

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SETIF 1 - FERHAT ABBAS



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle (LMD) en Chimie**

**Option : Chimie des matériaux**

**Présentée par : FODIL Mohamed**

*Intitulée :*

***Etude de l'adsorption du plomb par des biosorbants locaux***

*Soutenue le 14/03/2024 devant le jury*

<i>Pr. ISSAADI Saifi</i>	<i>Université de Sétif 1</i>	<i>Président</i>
<i>Pr. HAROUN Mohamed Fahim</i>	<i>Université de Sétif 1</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Dr. MAANE Samira</i>	<i>Université de Sétif 1</i>	<i>Co-Rapporteur</i>
<i>Dr. BOUDOUKHA Chahra</i>	<i>Université de Sétif 1</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. BOUREMMAD Farida</i>	<i>Université de Jijel</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. BENDRAOUA Abdelaziz</i>	<i>Université d'Oran</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. BELKACEMI Hayet</i>	<i>Université de Béjaia</i>	<i>Invitée</i>
<i>Dr. ALVALOS RAMIRES Antonio</i>	<i>CNETE Canada</i>	<i>Invité</i>

## Remerciements

*Louanges à Dieu, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'achever cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, Monsieur Mohamed Fahim Haroun et Madame Maane Samira, pour leur encadrement attentif, leurs conseils avisés et leur soutien indéfectible durant ces années de doctorat. Leur rigueur scientifique et leur exigence intellectuelle m'ont permis de progresser et de mener à bien ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Alvalos Ramires Antonio pour m'avoir accueilli au sein du Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales à Shawinigan au Canada. Ce fut une expérience extrêmement enrichissante. J'adresse des remerciements particuliers à Béatriz DelgadoCano et Mireille Nadeau pour l'assistance efficace durant mon stage.*

*J'exprime ma gratitude aux membres du jury qui me font l'honneur d'évaluer ce travail.*

*Je remercie aussi les techniciens des laboratoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Sétif 1 et du CNETE pour leur aide technique précieuse.*

*Enfin, merci à toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années de thèse. Votre amitié et votre confiance ont été des ressources inestimables.*

## *Dédicace*

*A mes parents, pour leur amour, leur soutien et leur encouragement tout au long de ma vie et de mes études.*

*A ma femme, pour son soutien inconditionnel, sa patience et son amour.*

*A ma fille Hala, pour sa joie de vivre et son sourire qui m'ont donné la force de continuer.*

*Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

## Liste des figures

<b>Figure II-1.</b> Schéma simplifié pour la physisorption et la chimisorption .....	24
<b>Figure II-2.</b> Structure des matériaux lignocellulosiques .....	32
<b>Figure II-3.</b> Structure de la cellulose.....	32
<b>Figure II-4.</b> Structure de la lignine.....	33
<b>Figure II-5.</b> Principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses .....	34
<b>Figure III-1.</b> Répartition des principaux pays producteurs d'olives selon leur production moyenne annuelle entre 1994 et 2021 .....	51
<b>Figure III-2.</b> Évolution de la production et de la superficie d'olives 1994 - 2021 .....	52
<b>Figure III-3.</b> Production des olives par région- Moyenne 1994 - 2021 .....	52
<b>Figure III-4.</b> Production des olives des dix principaux producteurs- Moyenne 1994 - 2021 .....	53
<b>Figure III-5.</b> Principaux producteurs de l'olives en 2021 .....	54
<b>Figure III-6.</b> Évolution de la superficie récoltée et la quantité de production d'olivier en Algérie entre 1994 et 2021 .....	54
<b>Figure III-7.</b> Wilayas les plus productrices d'olive en Algérie .....	57
<b>Figure IV-1:</b> Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la PFO avant et après l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ .....	84
<b>Figure IV-2.</b> Diffractogramme de la PFO avant et après l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ .....	85
<b>Figure IV-3.</b> Courbe de l'analyse thermo gravimétrique (ATG) et de l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la PFO .....	87
<b>Figure IV-4.</b> pH de la charge du point zéro ( $pH_{zpc}$ ) de la PFO .....	88
<b>Figure IV-5.</b> Effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO.....	89
<b>Figure IV-6.</b> Effet de la dose de la PFO sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ .....	90
<b>Figure IV-7.</b> Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO....	91
<b>Figure IV-8.</b> Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO.....	92
<b>Figure IV-9.</b> Isothermes d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur PFO : (a) isotherme de Langmuir, (b) isotherme de Freundlich .....	93
<b>Figure IV-10.</b> Courbes des modèles cinétiques. (a) : pseudo premier, (b) pseudo deuxième ordre .....	94
<b>Figure IV-11.</b> Effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO.....	95

<b>Figure IV-12.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du pb sur la PFO .....	95
<b>Figure IV-13.</b> Évolution des concentrations des cations au cours de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO.....	97
<b>Figure IV-14.</b> Mécanisme d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO.....	97
<b>Figure IV-15.</b> Spectre Infrarouge à transformée de Fourier de la PBP avant et après l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ .....	99
<b>Figure IV-16.</b> Diffractogramme de la PBP .....	100
<b>Figure IV-17.</b> pH de la charge du point zéro de la PBP.....	101
<b>Figure IV-18.</b> Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP.....	103
<b>Figure IV-19.</b> Effet de la dose de la PBP sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ .....	104
<b>Figure IV-20.</b> Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP.....	105
<b>Figure IV-21.</b> Courbe de modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP .....	106
<b>Figure IV-22.</b> Courbe de modèle de pseudo deuxième ordre de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP .....	106
<b>Figure IV-23.</b> Isotherme de Langmuir de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP .....	107
<b>Figure IV-24.</b> Isotherme de Freundlich de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP.....	108
<b>Figure IV-25.</b> Effet de la température sur de la capacité d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP.....	109
<b>Figure IV-26.</b> Paramètres thermodynamique de l'adsorption des ions de $Pb^{2+}$ sur la PBP.....	109

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Classification des métaux lourds basée sur la toxicité [20].	9
<b>Tableau I.2.</b> Effets potentiels des métaux lourds sur la santé humaine [12, 19, 21, 22].	9
<b>Tableau I.3.</b> Production mondiale du plomb [27]	10
<b>Tableau I.4.</b> Propriétés physico-chimiques du plomb [34]	12
<b>Tableau I.5.</b> Solubilité des composés de plomb dans l'eau [35, 36].	12
<b>Tableau I.6.</b> Concentrations limites de plomb autorisées dans les eaux	15
<b>Tableau II.1.</b> Avantages et inconvénients des techniques de dépollution des eaux [7].	23
<b>Tableau II.2.</b> Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.	24
<b>Tableau II.3.</b> Composition de certains biosorbants lignocellulosiques	34
<b>Tableau II.4.</b> Groupes acides, basiques, $pH_{pze}$ et la capacité d'adsorption de Pb sur quelques biosorbants.	35
<b>Tableau II.5.</b> Capacité d'adsorption de Plomb sur quelques biosorbants.	37
<b>Tableau III.1.</b> Superficie de récoltée, nombre des arbres et la quantité de production d'olivier pour chaque Wilaya en 2019.	55
<b>Tableau III.2.</b> Composition lignocellulosiques des feuilles d'olivier selon la littérature	60
<b>Tableau III.3.</b> Études ayant utilisé les feuilles d'olivier comme biosorbant	61
<b>Tableau III.4.</b> Composition des boues papetières selon la littérature	65
<b>Tableau III.5.</b> Utilisation des boues papetières comme adsorbant des polluants	67
<b>Tableau IV.1.</b> Attribution des bandes IR aux groupements fonctionnels présentes dans la PFO.	83
<b>Tableau IV.2.</b> Principaux minéraux présents dans la PFO avant et après l'adsorption des ions $Pb^{2+}$	86
<b>Tableau IV.3.</b> Constants des isothermes d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur PFO	93
<b>Tableau IV.4.</b> Constantes des modelés cinétiques d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO.	94
<b>Tableau IV.5.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO	96
<b>Tableau IV.6.</b> Échange des cations entre la PFO et la solution	96
<b>Tableau IV.7.</b> Constantes des modèles cinétiques pour le pseudo-premier et le pseudo-second ordre de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP	107
<b>Tableau IV.8.</b> Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP	108
<b>Tableau IV.9.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP.	109

## Liste des symboles et des abréviations

### Liste des symboles

$C_0$ : Concentration initiale en métal (mg/L)

$C_e$ : Concentration d'équilibre en métal (mg/L)

$C_t$ : Concentration en métal au temps  $t$  (mg/L)

$m$ : Masse du biosorbant (g)

$V$ : Volume de la solution (L)

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q_t$ : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$q_{\max}$ : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$K_L$ : Constante d'affinité de Langmuir (L/mg)

$K_F$ : Constante de Freundlich

$n$ : Constante d'hétérogénéité de surface dans le modèle de Freundlich

$K_1$ : Constante cinétique de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>)



$K_2$ : Constante cinétique de pseudo-second ordre (g/mg.min)

$\Delta G^\circ$ : Variation d'énergie libre standard de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$ : Variation d'enthalpie standard (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$ : Variation d'entropie standard (J/mol.K)

R: Constante des gaz parfaits (= 8,314 J/mol.K)

T: Température (K) ou ( $^\circ\text{C}$ )

### Liste des abréviations

PFO : Poudre de feuilles d'olivier

PBP : Poudre de boues papetières

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

OMS : Organisation Mondiale de la San

## Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Le plomb comme polluant potentiel de la matrice eau .....</b>	<b>4</b>
I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur les métaux lourds .....	5
I.2.1 Impact des métaux lourds sur les écosystèmes :.....	7
I.3. Effets des métaux lourds sur la santé .....	8
I.4. Plomb .....	10
I.4.1. Pollution des matrices environnementales par le Plomb .....	10
I.4.2. Spéciation du plomb en phase aqueuse.....	11
I.4.3. Sources de pollution par le plomb.....	13
I.4.4. Effets du plomb sur la santé humaine .....	14
I.4.5. Réglementation et législation.....	15
I.5. Conclusion .....	15
<b>Références .....</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre II : La biosorption comme technique de dépollution des eaux .....</b>	<b>21</b>
II.1. Introduction .....	22
II.2. Technique d'adsorption .....	24
II.2.1. Paramètres qui influencent l'équilibre d'adsorption .....	25
II.2.2. Méthodes d'évaluation de la capacité d'adsorption.....	26
II.2.3. Isothermes d'adsorption .....	27
II.2.4. Adsorbants .....	28
II.2.5. Biosorbants .....	29
IV.3.1.1 Types des biosorbants .....	29
II.2.6. Avantages et inconvénients des biosorbants .....	30

II.2.7. Applications des biosorbants pour l'élimination des métaux lourds .....	30
II.2.8. Matériaux lignocellulosiques.....	31
IV.3.1.1 Matériaux lignocellulosiques pour l'adsorption des métaux lourds.....	31
IV.3.1.2 Composition chimique des matériaux lignocellulosiques .....	32
II.3. Biosorption .....	35
II.3.1. Groupes acides présents dans les matériaux lignocellulosiques.....	35
II.3.2. Mécanisme de la biosorption .....	36
II.3.3. Influence de la composition des biosorbants sur l'adsorption des métaux lourds .....	37
II.3.4. Exemples d'adsorption de plomb sur des biosorbants lignocellulosiques .....	37
II.4. Conclusion .....	38
<b>Références .....</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre III : Valorisation des matériaux lignocellulosiques .....</b>	<b>49</b>
III.1. Introduction .....	50
III.2. Résidus oléicoles .....	50
III.2.1. Répartition géographique des oliviers.....	51
III.2.2. Feuilles d'olivier .....	57
III.2.3. Valorisation des feuilles d'olivier .....	57
III.2.4. Composition des feuilles d'olivier .....	59
III.2.5. Utilisation des feuilles d'olivier comme biosorbant .....	60
III.3. Boues issues de l'industrie papetière .....	62
III.3.1. Procédé de fabrication de la pâte a papier.....	62
III.3.2. Déchets des papetiers .....	63
III.3.3. Boues papetières.....	64
III.3.4. Composition et caractéristiques des boues papetières.....	64
III.3.5. Traitement des boues papetières .....	65

---

III.3.6. Valorisation des boues papetières .....	66
III.3.7. Utilisation des boues papetières comme biosorbant.....	66
III.4. Conclusion.....	67
<b>Références .....</b>	<b>68</b>
<b>Chapitre IV : Étude expérimentale de l'adsorption de plomb sur des biosorbants locaux ..</b>	<b>76</b>
IV.1. Introduction .....	77
IV.2. Materials et méthodes .....	77
IV.2.1. Préparation des biosorbants .....	77
IV.2.2. Caractérisation physico-chimique de la PFO et de la PBP .....	78
IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	78
IV.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	78
IV.3.1.3 Analyse par Fluorescence des rayons X.....	78
IV.3.1.4 Stabilité thermique.....	78
IV.3.1.5 Groupes fonctionnels acides (dosage de Boehm).....	79
IV.3.1.6 pH de la charge du point zéro ( $pH_{zpc}$ ).....	79
IV.2.3. Tests de Biosorption du plomb sur la PFO et PBP .....	79
IV.2.4. Isothermes d'adsorption .....	80
IV.2.5. Cinétique d'adsorption .....	81
IV.2.6. Étude thermodynamique. ....	81
IV.3. Résultats et discussions .....	81
IV.3.1. Caractérisation des feuilles d'olivier.....	82
IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	82
IV.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	84
IV.3.1.3 Analyse par Fluorescence des rayons X.....	85
IV.3.1.4 Stabilité thermique.....	86

IV.3.1.5 Groupes fonctionnels acides (dosage de Boehm).....	87
IV.3.1.6 pH de la charge du point zéro (pH <sub>zpc</sub> ).....	87
IV.3.2. Effets des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PFO	88
IV.3.1.1 Effet du pH .....	88
IV.3.1.2 Effet de la dose de la PFO .....	90
IV.3.1.3 Effet de la concentration initiale et de temps de contact .....	91
IV.3.1.4 Isothermes d'adsorption des ions de plomb Pb <sup>2+</sup> sur PFO .....	92
IV.3.1.5 Cinétique d'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur PFO .....	93
IV.3.1.6 Étude thermodynamique d'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PFO .....	94
IV.3.1.7 Mécanisme d'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PFO .....	96
IV.3.3. Caractérisation de la poudre des boues papetières .....	98
IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	98
IV.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	99
IV.3.1.3 pH de la charge du point zéro (pH <sub>zpc</sub> ).....	100
IV.3.4. Adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PBP.....	102
IV.3.1.1 Effet du pH .....	102
IV.3.1.2 Effet de la dose du PBP .....	103
IV.3.1.3 Effet de concentration initiale.....	104
IV.3.1.4 Cinétique d'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PBP .....	105
IV.3.1.5 Isothermes d'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PBP .....	107
IV.3.1.6 Étude thermodynamique l'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur la PBP .....	108
IV.4. Conclusion .....	110
<b>Références .....</b>	<b>111</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>114</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>116</b>

### Introduction générale

Les déchets industriels sont devenus un enjeu environnemental majeur. De nombreux secteurs d'activité génèrent d'importantes quantités de déchets durant leurs processus de production, qui peuvent contenir des contaminants dangereux pour l'environnement s'ils ne sont pas traités adéquatement.

