densité
Chrome	Cr	24	51,99	6, 5, 4, 3 , 2	1 875	2 682	7,17
Fer	Fe	26	55,85	2, 3*	1 535	3 000	7,90
Nickel	Ni	28	58,70	2 , 3	1 555	2 837	8,90
Cuivre	Cu	29	63,55	1, 2	1 083	2 595	8,94
Zinc	Zn	30	65,38	2	419	907	7,14
Cadmium	Cd	48	112,48	2	321	767	8,65

(*) Les chiffres en gras correspondent à la valence la plus courante.

Les métaux lourds possèdent un caractère électropositif qui leur confère la faculté de perdre facilement un ou plusieurs électrons pour former des cations de charge variable (Lee, 1979).

Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus au moins stables (Diard, 1996).

I.4. Importances physiologiques des métaux

Bien que chacun des métaux ait son rôle physiologique, l'effet le plus exprimé est leur action sur les enzymes et les réactions enzymatiques qui se font seulement en présence d'ions métalliques (Goudot-Perrot, 1983).

Pour que dans le milieu cellulaire plusieurs réactions métaboliques puissent se produire simultanément. Il faut que chacune des réactions soit 'isolée' des autres. Une telle configuration est assurée grâce à la formation de complexe enzyme- métal-substrat où la réaction catalytique se produit à l'intérieur de ce complexe ainsi 'isolé' (Malayeri, 1995).

Un certain nombre de métaux lourds participent à la défense immunitaire. Leur mécanisme d'action fait intervenir des enzymes, mais aussi des molécules jouant un rôle dans la transformation des cellules lymphoïdes grâce à des récepteurs de membrane (**Malayeri, 1995**).

Les métaux lourds interviennent aussi dans la lutte contre les radicaux libres de l'oxygène, conséquence parfois heureuse, parfois toxique de la vie aérobie.

Certains métaux lourds sont indispensables dans la nutrition des vivants. Ils ne peuvent provenir que du milieu extérieur. L'alimentation devra donc en apporter une quantité suffisante pour assurer de façon optimale l'ensemble de fonctions biologiques dépendantes de chaque élément (**Malayeri, 1995**).

I.5. Impact des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé

I.5.1. Effet sur l'environnement

L'accumulation des métaux lourds dans les sols, l'eau ou l'air, constitue une menace. Le fait qu'ils puissent remonter la chaîne trophique représente un danger pour les écosystèmes et pour la santé des organismes vivants et peut avoir des conséquences sociales, environnementales et économiques catastrophiques.

- Les trop fortes teneurs en métaux lourds diminuent la densité, la biodiversité et l'activité de la microflore et de la microfaune du sol (**Bert et Deram, 1999**).
- L'aération du sol est moins bonne, la minéralisation de la matière organique est plus lente. A long terme, le fonctionnement de l'écosystème du sol est réduit ainsi que sa fertilité. La nutrition et le métabolisme des plantes sont perturbés. Certaines espèces végétales, non tolérantes, disparaissent ce qui entraîne des changements dans la composition des communautés végétales (**Bert et Deram, 1999**).
- Les animaux peuvent être contaminés par contact avec la peau, par inhalation de poussière toxiques et par ingestion de l'eau et d'aliments pollués. La dispersion des métaux constitue un danger pour la faune sauvage, le bétail et l'homme, qui se situe en bout de la chaîne alimentaire. Dans certaines zones très contaminées, le pâturage, les cultures fourragères ou destinées à l'alimentation humaine sont interdites (**Bert et Deram, 1999**).

I.5.2. Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Le tableau (III) ci-dessous montre les effets de certains métaux lourds sur la santé humaine.

Tableau III : Effets des métaux lourds sur la santé humaine (Khalfaoui, 2012).

Métal	Effets sur la santé humaine	
	Effets aigus	Effets chroniques
Nickel	Dermatose différentes allergies	Cancérogènes tératogènes et mutagènes, troubles digestifs, céphalées et asthénie.
Cobalt	Dépressions, anorexie, nausée, vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques : maux de tête, dépression système nerveux, périphérique et changements des réflexes.	La perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du cœur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de gland thyroïdienne
Chrome	Diarrhée, nausée, endommagement du foie et des reins, hémorragie interne dermatites et des problèmes de respiration.	Cancérogène et mutagènes modifiant les bases d'ADN, des dermatites de contact, ulcère de la peau, irritations septiques, congestion pulmonaire, perforer les tympanes et néphrite.
Zinc	Crampes d'estomac, fièvre, irritations, anémie, vomissement, diarrhée.	Endommagement du pancréas, perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, dysfonctionnement lent du foie.
Fer	Vomissement, saignement gastro-intestinal, pneumonie, convulsion, jaunisse.	Des troubles du sang, perturbation de métabolisme du glucose, augmentation des maladies cardiaques, pneumoconioses.

I.6. Toxicité des métaux lourds

Selon **Mijno (2007)** la présence simultanée de plusieurs métaux peut engendrer une toxicité supérieure à celle de chaque métal séparé. Par exemple, le zinc, le cadmium et le cuivre sont toxiques aux faibles pH et agissent en synergie pour inhiber la croissance des algues et affecter les poissons.

Les métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatique. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxique sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se réfère à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales (**Ramade, 1979**). En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faible concentration ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matières dans les chaînes trophiques (**Ramade, 1979**).

II.1 Définition de la biosorption

La biosorption est un processus physico-chimique implique des interactions entre les ions métalliques toxique et la biomasse (Chojnacka, 2010 ;Teixeira et al., 2016).Un processus de la formation de complexe et l'adsorption physique etc (Chojnacka et al.,2005), métaboliquement indépendant basé sur une variété de mécanisme comprenant l'absorption, l'adsorption, des procédés de précipitation de surface, d'échange d'ion, processus de rétention par les molécules et les biomasses mortes ou inerte, vivantes ayants la faculté de retenir par adsorption différents contaminants (colorant, métaux lourds ,pesticides, espèces chimiques...) présent dans des effluents liquides (Abba et al., 2019). Elle vise à éliminer ou récupérer des polluants de l'environnement, des substances organiques et inorganiques de la solution par des matériaux biologique (Fomina et Gadd, 2013).

La biosorption peut être considérée comme une méthode alternative qui utilise divers matériaux naturels d'origine biologique (Flouty et al., 2014), d'où on peut deviser le terme biosorption en deux parties « bio »et « sorption ».

❖ « **Bio** » se réfère à l'origine biologique du sorbant (d'où le terme 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 (Fella-Temzi et al, 2018).

❖ « **Sorption** » ce terme est utilisé pour décrire tout type de capture d'une substance à partir de la surface externe des solides, des liquides ou des mésomorphes ainsi que le surface interne de solide ou liquide poreux (Skoulikides, 1989). D'une autre manière la sorption est un processus physico-chimique par lequel une substance est adsorbée ou absorbée, par un « sorbant », sur ou dans une autre substance (Deschatre, 2014)

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc (Ahalya et al., 2003 ; Khalfaoui, 2012).

II.2. Absorption

L'absorption est définie comme l'incorporation d'une substance dans un état donné dans une autre substance, dans un état différent (par ex. liquides absorbés par un solide ou des gaz absorbés par de l'eau), c'est-à-dire dans une matrice tridimensionnelle (**Gadd., 2009**).

II.3. Adsorption

Le processus d'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les adsorbats sont transférés sur des adsorbants. Les mécanismes d'adsorption comprennent principalement l'adsorption chimique correspondant à la formation de liaisons chimiques, l'adsorption physique liée à la force de Van der Waals et l'échange d'ions. La connaissance des mécanismes d'adsorption est d'une grande importance pour concevoir les adsorbants et les systèmes d'adsorption. (**Wang &Guo., 2020**).

II.3.1. Sorption physique

Dans la sorption physique (ou physisorption), aucun échange d'électrons n'est observé ; ce sont plutôt des attractions intermoléculaires entre des sites énergétiques favorables qui ont lieu et sont donc indépendantes des propriétés électroniques des molécules concernées. L'adsorbat est maintenu à la surface par des forces de Van der Waals relativement faibles et plusieurs couches peuvent être formées avec approximativement la même chaleur d'adsorption. La chaleur d'adsorption pour la physisorption est au maximum de quelques kcal/mole (5-40 kJ/mol) (**Boparai et al., 2011**).

II.3.2. Sorption chimique

La sorption chimique (ou chimisorption) implique un échange d'électrons entre des sites de surface spécifiques et des molécules de soluté, et en conséquence une liaison chimique est formée. La chimisorption est caractérisée par des énergies d'interaction entre la surface et l'adsorbat comparables à la force des liaisons chimiques (40 - 800kJ/mol) (**Boparai et al., 2011**).

II.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent et expliquent la corrélation entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui est important pour optimiser le processus d'adsorption (**Cao et al., 2014**). Ces équations décrivent la distribution d'un adsorbat entre les phases liquide et solide lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre (**Hameed et al., 2007**). L'ajustement des données expérimentales aux différents modèles isothermes est une étape importante dans l'identification d'un modèle approprié pour la conception du processus (**El-Geundi, 1991 ; Hameed et al., 2007**).

II.5. Modèles des isothermes

L'isotherme de Freundlich et de Langmuir sont les isothermes les plus courantes, décrivant le système de sorption solide- liquide. En tant que modèles à deux paramètres, les isothermes de Freundlich et de Langmuir, qui donnent des faits sur la sorption, la capacité et les constantes associées à l'énergie d'activation (**Heraldy et al., 2018**).

II.5.1. Isotherme Freundlich

L'isotherme de Freundlich définit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, c'est-à-dire des surfaces possédant des sites d'adsorption de différentes affinités variables (**Gadd, 2009**) ; Largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q = m [M]^n$$

Où « q » est la quantité d'adsorbat associé à l'adsorbant, « m » réfère à la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de l'adsorbat en solution, « n »

II.5.2. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'un des modèles qui décrivent une adsorption monocouche. Elle suppose une surface d'adsorption homogène avec des sites de liaison ayant des énergies égales. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit (**Langmuir, 1916**) :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

q_{max} : la capacité ultime d'adsorption (mg/g) ;

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ; K_L : la constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

II.5.3. Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)

Il s'agit d'un modèle empirique initialement conçu pour la sorption de gaz par des solides microporeux (**Dubinin et Radushkevich, 1947**). Ce modèle est désormais généralement utilisé pour distinguer le mécanisme de sorption des ETM en solution par des sorbants (**Ozcan et al., 2005** ; **Kiran Kaushik, 2008**) en supposant que la surface du sorbant est hétérogène.

La forme linéaire de l'isotherme de D-R est la suite :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta e^2$$

Où :

q_{\max} : la constante de D-R ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

II.6. Définition et origine des biosorbants

Une très large gamme de substance d'origine naturelle peut être utilisée comme biosorbant dans le traitement des eaux chargées en ions métalliques (**Dhankar et hooda, 2011**)

Les biosorbants sont des matériaux absorbants à base de matière première des végétaux et des microorganismes. Ils sont considéré comme 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 hydrate de carbone. Dont les principaux sont selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicellulose, la lignine, les tanins et les pectines...etc.

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles (déchet vert) et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires du bois et de pêche etc. (**Munagapati et al., 2018 ; Mykola et al., 2019**).

L'usage des matériaux biologiques pour l'élimination des métaux dans les effluents industriels a émergé comme une méthode alternative, potentielle aux techniques conventionnelles (**Figueira et al., 2000**).

II.7. Propriétés des biosorbants

Les propriétés de tout sorbant sont dans une large mesure déterminées par les conditions de réception, de modification (les changements qui peuvent affecter la structure et la composition chimique des matériaux) et l'utilisation. Les matériaux végétaux d'origine sont caractérisés par de faibles propriétés de sorption en raison de la faible structure fibrillation, de la faible porosité et la disponibilité dans leur stock est très faible en nombre de groupes fonctionnels libres (**Mykola et al., 2019**). Contient des biomatériaux (polysaccharides, protéines lipides), riche en fonction amine, alcools, sulfate et groupement carboxylique responsable de fixation des métaux lourds (**Ramelow et al., 1992**); en plus a ses éléments ils ont dans leur composition une quantité variable de cellulose à côté d'autre substance comme : hémicellulose, lignine, pectine, protéine, minéraux, résine, tanin et matériel coloré (**Gorduza et al., 2002**). Leur accessibilités et leur affinités vis-à-vis de la nature du métal à éliminer (**Tsui et al., 2006**).

La sensibilité des cellules aux métaux lourds lié aux nombres de sites présents (**Ammour.F et al., 2011**). Présente un taux de matière sèche, surface spécifique, le pH, matière volatile taux d'humidité, teneur en cendre (**Abba et al., 2019**). Tableau (IV) présente de propriété physicochimique exemple d'un biosorbant à base de noyau de datte. Présentent un caractère intense hydrophylique qui détermine une rapidité cinétique de sorption (**Suteu et al., 2006**). Ils sont utilisés sous leurs formes natives ou activés, biomatériaux biodégradables qui répondent aux exigences de l'aspect environnemental (**Grabi, 2021**). Ils ont les propriétés de séquestration des métaux et peuvent par suite être utilisé pour diminuer la concentration des ions métalliques en solution du niveau ppm au niveau ppb ; sont facilement disponible (**Flouty et al., 2014**). Certaines biomasses peuvent concentrés les métaux lourds, lorsque celle-ci sont exposées, elle agit comme des substances chimiques, ou comme un échangeur d'ions d'origine biologique, c'est la structure de la paroi cellulaire de ces biomatériaux qui est responsable de ce phénomène (**Azouaou., 2012**).

Biomatériaux disponibles avec cout de revient très faible, se sont avérés efficace vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire (**Khelifi et al., 2016**).

Tableau IV : Quelques propriétés physico-chimiques du biosorbant préparé à partir de noyaux de datte (**Khelifi et al., 2016**).

Propriétés physico-chimiques	Valeur
Ph	6,945
Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	380,4
Densité apparente (g cm^{-3})	0,064
Densité absolue	1,367
Humidité (%)	3,661
Taux de cendre (%)	9,946
Taille des particules (mm)	0,02-0,5

II.8. Type de biosorbant

De nombreux exemples de biosorbants de natures diverses sont rapportés dans la littérature relative au domaine de biosorption. De nature végétale, fongique, algale ou minérale, les biosorbats ont des capacités de rétention très variées comprises entre $4,00 \text{ mg.g}^{-1}$ (adsorption du cuivre par

bentonite) et 455.7 mg.g^{-1} (adsorption du zinc par la coquille d'Anacarde).

Les matières agricoles, en particulier celles contenant de la cellulose, montrent une capacité de biosorption métallique potentielle. Les composants de base des déchets de l'agriculture comprennent des hémicelluloses, la lignine, les produits d'extraction, des lipides, des protéines, des sucres simple, des hydrocarbures en eau, de l'amidon contenant de variétés de groupements fonctionnels qui facilitent la complexation métallique qui contribue à la séquestration des métaux lourds (**Bailey et al., 1999**).

Différents types de biomasses ont été utilisées :les bactéries (**Yalcinkaya et al., 2002**) les algues (**Khoshmanesh et al., 1996 ; Matheickal et al., 1999**), moisissure et levure (**Guibal et al., 1992 ; Vasudevan,2003**), chitines (**Janson-Charrier et al.,1996**), de nombreux travaux ont été publiés relatif à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption ,tel que les coquilles vertes des noix de coco, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds (**Febrianto et al., 2009**), la fixation des ions métalliques par les épiluchures de grenadiers (**Bailey et al., 1999**).

II.9. Paramètres influençant la biosorption

De nombreux paramètres influencent la biosorption et peuvent affecter la cinétique du phénomène tout comme la capacité d'adsorption du biosorbant utilisé (**Jauberty, 2011**).

- Le pH de la solution est l'un des paramètres qui influence de façon déterminante le processus de biosorption par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant et la spéciation chimique de l'élément à sorber.
- La concentration initiale en solution de l'élément à éliminer peut, lorsqu'elle est augmentée, accroître la capacité de rétention du biosorbant.
- De même, sur le biosorbant, le nombre de sites disponible pour la biosorption peut également accroître cette capacité. Ce nombre est lié à la surface spécifique et donc à la granulométrie du biosorbant si celui-ci est réduit sous forme de poudre.
- Le temps de contact est également un paramètre à prendre en compte. Si celui-ci est trop court, le contact entre l'élément à sorber et le sorbant ne peut avoir lieu et la capacité d'adsorption du biosorbant est diminuée. Le temps de contact idéal est atteint lorsque l'ensemble des sites d'adsorption du biosorbant sont saturés par l'élément à éliminer.