Les industries oléicoles du pourtour méditerranéen, qui assurent 95% de la production mondiale d'olives, génèrent des quantités importantes de feuilles d'olivier lors de la taille et de la récolte des arbres. On estime que chaque année, ce sont près de 25 kg de feuilles qui sont produites par olivier, représentant 5% de la biomasse totale récoltée [1]. Jusqu'à présent, la valorisation des déchets d'olives s'est concentrée sur l'extraction de composés phénoliques des produits oléicoles, en vue d'applications pharmaceutiques, agroalimentaires ou cosmétiques. Mais les possibilités offertes pour la valorisation des feuilles en tant que biosorbants demeurent peu exploités.

D'un autre côté, La demande mondiale pour le papier a augmenté de 42,8 millions de tonnes en 2005 à plus de 58,9 millions de tonnes en 2018. Selon les prévisions, cette figure devrait atteindre environ 66 millions de tonnes en 2023 [2]. De plus l'industrie papetière rejette des volumes considérables de résidus liquides et solides issus de la fabrication de la pâte à papier et du traitement des eaux. Ces rejets sont composés de substances chimiques utilisées durant le processus, mais également de composés organiques tels que des fibres de bois, de la lignine et de la cellulose [3]. Les principaux déchets papetiers sont les refus de mise en pâte, les résidus de blanchiment et les importantes boues primaires. Leur gestion représente un enjeu de taille pour cette industrie en pleine croissance.

Ces résidus organiques industriels aboutissent le plus souvent en décharges ou sont incinérés, ce qui contribue à la pollution environnementale. Leur biomasse lignocellulosique riche en cellulose, hémicellulose et lignine renferme pourtant un potentiel intéressant. En effet, ces matières biosourcées possèdent des sites actifs qui peuvent interagir avec certains contaminants pour les extraire des effluents liquides. Cette propriété les rend prometteuses pour des applications en tant que biosorbants de polluants, et notamment des métaux lourds.

L'adsorption à l'aide de biosorbants issus de déchets agricoles et industriels apparaît comme une solution d'avenir pour le traitement des eaux usées. Comparée à d'autres techniques comme la

coagulation, la flottation ou la précipitation chimique, cette méthode est à la fois économique et efficace, en particulier pour l'élimination des métaux lourds toxiques [4].

Le plomb est l'un des métaux les plus dangereux pour la santé humaine et animale. Malgré l'interdiction progressive des essences au plomb, ce métal reste très présent dans les peintures, les batteries automobiles et les équipements électroniques [5]. Une fois disséminé dans l'environnement, il s'accumule dans les sols, sédiments et nappes phréatiques, causant des effets neurotoxiques et cancérigènes chez les êtres vivants. Il est donc essentiel de développer des solutions durables et économiques pour extraire le plomb des effluents industriels.

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé cette étude ayant un double objectif : (1) Valoriser un secteur très problématique, celui des déchets; (2) éliminer un polluant potentiel qu'est le plomb.

Cette thèse est présentée selon 4 chapitres :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les déchets, et la pollution par les métaux lourds notamment le plomb.
- Le deuxième chapitre décrit la technique d'adsorption en utilisant les biosorbants ainsi leurs propriétés et leurs avantages.
- Le troisième chapitre est consacré à la valorisation des matériaux lignocellulosiques
- Le dernier chapitre décrit les détails de l'étude expérimentale sur l'adsorption de plomb par deux biosorbants locaux (les feuilles d'olivier et les boues issues de l'industrie de papeterie).

En fin de cette thèse nous déduisons la conclusion générale de l'étude réalisée.

## Références

1. Delgado-Pertíñez, M., A. Chesson, G.J. Provan, A. Garrido, and A. Gómez-Cabrera. *Effect of different drying systems for the conservation of olive leaves on their nutritive value for ruminants*. in *Annales de zootechnie*. 1998.
2. Jauhar, S.K., P.V.R.P. Raj, S. Kamble, S. Pratap, S. Gupta, and A. Belhadi, *A deep learning-based approach for performance assessment and prediction: A case study of pulp and paper industries*. *Annals of Operations Research*, 2022: p. 1-27.
3. Biermann, C.J., *Handbook of pulping and papermaking*. 1996: Elsevier.
4. Saleh, T.A., M. Mustaqeem, and M. Khaled, *Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review*. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2022. **17**: p. 100617.
5. Levin, R., C.L.Z. Vieira, M.H. Rosenbaum, K. Bischoff, D.C. Mordarski, and M.J. Brown, *The urban lead (Pb) burden in humans, animals and the natural environment*. *Environmental research*, 2021. **193**: p. 110377.



**Chapitre I : Le plomb comme polluant potentiel de la matrice eau**

### **I.1. Introduction**

La gestion des déchets est devenue un enjeu environnemental, sanitaire et économique majeur au niveau mondial. Chaque année, la production de déchets ne cesse d'augmenter, atteignant 2.01 milliards de tonnes selon l'ONU Environnement en 2016 [1]. Cette tendance s'explique par la croissance démographique et l'urbanisation galopante. Les conséquences de cette surproduction de déchets sont nombreuses. Elle épuise les ressources naturelles en matières premières et en énergie. Elle génère une pollution de l'air, des sols et des eaux, nuisible pour l'environnement et la santé. Le transport et le stockage des déchets émettent des gaz à effet de serre qui aggravent le changement climatique. Les déchets industriels, en particulier, posent un risque sanitaire et écologique préoccupant du fait de leur composition chimique toxique. Ils contiennent des métaux lourds, des solvants, des huiles usagées et autres produits dangereux. Rejetés dans la nature, ces substances polluent durablement les milieux aquatiques et les nappes phréatiques [2]

Dans ce chapitre, nous allons explorer les impacts négatifs des déchets sur notre environnement et sur notre santé.

### **I.2. Généralités sur les métaux lourds**

Les métaux lourds sont définis comme les éléments ayant un numéro atomique supérieur à 20 et une densité atomique supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  et doivent présenter les propriétés du métal [3].

En général, sont des bons conducteurs de chaleur et d'électricité, possèdent des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Ils se trouvent à l'état naturel dans la croûte terrestre, mais leur concentration est généralement très faible, certains d'entre eux sont essentiels aux biomolécules humaines, mais la plupart d'entre eux peuvent être très dangereux pour la santé et pour l'environnement [4]. Certains métaux lourds, comme le mercure, le plomb et le cadmium, sont utilisés dans diverses industries et peuvent donc être présents dans l'environnement en raison de leur utilisation ou de leur rejet dans l'eau, l'air et le sol. La pollution par les métaux lourds peut avoir des effets néfastes sur la santé et sur l'environnement. Ils sont émis par des activités industrielles, telles que le placage de métaux, l'exploitation minière, la peinture, la fabrication de voitures et le raffinage des métaux [5]. Les métaux lourds peuvent se propager sur de vastes zones de l'environnement car ils peuvent être libérés dans l'atmosphère et les plans d'eau et transportés vers d'autres matrices environnementales, contaminant les sols, les rivières et les eaux souterraines. Ils ne peuvent pas être enlevés ou éliminés naturellement, ils subissent seulement

des changements de spéciation chimique [6]. C'est pourquoi leur émission représente un risque à long terme pour l'environnement.

**a. Propriétés des métaux lourds:** Les métaux lourds ont plusieurs propriétés communes en raison de leur densité relativement élevée et de leur masse atomique relativement importante [7]:

- *Densité* : les métaux lourds ont une densité relativement élevée par rapport à d'autres éléments. Comme le plomb et le fer ont des densités de  $11,34\text{g.cm}^{-3}$  et  $7,87\text{g.cm}^{-3}$ , respectivement.

- *Point de fusion*: les métaux lourds ont généralement des points de fusion relativement élevés. Par exemple, le plomb et le fer ont des points de fusion de  $327,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

- *Point d'ébullition*: les métaux lourds ont généralement des points d'ébullition relativement élevés. Par exemple, le plomb et le fer ont des points d'ébullition de  $1749\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $2862\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

- *Conductivité électrique*: la plupart des métaux lourds sont de bons conducteurs d'électricité. Par exemple, le cuivre et le plomb sont de très bons conducteurs d'électricité.

- *Conductivité thermique*: la plupart des métaux lourds sont de bons conducteurs thermiques. Par exemple, le cuivre et le plomb sont de très bons conducteurs thermiques.

- *Ductilité*: la plupart des métaux lourds sont relativement ductiles, ce qui signifie qu'ils peuvent être étirés en fils fins sans se briser. Par exemple, le cuivre et le plomb sont très ductiles.

**b. Domaine d'utilisations des métaux lourds :** Les métaux lourds sont utilisés dans une variété d'applications industrielles, notamment :

- *Production de batteries*: certains métaux lourds tels que le cadmium et le plomb sont utilisés dans la production de batteries au plomb-acide et de batteries rechargeables au nickel-cadmium [8].

- *Production de peintures* : certains métaux lourds, tels que le chrome, le zinc et le plomb, sont utilisés dans la production de peintures en raison de leurs propriétés pigmentaires et de leur résistance à la corrosion [9].

- *Production de verres optiques* : Grâce à leurs propriétés optiques, le plomb et le zinc, sont utilisés couramment dans la production de verres optiques [10].

- *Production de produits de consommation courante* : De nombreux métaux lourds sont utilisés dans la fabrication de produits couramment utilisés tels que les emballages alimentaires, les cosmétiques et les jouets. Par exemple, le plomb est fréquemment utilisé dans les revêtements des contenants alimentaires en raison de sa capacité à résister à la corrosion [11].

**c. Effets toxiques des métaux lourds :** Les métaux lourds peuvent être nocifs pour les humains et l'environnement lorsqu'ils sont inhalés, ingérés ou absorbés par la peau. La nocivité des métaux lourds dépend de leur nature (Tableau I.1), de leur spéciation chimique et de leur concentration qui de l'ordre de ppm à laquelle une personne est exposée. Quelques exemples de métaux lourds qui peuvent être toxiques sont [12]: (par ordre croissant de toxicité )

- *Le plomb* : l'exposition au plomb peut entraîner une intoxication au plomb, qui peut causer de la fatigue, de la constipation, des troubles du système nerveux, de la perte de poids et des maux de tête. La consommation ou l'inhalation de grandes quantités de plomb peut causer des problèmes rénaux, une anémie et des dommages aux organes reproducteurs.

- *Le mercure* : L'exposition au mercure peut causer une intoxication au mercure, qui peut entraîner de la fatigue, des irritations cutanées et oculaires, des maux de tête et des troubles du système nerveux. Des niveaux élevés de mercure peuvent causer des dommages aux systèmes nerveux, reproducteur et immunitaire.

- *Le cadmium* : l'exposition au cadmium peut entraîner une intoxication au cadmium, qui peut causer de la fatigue, de l'irritation de la peau et des yeux, de la toux et des maux de tête. Aussi il peut entraîner une insuffisance rénale et des dommages au système reproducteur.

### **I.2.1 Impact des métaux lourds sur les écosystèmes :**

Lorsque les métaux lourds sont relâchés dans l'air, l'eau ou le sol, ils peuvent avoir un impact néfaste sur l'environnement. Selon l'élément chimique en question et les conditions environnementales, ces métaux peuvent être persistants, c'est-à-dire avoir une durée de vie relativement longue dans l'environnement et être difficiles à éliminer. Les métaux lourds peuvent affecter l'environnement de différentes façons:

**a. Contamination de l'air :** Les métaux lourds peuvent se retrouver dans l'air sous forme de particules ou de gaz, provenant de différentes sources telles que l'industrie, les transports, les activités agricoles ou les feux de bois. La présence de ces métaux dans l'air peut avoir des conséquences négatives sur la santé humaine et l'environnement [13].

**b. Contamination de l'eau :** Les métaux lourds peuvent se retrouver dans l'eau sous diverses formes, comme des particules en suspension ou des composants de substances chimiques dissoutes. Les métaux lourds les plus fréquemment présents dans l'eau contaminée sont le plomb, le mercure, le cadmium et le chrome. Il existe de nombreuses sources potentielles de contamination de l'eau par ces métaux [14].

- Industrie : Les rejets industriels peuvent contenir des métaux lourds qui peuvent se retrouver dans l'eau.

- Déchets solides : Les métaux lourds présents dans les déchets solides peuvent être libérés dans l'eau lors de leur décomposition ou de leur stockage en décharge.

- Agriculture : L'utilisation de produits chimiques tels que les pesticides et engrais contenant des métaux lourds peut causer leur dissémination dans l'eau.

**c. Contamination du sol :** La production industrielle et la décomposition de produits contenant des métaux lourds peuvent causer leur libération dans le sol [15].

### I.3. Effets des métaux lourds sur la santé

Lorsqu'ils sont inhalés, ingérés ou absorbés par la peau, les métaux lourds peuvent avoir des conséquences négatives sur la santé humaine (Tableau I.2). La gravité des effets dépend de l'élément chimique en question et du niveau de concentration auquel une personne est exposée, ainsi que de la durée d'exposition prolongée ou répétée. Les métaux lourds peuvent affecter la santé de différentes manières, voici quelques exemples :

- *Troubles du système nerveux* : Certains métaux lourds, comme le plomb et le mercure, peuvent perturber le fonctionnement du système nerveux en interagissant avec la transmission des impulsions nerveuses. Une forte exposition à ces métaux lourds peut causer de la fatigue, de l'irritabilité, de la dépression, de la confusion et des troubles de la mémoire [16].

- *Problèmes rénaux* : certains métaux lourds, peuvent affecter le fonctionnement des reins en perturbant la filtration et l'excrétion de l'urine, tels que le plomb et le cadmium. Ils peuvent entraîner des troubles du métabolisme des électrolytes et une insuffisance rénale [17].

- *Nocif pour le système reproductif*: le plomb et le mercure, peuvent affecter le système reproducteur en perturbant la production et la maturation des spermatozoïdes et des ovules. L'exposition à de grandes quantités de ces métaux lourds peut entraîner des troubles de la fertilité et des anomalies congénitales [18].

- *Cancer* : la majorité des métaux lourds peuvent augmenter le risque de cancer lorsqu'ils sont inhalés ou ingérés en grandes quantités [19].

**Tableau I.1.** Classification des métaux lourds basée sur la toxicité [20].

Métaux lourds	Toxicité
As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb, U	Toxicité élevé
Zn, Ni, Cu, V, Co, W, Cr	Toxicité moyenne
Fe, Mo, Mn	Toxicité Fable

**Tableau I.2.** Effets potentiels des métaux lourds sur la santé humaine [12, 19, 21, 22].

Métal	Effets sur la santé
Plomb	Troubles du système nerveux, des problèmes de développement cérébral et des problèmes de sang, risque de cancer.
Chrome	Problèmes respiratoires et cutanés, risque de cancer de la peau et des poumons
Cadmium	Problèmes rénaux et osseux, dommages au système reproductif, risque de cancer.
Mercure	Problèmes de système nerveux, affecter le système reproductif et le système cardio-vasculaire.
Arsenic	Problèmes de peau, attaque le système nerveux, des troubles cardio-vasculaires, risque de cancer
Nickel	Problèmes de peau et de système respiratoire, cancer de l'estomac et du poumon.
Cobalt	Problèmes de peau et de système respiratoire, le risque de cancer
Zinc	Problèmes de peau et de système respiratoire, peut également affecter le système reproductif et le système cardio-vasculaire.

#### I.4. Plomb

Le plomb a été découvert et utilisé par l'homme depuis des siècles, et il s'est largement propagé dans l'environnement. Le plomb est un métal lourd blanc-grisâtre qui se trouve naturellement dans la croûte terrestre, présent dans les états d'oxydation 0, + II et + IV, bien qu'on le trouve principalement à l'état + II dans l'environnement. L'état la plus stable est Pb(II). Il existe trois types de plomb : métallique, inorganique et organique. Il prend la forme de sels inorganiques, tels que les sels de plomb. L'un des sels de plomb les plus courants est les nitrates, les chlorures, les chromates, les phosphates et sulfates [23, 24]. Il a été largement utilisé dans de nombreux produits industriels et de consommation courants, comme les peintures [9], l'essence, les batteries et les tuyaux. Le plomb est également présent dans certaines mines et usines, et peut être libéré dans l'air et l'eau lors de la production ainsi lors de l'utilisation de ces produits [25].

Le plomb est généralement extrait du PbS par chauffage et traitement. Le plomb possède des caractéristiques uniques telles que la flexibilité, la résistance à la corrosion et la résistance à certains rayonnements à haute densité, ce qui le rend adapté à une variété d'applications [26]. La demande de plomb est très élevée, en 2021 la production mondiale selon (*Mineral Commodity Summaries* publié par *US Geological Survey*) a été estimée de 4,300 millions ton (Tableau I.3)

**Tableau I.3.** Production mondiale du plomb [27]

Années	2017	2018	2019	2020	2021
<b>Production mondiale de plomb (million ton)</b>	4,580	4,400	4,720	4,380	4,300
<b>Reserve mondiale 2020 (million ton)</b>	88,000	83,000	90,000	88,000	90,000

##### I.4.1. Pollution des matrices environnementales par le Plomb

La pollution naturelle au plomb est causée par les éruptions volcaniques et les incendies de forêt [28]. L'industrialisation accrue et la découverte de diverses utilisations du plomb ont cependant causé humains à le déterrer, entraînant le rejet de grandes quantités dans l'air, le sol et l'eau.

**a. Pollution atmosphérique :** La pollution atmosphérique par le plomb a été classé parmi les plus dangereux avec la pollution par les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Tous les aspects de l'écosystème, y compris les eaux souterraines, le sol et l'air, peuvent être endommagés par la pollution atmosphérique. Il représente également un danger important pour les créatures biologiques [29].

Les automobiles et les engins de transport, ainsi que le traitement des minéraux et des métaux, étaient les principales sources d'émissions de plomb dans l'atmosphère. Les émissions de plomb dans l'air et l'environnement ont fortement diminué grâce aux actions visant à éliminer le plomb de l'essence [30].

**b. Pollution des sols :** Le plomb est un élément naturellement présent dans les sols, avec des taux moyens de  $32 \text{ mg.kg}^{-1}$  [31]. Les émissions industrielles telles que celles provenant des fonderies et des usines pétrochimiques, ainsi que les retombées atmosphériques, peuvent également causer la pollution des sols.

**c. Pollution des eaux:** Lorsque le plomb est déversé dans l'eau, il peut causer des problèmes de santé pour les personnes consommant cette eau contaminée. Les sources de pollution au plomb dans l'eau peuvent inclure des déversements industriels, des fuites de plomberie et des activités minières. Le plomb peut également causer la mort de poissons, d'oiseaux et d'autres animaux aquatiques qui entrent en contact avec l'eau contaminée. Les organismes vivant dans les sols et les sédiments peuvent également être affectés. Les bactéries, les champignons et les algues qui décomposent les matières organiques dans les milieux aquatiques peuvent être tués par le plomb, perturbant ainsi les écosystèmes. Lorsque de l'eau contaminée par du plomb est utilisée pour l'irrigation des terres agricoles, les conséquences peuvent être graves pour la santé humaine et l'environnement. Le plomb, une fois introduit dans le sol il peut être accumulé par les plantes, entraînant une contamination alimentaire.[32].

### **I.4.2. Spéciation du plomb en phase aqueuse**

La spéciation du plomb en phase aqueuse décrit la manière dont le plomb se présente sous différentes formes chimiques dans l'eau. Cette spécification est fortement influencée par deux paramètres tels que le pH et le potentiel redox, ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présent dans la solution. Le plomb peut se présenter sous différentes formes, telles que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbOH}^+$  et  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont la forme la plus stable de plomb en solution



aqueuse, mais également la plus toxique pour les organismes vivants. Les espèces complexes telles que  $\text{PbOH}^+$  et  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  sont moins solubles et moins toxiques que l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  [33].

Le

Tableau I.4 résume les caractéristiques physico-chimiques du plomb :

**Tableau I.4.** Propriétés physico-chimiques du plomb [34]

Propriétés	Valeurs
Couleur	Gris argenté
Numéro atomique	82
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse atomique	207,2 g.mol <sup>-1</sup>
État physique	Métal solide à température ambiante.
Point de fusion	327,5 °C
Masse volumique	11,34 g/cm <sup>3</sup> (à 20 °C)
Point d'ébullition	1740 °C
Point de rupture	90 MPa
Solubilité	- Peu soluble dans l'eau -Soluble dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

Les composés de plomb sont plus ou moins solubles dans l'eau, leur solubilité est donnée par le tableau suivant.

**Tableau I.5.** Solubilité des composés de plomb dans l'eau [35, 36]

Sels	Formes chimiques	Solubilité dans l'eau (g/100ml)
Plomb	Pb	$3.1 \times 10^{-5}$
Oxyde de plomb	PbO	$5.04 \times 10^{-3}$
Hydrogénophosphate de plomb	PbHPO <sub>4</sub>	$2.187 \times 10^{-2}$
Bromate de plomb (II)	Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	39
Bromure de plomb (II)	PbBr <sub>2</sub>	0,86

Carbonate de plomb(II)	PbCO <sub>3</sub>	7,27 x 10 <sup>-05</sup>
Chlorure de plomb(II)	PbCl <sub>2</sub>	1
Chromate de plomb(II)	PbCrO <sub>4</sub>	1,71 x 10 <sup>-05</sup>
Fluorure de plomb(II)	PbF <sub>2</sub>	0,04634
Hydroxyde de plomb(II)	Pb(OH) <sub>2</sub>	1,62 x 10 <sup>-04</sup>
Iodate de plomb(II)	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,40 x 10 <sup>-03</sup>
Iodure de plomb(II)	PbI <sub>2</sub>	0,069
Iodure de plomb(II)	PbI <sub>2</sub>	0,069
Nitrate de plomb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54,3
Sulfate de plomb(II)	PbSO <sub>4</sub>	3,84 x 10 <sup>-03</sup>
Sulfure de plomb(II)	PbS	6,77 x 10 <sup>-13</sup>

### I.4.3. Sources de pollution par le plomb

Les principales sources de pollution par le plomb sont les suivantes

- *Peintures* : Le plomb a été utilisé pendant de nombreuses années comme pigment dans les peintures, en particulier dans les peintures utilisées à l'intérieur des maisons. Lorsque les peintures s'écaillent ou se détériorent, le plomb peut être libéré dans l'air et inhalé [9].
- *Essences* : afin d'améliorer les performances des moteurs, le plomb a également été utilisé comme additif dans l'essence. Cependant, leur utilisation dans l'essence a été interdite dans de nombreux pays depuis les années 1970 en raison de ses effets néfastes sur la santé [37].
- *Tuyaux* : dans les maisons anciennes, Le plomb a été utilisé dans les tuyaux de plomberie. Lorsque l'eau circule à travers ces tuyaux, le plomb peut être libéré et ingéré [38].
- *Mines et usines* : Le plomb peut être libéré dans l'environnement lors de la production et de l'utilisation de produits contenant du plomb, tels que les batteries ou les peintures. Les mines et les usines qui produisent ou utilisent du plomb peuvent également être des sources de pollution [25].
- *Déchets industriels et municipaux* : Les déchets industriels et municipaux peuvent contenir du plomb, qui peut être libéré dans l'environnement lors du brûlage ou du stockage de ces déchets aussi, Les rejets industriels peuvent contenir du plomb qui peut se retrouver dans les eaux usées [39].
- *Déchets Agriculture* : les pesticides et l'engrais contenant du plomb peut entraîner sa dispersion dans les eaux usées [40].

*Déchets ménagers* : Les produits ménagers et de soins personnel tels que les dentifrices et les cosmétiques peuvent contenir du plomb qui peut être évacué dans les eaux usées [41].

### **I.4.4. Effets du plomb sur la santé humaine**

Le plomb a des effets nocifs sur les reins, les systèmes nerveux, peut causer des dommages neurologiques et bloquer les enzymes nécessaires pour la synthèse de l'hémoglobine. Il est également considéré comme un cancérogène potentiel pour l'homme [10]. L'exposition au plomb peut entraîner des intoxications aiguës (fortes doses) à court termes et des intoxications chroniques (faibles doses) à long terme. Un autre problème de santé pertinent du plomb est la bioaccumulation ou le grossissement, qui peut élever sa concentration à des niveaux toxiques [8]. La pollution au plomb peut causer des dommages graves à la santé humaine, en particulier chez les enfants et les femmes enceintes. Ces effets peuvent être divisés en deux catégories : les effets à court terme et les effets à long terme [7, 21, 33, 42].

**a. Effets à court terme** : L'exposition au plomb peut causer des problèmes de santé à court terme, tels que :

- Maux de tête : L'exposition au plomb peut causer des maux de tête.
- Fatigue : Le plomb peut affecter la production d'énergie dans le corps et causer de la fatigue.
- Constipation : Le plomb peut affecter la motilité intestinale et causer de la constipation.
- Perte de mémoire : Le plomb peut affecter la mémoire et causer de la confusion ou de la perte de mémoire.
- Troubles de l'apprentissage : L'exposition au plomb peut perturber le développement cérébral et entraîner des troubles de l'apprentissage, notamment chez les enfants.
- Nausées et vomissements : L'exposition au plomb peut causer des nausées et des vomissements.
- Irritabilité et agitation : Le plomb peut affecter le système nerveux et causer de l'irritabilité et de l'agitation.
- Anémie : Le plomb peut affecter la production de globules rouges et causer de l'anémie.
- Douleurs abdominales : Le plomb peut irriter les intestins et causer des douleurs abdominales

**b. Effets à long terme** : Des expositions prolongées au plomb peuvent entraîner de graves problèmes de santé à long terme :

- Dommages au système nerveux : Le plomb peut endommager le système nerveux et causer des troubles de la mémoire, de l'apprentissage, de la coordination et de la motricité.

- Dommages au système reproductif : Le plomb peut affecter le système reproductif et causer des troubles de la fécondité, des fausses couches, et des anomalies congénitales.
- Dommages au système cardiovasculaire : Le plomb peut affecter le système cardiovasculaire et augmenter le risque de maladies cardiaques et d'hypertension artérielle.
- Dommages au système immunitaire : Le plomb peut affecter le système immunitaire et causer une diminution de la capacité de l'organisme à combattre les infections.

### I.4.5. Réglementation et législation

Les gouvernements peuvent mettre en place des réglementations et des législations ( Tableau I.6) qui interdisent ou limitent l'utilisation de plomb dans certains produits, tels que les peintures, les essences et les tuyaux de plomberie. Ces réglementations et législations peuvent aider à réduire la pollution par le plomb en limitant la quantité de plomb qui est produite et utilisée. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration limite de plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine est fixée à 10 microgrammes par litre ( $\mu\text{g/L}$ ). dans sa publication "Guidelines for Drinking-water Quality". En Algérie, les concentrations limites de plomb dans les eaux sont indiqués au Tableau I.6 selon le journal officiel algérien.