II.10. Mécanisme de bio-sorption

La biosorption est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Le phénomène de biosorption est souvent présenté comme un échange d'ion où les cations métalliques présents en solution sont échangés contre un proton à la surface de biosorbant (figure 2).

Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique des biosorbants où les fonctions acides carboxyliques des pectines (**khotimchenko et al., 2007, kartel et al., 1999**),

Les fonctions phénoliques des tanins condensés et des lignines sont désignées comme les principaux sites d'adsorption. L'adsorption sur les autres constituants est aussi envisageable. C'est notamment le cas des hémicelluloses ou de la cellulose (**Dhabhai et al., 2018**).

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption (**Ginisty 1999**).

Les liaisons des ions métalliques avec les matériaux naturels peuvent se produire par adsorption physique (interaction électrostatique et force de Van Der Waals) ou chimique, déplacement de chaque cation métallique lié (par échange d'ions) par complexation et par précipitation et cristallisation de surface (interaction ionique ou covalente). Par ailleurs, les biosorbants peuvent contenir de nombreux groupes fonctionnels (par exemple, carboxyle, phosphates, thiol, hydroxyles, amines etc) qui interagissent simultanément avec les espèces métalliques présentes en solution, l'ensemble de ces interactions étant soumis aux variations des conditions physico- chimiques (**Gaur et al., 2014**).

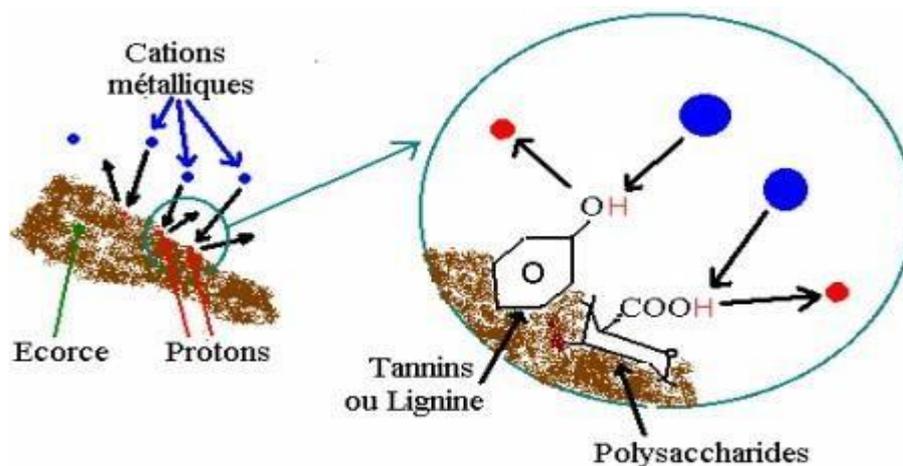


Figure 2 : Mécanisme de la biosorption (**Astier, 2010**).

III.1. Introduction

Les plantes ont toujours été très largement utilisées par l'homme, d'abord comme source alimentaires, mais aussi comme matériaux, objets décoratifs et pour leurs effets toxiques ou bénéfiques pour la santé.

L'attention des chercheurs a été focalisée sur l'utilisation de ressources naturelles, renouvelables et disponibles en grandes quantités tels que les algues, les champignons, les bactéries, les déchets agricoles, les sous produits agro- industriels, les déchets forestiers... Permettant de développer des nouveaux adsorbants produits avec de faibles coûts et capables d'éliminer des polluants organiques et inorganiques. De nombreux types d'adsorbants, y compris les pelures d'oranges (Romero-Cano et al., 2016), les feuilles d'artichaut (Seghier et al., 2021), la rafle de maïs (Thevenin, 2016), le fibre de lin (Kajeiou, 2021), l'écorce d'orange (Li et al., 2007), grignon d'olive (Fiol et al., 2006) ont été utilisés dans l'adsorption des métaux lourds en raison de leur faible cout, efficaces et naturellement abondantes, leur surface spécifique élevé et leur richesse en groupements carboxyliques et phénoliques qui sont les principaux sites actifs participant dans l'élimination des métaux lourds.

III.2. Matrices végétales utilisées comme biosorbant

III.2.1. Ecorce d'orange

Selon Azouaou (2012), qui a étudié l'élimination de cadmium et de plomb, démontre que les écorces d'orange présente une grande surface spécifique de l'ordre de 85.59 m²/g .La présence de groupements fonctionnels à la surface de tous les adsorbants tels que les groupements hydroxyle, alcool, carboxyle et acide phénolique a été décelée. L'étude de l'adsorption en mode batch sur les différents adsorbants a montré que, globalement le rendement d'élimination dépend du temps de contact, de la masse d'adsorbant, du pH initial de la solution, de la concentration initiale de l'adsorbat, de la granulométrie des particules d'adsorbant et de la température. A l'exception des écorces d'orange où l'effet de la granulométrie des particules et de la température était insignifiant dans le processus de l'élimination du cadmium. De même, pour le marc de café où la granulométrie des particules dans le cas du cadmium et la température dans le cas du plomb n'ont présenté aucune influence sur le rendement d'adsorption. Les valeurs des capacités maximales d'adsorption estimées dans le cas du cadmium sont : écorces d'orange $q_{max} = 54.92$ mg/g ; marc de café $q_{max} = 15.65$ mg/g ; grignons d'olive $q_{max} = 12.75$ mg/g ; noyaux d'olive $q_{max} = 11.09$ mg/g. Elles sont plus

importantes, dans le cas du plomb : écorces d'orange $q_{max} = 112.36$ mg/g ; marc de café $q_{max} = 19.44$ mg/g

De ce fait, après examen des capacités maximales d'adsorption évaluées, les écorces d'orange présentent un grand pouvoir d'adsorption suivi du marc de café, grignons d'olive et en fin les noyaux d'olive. Les écorces d'orange sont plus performantes que le marc de café et ceci pour les deux métaux testés. Le plomb s'adsorbe mieux que le cadmium quel que soit l'adsorbant utilisé.

Li et al. (2007), ont utilisé dans leurs études l'écorce d'orange modifiée avec différents agents chimiques pour éliminer les ions de cadmium de la solution aqueuse. L'influence du pH de la solution, la concentration initiale en Cadmium, le temps de contact et le rapport solide/liquide sur l'élimination du Cd (II) par différents biosorbants modifiés chimiquement était étudiée. Les résultats révèlent que les ions de cadmium peuvent être éliminés par les écorces d'orange modifiées avec l'acide citrique 0.6 mol/l à 80°C effectivement et rapidement. La capacité maximale de rétention du Cadmium était 0.9 mol/Kg, la valeur optimale du pH était de 6, la balance de réaction était établie après 120 min d'agitation. La comparaison des différents modèles d'isothermes révèle que le modèle d'isotherme de Langmuir correspond mieux aux résultats expérimentaux.

Par ailleurs, l'étude de **Romero-Cano et al. (2016)**, rapportée sur les biosorbants préparés à partir de pelures d'orange à l'aide d'un contrôle instantané de la chute de pression (DIC) pour l'élimination de Cu(II). Les résultats montrent que le traitement DIC modifie la structure des pelures et le nombre de sites actifs par contre le traitement chimique ultérieur a conduit à des changements dans le rapport entre les sites acides et basiques pour l'adsorption du Cu(II). Les études d'adsorption ont démontré que le biosorbant préparé en utilisant le DIC et la modification chimique subséquente augmente la capacité d'adsorption. Des augmentations de 31,79 à 106,91 mg g⁻¹ ont été observées pour la biosorption de Cu(II).

Dans le même sens, **Saini et al. (2020)**, ont étudiés les déchets d'écorce d'orange (OPW) dopés chimiquement avec des nanosphères de silice, afin de développer un nouveau nano composite (SiO₂@OPW) ayant une capacité d'adsorption accrue des métaux lourds. L'adsorption des ions Pb(II) sur SiO₂@OPW a été étudiée en mode batch dans des conditions de processus variables telles que le pH, la concentration en métal, le temps de contact, la température et le dosage d'adsorbant, leurs effets représentés dans les figures 4, 5 et 6). La capacité d'adsorption maximale pour l'OPW et le SiO₂@OPW était de 166,7 mg/g et 200,0 mg/g, respectivement, calculée en utilisant le modèle

Chapitre III Biosorption de certains métaux lourds par une matrice végétale

isothermique de Langmuir. L'élimination maximale des ions Pb^{II} a été obtenue à $pH = 6,0$, avec un dosage d'adsorbant de $0,02 \text{ g/L}$ et un temps de contact de 60 minutes. Toutes les interactions possibles de Pb^{II} sur le $SiO_2@OPW$ sont schématiquement illustrées dans le schéma (figure3).

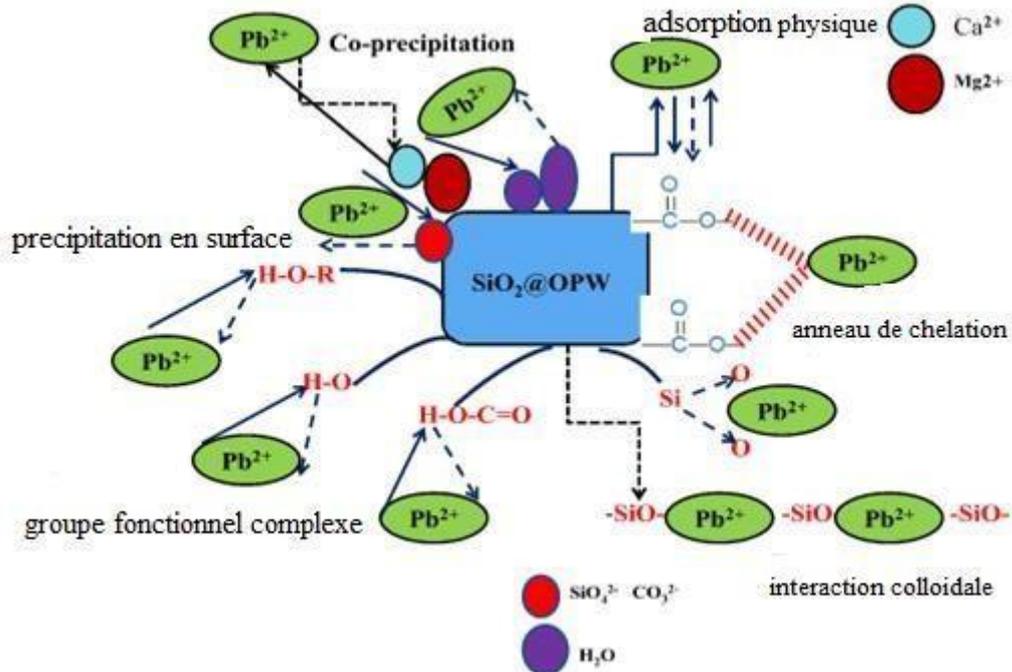
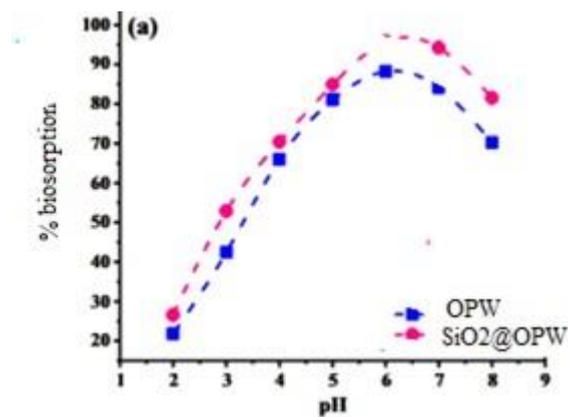
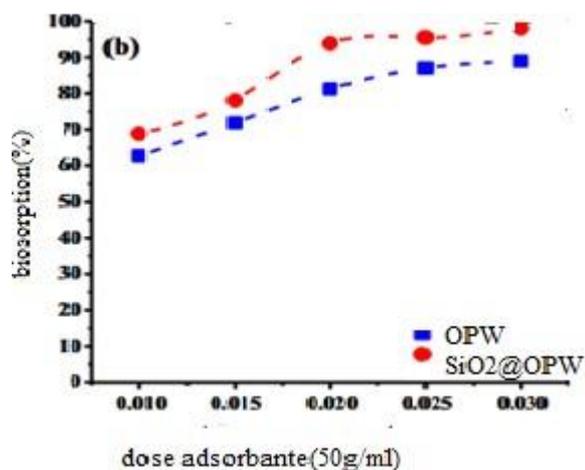


Figure 3 : Schéma d'interactions possibles entre $SiO_2@OPW$ et l'ion Pb^{II} (Saini et al., 2020) .



(a)



(b)

Figure 4 : (a) Effet du pH sur l'adsorption des ions Pb²⁺ sur OPW et SiO₂@OPW (Conditions expérimentales : Conc. de Pb II : 50 mg/L, dose d'adsorbant : 0.02g/50mL, température : 27 °C, temps de contact : (1 h). (b) Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption des ions Pb II sur les nanocomposites OPW et SiO₂@OPW. (Expérimental Conditions : pH : 6, concentration d'ions Pb II : 50 mg/L, température : 27 °C, temps de contact : 1 h) (Saini et al., 2020).

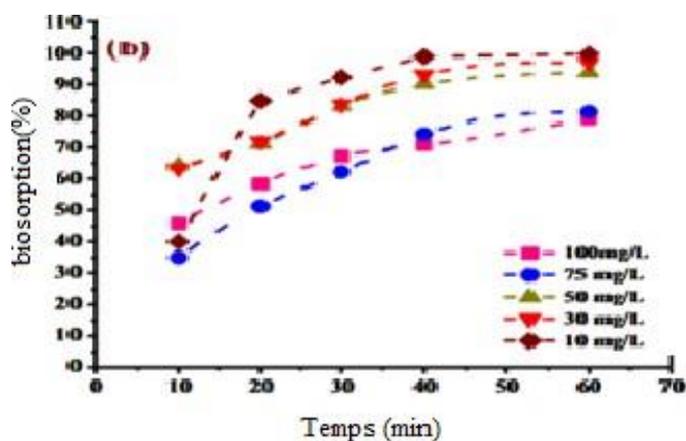
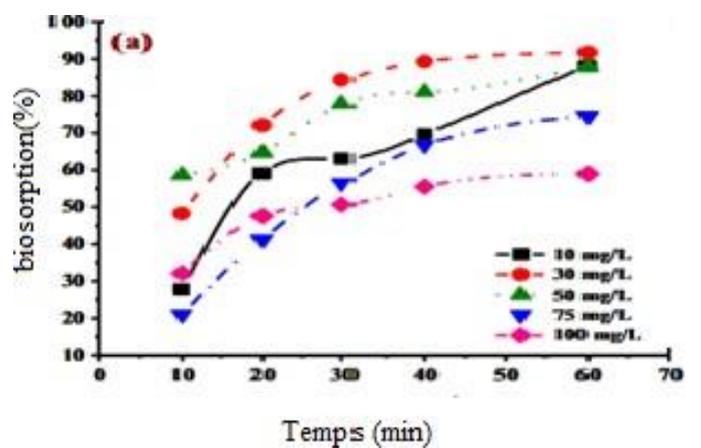


Figure 5 : (a) Effet de la concentration en ions métalliques et du temps de contact sur l'adsorption de Pb²⁺ sur OPW. (b) sur SiO₂@OPW. (Expérimental Conditions : Conc. d'ion PbII : 10-100 mg/L, température : 27 °C, temps de contact : 1 h, pH : 6.0) (Saini et al., 2020).

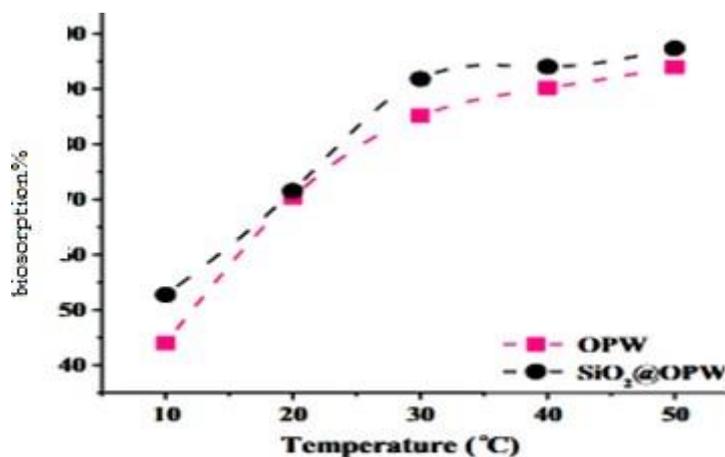


Figure 6 : Effet de la température sur l'adsorption des ions Pb II sur OPW et SiO₂@OPW. (Conditions expérimentales : pH - 6, conc. d'ions métalliques - 50 mg/L, dose - 0.02 g/50 mL, temps de contact - 1 h) (Saini et al., 2020).