**Tableau I.6.** Concentrations limites de plomb autorisées dans les eaux

	Eau potable	Eaux usées
Internationales (OMS)	10 $\mu\text{g/L}$ [43]	/
Algérie (journal nationale officiel)	10 $\mu\text{g/L}$ [44]	0.5 mg/L [45]

### I.5. Conclusion

La production croissante de déchets, qu'ils soient d'origine domestique, industrielle ou autre, pose d'importants défis environnementaux, économiques et sanitaires. Leurs impacts négatifs sur l'air, l'eau, les sols et les écosystèmes peuvent être considérables si leur gestion n'est pas optimisée. Bien que tous les déchets ne présentent pas le même niveau de dangerosité, certains comme les métaux lourds sont particulièrement problématiques en raison de leur toxicité élevée et de leur persistance dans l'environnement. Ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine même à faible dose. En raison de l'industrialisation croissante, de plus en plus de métaux lourds sont

étant continuellement rejeté dans l'environnement. Les métaux lourds tels que le plomb se retrouvent souvent dans les eaux usées industrielles et leur rejet dans l'environnement constitue une menace sérieuse en raison de leur toxicité. Parmi les plus gros consommateurs de plomb sont l'industrie des batteries électrique, car il est utilisé aussi comme matière première industrielle dans fabrication d'accumulateurs, tube de télévision, impression, peintures, carburant des voitures, pigments, photographie, allumettes et explosifs [46]. Le plomb peut être trouvé dans l'eau à la suite d'émissions industrielles ou de contaminations croisées entre différents compartiments environnementaux (sols pollués, retombées atmosphériques, etc.). Ces activités industrielles génèrent une grande quantité de rejets chargés en plomb représente donc une vraie menace pour l'homme et son environnement.

### Références

1. Kaza, S. and L. Yao, *At a glance: a global picture of solid waste management*. 2018.
2. Ahmad, T., R.M. Aadil, H. Ahmed, U. ur Rahman, B.C. Soares, S.L. Souza, T.C. Pimentel, H. Scudino, J.T. Guimarães, and E.A. Esmerino, *Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review*. Trends in Food Science & Technology, 2019. **88**: p. 361-372.
3. Raychaudhuri, S.S., P. Pramanick, P. Talukder, and A. Basak, *Polyamines, metallothioneins, and phytochelatins—Natural defense of plants to mitigate heavy metals*. Studies in natural products chemistry, 2021. **69**: p. 227-261.
4. Blázquez, G., M. Calero, F. Hernáinz, G. Tenorio, and M. Martín-Lara, *Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production*. Chemical Engineering Journal, 2010. **160**(2): p. 615-622.
5. Witek-Krowiak, A., R.G. Szafran, and S. Modelski, *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent*. Desalination, 2011. **265**(1-3): p. 126-134.
6. Sangi, M.R., A. Shahmoradi, J. Zolgharnein, G.H. Azimi, and M. Ghorbandoost, *Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using *Ulmus carpinifolia* and *Fraxinus excelsior* tree leaves*. Journal of hazardous materials, 2008. **155**(3): p. 513-522.
7. Haschek, W.M., C.G. Rousseaux, M.A. Wallig, B. Bolon, and R. Ochoa, *Haschek and Rousseaux's handbook of toxicologic pathology*. 2013: Academic Press.

8. Meng, F., J. McNeice, S.S. Zadeh, and A. Ghahreman, *Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021. **42**(2): p. 123-141.
9. Nair, S., B. Manu, and A. Azhoni, *Sustainable treatment of paint industry wastewater: Current techniques and challenges*. Journal of Environmental Management, 2021. **296**: p. 113105.
10. Sayyed, M., A. Kumar, H. Tekin, R. Kaur, M. Singh, O. Agar, and M.U. Khandaker, *Evaluation of gamma-ray and neutron shielding features of heavy metals doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-Na<sub>2</sub>O-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass systems*. Progress in Nuclear Energy, 2020. **118**: p. 103118.
11. Deshwal, G.K. and N.R. Panjagari, *Review on metal packaging: materials, forms, food applications, safety and recyclability*. Journal of food science and technology, 2020. **57**(7): p. 2377-2392.
12. Gwaltney-Brant, S.M., *Heavy metals*, in *Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology*. 2013, Elsevier. p. 1315-1347.
13. Kampa, M. and E. Castanas, *Human health effects of air pollution*. Environmental pollution, 2008. **151**(2): p. 362-367.
14. Zeitoun, M.M. and E. Mehana, *Impact of water pollution with heavy metals on fish health: overview and updates*. Global Veterinaria, 2014. **12**(2): p. 219-231.
15. Zwolak, A., M. Sarzyńska, E. Szpyrka, and K. Stawarczyk, *Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review*. Water, air, & soil pollution, 2019. **230**(7): p. 1-9.
16. Baatrup, E., *Structural and functional effects of heavy metals on the nervous system, including sense organs, of fish*. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology, 1991. **100**(1-2): p. 253-257.
17. Lentini, P., L. Zanolli, A. Granata, S.S. Signorelli, P. Castellino, and R. Dell'Aquila, *Kidney and heavy metals-The role of environmental exposure*. Molecular medicine reports, 2017. **15**(5): p. 3413-3419.
18. Rzymiski, P., K. Tomczyk, B. Poniedziałek, T. Opala, and M. Wilczak, *Impact of heavy metals on the female reproductive system*. Annals of agricultural and environmental medicine, 2015. **22**(2).

19. Mahurpawar, M., *Effects of heavy metals on human health*. Int J Res Granthaalayah, 2015. **530**: p. 1-7.
20. Thakur, I.S., *Environmental Biotechnology*. IK International, New Delhi, 2006.
21. Ara, A. and J.A. Usmani, *Lead toxicity: a review*. Interdisciplinary toxicology, 2015. **8**(2): p. 55.
22. Engwa, G.A., P.U. Ferdinand, F.N. Nwalo, and M.N. Unachukwu, *Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans*. Poisoning in the modern world-new tricks for an old dog, 2019. **10**: p. 70-90.
23. Pendias, H., *Trace elements in soils and plants*. 1992.
24. Bodek, I., W.J. Lyman, W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt, *Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods*. 1988: Pergamon press New York.
25. Obeng-Gyasi, E., *Sources of lead exposure in various countries*. Reviews on environmental health, 2019. **34**(1): p. 25-34.
26. Davidson, A.J., S.P. Binks, and J. Gediga, *Lead industry life cycle studies: environmental impact and life cycle assessment of lead battery and architectural sheet production*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2016. **21**(11): p. 1624-1636.
27. Summaries, M.C., *US Geological Survey, Reston, VA 2022*. DOI: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>, 2022.
28. Rabinowitz, M.B., *Stable isotopes of lead for source identification*. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 1995. **33**(6): p. 649-655.
29. Wilson, W.E. and H.H. Suh, *Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies*. Journal of the Air & Waste Management Association, 1997. **47**(12): p. 1238-1249.
30. Lin, S., X. Wang, I.T.S. Yu, W. Tang, J. Miao, J. Li, S. Wu, and X. Lin, *Environmental lead pollution and elevated blood lead levels among children in a rural area of China*. American journal of public health, 2011. **101**(5): p. 834-841.
31. Ab Latif Wani, A.A. and J.A. Usmani, *Lead toxicity: a review*. Interdisciplinary toxicology, 2015. **8**(2): p. 55.
32. Hadi, F. and T. Aziz, *A mini review on lead (Pb) toxicity in plants*. Journal of Biology and Life Science, 2015. **6**(2): p. 91-101.

33. Hill, S.J., *2.10 Speciation of Lead 2.10. 1 Environmental Speciation of Lead*. Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health, 2005. **2**(239): p. 239.
34. Gräfen, H., *Lead and lead alloys. Properties and Technology*. Von W. Hofmann (nach dem Tode von W. Hofmann im Jahre 1965 wurde von G. Vibrans die Herausgabe übernommen). Englische Übersetzung der 2. überarbeiteten deutschen Ausgabe von „Blei und Bleilegierungen“, erschienen im SpringerVerlag, Berlin/Heidelberg 1970. 396 Abb., 551 s. Preis: DM 98,-; \$24, 50. 1970, Wiley Online Library.
35. Casas, J.S. and J. Sordo, *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*. 2011: Elsevier.
36. Shiomi, N., *Advances in bioremediation of wastewater and polluted soil*. 2015: BoD–Books on Demand.
37. Thomas, V.M., *The elimination of lead in gasoline*. Annual Review of Energy and the Environment, 1995. **20**(1): p. 301-324.
38. Rabin, R., *The lead industry and lead water pipes “A Modest Campaign”*. American journal of public health, 2008. **98**(9): p. 1584-1592.
39. Iloms, E., O.O. Ololade, H.J. Ogola, and R. Selvarajan, *Investigating industrial effluent impact on municipal wastewater treatment plant in Vaal, South Africa*. International journal of environmental research and public health, 2020. **17**(3): p. 1096.
40. Musa, J.J., H. MUSATAPHA, J. Bala, Y. Ibrahim, M. Akos, E. Daniel, F. Oguiche, and A. Kuti, *Heavy Metals in Agricultural Soils in Nigeria: A Review*. 2017.
41. Ishchenko, V., V. Pohrebennyk, B. Borowik, P. Falat, and A. Shaikhanova, *Toxic substances in hazardous household waste*. 2018.
42. Debnath, B., W.S. Singh, and K. Manna, *Sources and toxicological effects of lead on human health*. Indian Journal of Medical Specialities, 2019. **10**(2): p. 66.
43. Organization, W.H., *Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition*. 2017.
44. *JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 13*. 7 Jomada El Oula 1435 9 mars 2014.
45. *JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 36*. 27 Jomada Ethania 1430 21 juin 2009.



46. Ricoux, C. and B. Gastowtt, *Évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de forts consommateurs de produits de la pêche de rivière contaminés par des toxiques de l'environnement*. 2005: Institut de veille sanitaire.

**Chapitre II : La biosorption comme technique de dépollution des eaux**

### II.1. Introduction

La surface de la terre se compose de plus de 71% d'eau qui constitue la ressource naturelle la plus précieuse existant sur la planète. Bien que ce fait soit largement reconnu, la pollution des ressources en eau est un problème courant aujourd'hui. Dans une large mesure, l'intensification de la pollution de l'environnement et sa détérioration sont causées principalement par les activités anthropiques. Par conséquent, une grande variété de substances toxiques les produits chimiques inorganiques et organiques sont rejetés dans l'environnement sous forme de déchets industriels, provoquant une grave pollution de l'environnement. Les déchets industriels contiennent généralement de nombreux polluants, tels que comme ions de métaux lourds, colorants, phénols, anions inorganiques et pesticides qui sont toxiques pour de nombreuses formes de vie et organismes vivants. La pollution des eaux usées par les métaux lourds est parmi les plus liés à la vie humaine. Elle se produit directement par les émissaires des effluents industries qui pénètrent dans l'approvisionnement en eau à partir des systèmes d'eaux souterraines/sol. Malheureusement, de nombreux milieux aquatiques sont confrontés à des concentrations de métaux qui dépasser les critères relatifs à l'eau conçus pour protéger l'environnement. Plusieurs techniques de traitements chimiques et physiques ont été utilisées et développées pour éliminer les métaux lourds provenant des eaux usées, notamment la précipitations [1], les échangeurs d'ions [2], la coagulation-floculation [3], méthodes électrochimiques [4], procédé de membrane et ultrafiltration [5] et l'adsorption[6]. Le traitement des eaux usées est la dernière étape contre la pollution de l'eau, qui est étroitement liée à la réglementations, normes et principes établis concernant la qualité des effluents.

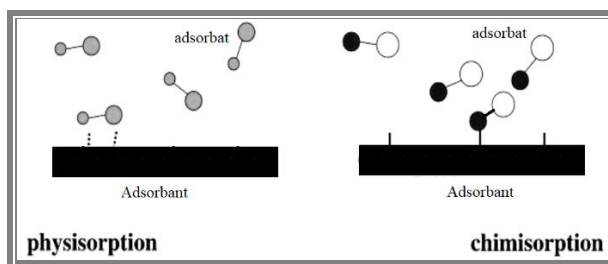
Le Tableau II.1 résume les avantages et les inconvénients pour chaque technique

**Tableau II.1.** Avantages et inconvénients des techniques de dépollution des eaux [7]

<b>Méthode</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Précipitation chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simple</li> <li>- Peu coûteux</li> <li>- La plupart des métaux peuvent être éliminés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Production de grandes quantités de boues</li> <li>- Problèmes d'élimination</li> </ul>
Coagulation chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sédimentation des boues</li> <li>- Déshydratation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé</li> <li>- Consommation importante de produits chimiques</li> </ul>
Échange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande régénération des matériaux</li> <li>- Sélectif pour les métaux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé</li> <li>- Moins de métaux éliminés</li> </ul>
Méthodes électrochimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sélectif pour les métaux- Pas de consommation de produits chimiques</li> <li>- Métaux purs peuvent être obtenus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé en capital</li> <li>- Coût d'exploitation élevé</li> <li>- pH initial de la solution et densité de courant</li> </ul>
Procédé de membrane et Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Moins de déchets solides produits</li> <li>- Moins de consommation de produits chimiques</li> <li>- Efficacité élevée (&gt;95% pour un seul métal)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût initial et d'exploitation élevé</li> <li>- Débits faibles</li> <li>- Réduction (%) de l'élimination en présence d'autres métaux</li> </ul>
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation du charbon actif</li> <li>- La plupart des métaux peuvent être éliminés</li> <li>- Efficacité élevée (&gt;99%)</li> <li>- Utilisation de la zéolite naturelle</li> <li>- Matériaux relativement moins coûteux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût du charbon actif</li> <li>- Pas de régénération</li> <li>- Les performances dépendent de l'adsorbant</li> <li>- Efficacité réduite</li> </ul>

## II.2. Technique d'adsorption

L'adsorption est un processus dans lequel des molécules (appelées adsorbats) sont retenues à la surface d'un solide ou d'une substance liquide (appelé adsorbant). Cela peut se produire par différents mécanismes, Elle est souvent utilisée dans la technologie de traitement de l'air et de l'eau, ainsi que dans l'industrie chimique et pharmaceutique [8]. L'adsorption a des bons critères, il est efficace, une méthode économique avec une grande potentiel d'élimination des métaux des eaux usées même à des faibles concentrations, par rapport à d'autres techniques de traitements des eaux usées qui ont des coûts relativement élevés [9]. Aussi, l'adsorption a envisagé dès l'un des alternatives idéales pour de telles situations en raison de facilité d'utilisation et processus rentable [10]. Les principales propriétés de l'adsorbant sont généralement une forte affinité et une capacité de charge élevée, également pour l'élimination des charges lourdes métaux. De plus, l'adsorption est parfois réversible et l'adsorbant peut être régénéré par un procédé de désorption approprié [11]. Il existe deux types principaux d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Figure II-1). L'adsorption physique est un processus réversible qui ne nécessite pas de modification de l'état de l'adsorbant ni de l'adsorbat. Elle est généralement caractérisée par une faible enthalpie d'adsorption. L'adsorption chimique, en revanche, implique la modification de l'état de l'adsorbant et de l'adsorbat et nécessite une énergie élevée. Elle peut être irréversible et est généralement caractérisée par une enthalpie d'adsorption élevée (Tableau II.2)[12].