III.2.2. Grignon d'olive

Par ailleurs **Fiol et al. (2006)**, ont investi les déchets de grignons d'olives générés lors du processus de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb (II), Ni (II), Cu (II) et le Cd (II) des solution aqueuses vu sa disponibilité en tant qu'un déchet agricole et vue sa matrice cellulosique riche en sites actifs potentiels de fixation des métaux. L'effet du temps de contact, le pH de la solution, le moyen ionique et la concentration initiale en métaux ont été étudiés en batch à une température ambiante. Le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5.5 et 6.0. Les résultats d'équilibre de sorption pour les systèmes à un seul métal au pH initial 5.5 étaient décrit par les model d 'isothermes de Langmuir et Freundlich et le model de Freundlich était déterminé comme le model à produire de meilleures corrélations. La meilleure valeur de rétention maximale de Langmuir obtenue (q_{max}) était pour le Cadmium (6.88×10^{-5} mol/g) suivit par le Plomb (4.47×10^{-5} mol/g), Nickel (3.63×10^{-5} mol/g) et le Cuivre (3.19×10^{-5} mol/g).

Par ailleurs **Babakhouya et al. (2015)**, ont étudié l'absorption de cadmium par biosorbant naturel préparé à base de mélange de grignons d'olive et de noyaux de dattes à différents pourcentage.

Leur travail a montré que Le mélange entre les deux matériaux au moyen d'un traitement

chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4) a permis de créer une nouvelle solution solide homogène avec des caractéristiques absorbantes plus performantes. L'effet de plusieurs paramètres tel que le temps de contact, la concentration initiale en ions de cadmium, et le pH de la solution. L'étude de l'adsorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination du Cadmium par les différentes proportions d'adsorbants, est meilleure aux pH compris entre 5 et 7 (figure 7 et 8), la capacité maximale d'adsorption est notée dans le cas du mélange d'une petite fraction de grignon d'olive avec les noyaux de dattes (90% de noyau de dattes et 10% de grignon d'olive). L'isotherme de Langmuir ainsi que l'isotherme de Freundlich sont favorable pour l'adsorption du Cadmium sur les différentes proportions d'adsorbants alors que l'isotherme de Temkin n'a pas donné des résultats fiables que pour les échantillons à l'état naturel (figure 9) (Babakhouya et al., 2015).

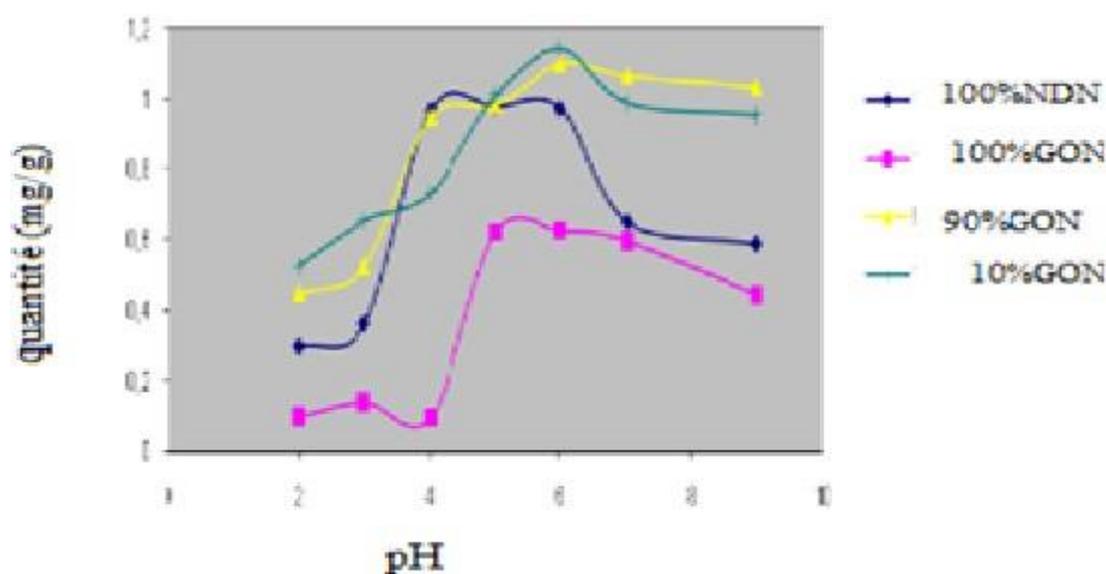


Figure 7 : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état natif ($C_0=17\text{mg/l}$, $t = 120\text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) (Babakhouya et al., 2015)

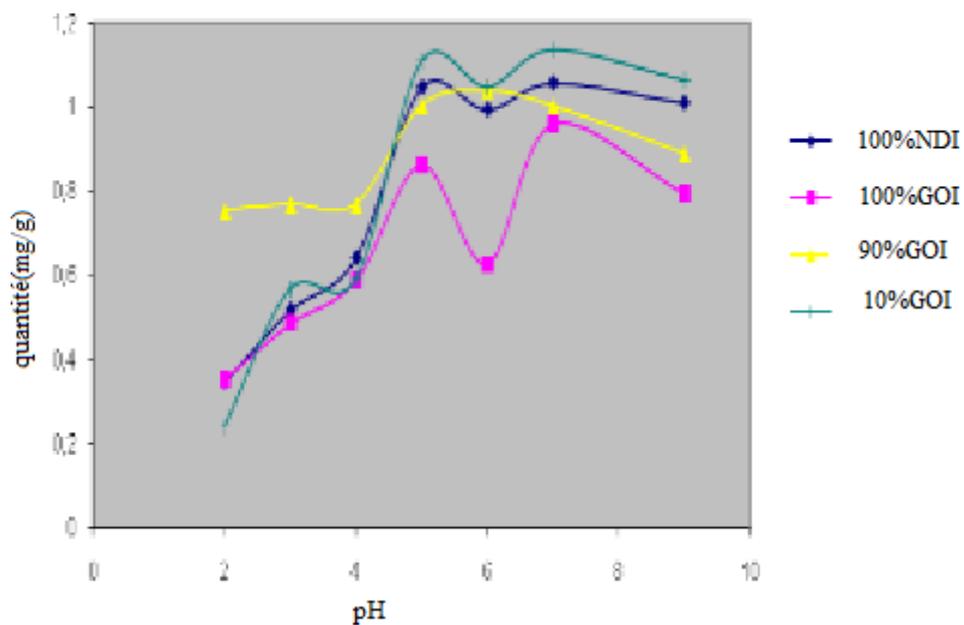
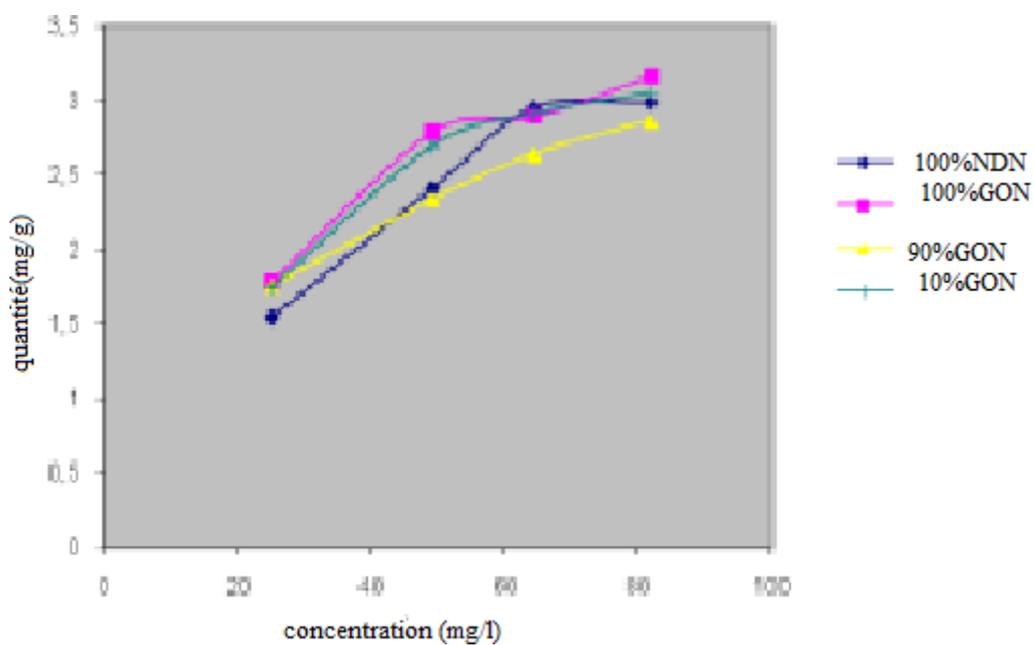
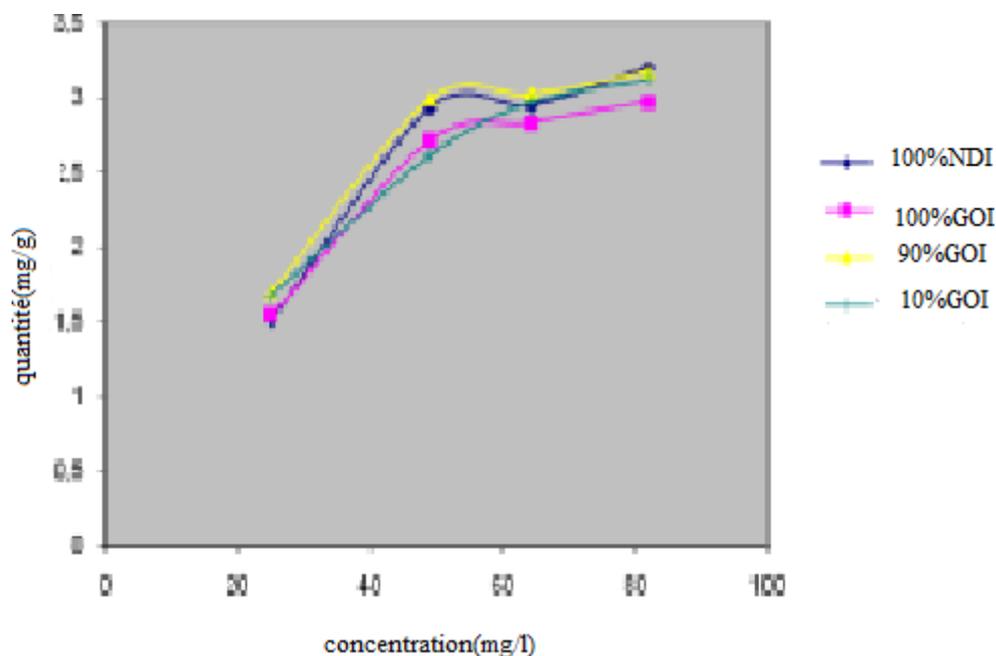


Figure 8 : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur des adsorbants à l'état imprégné ($C_0=17\text{mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350\text{tr/mn}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$) (Babakhouya et al., 2015)



(a)



(b)

Figure 9 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur des adsorbants : (a) à l'état natif. ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ mn, $w = 350$ tr/mn, $\text{pH} = 5.5$), (b) à l'état imprégné ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ mn, $w = 350$ tr/mn, $\text{pH} = 5.5$) (Babakouya et al., 2015).

Nuhoglu et al. (2009), sont intéressés dans leur étude par l'évaluation d'adsorption du Ni(II) d'une eau usée synthétique au moyen des déchets de grignon d'olive des huileries. Les études cinétiques en batch, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la température. Le maximum d'adsorption de Ni (II) était obtenu à un pH de 4.0. L'équilibre d'adsorption du Ni (II) à différentes températures était décrit par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin figure (10a et 10b). La capacité d'adsorption du grignon d'olive obtenue selon l'isotherme de Langmuir est de 14.80mg/g.

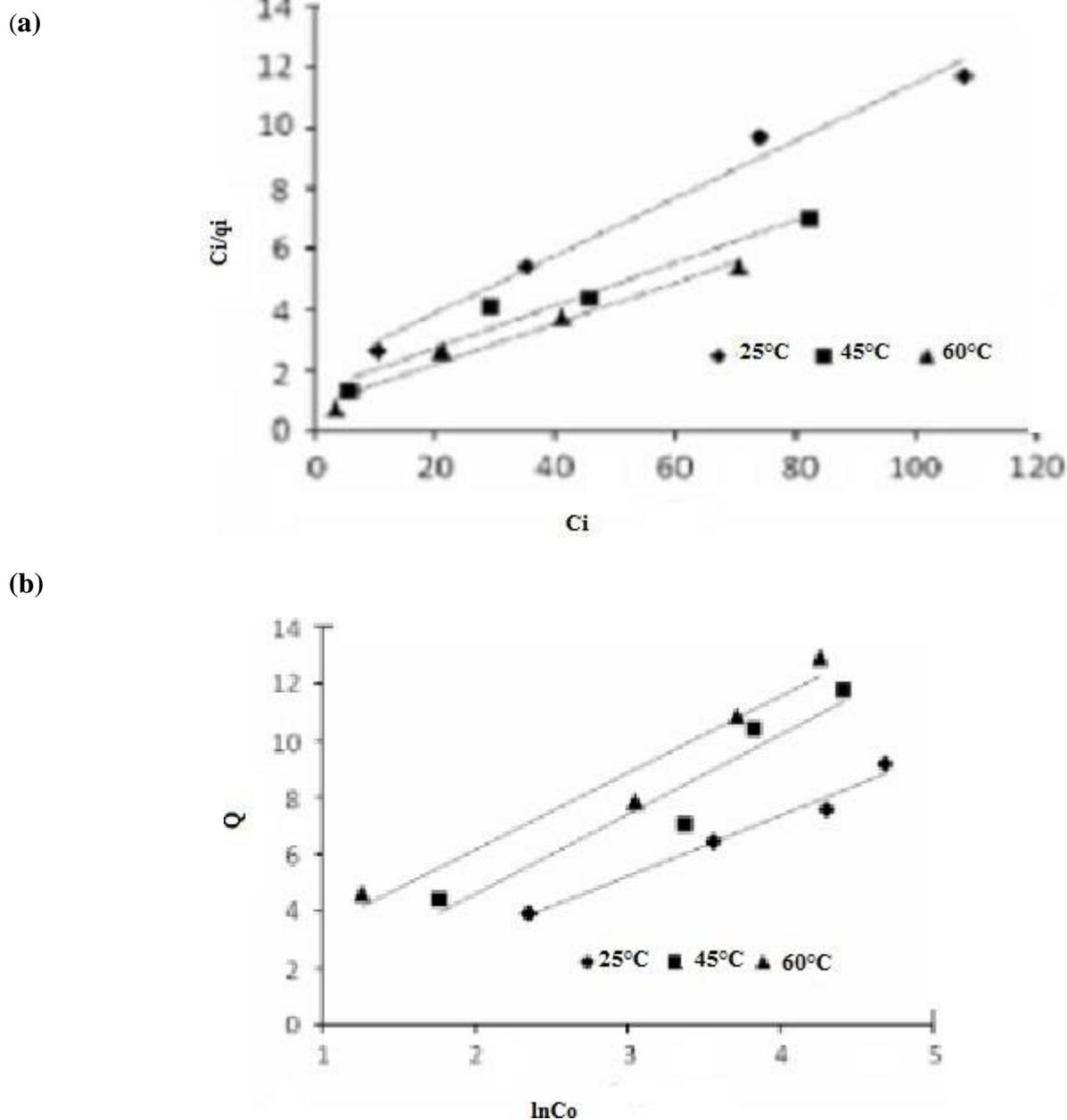


Figure 10 : (a) Isotherme de Langmuir à différent températures. (b) Isotherme de Temkin à différent températures (Nuhoglu et al., 2009).

III.2.3. Ecorce de pin

Al-Asheh et al. (1998), ont étudié la participation des constituants majeurs (lignine, carbohydrates et protéines dans les processus d'adsorption, ainsi que l'implication des groupements fonctionnels aminés et carboxyles. L'écorce de pin a été capable de sorber les ions de cadmium, de cuivre et de nickel des solutions aqueuses. Les données ont été modélisées à l'aide de trois types d'isothermes d'équilibre de composants binaires, qui ont tous donné lieu à un bon ajustement des données expérimentales, le modèle de Langmuir-Freundlich offrant la meilleure représentation. En général, la capacité de l'écorce pour chaque métal dans le système binaire était inférieure à celle des systèmes à métal unique. L'étude a également examiné les mécanismes de biosorption des métaux par l'écorce. Les analyses SEM et EDX ont révélé que les ions métalliques étaient sorbés principalement au niveau de la paroi cellulaire de l'écorce, et que seule une petite quantité d'ions diffusait dans le cytoplasme. L'analyse EDX et les mesures de la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) ont montré que l'échange d'ions était un mécanisme important dans ce processus de sorption. Ce travail a montré que la sélectivité de l'écorce pour la sorption d'un seul métal était la suivante : Cu II > CdII > NiII.

III.2.4. Pétales de rose

Les travaux de **Iftikhar et al. (2009)**, ont utilisé le déchet de distillation des pétales de rose pour l'élimination du Cu (II) et Cr (III) des solutions aqueuses. Les résultats obtenus ont démontré la dépendance de l'adsorption de ces métaux sur le pH, la dose d'adsorbant, la taille des particules d'adsorbant, la concentration initiale en métaux, le temps de contact et la température. Une dose de 1g/l de la biomasse de déchet de rose a été déterminée à être la dose effective pour le maximum de rétention du Cu (II) et Cr (III). La température d'adsorption et le pH pour Cu (II) et Cr (III) était de 4 et 5 respectivement. A l'équilibre la quantité maximale adsorbée en mg/g du Cu (II) et Cr (III) était de 55.79 et 67.34 respectivement. Le modèle de sorption de Freundlich a décrit de manière adéquate la biosorption de Cu(II) et Cr(III) par la biomasse de déchets de rose. La cinétique de la biosorption de Cu(II) et Cr(III) par la biomasse de déchets de roses était extraordinaire, atteignant 98% de la capacité totale de biosorption dans les 20 premières minutes à une concentration initiale de 100mg/l.

III.2.5. Kombu (*Laminaria japonica*), *p. Yezoensis Ueda*, le son de riz, le son de blé et la coque de noix bios

Dans ce travail Wang et al. (2009), ont étudié l'adsorption du Cu (II) sur cinq biosorbants naturels locaux (*Laminaria japonica*, *p. Yezoensis Ueda*, le son de riz, le son de blé et la coque de noix) dépendant de certains paramètres tel que le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration d'adsorbant (figure 11) et la température de réaction. Cette dépendance au pH de l'élimination des ions métalliques est largement liée aux groupes fonctionnels de surface de la biomasse et de la solution métallique. Pour *p. Yezoensis Ueda*, le son de riz, le son de blé et la coque de noix, les essais d'équilibre en batch étaient corrélés aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir était donnée : 5.04, 10.41, 6.85 et 3.52mg/g à une température de 20°C respectivement. Pour *Laminaria japonica*, les essais d'équilibre obéissaient à l'équation de Hill-der Boer pour les ranges de concentration initiale de 0 – 200mg/l examinée mais seulement aux équations de Langmuir et Freundlich pour des concentrations initiales moins de 120mg/l à des températures variées.

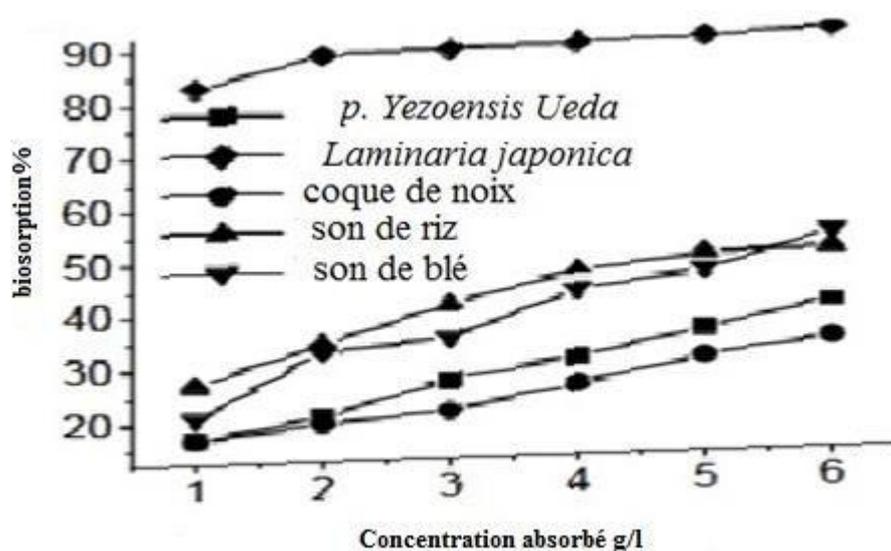


Figure 11 : Effet du type et de la concentration de l'adsorbant sur l'absorption et l'élimination de Cu(II) (pH initial de la solution = 5,0, temps de contact = 1 h, concentration initiale de Cu(II) = 40 mg/L, température = 20°C) (Wang et al., 2009).

III.2.6. Courge éponge (*Luffa cylindrica* algérien)

Ad et al. (2015), se sont intéressés dans cette étude sur l'élimination du métal toxique le cadmium par adsorption dans le *Luffa cylindrica* algérien, utilisé comme poudre autant que biosorbant, il a été établi que ce biomatériau a une capacité de sorption acceptable envers l'ion métallique toxique. Le processus de biosorption a été étudié en batch, en fonction du temps de contact, de la taille des particules, du pH et de la température. Les résultats expérimentaux montrent que l'équilibre est atteint en 1 heure. Adsorption est favorisée par une augmentation du pH, le pH optimal a été déterminé comme étant de 6. Le taux d'élimination augmente avec le temps de contact et atteint l'état d'équilibre en 70 min. Egalement le taux d'élimination de cadmium est directement liée à la taille des particules de *Luffa cylindrica*, ce taux augmente avec la diminution du diamètre du biosorbant. La capacité d'adsorption maximale le q_{max} de Langmuir s'est améliorée de 5,46 à 7,29 mg/g lorsque la température augmente de 10 à 40°C. Cette étude a montré que le taux maximal d'élimination du cadmium est égal à 49,97%.

Les résultats obtenus à partir de modèle isotherme de Langmuir pour la biosorption du cadmium sont présentés dans la figure 12.

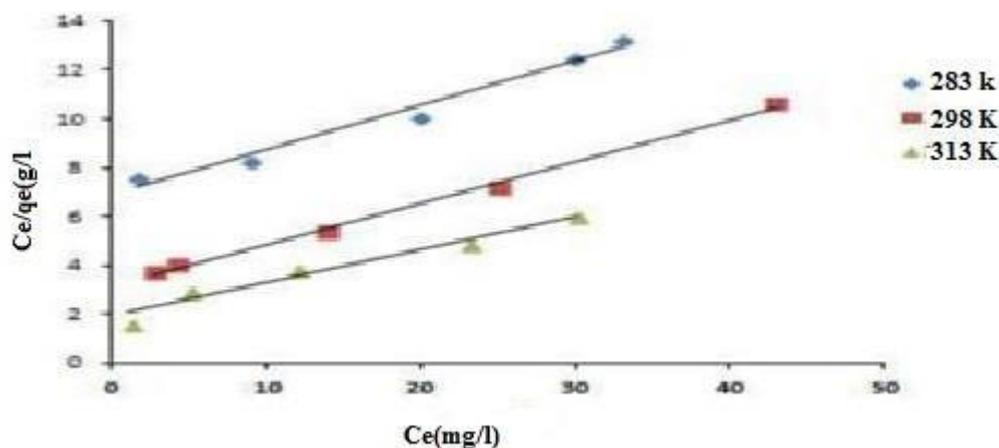


Figure 12 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de cadmium sur *Luffa cylindrica* (Ad et al., 2015).

De même, Lindino et al. (2014), rapporte que l'éponge végétale adsorbe des quantités significatives de Cd dans la gamme de pH de 4,0 à 6,0. L'ion Cd est spontanément et favorablement adsorbé par ce matériau, selon le modèle isotherme de Freundlich. La figure (13) montre la différence dans les bandes d'absorption des groupes fonctionnels dans le spectre infrarouge avec et sans Cd une forte bande à 3432 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement de la liaison OH de la cellulose

Chapitre III Biosorption de certains métaux lourds par une matrice végétale

(carbones 2, 3 et 6 du glucose). Une bande faible à 2920 cm^{-1} correspond à la déformation axiale du méthylène CH (CH_2) et déformation axiale maximale de la liaison C=O du carboxyle, qui peut être un groupe amide ou carboxylique, à 1656 cm^{-1} à 1656 cm^{-1} , groupe acétal (carbonyle des aldoses). L'intensité de la bande à 1743 cm^{-1} (C=O acétal) était différente dans l'éponge de cadmium avec et sans Cd adsorbé sur sa surface. La bande à 1062 cm^{-1} correspond à l'étirement C-OH de l'alcool primaire dans les polysaccharides typiques.

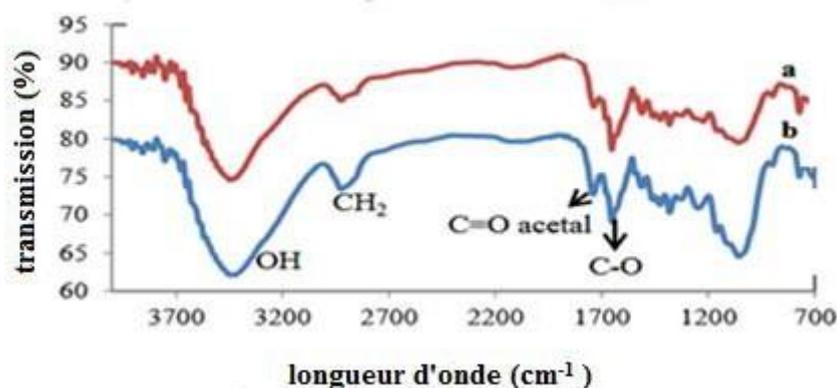


Figure 13: Spectre FTIR des fibres de *Luffa cylindrica*. a) sans Cd adsorbé. b) avec Cd adsorbé (Lindino et al., 2014).

III.2.7. Algues vertes

Les résultats d'étude sur l'élimination du zinc et de cadmium par les algues vertes montrent que quelque soit la concentration initiale de zinc (figure 14), la capacité de fixation maximale est obtenue au bout de 2h de contact, et le taux de fixation augmente avec la concentration initiale du métal, passe par un maximum et diminue pour des concentrations supérieures. Quel que soit la concentration initiale du métal, les microalgues fixent mieux le zinc que le cadmium (figure 15) (Ammour et al., 2011).

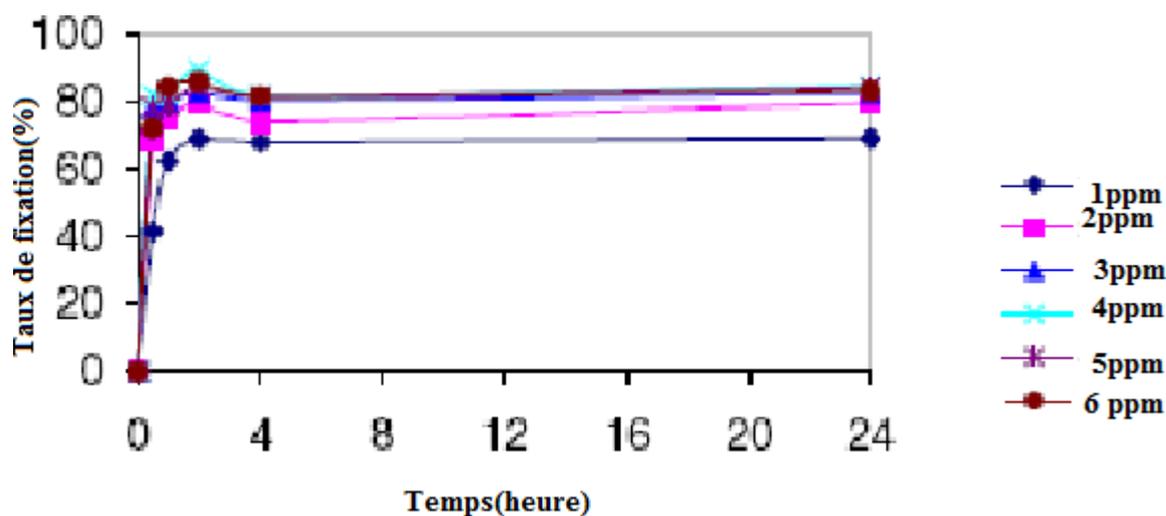


Figure 14 : Evolution du taux de fixation du cadmium en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales (Ammour et al., 2011).

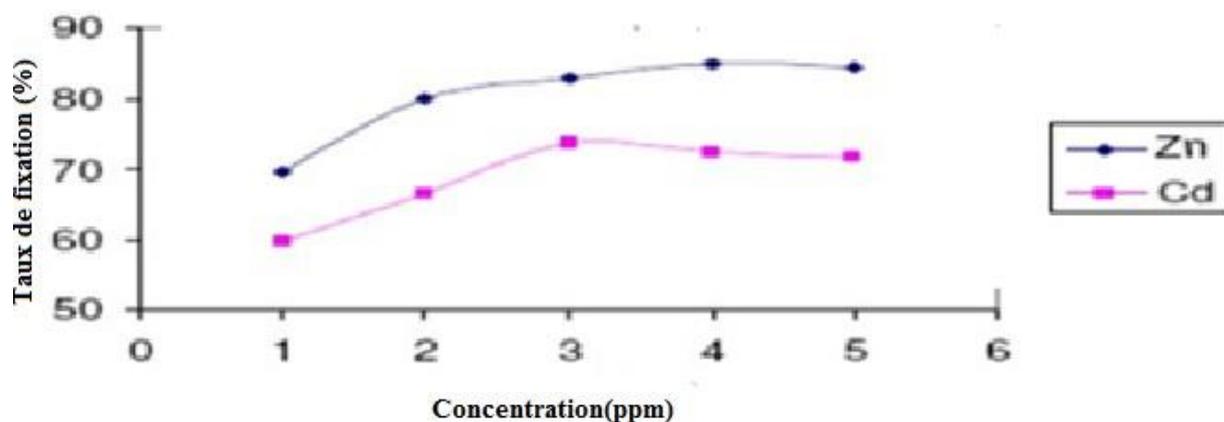


Figure 15 : Taux de fixation du Zn et du Cd au bout de 24 heures de traitement (Ammour et al., 2011).

D'autre part, Flouty et al. (2014), ont réalisé l'étude de la biosorption du cuivre et du plomb par algue verte unicellulaire *Chlamydomonas*. Dans les conditions étudiées, la biomasse non viable des espèces d'algues *C.Reinhardtia* montre une efficacité dans la biosorption des ions métalliques Cu II et pb II, de plus les cellules mortes possèdent une plus grande affinité pour le pbII par rapport au CuII. Aucun effet compétitif n'a été observé pour la biosorption de cuivre et de plomb par les cellules d'algue inertes en mélanges binaires. Les résultats indiquent que les sites d'absorptions de cuivre et de plomb à la surface de la biomasse algale sont indépendants. A 65 min, la capacité de biosorption des cellules pour pbII est deux fois plus élevée que celle obtenue par CuII.

Les études de **Asnaoui et al. (2015)**, estiment que le pourcentage d'élimination du Cd par les algues vivantes «*ulva.lactuca*», est de 93 % pour un pH=5, m=5g, et la concentration initial $C_0=38.17 \text{ mg.L}^{-1}$ et pour les broyats d'algues l'élimination de Cd peut atteindre 98 % pour un pH=5, m=1g et $C_0=38.17 \text{ mg.L}^{-1}$, la quantité adsorbée à l'équilibre est de 1.88 mg.g^{-1} . Les résultats sont cohérents et s'adaptent mieux au modèle de Langmuir(figure 16).