**Figure II-1.** Schéma simplifié pour la physisorption et la chimisorption

**Tableau II.2.** Principales différences entre la physisorption et la chimisorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Totale	Difficile

### II.2.1. Paramètres qui influencent l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption se produit lorsque la quantité de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant atteint un maximum et ne change plus au fil du temps. Cela signifie que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption, et que la quantité de molécules adsorbées est constante. L'équilibre d'adsorption peut être influencé par plusieurs facteurs, tels que la température, la pression, la surface de l'adsorbant, la taille et la charge des molécules adsorbées, ainsi que la nature de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé [13].

#### a. Nature d'adsorbant

- *Surface spécifique* : La surface spécifique est un indicateur de la quantité de surface disponible pour l'adsorption de molécules sur le matériau. Plus la surface spécifique d'un matériau est grande, plus il est susceptible d'avoir une forte capacité d'adsorption. C'est pourquoi les matériaux à surface importante, tels que les charbons actifs, sont souvent utilisés comme adsorbants[14].

- *Porosité* : La taille des pores (Micropores, Mésopores et Macropores) détermine l'accessibilité des molécules d'adsorbant à la surface d'adsorbant. L'aspect le plus important de ce paramètre est basé sur la sélectivité géométrique des molécules à adsorber[15].

- *Polarité* : La polarité moléculaire est fréquemment générée par une déformation stérique entraînée par des effets de champ électrique. Les adsorbants faiblement polaires ou non polaires (tels que le charbon actif) absorbent les molécules non polaires, tandis que les adsorbants polaires (tels que les argiles, l'alumine et la silice) adsorbent principalement les produits chimiques polaires. Les groupes hydroxyles polaires sur les matériaux lignocellulosique pourraient être impliqués dans la réaction chimique et donc lier les ions métallique en solution aqueuse des solutions.[16].

- *Taille et charge des molécules adsorbées* : La taille et la charge des molécules adsorbées peuvent également influencer l'adsorption, les molécules plus grandes peuvent avoir plus de difficulté à pénétrer dans les pores de l'adsorbant et à être adsorbées. De même, les molécules chargées électriquement peuvent être attirées par les sites de charge opposée sur l'adsorbant[17, 18]

- *Nature de l'interaction* : La nature de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé peut également influencer l'adsorption. Par exemple, les interactions chimiques peuvent être plus fortes que les interactions van der Waals et peuvent donc conduire à une adsorption plus importante[19].

### **b. Conditions opératoires**

- *pH* : L'effet du pH sur le comportement d'adsorption est très remarquable, le pH est le paramètre très influençant sur la capacité d'adsorption des métaux lourds, il a des effets sur le comportement de surface de l'adsorbant ainsi que de l'adsorbat. En général les métaux lourds se trouvant a des formes ioniques dans les pH acides et formant des hydroxydes a des pH basiques donc la fixation est plus facile pour eux dans les pH acides. Dans l'autre côté le pH affect les caractéristiques de la surface des adsorbants selon leurs natures[20].

- *La température* : L'adsorption est comme tous les phénomènes physiques et chimiques, affecté par la variation de la température. Le mécanisme de d'adsorption peut être décrit suit à leur réaction avec la variation de la température, en point de vue énergétique, l'adsorption est exothermique ou endothermique selon le signe de la différence d'enthalpie standard [13].

- *Cinétique* : L'étude de la cinétique donne des informations plus sur le mécanisme d'adsorption. Le temps de contact d'un soluté sur une surface adsorbante est essentiel pour évaluer si le processus se terminera ou non, ainsi que pour estimer l'absorption globale. Ce sont des facteurs cruciaux à considérer lors du l'étude d'adsorption et le développement vers l'échelle industriel [21].

- *Pression* : La pression peut également avoir une influence sur l'adsorption. En général, l'adsorption augmente avec l'augmentation de la pression, car cela entraîne une augmentation de la concentration des molécules et une augmentation de la force de collision entre les molécules et l'adsorbant [13].

### **II.2.2. Méthodes d'évaluation de la capacité d'adsorption**

Il existe plusieurs méthodes qui peuvent être utilisées pour évaluer l'adsorption d'une substance sur un adsorbant.

- *Méthode de désorption* : Cette méthode consiste à mesurer la quantité de substance qui est libérée de l'adsorbant lorsque l'on fait passer un gaz ou un liquide à travers l'adsorbant. Cela peut être utilisé pour évaluer la capacité de l'adsorbant à libérer la substance adsorbée, ou pour évaluer la stabilité de l'adsorption [22].

- *Spectroscopie* : Plusieurs techniques spectroscopiques peuvent être utilisées pour évaluer l'adsorption soit qualitative ou quantitative, telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, l'UV visible, la spectroscopie de fluorescence des rayon X ou l'absorption atomique. Ces techniques peuvent être utilisées pour déterminer la

quantité de substance adsorbée ou pour obtenir des informations sur la nature de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat [23].

### II.2.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit les performances d'équilibre des adsorbants Lorsque la température est constante. Elle est déterminée par l'espèce adsorbée, l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que par le pH, la force ionique et la température de la solution [24]. Les isothermes d'adsorption sont créés lorsqu'un adsorbat et un adsorbant entrent en contact pendant une période suffisamment longue et que la concentration à l'interface est en équilibre dynamique avec la concentration d'adsorbat dans un volume d'une solution. En général, la modélisation des données isothermes en utilisant l'analyse linéaire comme technique mathématique peut être utilisée pour prévoir le comportement global d'adsorption. La différence entre les données expérimentales et les attentes. Les modèles d'isothermes d'adsorption caractérisent les interactions entre les contaminants et les matériaux adsorbants [25].

#### a. Types d'isothermes d'adsorptions

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption qui reflètent différents comportements de l'adsorption en fonction de la pression [19, 26].

- *Isotherme croissante* : une isotherme croissante indique que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la pression. Cela peut être le cas lorsque la force de liaison entre le matériau adsorbant et la molécule adsorbée est forte et que la quantité d'adsorption est limitée par la quantité de surface disponible sur le matériau adsorbant.

- *Isotherme plate* : une isotherme plate indique que la quantité d'adsorption ne change pas avec l'augmentation de la pression. Cela peut être le cas lorsque la force de liaison entre le matériau adsorbant et la molécule adsorbée est faible et que la quantité d'adsorption est limitée par la quantité de molécules disponibles dans le gaz.

- *Isotherme décroissante* : une isotherme décroissante indique que la quantité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la pression. Cela peut être le cas lorsque la force de liaison entre le matériau adsorbant et la molécule adsorbée est très faible et que la quantité d'adsorption est limitée par la quantité de surface disponible sur le matériau adsorbant.

Il existe également d'autres types d'isothermes d'adsorption, tels que l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich, qui décrivent de manière plus précise comment la quantité d'adsorption varie en fonction de la pression dans certains cas spécifiques.



### **b. Modèles des isothermes d'adsorption**

- *Isotherme de Langmuir* : L'isotherme de Langmuir est un modèle mathématique qui décrit comment la quantité d'une substance adsorbée varie en fonction de la pression de cette substance sur le matériau adsorbant. Selon ce modèle, la quantité d'adsorption atteint une valeur maximale à une pression spécifique, appelée pression de saturation de Langmuir. Au-delà de cette pression, la quantité d'adsorption ne change plus, même si la pression augmente. L'isotherme de Langmuir est généralement utilisée pour modéliser l'adsorption sur des matériaux qui ont une forte force de liaison avec les molécules adsorbées et une faible porosité, de sorte que la quantité d'adsorption est limitée par la quantité de surface disponible sur le matériau adsorbant. L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour prédire comment la quantité d'adsorption changera en réponse à des changements de pression dans un système donné et pour sélectionner les matériaux les plus appropriés pour une application donnée [13, 19, 27].

- *Isotherme de Freundlich* : L'isotherme de Freundlich est un modèle mathématique qui décrit comment la quantité d'une substance adsorbée varie en fonction de la pression de cette substance sur le matériau adsorbant. Selon ce modèle, la quantité d'adsorption augmente de manière non linéaire avec l'augmentation de la pression, et atteint une valeur limite à très haute pression. L'isotherme de Freundlich est généralement utilisée pour modéliser l'adsorption sur des matériaux qui ont une force de liaison faible avec les molécules adsorbées et une forte porosité [27], de sorte que la quantité d'adsorption est limitée par la quantité de molécules disponibles. Elle est souvent utilisée pour décrire l'adsorption sur des matériaux poreux tels que les argiles et les solides organiques [28].

#### **II.2.4. Adsorbants**

Les adsorbants sont des matériaux solides qui ont la capacité d'adsorber des molécules de gaz ou de liquide sur leur surface. Il existe différents types d'adsorbants, qui diffèrent par leur structure, leur composition chimique et leurs propriétés physiques, ces matériaux peuvent être classés en deux principales catégories. Les adsorbants classiques ou conventionnelles et non-conventionnelles [29].

##### **a. Adsorbants classiques ou conventionnelles**

Les adsorbants classiques ou conventionnels sont des matériaux solides largement utilisés dans le procédé d'adsorption pour séparer et purifier différents gaz et liquides. Ils sont généralement

fabriqués à partir de matières premières abondantes et peu coûteuses, comme le charbon active [30], la silice [31], zéolithes ou l'Argile [28, 32].

### **b. Adsorbants non-conventionnelles**

Les adsorbants non-conventionnels sont des matériaux qui ne sont pas couramment utilisés dans les procédés d'adsorption. Ils peuvent être fabriqués à partir de matières premières rares ou coûteuses, ou bien être issus de sources naturelles peu communes [19], comme les nanoparticules [33], les métaux rares [34], les biopolymères [35] ou les matériaux biologiques [36].

### **II.2.5. Biosorbants**

Les biosorbants sont des matériaux naturels ou modifiés qui ont la capacité d'adsorber et de fixer des contaminants présents dans l'environnement, tels que les métaux lourds et les polluants organiques. Ils ont été utilisés depuis des siècles pour purifier l'eau et l'air, et leur utilisation s'est répandue ces dernières années en raison de leur efficacité et de leur faible coût de production. Les biosorbants peuvent être classés en deux catégories : les biosorbants naturels et les biosorbants modifiés. Les biosorbants naturels sont des matériaux naturels qui ont une capacité d'adsorption élevée, comme les plantes, les algues, les bactéries et les enzymes. Le concept d'utilisation de composés naturels appelés bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement de l'eau n'est pas nouveau, ils sont utilisés pour purifier l'eau depuis plus de 2000 ans en Inde, en Afrique et en Chine [37]. Ces matériaux offrent une variété d'avantages et de caractéristiques intrigantes.

#### **IV.3.1.1 Types des biosorbants**

##### **a. Biosorbants naturels**

Les plantes sont une source courante de biosorbants naturels. Les feuilles, les racines et les tiges de certaines plantes ont une forte capacité de biosorption, en particulier pour les métaux lourds. Les algues sont une autre source courante de biosorbants naturels, en particulier les algues brunes, qui ont une forte capacité de biosorption pour les métaux lourds et les polluants organiques [38].

##### **b. Biosorbants modifiés**

Les biosorbants modifiés sont des matériaux qui ont été modifiés chimiquement à partir de biosorbants naturels pour améliorer leur capacité de biosorption. Ils peuvent être obtenus en modifiant la surface des biosorbants naturels ou en ajoutant des agents de modification chimique. Les biosorbants modifiés ont une capacité de biosorption plus élevée que les biosorbants naturels, mais sont généralement plus coûteux à produire [39].

### II.2.6. Avantages et inconvénients des biosorbants

Les biosorbants ont présentent plusieurs avantages par rapport aux méthodes de traitement traditionnelles [40, 41]:

- Faible coût : les biosorbants sont souvent fabriqués à partir de matières premières bon marché, comme les coques d'arachides ou les écorces d'arbres.
- Facilité de préparation : ils peuvent être facilement préparés à partir de différentes sources de biomasses.
- Faibles besoins en énergie : la plupart des processus de biosorption ne nécessitent pas beaucoup d'énergie, ce qui en fait une option écologique.
- Disponibilité : les matières premières utilisées pour produire les biosorbants sont généralement abondantes et peu coûteuses.
- Faible impact environnemental : les biosorbants ont un impact environnemental plus faible que les adsorbants classiques, car ils sont produits à partir de matières premières biologiques et sont généralement biodégradables.
- Bonne efficacité d'adsorption : les biosorbants peuvent avoir une bonne efficacité d'adsorption pour certains polluants,
- Écologiquement amical : les biosorbents sont fabriqués à partir de matériaux naturels, ce qui les rend plus écologiques que les méthodes de traitement chimique traditionnelles.
- Cependant, il y a aussi quelques inconvénients à l'utilisation de biosorbents :
- Faible capacité de sorption : certains biosorbents ont une capacité de sorption relativement faible, ce qui peut limiter leur efficacité dans certaines situations.
- Stabilité limitée : la plupart des biosorbents ont une durée de vie limitée et perdent leur efficacité au fil du temps.
- Pollution secondaire : certains biosorbents peuvent libérer des substances nocives lors de leur dégradation, ce qui peut causer de la pollution secondaire.

### II.2.7. Applications des biosorbants pour l'élimination des métaux lourds

Les biosorbants sont souvent utilisés pour éliminer les métaux lourds des effluents industriels et des eaux usées. Ils sont particulièrement utiles pour éliminer les métaux lourds tels que le plomb, le mercure, le cuivre et le zinc [42].

Il existe plusieurs méthodes pour utiliser les biosorbants pour éliminer les métaux lourds des effluents. Par exemple, on peut utiliser des plantes ou des algues pour éliminer les métaux lourds

des eaux usées en les faisant pousser dans des bassins de traitement. Les plantes et les algues absorbent les métaux lourds de l'eau grâce à leurs racines et à leurs feuilles, et ils peuvent ensuite être récoltés et traités pour éliminer les métaux lourds de manière sûre et efficace [43]. On peut également utiliser des microorganismes tels que les bactéries et les champignons pour éliminer les métaux lourds des effluents. Ces microorganismes produisent des enzymes qui sont capables d'inhiber l'action des métaux lourds et les rendre ainsi moins toxiques.[44].