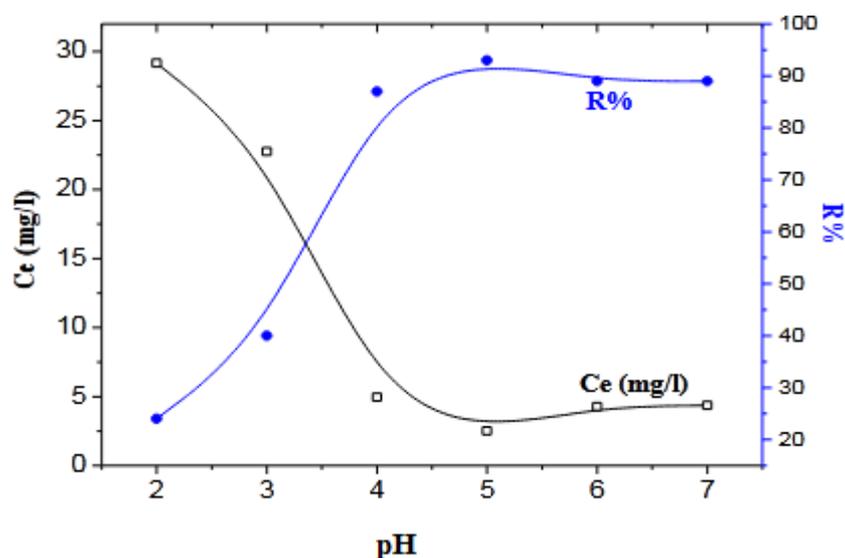


Figure 16: Influence du pH sur la capacité d'élimination du cadmium (II) par les algues de *ulva.lactuca* $C_0=38.17 \text{ mg.L}^{-1}$, m(algue)= 4g, $t^\circ=25^\circ\text{C}$, et $t_{\text{eq}}= 5$ jours (**Asnaoui et al., 2015**).

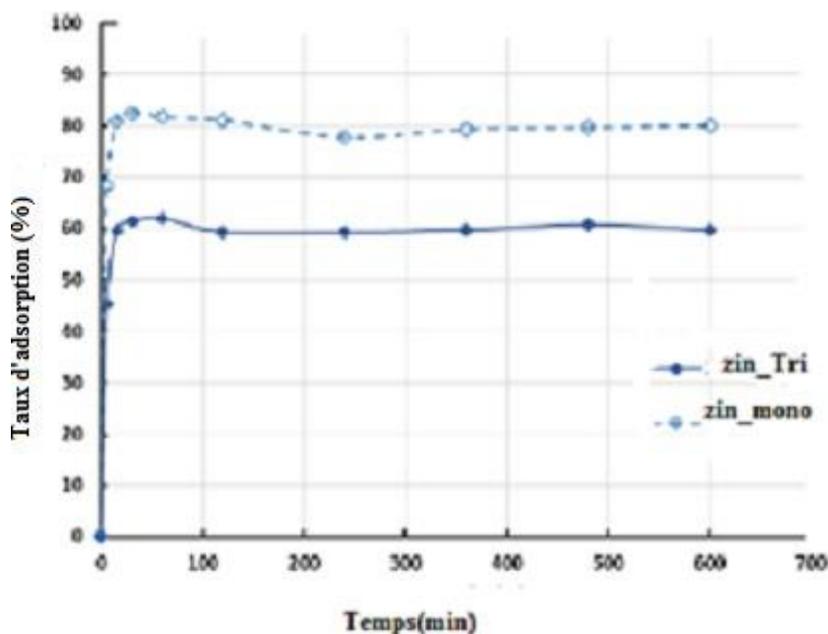
III.2 .8. Déchets de thé mélangé et au café

La contribution à l'utilisation de déchets de thé mélangé et au café comme des adsorbants pour l'élimination de cuivre a été étudié par **Cherdchoo et al., 2019**. Pour cet effet, ils ont optimisé les paramètres d'adsorptions telles que la concentration initiale de cuivre, le temps de contact, la dose d'adsorption, le pH initial, la température et la vitesse d'agitation. L'isotherme de Freundlich est mieux adapté avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2=0,97$ pour les déchets de thé mélangés et $0,92$ pour café moulu) que le modèle de l'isotherme de Langmuir ($R^1=0,89$ pour les déchets de thé mélangés et $0,86$ pour le café). Les données expérimentales en batch démontrent une capacité de sorption de $94,34 \text{ mg.g}^{-1}$ de déchets de thé mélangés et $87,72 \text{ mg/g}$ de marc de café. Il a été constaté que, l'élimination maximale de cuivre ($95,08\%$ pour le déchet de thé mélangé et $85,25\%$ pour le marc de café) a été atteinte à pH 2, l'augmentation de pH de la solution a progressivement diminué l'efficacité de l'élimination.

III.2.9. Fibres de lin

Les études expérimentales d'adsorption en batch ont été conduites sur des solutions tri métalliques et monométalliques de zinc, de cuivre et de plomb par les fibres de lin. Les essais de cinétique ont permis de déduire que la variation du temps de contact entre 5 min à 10 h a montré une adsorption rapide pour les trois métaux dans les deux types de solution métalliques avec un temps d'équilibre atteint après 60 min de contact. L'adsorption est dans l'ordre de sélectivité $Pb > Cu > Zn$ pour les deux types de solutions tri métalliques et monométallique. Il a été trouvé que l'élimination des ions est généralement plus importante dans la solution monométallique, notamment pour le Zinc, le cuivre la différence entre les taux d'adsorption est moins importante, pour le plomb le taux d'adsorption est de 94% dans les deux types de solution (figure 17). Ainsi le plomb n'est pas influencé par la présence des ions de cuivre et Zinc, contrairement au Zinc qui est moins adsorbé en présence des ions de cuivre et de plomb.

Les résultats expérimentaux ont montré une diminution des taux d'adsorption des trois métaux en fonction de la concentration initiale dans les deux types de système et la capacité d'adsorption est augmentée en fonction de la concentration initiale pour les trois ions, sauf pour le Zinc en solution tri métallique là où la capacité d'adsorption diminue quand la concentration initiale augmente voir (figure 18) (Kajeiou, 2021).



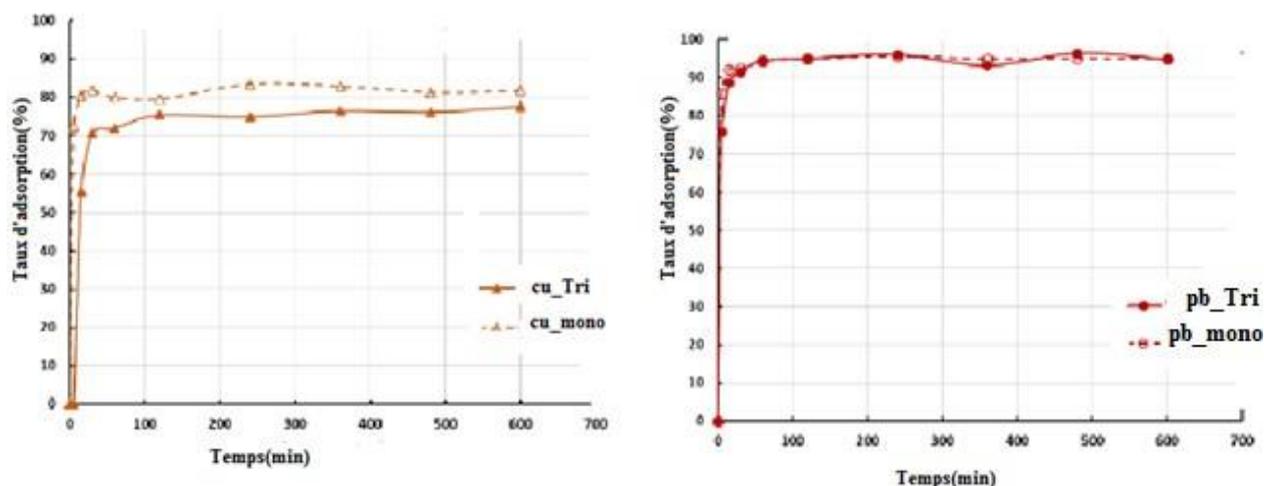


Figure 17 : Cinétique d'adsorption des ions de zinc, cuivre et plomb sur les fibres de lin en solution tri métallique et monométalliques (Kajeiou, 2021).

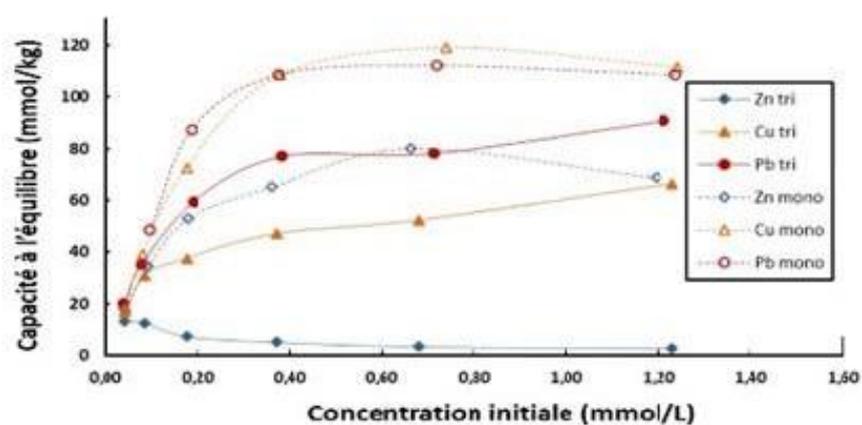


Figure 18 : Courbes de biosorption des ions de zinc, cuivre et plomb en solutions tri métalliques et Monométalliques (Kajeiou, 2021).

III.2.10. Ecorce d'eucalyptus

Les résultats expérimentaux de **Essaadaoui et al. (2018)**, ont montré que l'eucalyptus greffé à l'acide acrylique (EAA), présente une capacité maximale pour l'ion CO II de 55,55 mg/g. L'effet de la concentration de CO II et de pH initial sur l'efficacité d'extraction a révélé que la capacité de liaison augmente avec l'augmentation du pHi et de la concentration en ions CO II. L'adsorption isotherme a montré que le modèle de Langmuir est le meilleur pour décrire le processus d'adsorption. De ce fait, la meilleure efficacité d'adsorption a été constaté à pH 5,5 et 0,2 g d'écorce d'eucalyptus.

III.2.11. Pelures de pomme de terre

L'objectif principal de travail de **Aschale et al. (2021)**, est de caractériser et d'évaluer l'efficacité et la durabilité des pelures de pommes de terre comme adsorbant pour l'élimination du Pb(II), Cr(III), Cd(II) et Cu(II) des eaux usées. Il a été observé que les quantités de Pb(II), Cr(III), Cd(II) et Cu(II) éliminées augmentent avec la diminution de la concentration initiale des ions métalliques. L'efficacité de l'élimination a été augmentée en augmentant le dosage de l'adsorbant et en diminuant la taille des particules. L'effet de temps sur le pourcentage d'élimination est représenté dans la figure 19. Le pourcentage d'élimination des métaux toxiques a également augmenté légèrement en augmentant la température de la solution. Les ions Pb(II), Cu(II) et Cr(III) sont fortement adsorbés à pH 4 et Cd(II) est fortement adsorbé à pH 6 (figure 20). Le modèle isothermique de Langmuir s'adapte à l'adsorption de Cu(II), Cr(III) et Pb(II), et le modèle isotherme de Freundlich pour Cd(II).

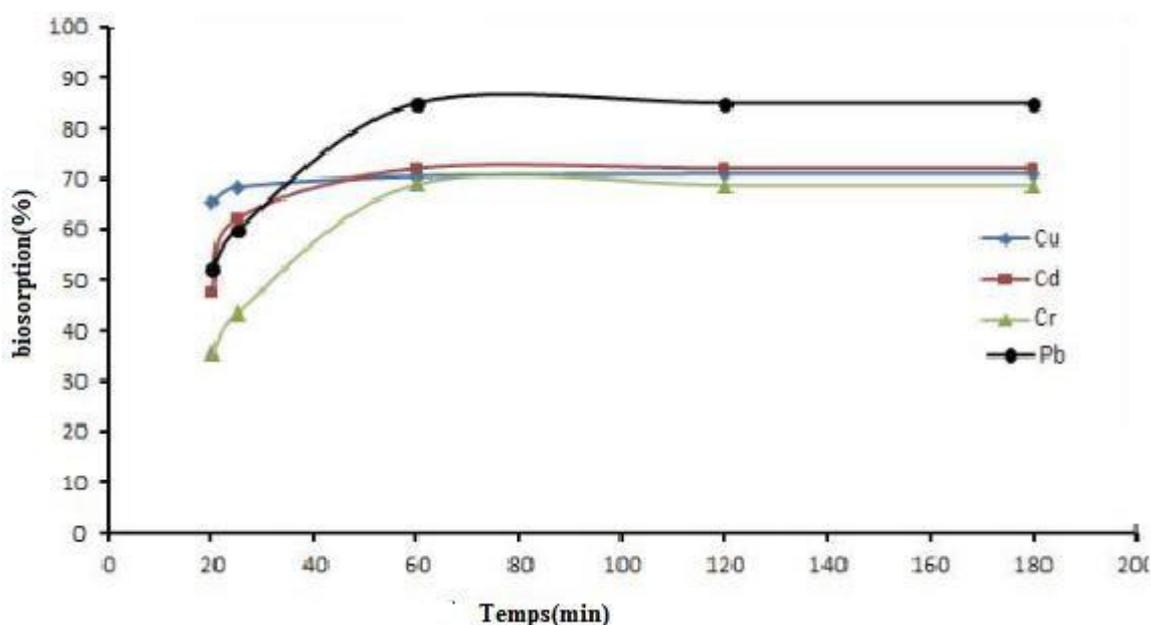


Figure 19 : Effet du temps sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques sur les pelures de pomme de terre pour différentes concentrations de solutions d'ions métalliques. Taille de particule 250 μm ; taux d'agitation, 150 rpm, et pH, pour Cd(II) pH = 6, pour Cu(II), Pb(II) et Cr(III) pH = 4 (**Aschale et al., 2021**).

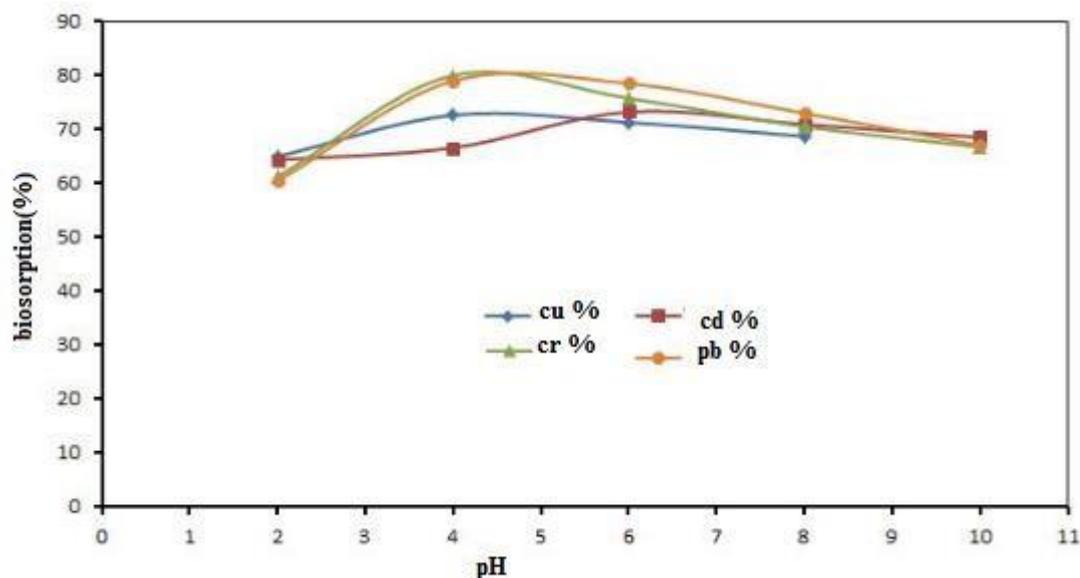


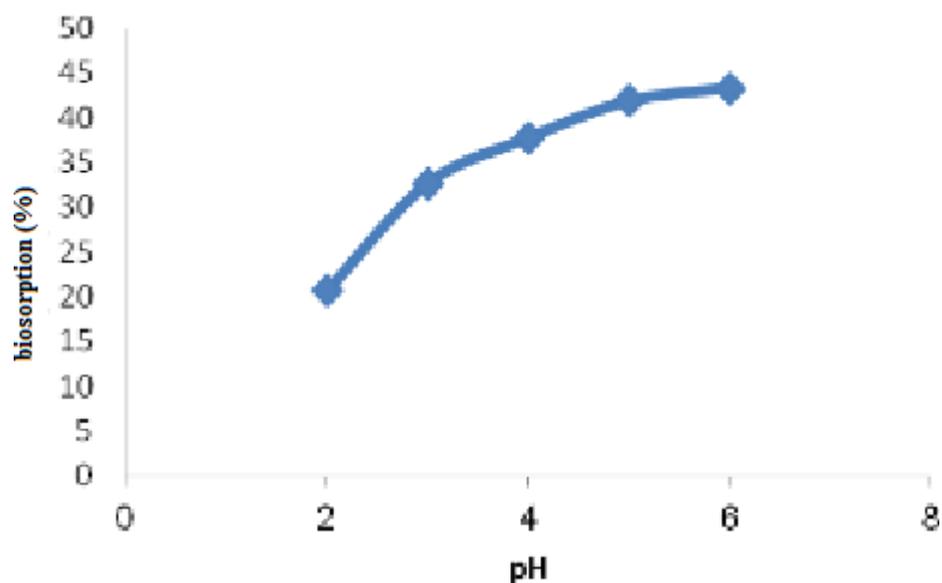
Figure 20 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques à l'aide de pelures de pommes de terre. Conditions expérimentales : concentration initiale 100 mg/L ; température, température ambiante (25°C) ; dose d'adsorbant 1 g ; taille des particules 250 μm ; vitesse d'agitation 150 rpm ; et pH 2-10 (Aschale et al., 2021).

III.2.12. Epluchure de pois

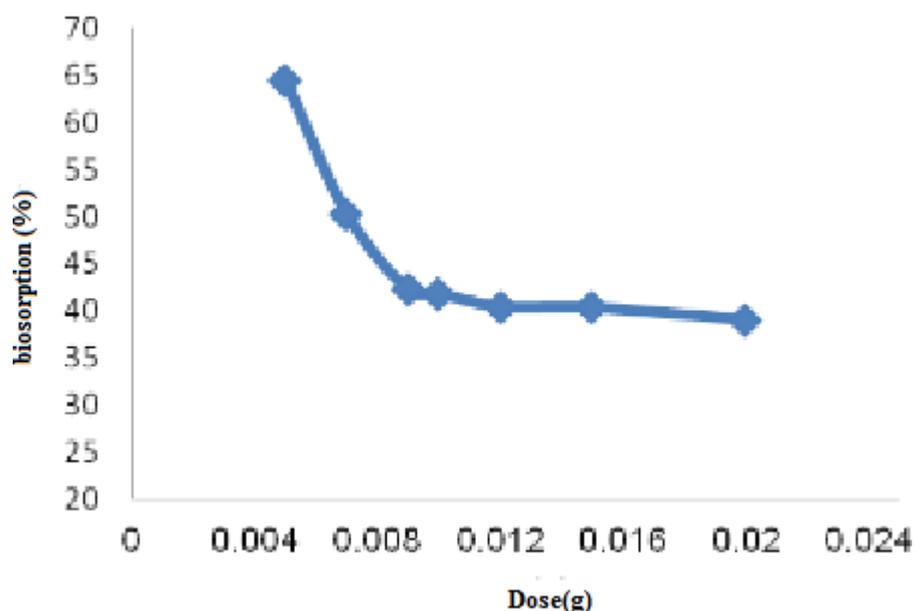
La recherche de **Novoseltseva et al. (2021)**, observe que l'absorption des ions plomb (Pb)(II) la plus élevée de déchets d'épluchures de pois est obtenue à pH 4, l'adsorption diminue lorsque le pH augmente en raison de la formation d'un précipité d'hydroxyde de plomb. De plus, la capacité d'adsorption la plus élevée a été observée pour le biochar (152,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ d'ions Pb(II)) préparé en chauffant des pelures de pois à 600°C pendant 30 minutes.

III.2.13. Peau de papaye

Cette étude de **Abbaszadeh et al. (2014)**, a évalué la capacité d'adsorption d'un bioadsorbant à base de peau de papaye (PP) pour éliminer l'ion toxique Pb(II) dans un processus discontinu. Les effets de la variation du pH (figure 21a), de la concentration initiale d'ions, du temps et du dosage de l'adsorbant sur la sorption de Pb(II) (figure 21b) ont été étudiés. La condition optimale de 0.005g de PP à un pH de 5 a été obtenue pour éliminer 79.26% de la concentration de 40 mg/l de Pb(II) de 20 ml de solution aqueuse en 90 minutes, respectivement. Cette recherche a montré que la peau de papaye est un adsorbant très efficace et peu coûteux. De plus, comme il s'agit d'un matériau agro-déchets, le bioadsorbant issu de l'écorce de papaye pourrait constituer un matériau écologique pour l'élimination des métaux lourds des déchets.



(a)



(b)

Figure 21 : (a)Variation du % d'élimination de Pb(II) avec le pH. (b)Variation du % d'élimination de Pb(II) avec le dosage de l'adsorbant (Abbaszadeh et al., 2014).

III.2.14. Écorce de mangoustan

Les objectifs de travail de **Kongsune et al. (2021)**, étaient d'étudier la capacité d'adsorption, la cinétique, l'isotherme, la thermodynamique et l'énergie d'adsorption de Pb(II) par le charbon actif (CA) préparé à partir d'écorce de mangoustan (MPAC). L'adsorption maximale de Pb(II) égale à 130mg/g a été atteinte à une concentration de Pb(II) de 50 mg/L, une dose d'adsorbant de 0.67 mg/mL, un pH de 5, un temps de contact de 180 min, et une température de 30 °C (figure 22). L'isotherme

d'adsorption s'est avéré bien correspondre à l'isotherme de Langmuir. La cinétique d'adsorption s'accorde avec le modèle de pseudo-second ordre. Les paramètres thermodynamiques ($\Delta G < 0$ et $\Delta H^\circ = 61,27 \text{ kJ mol}^{-1}$) indiquent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

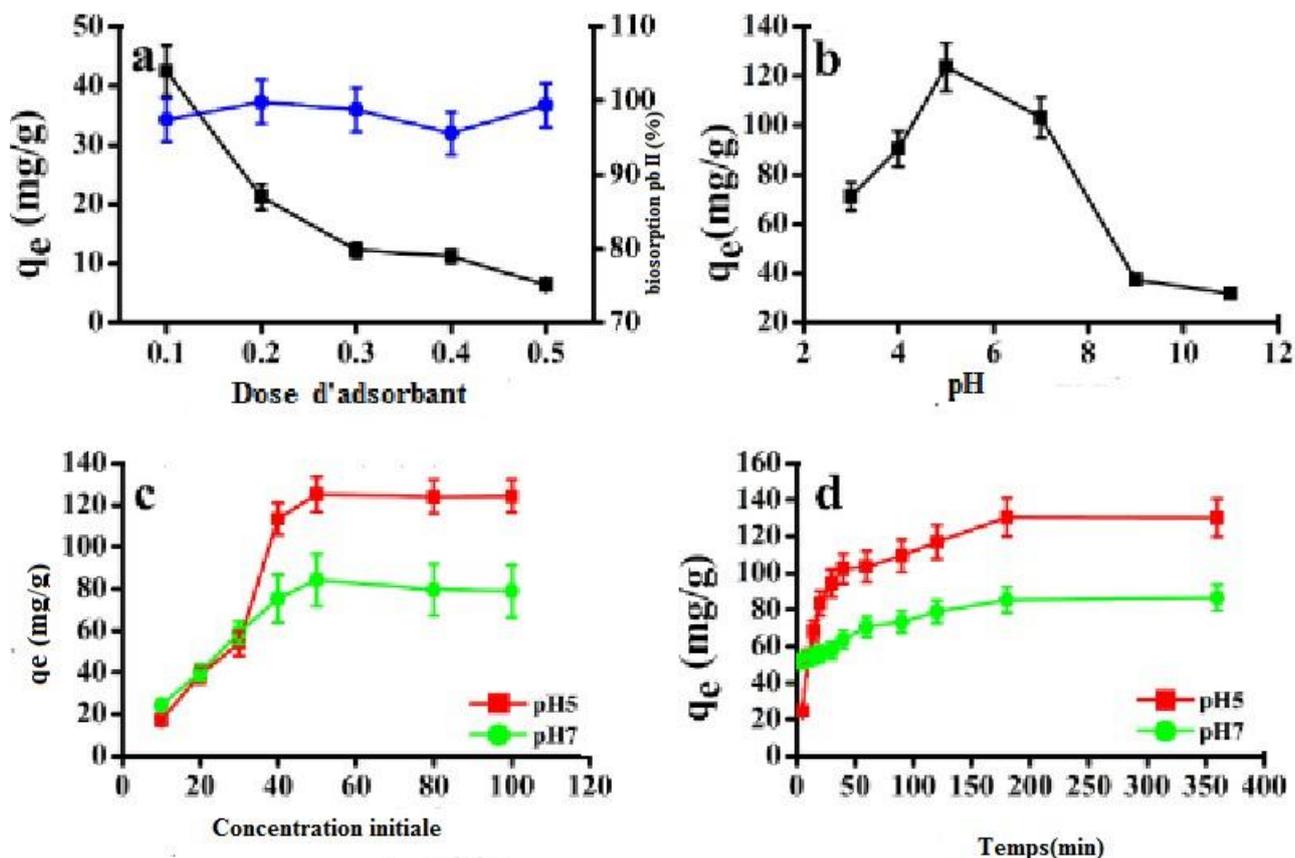


Figure 22 : Effets de (a) la dose d'adsorbant (b) le pH de la solution de pbII (c) la concentration initiale de pb II, et (d) le temps de contact sur la capacité d'adsorption de pbII sur le MPAC (Kongsune et al., 2021).

III.2.15. Déchet de tomate et les résidus de jus de pomme

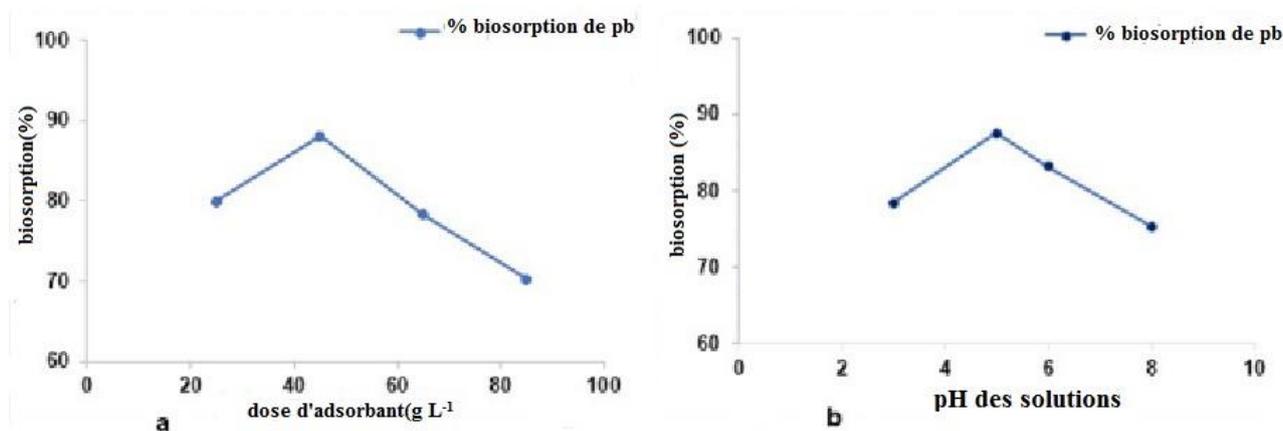
Herald et al. (2018), ont travaillé sur différents déchets de fruits tels que les déchets de tomates et les résidus de jus de pomme, ont été préparés et ont été étudiés pour éliminer l'ion Pb(II) d'une solution aqueuse dans des conditions optimisées. Tous les déchets de fruits ont été activés par NaOH à température ambiante.

Les effets du temps de contact, du pH de la solution et du dosage du sorbant sur le processus d'élimination de Pb(II) ont été optimisés. L'isotherme de Freundlich correspond aux données expérimentales que le modèle isotherme de Langmuir. Une étude cinétique a montré que la sorption de Pb(II) suit la cinétique de pseudo-cinétique d'ordre secondaire. La capacité d'élimination du Pb(II)

des biosorbants de déchets de tomates et de résidus de jus de pomme étaient de 152 et 108 mg/g, respectivement. Les résultats ont montré que les biosorbants ont la capacité potentielle d'éliminer le plomb, qui augmente fortement après leur activation, les conditions optimales pour le pourcentage maximum d'élimination de Pb(II) par les biosorbants ont été trouvées à pH 4,0 avec 0,1 g de sorbant et un temps de contact de 60 min pour résidus de jus de pomme et 90 min pour déchet de tomate.

III.2.16. Peau de banane

De récentes études sur l'adsorption de PbII sur des peaux de bananes séchées ont été étudiées à différents niveaux d'adsorption. L'adsorption a été étudiée à différentes doses d'adsorbant, pH, concentration initiale de Pb, temps de contact, température et vitesse d'agitation. L'adsorption maximale a eu lieu à pH 5 pour une dose d'adsorbant de 45 g L⁻¹. Le temps de contact et la vitesse d'agitation optimaux étaient de 30 minutes et de 150 rpm, respectivement pour la concentration initiale de Pb de 100 ppm à 25°C voir (figure 23). En outre, les modèles d'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich montrent le meilleur ajustement ($r^2 = 0.9978$ et 0.9595) pour l'adsorption de PbII. La capacité d'adsorption maximale de PbII était de 2,1 mg g⁻¹. De ce fait, les résultats indiquent que les déchets de pelures de banane peuvent être un adsorbant potentiel pour l'élimination des métaux lourds (Nurain et al., 2021).



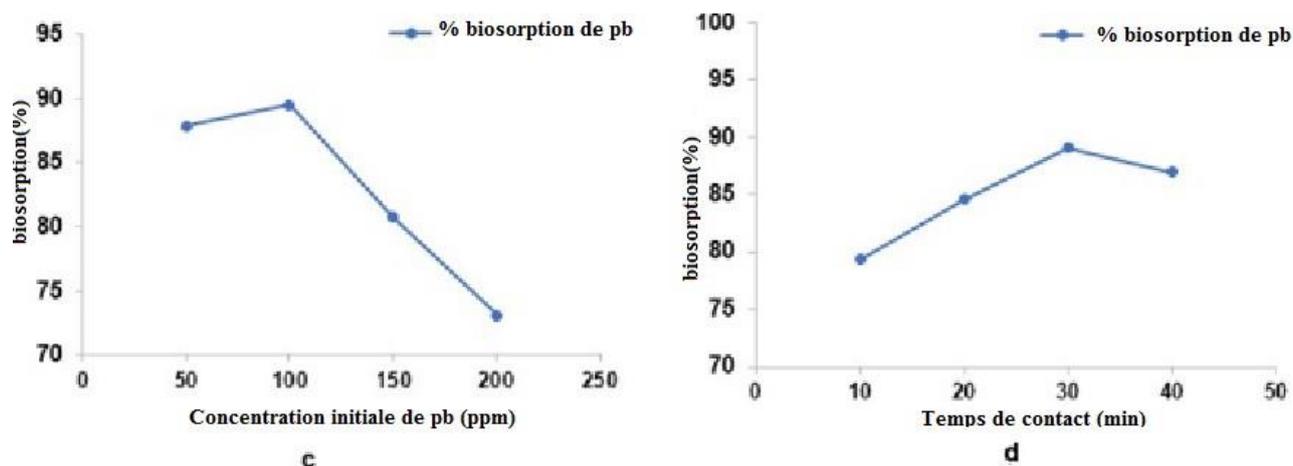


Figure 23 : Effet de divers facteurs sur l'élimination de PbII (a) Effets de la dose d'adsorbant BP sur l'élimination de PbII, (b) Effets du pH des solutions sur l'adsorption de PbII,(c) Effets de la concentration initiale de PbII sur l'adsorption par BP (d) Effet du temps de contact sur l'élimination de PbII (Nurain et al., 2021).

III.2.17. Pelures de pomelo (*Citrus grandis*)

Yu Xiao-Lan & Yong He. (2018), s'intéressent à la capacité d'adsorption des pelures de pomelo sur le plomb(II) des solutions aqueuses sans modifications. Quatre variables, le pH, la température, le temps et la concentration initiale de plomb(II), concentration initiale de plomb(II), ont affecté de manière significative le taux d'adsorption des écorces de pomelo.

Le modèle de prédiction et les plages optimales des variables optimisées ont été donnés par les plans de Doehlert, ce qui a rendu la sélection des variables rapide, flexible et sans effort pour obtenir un taux d'adsorption atteignant 99,9% et 20 mg/L pour la concentration initiale de plomb(II), 3 pour le pH, 50 °C pour la température et 210 min pour le temps a été un choix.. Le modèle de Langmuir indique que le mécanisme d'adsorption des écorces de pomelo était une sorption monocouche avec l'aide d'une adsorption physique et d'une liaison chimique, ce qui a été démontré par la microscopie électronique à balayage et l'infrarouge à transformée de Fourier, respectivement.