### **II.2.8. Matériaux lignocellulosiques**

Les matériaux lignocellulosiques sont des matériaux naturels qui sont principalement produits à partir de la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et d'autres polymères présents dans la paroi cellulaire de plantes. Ils comprennent des matériaux tels que le bois, le papier, les pâtes et les fibres de bois. Ces matériaux sont largement utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie du papier et du bois, et sont également utilisés dans d'autres domaines tels que l'agriculture, l'alimentation et la construction [45].

Dans le domaine de l'environnement, les matériaux lignocellulosiques ont été étudiés pour leur capacité à adsorber des métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le cadmium présents dans l'eau et les sols contaminés. Les matériaux lignocellulosiques sont particulièrement intéressants pour cette application car ils sont relativement peu coûteux, faciles à obtenir et biocompatibles [42].

#### **IV.3.1.1 Matériaux lignocellulosiques pour l'adsorption des métaux lourds**

Les matériaux lignocellulosiques, sont les plus répandus parmi les nombreux biosorbants étudiés pour l'élimination des métaux lourds. La biosorption des métaux lourds par les biomasses pourrait s'expliquer par le fait que ces biomatériaux sont majoritairement constitués des polysaccharides, lignine [46], protéines et de lipides [47].

Les principaux composants des matériaux lignocellulosiques sont la lignine, l'hémicellulose et la cellulose, bien qu'ils puissent également contenir des groupes fonctionnels tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des groupes carboxyliques, phénoliques et autres [28]. Ces groupes ont la capacité de s'étendre et de lier les métaux lourds en solution en donnant une paire d'électrons à des complexes avec l'ion métallique [48]. Ces groupes fonctionnels ont un rôle majeur dans la biosorption des métaux par la biomasse.

### IV.3.1.2 Composition chimique des matériaux lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques sont des matériaux naturels qui sont produits à partir de plantes. Ils sont composés principalement de cellulose, l'hémicellulose et de lignine (Figure II-2) et d'autres polymères présents dans la paroi cellulaire des plantes. La composition chimique des biosorbants lignocellulosiques varie en fonction de l'espèce de plante utilisée, de la partie de la plante utilisée et des conditions de croissance (Tableau II.3).

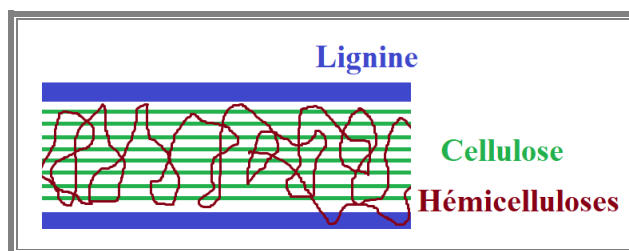


Figure II-2. Structure des matériaux lignocellulosiques

#### a. Cellulose

La cellulose est un polymère de glucose qui constitue la principale structure de support des cellules végétales (Figure II-3). Elle est composée de chaînes de glucose liées par des liaisons glycosidiques et représente environ 50-60% du poids sec de la plupart des matériaux lignocellulosiques. La cellulose est un polymère très répandu dans la nature et est le constituant principal de la paroi cellulaire de nombreuses plantes. Elle est également présente dans les exosquelettes de certains animaux, tels que les insectes et les crustacés. La cellulose est un matériau très résistant et insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques [49].

La cellulose est utilisée dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de papier, de textiles et de matériaux de construction. Elle est également utilisée comme additif alimentaire et comme support de libération de médicaments [50].

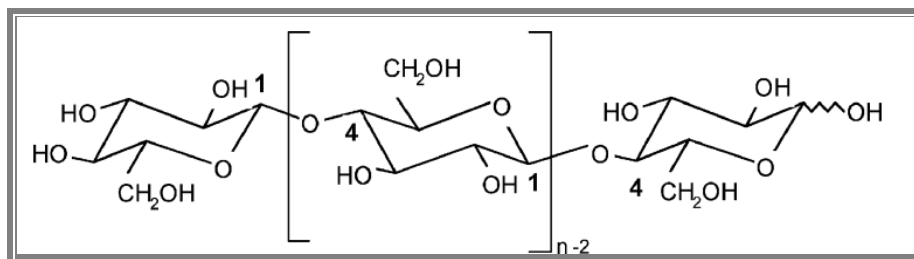
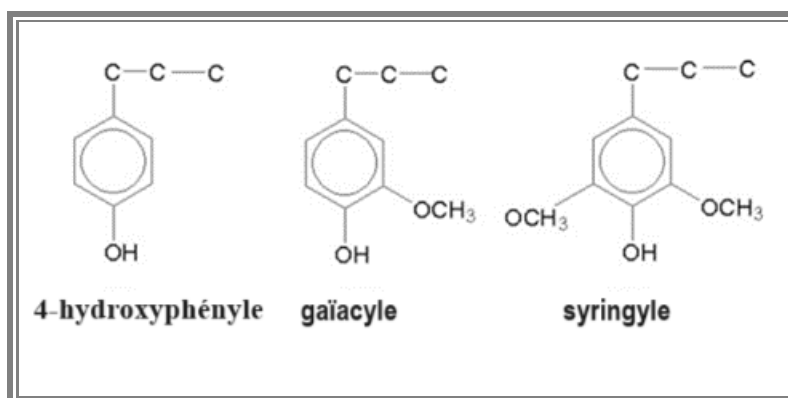


Figure II-3. Structure de la cellulose

### b. Lignine

La lignine est un polymère aromatique qui sert à renforcer la paroi cellulaire des plantes et à les protéger contre les attaques microbiennes et chimiques. Elle est composée de monomères phénoliques, représente environ 15-30% du poids sec de la plupart des matériaux lignocellulosiques [51]. La lignine est un polymère très répandu dans la nature et est présente dans de nombreuses plantes. La lignine est un polymère aromatique qui est composé de trois principaux monomères sont : le 4-hydroxyphényle (1), le gaïacyle (2) et le syringyle (3) [52](Figure II-4). Ces monomères sont liés entre eux par des liaisons covalentes pour former des chaînes de lignine. La structure de la lignine organisée en réseaux de chaînes de lignine liées entre elles par des ponts hydrogène et des liaisons covalentes. Ces réseaux de chaînes de lignine sont organisés en parallèle et sont liés entre eux par la cellulose et les hémicelluloses dans les matériaux lignocellulosiques.

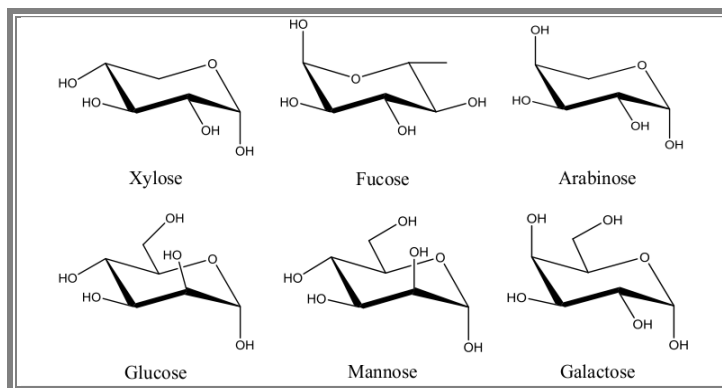


**Figure II-4.** Structure de la lignine.

### c. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides qui sont présents dans la paroi cellulaire des plantes en association avec la cellulose et la lignine. Elles sont composées de monosaccharides. L'hémicelluloses représentent environ 10-30% du poids sec de la plupart des matériaux lignocellulosiques [51]. Les hémicelluloses sont des polysaccharides très répandus dans la nature et sont présents dans de nombreuses plantes. Elles sont des matériaux relativement facilement dégradables et ils sont solubles dans l'eau et certains solvants organiques. Les hémicelluloses sont des polysaccharides qui sont composées de monosaccharides principalement sont : le xylose,

l'arabinose, galactose, glucose, mannose et fucose (Figure II-5). Ces monosaccharides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques pour former des chaînes d'hémicelluloses [53].



**Figure II-5.** Principaux monosaccharides constitutifs des hémicelluloses

### d. Autres polymères

Les matériaux lignocellulosiques peuvent également contenir d'autres polymères tels que les pectines, les tanins et les protéines. Ces polymères sont présents en quantités relativement faibles et représentent moins de 10% du poids sec de la plupart des matériaux lignocellulosiques [45].

**Tableau II.3.** Composition de certains biosorbants lignocellulosiques

Composition [m%]	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Références
La paille de blé	38.9	21.1	18	[54]
La paille de riz	41.2	30.7	12.2	[55]
Épi de maïs	35.3	28.9	19.9	[56]
Épi de maïs	37.6	31.6	20.8	[57]
Épi de maïs	45	35	15	[58]
La paille de riz	32.1	24	18	[58]
La bagasse de la canne à sucre	42	25	20	[59]
La bagasse de la canne à sucre	40	24	25	[60]
La paille de blé	38	36	22	[61]
La paille de blé	33–40	20–25	15–20	[62]
Bois franc	45–50	20–25	20–25	[62]
Bois tendre	35–40	25–30	27–30	[62]
Herbe	30–50	10–40	5–20	[62]
Cattail du sud	34,1	31,2	4,16	[63]
Figue de Roxburgh	35,6	18,8	9,96	[64]
Ananas	66,2	19,5	4,20	[65]
Feuille d'ananas	36,3	22,9	27,5	[66]
Sakura	16,6	10,4	18,3	[67]
Maguey	80	5	15	[68]
Esparto	45,3	23,7	23,9	[69]

### II.3. Biosorption

La biosorption est une méthode qui comprend l'utilisation de matériaux biologiques qui ont un fort potentiel d'adsorption pour éliminer les polluants. Elle est considérée comme une alternative ou un ajout économique aux méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées contenant des ions métalliques ou des colorants. Cette méthode, relativement récente, consiste à utiliser des adsorbants naturels tels que des dérivés de déchets agricoles pour éliminer efficacement les métaux lourds, les colorants et d'autres composés organiques tels que le phénol des eaux usées [70].

#### II.3.1. Groupes acides présents dans les matériaux lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques contiennent des groupes acides tels que les groupes carboxyles et les groupes phénoliques. Les groupes carboxyles peuvent être trouvés dans les polysaccharides tels que l'hémicellulose et la cellulose, tandis que les groupes phénoliques sont principalement présents dans la lignine. Il existe plusieurs méthodes d'analyse des groupes acides présents dans les matériaux lignocellulosiques, soit quantitatives comme les méthodes spectroscopiques notamment le FTIR ou qualitative comme la méthode de Boehm qu'est une méthode de titrage acide-base utilisée pour mesurer les groupes acides tels que les groupes carboxyles et les groupes phénoliques présents dans les surfaces matériaux (Tableau II.4).

**Tableau II.4.** Groupes acides, basiques,  $pH_{pze}$  et la capacité d'adsorption de Pb sur quelques biosorbants.

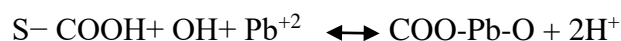
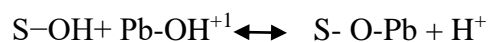
	Carboxyles (mmol.g <sup>-1</sup> )	Phénoliques (mmol.g <sup>-1</sup> )	Lactoniques (mmol.g <sup>-1</sup> )	Total groupes acides (mmol.g <sup>-1</sup> )	Total groupes Basique (mmol.g <sup>-1</sup> )	Capacité d'adsorption de Pb (mg.g <sup>-1</sup> )	$pH_{pze}$	Ref
Cosses de café non traitées	0.6	2.24	1.05		0.46			[71]
Raw-carb	0.4039	0.3900	0.4500	1.2439	0.4010			[72]
Écorce de grenade	0.5	1.8	1.1	3.4	0.5			[73]
Polygone sachalinense	0	1.03	1.25					[74]
Graines de papaye	0.098	1.864	0.117	2.078	0.587	1666.67	6.25	[75]
Salvinia et Pistia stratiotes	0	1.1600	0.3911			105.26		[76]
Coques	0.02	1.14	0.46	1.2439		1.16	4.9	[77]



d'abricot								
Desmostachya bipinnata				1.9	1.1	50.40	6	[78]
Pelures de concombre	0.938	0.011	0.096	1.045		147.06	6.42	[79]
Pulpe de chicorée	0.206	0.159	0.201			105.66	5.0	[80]
Charbon active de coques de noix de coco				0.3	0.9		9.2	[81]
Charbon active commercial	0.08	0.62	0.21	0.91	1.05			[82]

### II.3.2. Mécanisme de la biosorption

Le mécanisme de biosorption est complexe et peut inclure des mécanismes tels que l'échange d'ions, l'adsorption physique [83], des études récentes indiquent que les biosorbants peuvent être considérés comme des échangeurs de cations faiblement acides en raison du mécanisme similaire à un processus d'échange d'ions avec les groupes fonctionnels exposés par la paroi cellulaire [84]. L'échange d'ions est un processus dans lequel des ions d'un type sont échangés contre des ions d'un autre type dans une solution. Dans le cas de plomb ( $Pb^{2+}$ ) et d'ions hydrogène ( $H^+$ ) sur des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, tels que des groupes carboxyles ou hydroxyle, un échange d'ions peut se produire là où les ions métalliques peuvent remplacer les ions hydrogène ou vice versa [85].



Avec : S est la surface du biosorbant

M est un cation.

### II.3.3. Influence de la composition des biosorbants sur l'adsorption des métaux lourds

L'efficacité de l'adsorption des métaux lourds par des biosorbants dépend de la teneur en cellulose, hémicellulose et lignine dans les matériaux utilisés. La cellulose est un composant clé qui affecte la capacité d'adsorption en raison de sa forte charge négative [86]. La cellulose est un polymère d'hydrates de carbone qui peut agir comme un site de liaison pour les métaux lourds, grâce à ses groupes hydroxyle. L'hémicellulose a également une influence sur l'adsorption en raison de sa capacité à former des ponts hydrogène avec les métaux lourds. Les groupes fonctionnels de la lignine, tels que les groupes phénoliques et les groupes carbonyles peuvent former des ponts hydrogène avec les ions métalliques, ce qui peut entraîner l'adsorption des métaux lourds.