III.2.18. Algue brune

Par ailleurs, Belattmania et al. (2015), dans leur travail ils ont étudiés la remédiation du chrome hexavalent par *halopteris scoparia*, dans l'ensemble de leurs résultats le potentiel d'élimination du chrome par cette algue 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 chrome, du pH de la solution, du temps du contact et de la concentration initiale du chrome voir (figure 24). Le processus de la biosorption du chrome semble être très dépendant du pH, l'élimination maximale a

Chapitre III Biosorption de certains métaux lourds par une matrice végétale

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 le modèle cinétique d'adsorption du second ordre est parfaitement adapté au système adsorbant/adsorbat 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 phycoremédiation des eaux usées industrielles chargées de chrome peut être envisagée.

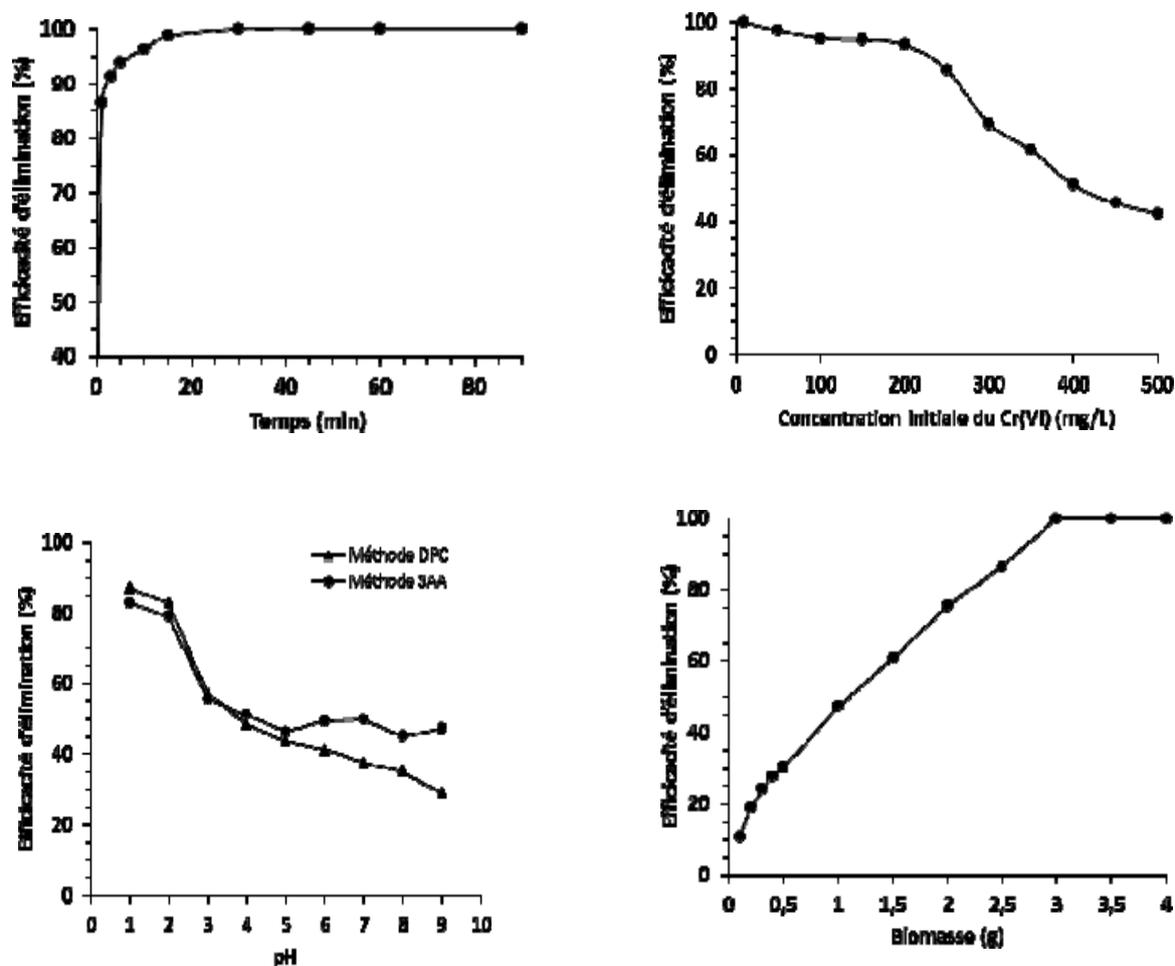


Figure 24: Rendement d'élimination du chrome par la biomasse d'*Halopteris scoparia* en fonction de pH, le temps, la biomasse et la concentration initiale du Cr(VI) (Belattmania et al., 2015).

III.2.19. Canne à sucre

Aboul-Hrouz et al. (2014), ils ont fait une étude qui a pour but d'examiner l'adsorption des ions de métaux lourds Cd (II) sur une lignine isolé à partir de la bagasse de canne à sucre, après un traitement alcalin. Cette lignine est convertie en des perles en utilisant un autre polymère d'origine marine, pour tester son aptitude à éliminer les métaux lourds des eaux usées. Les facteurs influant sur l'adsorption du Cd tels que la concentration d'ions de Cd initiale (5- 50mg/L), le pH (1-8), les temps de contact (15min-4h) ont été étudiés. Le processus d'adsorption est relativement rapide et l'équilibre a été établi après environ 2h. L'adsorption maximale des ions de cadmium est obtenue à pH d'environ 5. L'application des isothermes de Freundlich et Dubinin-Radushkevich a permis de bien représenter les données expérimentales d'adsorption ($R^2= 0,98$) par rapport au modèle de Langmuir. La valeur de n est de 0,25 ce qui signifie que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant sont assurées par

des interactions de Van Der Waals, ainsi que la surface de l'adsorbat est hétérogène, traduit par le modèle D-R ($R^2 = 0,98$). Les équilibres d'adsorption suivent les isothermes de Freundlich et D-R ont montré que l'adsorption était de nature physique respectivement.

III.2.20. Romarin

Dans une étude réalisée par **Ahmed Chaouch et Salhi, (2020)**, sur l'effet de *Rosmarinus officinalis* sur la toxicité du nickel chez le rat Wistar, l'évolution du poids corporel et du poids relatifs des organes chez le rat Wistar. L'étude expérimentale a été menée au laboratoire sur 24 rats males de la souche Wistar répartis en 4 lots de 6 rats, dont le premier lot sert de témoin (T), le second a été traité par gavage de l'extrait hydro alcoolique de *Rosmarinus officinalis* (Ro) à une dose de 100 mg/kg/j, le 3ème a été traité par le Chlorure de Nickel (Ni) à une dose de 10 mg/kg/j par voie orale et le 4ème lot a subi un traitement quotidien par la combinaison de Chlorure de Nickel et de l'extrait de (Ro) et ceci pendant 42 jours avec prise du poids corporel des rats quotidiennement.

Au 43ème jours de traitement ils ont procédé au sacrifice des rats avec prise du poids des organes (reins, cœur, foie et poumons) après la dissection. L'analyse des résultats a montré que le (Ro) a corrigé les perturbations du poids corporels causés par le (Ni) chez les rats traitées par (Ro.Ni) par sa capacité antioxydant.

III.2.21. Feuilles de *Fraxinus angustifolia*

Selon **Meklat et Smaili, (2011)**, qui ont étudié l'activité chélatrice du fer des extraits de la plante *Fraxinus angustifolia*, les résultats obtenus indiquent que les extraits de feuilles de cette plante sont riches en composés phénoliques, notamment les phénols totaux et flavonoïdes, localisés principalement dans les extraits des phases aqueuses et les tannins qui sont plus concentrés dans les extraits organiques. Le pouvoir chélateur des extraits des feuilles de la plante est moyennement faible à 100µg/ml, c'est l'extrait organique du chloroforme qui est montré une activité significative (26,03%).

De faible corrélation, voir même négative ont été révélés entre l'activité chélatrice du fer et le contenus des extraits en composés phénoliques, ces résultats confirment que la concentration en composés phénoliques n'est pas le seul critère d'une bonne activité chélatrice du fer (**Meklat et Smaili, 2011**).

La capacité chélatrice est très importante du fait qu'elle réduit la concentration de métaux de transition catalyseurs de la peroxydation lipidique. En effet, le fer peut stimuler l'oxydation des

lipides par la réaction de Fenton, (Elmastas et al., 2006). Les polyphénols considérés comme de bons chélateurs, ont un pouvoir de capter, stocker et transporter des métaux de transition tel que le fer (Stadtman, 1992).

Dans la présente étude, la meilleure activité chélatrice de fer a été obtenue à partir de l'extrait chloroforme 26,03%, suivi de l'extrait acétate d'éthyle et l'extrait éthanolique qui présentent une faible activité de 3,69% et 1,45%, respectivement. Par contre, une absence d'activité chélatrice a été exprimée par les extraits aqueux de chloroforme et aqueux de l'acétate d'éthyle (Meklat et smaili, 2011).

De même, Il a été démontré par plusieurs auteurs que la chélation des métaux Fe^{2+} par les polyphénols est due principalement aux flavonoïdes (Davis et Brodbelt, 2004) Cependant les résultats de cette étude ne s'accorde pas avec cette théorie, en effet l'extrait aqueux d'éthyle acétate et aqueux de chloroforme, contenant la teneur la plus élevée en flavonoïdes, n'exercent aucune activité chélatrice. Ceci peut être dû au fait que la structure chimique des flavonoïdes contenus dans les extraits aqueux ne possèdent pas la structure nécessaire à la bonne chélation des métaux (Meklat et smaili, 2011).

D'autre part, une autre étude réalisée par Andjelkovic et ses collaborateurs (2006) sur le pouvoir chélateur de Fe^{2+} par les acides phénoliques a rapporté que l'activité chélatrice dépend de la nature et la structure des différents composés testés, avec une activité très importante exhibée par les acides phénoliques à groupement catéchols et moins efficace avec ceux présentant le groupement galloyls. Tandis que l'acide férulique, l'acide syringique et l'acide vanillique (composés dépourvus des groupements catéchols et galloyls) n'ont démontré aucun effet chélateur de fer.

Tous ces résultats rejoignent ceux obtenus par plusieurs auteurs, qui indiquent que la structure des polyphénols est le facteur clé de leur pouvoir chélateur (Pietta 2000 ; Davis et Brodbelt, 2004 ; Andjelkovic et al., 2006). Néanmoins, Dans une étude menée par Ebrahimzadeh et ses collaborateurs (2008), ont montrés que les extraits de latex de *Pistacia lentiscus* possèdent une bonne activité chélatrice du fer malgré leurs faibles teneurs en phénols totaux ainsi que les flavonoïdes. Parallèlement, les travaux de (Ebrahimzadeh et al., 2008), rapportent aucune corrélation n'a été trouvée entre les teneurs en phénols totaux et en flavonoïdes d'un extrait de feuilles d'*Epilobium hirsutum* et de *Mellilotus arvensis* et son activité chélatrice (Ebrahimzadeh et al., 2008).

Conclusion

Les travaux rapportés dans ce mémoire sont principalement consacrés aux études faites antérieurement sur l'élimination des métaux lourds par différentes matrices végétales, utilisées comme biosorbants, soit brutes ou modifiés après traitements chimiques afin d'augmenter leur capacités de biosorption.

Cette étude bibliographique montre que l'effet du pH, de la température, de temps de contact et d'autres facteurs, peuvent influencer la capacité de la biosorption des éléments traces métalliques. Dans les solutions aqueuses, les chercheurs ont étudié le potentiel et l'effet des paramètres qui influencent la capacité d'élimination des métaux lourds par divers biosorbants végétales. Les différents biosorbants étudiés possèdent des groupes acides carboxyliques et hydroxyles, de polyphenols et de polysaccharides.

L'étude de la biosorption des métaux lourds sont faites en système de batch, sur différents biosorbants a montré que :

- Globalement, le rendement d'adsorption des métaux lourds tels que le cadmium, le cuivre, le plomb, le fer, le chrome et le zinc par différents matrices végétales de biosorbants, est meilleure à pH compris entre 4 et 6 pour les majoritaires.
- Pour la plupart des biosorbants, le rendement d'adsorption est meilleur à la température ambiante.
- Quel que soit la nature de biosorbant, le temps de contact maximal des métaux est de 2h.
- Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes expérimentales d'adsorption, l'isotherme de Langmuir et Freundlich, ont donnés des meilleurs résultats d'adsorption pour la majorité des biosorbants.
- Le taux d'élimination des éléments traces métallique peux atteindre jusqu'à 97% par les biosorbants végétales (pomelo, algue verte et déchet de thé mélangé).

Au regard de l'importance de ces résultats, des recherches supplémentaires devraient être menées pour combler les lacunes suivantes :

- Une recherche détaillée est nécessaire pour la caractérisation de nouveaux biosorbants provenant de l'agriculture/industrie alimentaire avec des capacités maximales de sorption des métaux lourds pour promouvoir l'utilisation à grande échelle des biosorbants.
- Diverses techniques sont disponibles pour la caractérisation des biosorbants, et la combinaison de ces techniques est essentielle pour acquérir une description complète de la structure, de la morphologie et des groupes fonctionnels de surface.

Références bibliographiques

-A-

- Abba P., Pengou M., Balkissou S., Badjoukoun Y., Delsia L.J., Danga R., Abdoul w (2019), removal of purple of bromocresol from aqueous solutions by biosorption on a tropical biomass: the triplochiton scleroxylon (ayus) saw, *larhyss journal*, n°39, pp. 59-76
- Abbaszadeh, S. A. H. A. R., Alwi, S. R. W., Ghasemi, N. A. H. I. D., Muhamad, I. I., & Webb, C. O. L. L. I. N. (2014). Removal of Pb (II) from Aqueous Solution using Papaya Peel. *SOMChE & RSCE*, 1(H003), 1-9.
- Aboul-Hrouz, S., Oumam, M., Barakat, A., Solhy, A., & Zahouily, M. (2014). Propriétés adsorbantes des billes de lignine: application au traitement des eaux usées. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(S1), 2198-2204.
- Ad, C., Benalia, M., Laidani, Y., Elmsellem, H., Saffedine, F. B., Nouacer, I., ... & Hammouti, B. (2015). Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by *Luffa Cylindrica*: Equilibrium, dynamic and thermodynamic. *Der Pharma Chemica Journal*, 7, 388-397
- Adriano, D. C. (2001). 2nd *Springer-Verlag(Eds)*, New York, Berlin, Heidelberg.
- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., R.D, (2003). Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.* 7, 71–79
- Ahmed Chaouch, Y., & Salhi, N. (2020). *Etude de l'effet de Rosmarinus officinalis sur la toxicité du nickel chez le rat wistar* (Doctoral dissertation, Université laarbi tebessi tebessa).
- Al-Asheh, S., & Duvnjak, Z. (1998). Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms. *Separation Science and Technology*, 33(9), 1303-1329.
- Ammour, F., A. Beggache, S. Houli, Y. Touil. (2011). Elimination Du Zinc Et Du Cadmium Par Des Algues Vertes, 1er Séminaire International sur la Ressource en eau au sahara : Evaluation, Economie et Protection, le 19 et 20 janvier (ouargla).
- Andjelković, M., Van Camp, J., De Meulenaer, B., Depaemelaere, G., Socaciu, C., Verloo, M., & Verhe, R. (2006). Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food chemistry*, 98(1), 23-31

Références bibliographiques

- Aschale, M., Tsegaye, F., & Amde, M. (2021). Potato peels as promising low-cost adsorbent for the removal of lead, cadmium, chromium and copper from wastewater. *Desalination and water treatment*, 222, 405-415.
- Asnaoui, H., Sakout, M., Khalis, M., et al. (2015). marine ulva lactuca) Etude des équilibres d'absorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines ulva-lactuca. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (7) 1907-1913.
- Astier, C., Chaleix, V., Faugeron, C., Ropartz, D., Gloaguen, V., & Krausz, P. (2010). Grafting of aminated oligogalacturonans onto Douglas fir barks. A new route for the enhancement of their lead (II) binding capacities. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 279-285.
- Azouaou, N. (2012). *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux* (Doctoral dissertation, Alger).