### II.3.4. Exemples d'adsorption de plomb sur des biosorbants lignocellulosiques

De nombreuses études sur l'utilisation de sous-produits industriels et de déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coques vertes de noix de coco, les aiguilles de pin et l'écorce de pin, ont été publiées au cours des dernières décennies. Tableau II.5 montre quelques biosorbants utilisés pour l'élimination de plomb, ces supports ont prouvé leur efficacité de rétention de plomb devant les adsorbants classiques.

**Tableau II.5.** Capacité d'adsorption de Plomb sur quelques biosorbants

Biosorbants	Capacité d'adsorption de Plomb (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Feuilles de Bael	104	[87]
Feuilles de dattier	58.83	[88]
Feuilles de ficus religiosa	37.45	[89]
Feuilles d'arborvitae	35.84	[90]
Feuilles de Syzygium cumini	32.47	[91]
Bagasse de l'Agave	35.6	[92]
Épi de maïs	16.22	[93]
Sciure	15.9	[94]
Noyau d'olive	92.6	[95]
Chitosan	294.12	[96]
Charbon actif commercial	21.8 / 47.2	[97] / [98]
Charbon actif granulaire commercial	43.1	[99]
Zéolithe (ZIF-8)	153.6	[100]

### **II.4. Conclusion**

Le traitement des eaux usées est un domaine important pour préserver la qualité de l'environnement et la santé humaine. L'adsorption est une méthode couramment utilisée pour éliminer les contaminants des eaux usées. Les adsorbants peuvent être des matériaux synthétiques ou naturels. Les matériaux lignocellulosiques, tels que les déchets de bois et de papier, sont des adsorbants prometteurs en raison de leur disponibilité abondante et de leur faible coût. La biosorption est une technique alternative qui utilise des biosorbants, tels que les micro-organismes et les matériaux biologiques, pour éliminer les métaux lourds des eaux usées. Le mécanisme de biosorption de plomb implique la participation des groupes fonctionnelles de la surface des biosorbants. En somme, les méthodes de traitement des eaux usées sont multiples et complexes, mais la biosorption offre des solutions économiques et écologiques pour améliorer la qualité des eaux usées.

### Références

1. Sena, M., M. Seib, D.R. Noguera, and A. Hicks, *Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment*. Journal of Cleaner Production, 2021. **280**: p. 124222.
2. Tong, S., S. Zhang, Y. Zhao, C. Feng, W. Hu, and N. Chen, *Hybrid zeolite-based ion-exchange and sulfur oxidizing denitrification for advanced slaughterhouse wastewater treatment*. Journal of Environmental Sciences, 2022. **113**: p. 219-230.
3. Zhao, C., J. Zhou, Y. Yan, L. Yang, G. Xing, H. Li, P. Wu, M. Wang, and H. Zheng, *Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review*. Science of The Total Environment, 2021. **765**: p. 142795.
4. Choumane, R. and S. Peulon. *Développement d'un procédé électrochimique innovant pour la dépollution d'eaux chargées en métaux lourds*. in *25 eme édition des Journées Information Eaux JIE 2022*. 2022.
5. Zamora-Ledezma, C., D. Negrete-Bolagay, F. Figueroa, E. Zamora-Ledezma, M. Ni, F. Alexis, and V.H. Guerrero, *Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **22**: p. 101504.
6. Rajendran, S., A. Priya, P.S. Kumar, T.K. Hoang, K. Sekar, K.Y. Chong, K.S. Khoo, H.S. Ng, and P.L. Show, *A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review*. Chemosphere, 2022. **303**: p. 135146.
7. Farooq, U., J.A. Kozinski, M.A. Khan, and M. Athar, *Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature*. Bioresource technology, 2010. **101**(14): p. 5043-5053.
8. Kim, S., F. Gholamirad, M. Yu, C.M. Park, A. Jang, M. Jang, N. Taheri-Qazvini, and Y. Yoon, *Enhanced adsorption performance for selected pharmaceutical compounds by sonicated Ti3C2TX MXene*. Chemical Engineering Journal, 2021. **406**: p. 126789.
9. Ugwu, E.I. and J.C. Agunwamba, *A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater*. Environmental monitoring and assessment, 2020. **192**(4): p. 1-12.

10. Saxena, S. and S. D'Souza, *Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral*. Environment international, 2006. **32**(2): p. 199-202.
11. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of environmental management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
12. Chiang, P.-C. and X. Gao, *Air Pollution Control and Design*. 2022: Springer Nature.
13. Dogu, T. and G. Dogu, *Fundamentals of Chemical Reactor Engineering: A Multi-Scale Approach*. 2021: John Wiley & Sons.
14. Santamarina, J.C., K.A. Klein, Y.-H. Wang, and E. Prencke, *Specific surface: determination and relevance*. Canadian Geotechnical Journal, 2002. **39**(1): p. 233-241.
15. Everett, D., *The effect of adsorption on the interaction between solid particles*, in *Colloid and Surface Science*. 1977, Elsevier. p. 419-425.
16. Igwe, J. and A. Abia, *A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents*. African journal of biotechnology, 2006. **5**(11).
17. Ullah, Z., P.M. Sonawane, Y.S. Mary, Y.S. Mary, P. Mane, B. Chakraborty, and D.G. Churchill, *Theoretical model study of adsorbed antimalarial-graphene dimers: doping effects, photophysical parameters, intermolecular interactions, edge adsorption, and SERS*. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 2022. **40**(24): p. 13581-13592.
18. Yu, X., J. Li, Z. Chen, K. Wu, L. Zhang, S. Yang, G. Hui, and M. Yang, *Determination of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption in shale kerogens coupling sorption-induced swelling*. Chemical Engineering Journal, 2021. **410**: p. 127690.
19. Goswami, A.K. and P.K. Baroliya, *Heavy Metals Adsorption*. 2022: De Gruyter.
20. Belhaj, A.F., K.A. Elraies, S.M. Mahmood, N.N. Zulkifli, S. Akbari, and O.S. Hussien, *The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2020. **10**(1): p. 125-137.
21. Gupta, S.S. and K.G. Bhattacharyya, *Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review*. Advances in colloid and interface science, 2011. **162**(1-2): p. 39-58.
22. da Costa, T.B., M.G.C. da Silva, and M.G.A. Vieira, *Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: A review with recent studies and promising approaches in column applications*. Journal of Rare Earths, 2020. **38**(4): p. 339-355.

23. Liu, Y., W. Zhang, C. Zhao, H. Wang, J. Chen, L. Yang, J. Feng, and W. Yan, *Study on the synthesis of poly (pyrrole methane)s with the hydroxyl in different substituent position and their selective adsorption for Pb<sup>2+</sup>*. Chemical Engineering Journal, 2019. **361**: p. 528-537.
24. Yan, X.-F., X.-R. Fan, Q. Wang, and Y. Shen, *An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon*. Thermal Science, 2017. **21**(4): p. 1645-1649.
25. Keller, J.U. and R. Staudt, *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. 2005: Springer Science & Business Media.
26. Hubbard, A.T., *Encyclopedia of surface and colloid science*. Vol. 1. 2002: CRC press.
27. Yaser, A.Z., *Advances in Waste Processing Technology*. 2020: Springer.
28. Awad, A.M., S.M. Shaikh, R. Jalab, M.H. Gulied, M.S. Nasser, A. Benamor, and S. Adham, *Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review*. Separation and Purification Technology, 2019. **228**: p. 115719.
29. Ahamed, M.I. and E. Lichtfouse, *Water pollution and remediation: Heavy metals*. 2021: Springer.
30. Mariana, M., A.K. HPS, E. Mistar, E.B. Yahya, T. Alfatah, M. Danish, and M. Amayreh, *Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **43**: p. 102221.
31. Rad, L.R. and M. Anbia, *Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(5): p. 106088.
32. Singh, B., J. Na, M. Konarova, T. Wakihara, Y. Yamauchi, C. Salomon, and M.B. Gawande, *Functional mesoporous silica nanomaterials for catalysis and environmental applications*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2020. **93**(12): p. 1459-1496.
33. Manyangadze, M., N. Chikuruwo, C. Chakra, T. Narsaiah, M. Radhakumari, and G. Danha, *Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review*. South African Journal of Chemical Engineering, 2020. **31**(1): p. 25-32.
34. Dey, S. and G.C. Dhal, *Highly active palladium nanocatalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation*. Polytechnica, 2020. **3**(1-2): p. 1-25.

35. Zhang, R. and Y. Tian, *Characteristics of natural biopolymers and their derivative as sorbents for chromium adsorption: a review*. Journal of Leather Science and Engineering, 2020. **2**: p. 1-15.
36. Saravanan, A., P.S. Kumar, D.-V.N. Vo, S. Jeevanantham, S. Karishma, and P. Yaashikaa, *A review on catalytic-enzyme degradation of toxic environmental pollutants: Microbial enzymes*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **419**: p. 126451.
37. Crini, G., A.J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 2007: Presses Univ. Franche-Comté.
38. Giese, E.C., *Natural Biosorbents for Lanthanides Recovery*. Industrial Biotechnology, 2022. **18**(2): p. 71-76.
39. Adewuyi, A., *Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system*. Water, 2020. **12**(6): p. 1551.
40. Blais, J.-F., E. Salvano, F. Hammy, and G. Mercier, *Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2002. **1**(4): p. 265-273.
41. Chong, P.A., D.J. Newman, and D.A. Steinmacher, *Agricultural, forestry and bioindustry biotechnology and biodiscovery*. 2020: Springer Nature.
42. Ali Redha, A., *Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption*. Arab Journal of basic and applied sciences, 2020. **27**(1): p. 183-193.
43. Kumar, A., S. Sidharth, and B. Kandasubramanian, *A review on algal biosorbents for heavy metal remediation with different adsorption isotherm models*. Environmental Science and Pollution Research, 2023: p. 1-20.
44. Priyadarshane, M. and S. Das, *Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104686.
45. Karimi, K., *Lignocellulose-based bioproducts*. 2015: Springer.
46. Sharma, A., H. Rana, and S. Goswami, *A Comprehensive Review on the Heavy Metal Removal for Water Remediation by the Application of Lignocellulosic Biomass-Derived Nanocellulose*. Journal of Polymers and the Environment, 2021: p. 1-18.

47. Lee, Y.-C. and S.-P. Chang, *The biosorption of heavy metals from aqueous solution by Spirogyra and Cladophora filamentous macroalgae*. Bioresource technology, 2011. **102**(9): p. 5297-5304.
48. Crini, G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*. Progress in polymer science, 2005. **30**(1): p. 38-70.
49. Kalia, S., B. Kaith, and I. Kaur, *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology*. 2011: Springer Science & Business Media.
50. Lavanya, D., P. Kulkarni, M. Dixit, P.K. Raavi, and L.N.V. Krishna, *Sources of cellulose and their applications—A review*. International Journal of Drug Formulation and Research, 2011. **2**(6): p. 19-38.
51. An, H., B. Park, and D. Kim, *Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution*. Water research, 2001. **35**(15): p. 3551-3556.
52. Hatakeyama, H. and T. Hatakeyama, *Lignin structure, properties, and applications*. Biopolymers, 2009: p. 1-63.
53. Puls, J. *Chemistry and biochemistry of hemicelluloses: Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis*. in *Macromolecular Symposia*. 1997. Wiley Online Library.
54. Carvalheiro, F., T. Silva-Fernandes, L.C. Duarte, and F.M. Gírio, *Wheat straw autohydrolysis: process optimization and products characterization*. Applied biochemistry and biotechnology, 2009. **153**(1): p. 84-93.
55. Dong, C.-q., Z.-f. Zhang, Q. Lu, and Y.-p. Yang, *Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood*. Energy conversion and Management, 2012. **57**: p. 49-59.
56. Zhang, J., Y.S. Choi, C.G. Yoo, T.H. Kim, R.C. Brown, and B.H. Shanks, *Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions during fast pyrolysis*. ACS sustainable chemistry & engineering, 2015. **3**(2): p. 293-301.
57. Lyu, G., S. Wu, and H. Zhang, *Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions*. Frontiers in Energy Research, 2015. **3**: p. 28.
58. Prasad, S., A. Singh, and H. Joshi, *Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues*. Resources, Conservation and Recycling, 2007. **50**(1): p. 1-39.



59. Kim, M. and D.F. Day, *Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills*. Journal of industrial microbiology and biotechnology, 2011. **38**(7): p. 803-807.
60. Saha, B.C., *Hemicellulose bioconversion*. Journal of industrial microbiology and biotechnology, 2003. **30**(5): p. 279-291.
61. Burhenne, L., J. Messmer, T. Aicher, and M.-P. Laborie, *The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **101**: p. 177-184.
62. Zhang, Y., H. He, Y. Liu, Y. Wang, F. Huo, M. Fan, H. Adidharma, X. Li, and S. Zhang, *Recent progress in theoretical and computational studies on the utilization of lignocellulosic materials*. Green Chemistry, 2019. **21**(1): p. 9-35.
63. Abdel-Ghani, N., A. Hegazy, and G. El-Chaghaby, *Typha domingensis leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling*. International journal of environmental science & technology, 2009. **6**: p. 243-248.
64. Rangabhashiyam, S., E. Nakkeeran, N. Anu, and N. Selvaraju, *Biosorption potential of a novel powder, prepared from Ficus auriculata leaves, for sequestration of hexavalent chromium from aqueous solutions*. Research on Chemical Intermediates, 2015. **41**: p. 8405-8424.
65. Daud, Z., M.Z. Mohd Hatta, A.S. Mohd Kassim, H. Awang, and A. Mohd Aripin, *Exploring of Agro Waste (Pineapple Leaf, Corn Stalk, and Napier Grass) by Chemical Composition and Morphological Study*. BioResources, 2014. **9**(1).
66. Dos Santos, R.M., W.P.F. Neto, H.A. Silvério, D.F. Martins, N.O. Dantas, and D. Pasquini, *Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste*. Industrial Crops and Products, 2013. **50**: p. 707-714.
67. Qi, W., Y. Wang, M. Ji, Y. Zhao, and Z. Zhang, *Highly efficient adsorption of Cr (VI) by sakura leaves from aqueous solution*. Chemistry Letters, 2015. **44**(5): p. 697-699.
68. Hamissa, A.M.B., A. Lodi, M. Seffen, E. Finocchio, R. Botter, and A. Converti, *Sorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions onto Agave americana fibers*. Chemical Engineering Journal, 2010. **159**(1-3): p. 67-74.