-B-

- Babakhouya, N., Boughrara, S., Abed, F., Abai, N., & Midoune, S. (2015). Etude du potentiel d'utilisation des déchets agroalimentaires, les grignons d'olives et les noyaux de date pour récupération et adsorption des métaux lourds. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 1(1).
- Bailey, S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, (1999). A Review of Potentially Low- Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Res.* 33, 2469–2479.
- Baizes D. (1997), Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). INRA (Ed), Paris, 39(97).
- Banuelos, G. S., & Ajwa, H. A. (1999). Trace elements in soils and plants: an overview. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34(4), 951-974.
- Belattmania, Z., Zrid, R., Reani, A., Tahiri, S., Eddaoui, A., Loukili, H., ... & Sabour, B. (2015). Phycoremediation of hexavalent chromium in simulated wastewater by *Halopteris scoparia* (Linnaeus) Sauvageau (Ochrophyta, Phaeophyceae). *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(8), 2229-2238.

Références bibliographiques

- Bert V, Deram A. 1999. Guide des phytotechnologies : utilisation des plantes dans la dépollution et la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds, France, Environnement et Développement alternatif
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-465.
- Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., Samar, M. E. H., & Vidonne, A. (2008). Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 150-157.

-C-

- Cao, J. S., Lin, J. X., Fang, F., Zhang, M. T., & Hu, Z. R. (2014). A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource technology*, 163, 199-205.
- Cherdchoo, W., Nithettham, S., & Charoenpanich, J. (2019). Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. *Chemosphere*, 221, 758-767.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. *Environment international*, 36(3), 299-307.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., & Gorecka, H.(2005). Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue–green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59(1), 75-84.

-D-

- Davis, B. D., & Brodbelt, J. S. (2004). Determination of the glycosylation site of flavonoid monoglucosides by metal complexation and tandem mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15(9), 1287-1299.
- Deschatre, M. (2014). Les exopolysaccharides bactériens en interaction avec les ions métalliques : application au domaine de l'environnement. thèse de doctorat, l'Ifremer-Centre Bretagne, 312p.

Références bibliographiques

- Dhabhai R., C.H. Niu Et A.K. Dalai, 2018, « Agricultural byproducts-based biosorbents for purification of bioalcohols: a review », *Bioresources and Bioprocessing*, 5, 1 : 37.
- Dhankar ,R,&Hooda,A.(2011).Fungal biosorption-an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solution. *Environmental technology*,32(5),467-491.
- Diard, P. (1996). Etude de la biosorption du Plomb et du Cuivre par des boues de station d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contrecourant. Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France.

-E-

- Ebrahimzadeh, M. A., Pourmorad, F., & Bekhradnia, A. R. (2008). Iron chelating activity, phenol and flavonoid content of some medicinal plants from Iran. *African Journal of Biotechnology*, 7(18).
- El-Geundi, M. S. (1991). Homogeneous surface diffusion model for the adsorption of basic dyestuffs onto natural clay in batch adsorbers. *Adsorption Science & Technology*, 8(4), 217-225.
- Elmastaş, M., Gülçin, I., Işildak, Ö., Küfrevioğlu, Ö. İ., İbaoğlu, K., & Aboul-Enein, H. Y. (2006). Radical scavenging activity and antioxidant capacity of bay leaf extracts. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3(3), 258-266.
- Essaadaoui, Y., Lebkiri, A., Rifi, E. H., Kadiri, L., & Ouass, A. (2018). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto Bark of Eucalyptus. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 7(2), 145-155.

-F-

- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- Fella-Temzi, S., Yalaoui-Guellal, D., Rodriguez-Carvajal, M. A., Belhadi, D., Madani, K., & Kaci, Y. (2018). Removal of lead by exopolysaccharides from *Paenibacillus peoriae* strain TS7 isolated from rhizosphere of durum wheat. *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, 16, 425-432.

Références bibliographiques

- Figueira, M.M., Volesky. B., Ciminelli. V.S.T., Roddik. F., (2000). Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water.Res.* 34, 196.
- Fiol Nuria., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J. (2006). Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by olive stone waste. *Separation and Purification Technol.* 50: 132-140.
- Flouty Roula,Gaby Khalaf et Elie Najjar. (2014).Etude de la biosorption du cuivre et du plomb par l'algue verte unicellulaire *Chlamydomonas Reinhardtii*,Lebanese Science Journal,Vol.15,No.2.
- Fomina, M., Gadd, G.M. (2013). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresource Technology* <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>.

-G-

- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84(1), 13-28.
- Galvez-Cloutier, R. Et Lefrançois, P. J. (2005). Les sols contaminés par des métaux lourds: Distribution géochimique et techniques de restauration (Première partie). *Vecteur environnement*, vol. 38(3), p. 30-38.
- Gaur, N., Flora, G., Yadav, M., & Tiwari, A. (2014). A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(2), 180-193.
- Gorduza, V.M., Tofan, L., Suteu, D., Gorduza, E.V. (2002). Biomatérialu – Biotechnologie –Biocontrol, Cermi, Iasi, Romania.
- Goudot-perrot, A.(1983). Les métaux des mécanismes de la vie. Maloi ne s.a éditeur-Paris.
- Grabi, H. (2021). *Purification d'une eau usee industrielle par des materiaux naturels et valorisation de la boue resultante* (Doctoral dissertation, Universite Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou).

Références bibliographiques

- Guibal. E., Roulph. C., Lecloirec. P., (1992). Uranium biosorption by filamentous fungus *Mucor miehei*, pH effect on mechanisms and performances of uptake, *Water. Res.* 26, 1139 –1145.

-H-

- Hachem, K., Astier, C., Chaleix, V., Faugeron, C., Krausz, P., Kaid-Harche, M., & Gloaguen, V. (2012). Optimization of lead and cadmium binding by oxidation of biosorbent polysaccharidic moieties. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(7), 3877-3885.
- Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 819-825.
- Herald, E., Lestari, W. W., Permatasari, D., & Arimurti, D. D. (2018). Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1201-1208.

-I-

- Iftikhar, A. R., Bhatti, H. N., Hanif, M. A., & Nadeem, R. (2009). Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 941-947.

-J-

- Janson-Charrier. M., Guibal. E., Roussy. J., Delanghe. B., Lecloirec. P., 1996. Vanadium (IV) sorption by chitosin : kinetics and equilibrium, *Water.Res.* 30, 465- 471
- Jauberty L., 2011, « Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières: obtention et mise en oeuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère », Thèse de doctorat. Université de Limoges.

-K-

- Kabata-Pendias, A. (2001). Trace metals in soils-a current issue in Poland. *Acta Universitatis Wratislaviensis. Prace Botaniczne*, 79, 13-20.
- Kajeiou, M. (2021). Adsorption et désorption de métaux lourds par les fibres de lin. *Academic Journal of Civil Engineering*, 39(1), 136-143.
- Kartel, M. T., Kupchik, L. A., & Veisov, B. K. (1999). Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*, 38(11), 2591-2596.

Références bibliographiques

- Khaldi, C., Boudjelil, S., & Balaid, T. (2020). *Elimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels* (Doctoral dissertation, université A/Mira Bejaia).
- Khalfaoui. (2012). Amel Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Etinorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux peaux D'orange Et De Bananethese Du Doctorat Universite Mentouri De Constantine
- Khalfaoui, A., & Meniai, A. H. (2012). Application of chemically modified orange peels for removal of copper (II) from aqueous solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 46(6), 732-739.
- Khelifi O., Mehrez I, Ben Salah W, Ben Salah F., Younsi M., Nacef M., Affoune A.M.(2016).Study Of Methylene Blue (Mb) Adsorption From Aqueous Solutions On Biosorbent Prepared From Algerian Datte Stones, Larhyss Journal, n°28, pp. 135-148.
- Khoshmanesh. A., Lawson. F., Prince. I. G., (1996). Cadmium uptake by unicellular green microalgae, *Chem. Eng.J*, 62, 81.
- Khotimchenko, M., Kovalev, V., & Khotimchenko, Y. (2007). Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds. *Journal of hazardous materials*, 149(3), 693-699.
- Kiran, B., & Kaushik, A. (2008). Chromium binding capacity of Lyngbya putealis exopolysaccharides. *Biochemical Engineering Journal*, 38(1), 47-54.
- Kongsune, P., Rattanapan, S., & Chanajaree, R. (2021). The removal of Pb²⁺ from aqueous solution using mangosteen peel activated carbon: Isotherm, kinetic, thermodynamic and binding energy calculation. *Groundwater for Sustainable Development*, 12, 100524.

-L-

- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- Laurent, C., Feidt, C., & Laurent, F. (2005). Contamination des sols. *EDP sciences/ADEME France*, 1-215.
- Lee, J.O. (1979). Précis de chimie minérale, Dunod Université. Bordas, Paris, 282 p.

Références bibliographiques

- Lindino, C. A., Marciniak, A. A., Gonçalves Jr, A. C., & Strey, L. (2014). Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Revista Ambiente & Água*, 9, 212-223.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., & Luo, F. (2007). Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55(1), 69-75.

-M-

- Malayeri, B. E. (1995). *Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes* (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).
- Matheickal. J.T., Yu. Q., Woodburn. G.M. (1999). Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by pre-treated biomass of marine algae *Durvillaea potatorum*. *Water Res*, 33, 335
- Meklat, L., & Smaili, F. (2011) Etude de l'activité chélatrice du fer des extraits de feuilles *fraxinus angustifolia* (Doctoral dissertation, Université Abderahmane Mira. Béjaia)
- Mijno V., 2007 - Modifications de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. 145p
- Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K.M., & Kim, D.S. (2018). Removal of anionic dye (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607
- Mykola, Kartel, VITA, Galysh, BO, Wang, et al. (2019), Preparation and Properties of Biosorbents on the Base of Fruit Seed Shell. *International Journal of Materials Science and Applications*. 8(6). p. 114.

-N-

- Nouri, M., & Haddioui, A. (2016). Les techniques de dépollution des sols contaminés par les métaux lourds: une revue (The remediation techniques of heavy metals contaminated soils: a review). *Maghrebian Journal of Pure and Applied Science*, 2(2), 2-2.
- Novoseltseva, V., Yankovych, H., Kovalenko, O., Václavíková, M., & Melnyk, I. (2021). Production of high-performance lead (II) ions adsorbents from pea peels waste as a sustainable resource. *Waste Management & Research*, 39(4), 584-593.

Références bibliographiques

- Nuhoglu, Yasar et MALKOC, Emine.(2009)Th ermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource technology*, 100(8), p. 2375-2380.
- Nurain, Afrida, Sarker, Protima, RAHAMAN, Md, *et al.* (2021). Utilization of Banana (*Musa sapientum*) Peel for Removal of Pb²⁺ from Aqueous Solution. *Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science*,.

-O-

- Özcan, A., Özcan, A. S., Tunali, S., Akar, T., & Kiran, I. (2005). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of hazardous materials*, 124(1-3), 200-208.

-P-

- Park, J., Kim, J. Y., & Kim, K. W. (2012). Phytoremediation of soil contaminated with heavy metals using *Brassica napus*. *Geosystem Engineering*, 15(1), 10-18.
- Pietta, P. G. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of natural products*, 63(7), 1035-1042.

-R-

- Ramade.F. Ecotoxicologie.(1979). 2 ème Edition, Paris, Masson.
- Ramelow GJ, Fralick D, Zhao Y. (1992). Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass, *Microbios* 72, 81–93.
- Robert M, Juste C.(1997). Stocks et flux d'éléments traces dans les sols du territoire in "Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME Journées techniques des 5 et 6 juin 1997", ADEME éd., 320p.
- Romero-Cano, L. A., Gonzalez-Gutierrez, L. V., & Baldenegro-Perez, L. A. (2016). Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu (II) and phenol removal. *Industrial Crops and Products*, 84, 344-349.

Références bibliographiques

-S-

- Saini, Jyoti, GARG, V. K., et GUPTA, R. K. (2020). Green synthesized SiO₂@ OPW nanocomposites for enhanced Lead (II) removal from water. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), p. 2496-2507
- Seghier, A., Habouchi, F., Fortas, F. Z., Cheklam, L., & Hadjel, M. (2021). Adsorption du bleu de sétapers issu de l'industrie de textile TAYAL de Relizane sur un biosorbant à faible coût préparé à base de feuilles d'artichaut. *International Journal of Natural Resources and Environment*, 3(1), 61-72.
- Senesil, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2), 343-377.
- Srivastava N K, C.B Majumder. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy Metal from industrial wastewater. *Journal of hazardous material*. 15(1), 1-8.
- Skoulikides, T. (1989). Physical Chemistry I. *Continuous ion exchange plant design methods and problems. Hydrometallurgy. Symetria Editions*, 4, 299-316.
- Stadtman, E. R. (1992). Protein oxidation and aging. *Science*, 257(5074), 1220-1224.
- Suteu, D., Volf, I., & Rusu, G. (2006). Separation des ions métalliques polluantes de leaux avec des matériaux naturels à base de lignine et de cellulose, VII (2) , 1582-540X.

-T-

- Teixeira, Leonardo Sg, Lemos, Valfredo A., Coelho, Luciana Melo, et al. (2016). Applications of biosorbents in atomic spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*. 51(1). p.
- Thevenin, N. (2016). *Compréhension et optimisation d'un procédé de biodégradation d'effluents agricoles composés de pesticides en mélange* (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse).
- Tsui MTK, Cheung KC, Tam NFY, Wong MH. (2006). A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere*.; 65:51-57.

Références bibliographiques

-V-

- Vasudevan, P., Padmavathy, V., & Dhingra, S. C. (2003). Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresource Technology*, 89(3), 281-287

-W-

- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156.
- Wang, S. (2019). *Algal and alginate based beads and foams as sorbents for metal sorption and catalyst supports for 3-nitrophenol hydrogenation: Mise en forme de biomasse algale et alginate pour la production d'adsorbants-applications en récupération des ions métalliques et catalyse supportée, hydrogénation du 3-nitrophenol* (Doctoral dissertation, Montpellier).
- Wang, X. S., Li, Z. Z., & Sun, C. (2009). A comparative study of removal of Cu (II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: marine macroalgae and agricultural by-products. *Desalination*, 235(1-3), 146-159.

-Y-

- Yalçınkaya, Y., Soysal, L., Denizli, A., Arıca, M. Y., Bektaş, S., & Genç, Ö. (2002). Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. *Hydrometallurgy*, 63(1), 31-40.
- Yu, X. L., & He, Y. (2018). Optimal ranges of variables for an effective adsorption of lead (II) by the agricultural waste pomelo (*Citrus grandis*) peels using Doehlert designs. *Scientific Reports*, 8(1), 1-9.

Résumé

Les métaux lourds sont naturellement présent dans la croûte terrestre, sont présent dans l'environnement sous forme de traces appelés élément traces métalliques(ETM) .On distingue deux catégories principales de source, d'origine naturelle et d'origine anthropique. Certains métaux lourds sont indispensables dans la nutrition des vivants. Le fait qu'ils puissent remonter la chaîne trophique, ils représentent un danger pour les écosystèmes et pour la santé des organismes vivants, et peut avoir des conséquences sociales, environnementales et économiques catastrophiques. Ils sont toxiques à des quantités élevées pour la végétation et l'homme. Pour leur élimination, plusieurs études sont réalisées, on utilisant la biosorption qui peut être considérée comme une méthode alternative qui utilise divers matériaux naturels d'origine biologique. Dans cette technique, des matrices végétales sont utilisés comme étant des biosorbants qui interagissent avec les métaux lourds dans un milieu liquide pour leur élimination. Nous avons visé dans notre recherche les matrices végétales de différente nature, soit brut ou modifié par traitement chimique ou thermique comme étant des biosorbants pour l'élimination des métaux lourds ; Les résultats de ces expériences ont également démontré l'influence des facteurs affectant la capacité de rétention comme la concentration initiale en métal, le pH, la température et le temps de contact.

Mots clés : métaux lourds, biosorption, biosorbant, matrice végétale, chélation.

Abstract

Heavy metals are naturally present in the earth's crust, are present in the environment as traces called metallic trace elements (ETM). There are two main categories of source, natural and anthropogenic. Some heavy metals are indispensable in the nutrition of the living. The fact that they can move up the food chain, they pose a danger to ecosystems and the health of living organisms, and can have catastrophic social, environmental and economic consequences. They are toxic to high quantities for vegetation and man. Several studies are carried out to eliminate them, using biosorption, which can be considered an alternative method that uses various natural materials of biological origin. In this technique, plant matrices are used as biosorbants that interact with heavy metals in a liquid medium for disposal. In our research, we targeted plant matrices of different types, either raw or modified by chemical or thermal treatment as biosorbants for the removal of heavy metals; the results of these experiments also demonstrated the influence of factors affecting retention capacity such as initial metal concentration, pH, temperature and contact time.

Keywords: heavy metals, biosorption, biosorbant, plant matrix, chelation