69. Lafi, R., N. Hamdi, and A. Hafiane, *Study of the performance of Esparto grass fibers as adsorbent of dyes from aqueous solutions*. Desalination and Water Treatment, 2015. **56**(3): p. 722-735.
70. Wang, J. and C. Chen, *Biosorbents for heavy metals removal and their future*. Biotechnology advances, 2009. **27**(2): p. 195-226.
71. Oliveira, W.E., A.S. Franca, L.S. Oliveira, and S.D. Rocha, *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(3): p. 1073-1081.
72. Farnane, M., H. Tounsadi, R. Elmoubarki, F. Mahjoubi, A. Elhalil, S. Saqrane, M. Abdennouri, S. Qourzal, and N. Barka, *Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation*. Ecological Engineering, 2017. **101**: p. 9-20.
73. Ben-Ali, S., I. Jaouali, S. Souissi-Najar, and A. Ouederni, *Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal*. Journal of cleaner production, 2017. **142**: p. 3809-3821.
74. Taguchi, R., H. Seki, and H. Maruyama, *Biosorption of Pb and Cd onto Polygonum sachalinense*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. **650**: p. 129210.
75. Gilbert, U.A., I.U. Emmanuel, A.A. Adebajo, and G.A. Olalere, *Biosorptive removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto novel biosorbent: defatted Carica papaya seeds*. biomass and bioenergy, 2011. **35**(7): p. 2517-2525.
76. de Moraes Ferreira, R., M.D.P. de Souza, I. Takase, and D.M. de Araujo Stapelfeldt, *Pb (II) adsorption by biomass from chemically modified*.
77. Šoštarić, T.D., M.S. Petrović, F.T. Pastor, D.R. Lončarević, J.T. Petrović, J.V. Milojković, and M.D. Stojanović, *Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **259**: p. 340-349.
78. Kour, J., B. Shrestha, and K.N. Ghimire, *Studies on the Adsorption of Pb (II) and Zn (II) as Binary Mixtures from Industrial Effluents*. Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, 2018. **19**(1): p. 36-43.

79. Akkaya, G. and F. Güzel, *Optimization of copper and lead removal by a novel biosorbent: cucumber (Cucumis Sativus) peels—kinetic, equilibrium, and desorption studies*. Journal of dispersion science and technology, 2013. **34**(10): p. 1295-1307.
80. Rio, S. and P. Martin, *Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto low-cost biosorbent*. Environmental technology, 2012. **33**(19): p. 2211-2215.
81. Largitte, L. and R. Pasquier, *A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon*. Chemical engineering research and design, 2016. **109**: p. 495-504.
82. Queiroz, L.S., L.K. de Souza, K.T.C. Thomaz, E.T.L. Lima, G.N. da Rocha Filho, L.A.S. do Nascimento, L.H. de Oliveira Pires, K.d.C.F. Faial, and C.E. da Costa, *Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water*. Journal of Environmental Management, 2020. **270**: p. 110868.
83. Bailey, S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka, and D.D. Adrian, *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water research, 1999. **33**(11): p. 2469-2479.
84. Demirbas, A., *Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification*. Journal of hazardous materials, 2004. **109**(1-3): p. 221-226.
85. Dong, L., L.a. Hou, Z. Wang, P. Gu, G. Chen, and R. Jiang, *A new function of spent activated carbon in BAC process: Removing heavy metals by ion exchange mechanism*. Journal of hazardous materials, 2018. **359**: p. 76-84.
86. Orelma, H., I. Filpponen, L.-S. Johansson, J. Laine, and O.J. Rojas, *Modification of cellulose films by adsorption of CMC and chitosan for controlled attachment of biomolecules*. Biomacromolecules, 2011. **12**(12): p. 4311-4318.
87. Chakravarty, S., A. Mohanty, T.N. Sudha, A. Upadhyay, J. Konar, J. Sircar, A. Madhukar, and K. Gupta, *Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (Aegle marmelos)*. Journal of hazardous materials, 2010. **173**(1-3): p. 502-509.
88. Boudrahem, F., F. Aissani-Benissad, and A. Soualah, *Adsorption of lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. **56**(5): p. 1804-1812.

89. Qaiser, S., A.R. Saleemi, and M. Umar, *Biosorption of lead from aqueous solution by Ficus religiosa leaves: batch and column study*. Journal of hazardous materials, 2009. **166**(2-3): p. 998-1005.
90. Shi, J., Z. Fang, Z. Zhao, T. Sun, and Z. Liang, *Comparative study on Pb (II), Cu (II), and Co (II) ions adsorption from aqueous solutions by arborvitae leaves*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(10): p. 4732-4739.
91. King, P., N. Rakesh, S. Beenalahari, Y.P. Kumar, and V. Prasad, *Removal of lead from aqueous solution using Syzygium cumini L.: equilibrium and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 340-347.
92. Velazquez-Jimenez, L.H., A. Pavlick, and J.R. Rangel-Mendez, *Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water*. Industrial Crops and Products, 2013. **43**: p. 200-206.
93. Tan, G., H. Yuan, Y. Liu, and D. Xiao, *Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs*. Journal of hazardous materials, 2010. **174**(1-3): p. 740-745.
94. Bulut, Y., *Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption*. Journal of environmental sciences, 2007. **19**(2): p. 160-166.
95. Fiol, N., I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, and J. Serarols, *Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste*. Separation and purification technology, 2006. **50**(1): p. 132-140.
96. Li, N. and R. Bai, *Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly (acrylic acid)*. Industrial & engineering chemistry research, 2006. **45**(23): p. 7897-7904.
97. Goel, J., K. Kadirvelu, C. Rajagopal, and V.K. Garg, *Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies*. Journal of hazardous materials, 2005. **125**(1-3): p. 211-220.
98. Largitte, L., S. Gervelas, T. Tant, P.C. Dumesnil, A. Hightower, R. Yasami, Y. Bercion, and P. Lodewyckx, *Removal of lead from aqueous solutions by adsorption with surface precipitation*. Adsorption, 2014. **20**: p. 689-700.

99. Largette, L. and J. Laminie, *Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(1): p. 474-481.
100. Dai, H., X. Yuan, L. Jiang, H. Wang, J. Zhang, J. Zhang, and T. Xiong, *Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective*. Coordination Chemistry Reviews, 2021. **441**: p. 213985.

**Chapitre III : Valorisation des matériaux lignocellulosiques**

### III.1. Introduction

Les matériaux lignocellulosiques issus de déchets agricoles ou industriels représentent des ressources biosourcées abondantes et bon marché. De par leur composition riche en lignines et cellulose, ces biomasses présentent des propriétés intéressantes pour être employées comme biosorbants de polluants. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à deux types de déchets biosourcés : les feuilles d'olivier et les boues des papeteries.

Les feuilles d'olivier sont produites en grande quantité dans les oliveraies. Elles sont généralement brûlées ou laissées au sol après la récolte des olives, ce qui représente une perte de ressource considérable. Les boues papetières quant à elles proviennent des procédés de fabrication du papier. Riches en cellulose, hémicelluloses et lignines, elles sont souvent considérées comme des déchets alors qu'elles recèlent un fort potentiel de valorisation.

Dans ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps la composition et les caractéristiques de ces deux biosorbants. Nous présenterons ensuite les différentes voies de valorisation possibles pour montrer le potentiel de ces déchets lignocellulosiques comme sources économiques et durables.

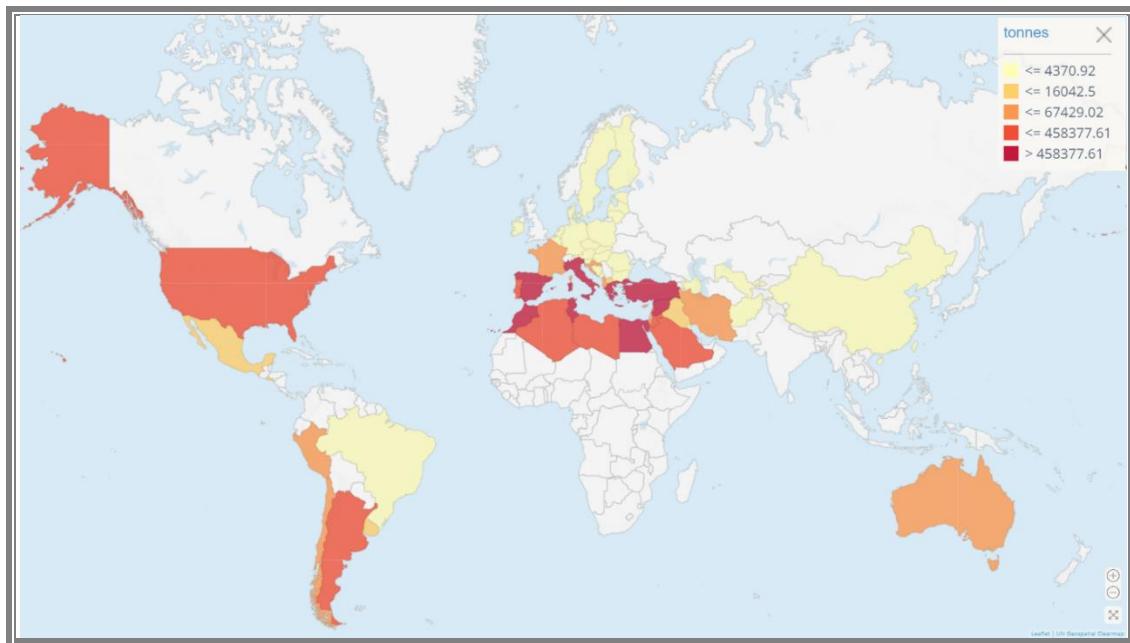
### III.2. Résidus oléicoles

L'olivier tire son nom du mot grec « elea », et c'est l'un des plus anciens arbres cultivés au monde. Il est probable que lorsque l'homme a coupé pour la première fois des branches d'olivier sauvage pour allumer un feu ou s'en servir comme arme, il n'a pas envisagé leurs autres applications potentielles. Il est probable que les branches coupées ont germé et se sont transformées en oliviers sauvages après avoir été partiellement recouvertes sur le sol pendant une longue période. L'appriivoisement de l'olivier sauvage et la création de l'olivier cultivé signifient l'accomplissement d'une civilisation. L'olivier est cultivé dans le pourtour méditerranéen depuis plus de 6000 ans. Des études archéologiques indiquent que les centres d'origine de la culture de l'olivier se trouvaient en Syrie, Palestine, Liban, Chypre et Crète. Des peintures trouvées dans le palais minoen de Knossos en Crète au début du XXe siècle montrent des personnes consommant de l'olives et utilisant de l'huile d'olive pour la cuisson et comme combustible dans les lampes... De nombreux archéologues pensent que la richesse du royaume minoen crétois (Grèce) (3500-1000 av. J.-C.) était due au succès du commerce de l'huile d'olive [1].

### III.2.1. Répartition géographique des oliviers

#### a. Répartition géographique des oliviers dans le monde

L'olivier est l'une des premières plantes cultivées connues. Il est généralement endémique des régions méditerranéennes, en raison des bienfaits pour la santé associée à la consommation d'huile d'olive, sa culture s'est propagée à l'échelle internationale au cours des deux dernières décennies. Plus de 8 millions d'oliviers sont cultivés dans le monde, dont plus de 98% dans la région méditerranéenne. L'Espagne possède les plus grandes oliveraies et le plus grand nombre d'oliviers au monde (Figure III-1) [2]. Selon les statistiques de l'Organisation pour l'alimentation et l'agriculture des Nations Unies (Food and Agriculture Organization of the United Nations « FAO »), la surface de récolte de l'olivier augmente progressivement ainsi que la production depuis 1994 de 7.65 à 12.76 millions hectare récolté en 2020 et de 11.47 à 23.64 millions tonnes de production totale au niveau mondial (Figure III-2). L'Europe a la part majoritaire de production (65.8%) de la production mondiale, suivie par l'Afrique 16.4% puis l'Asie à 15% le reste pour l'Amérique 2.6% et l'Océanie 0.3% (Figure III-3). Les statistiques montrent aussi que les pays de la méditerranée sont les plus producteurs de l'olivier, l'Espagne se trouve à la tête suivie par l'Italie, l'Algérie se trouve à la dixième place en termes de production moyenne d'olivier à la période de 1994-2021 (Figure III-4) [3].



**Figure III-1.** Répartition des principaux pays producteurs d'olives selon leur production moyenne annuelle entre 1994 et 2021



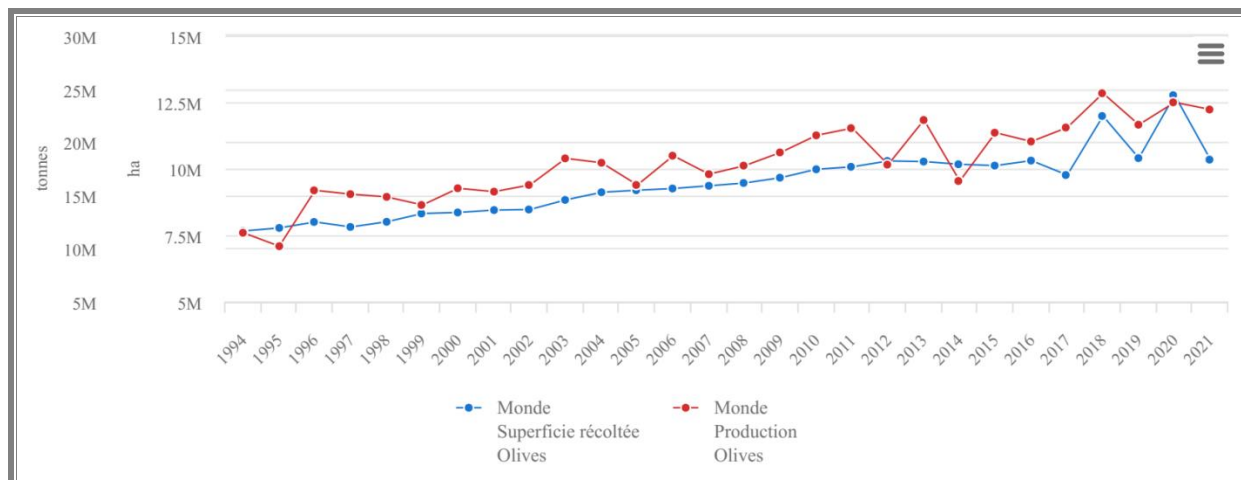


Figure III-2. Évolution de la production et de la superficie d'olives 1994 - 2021

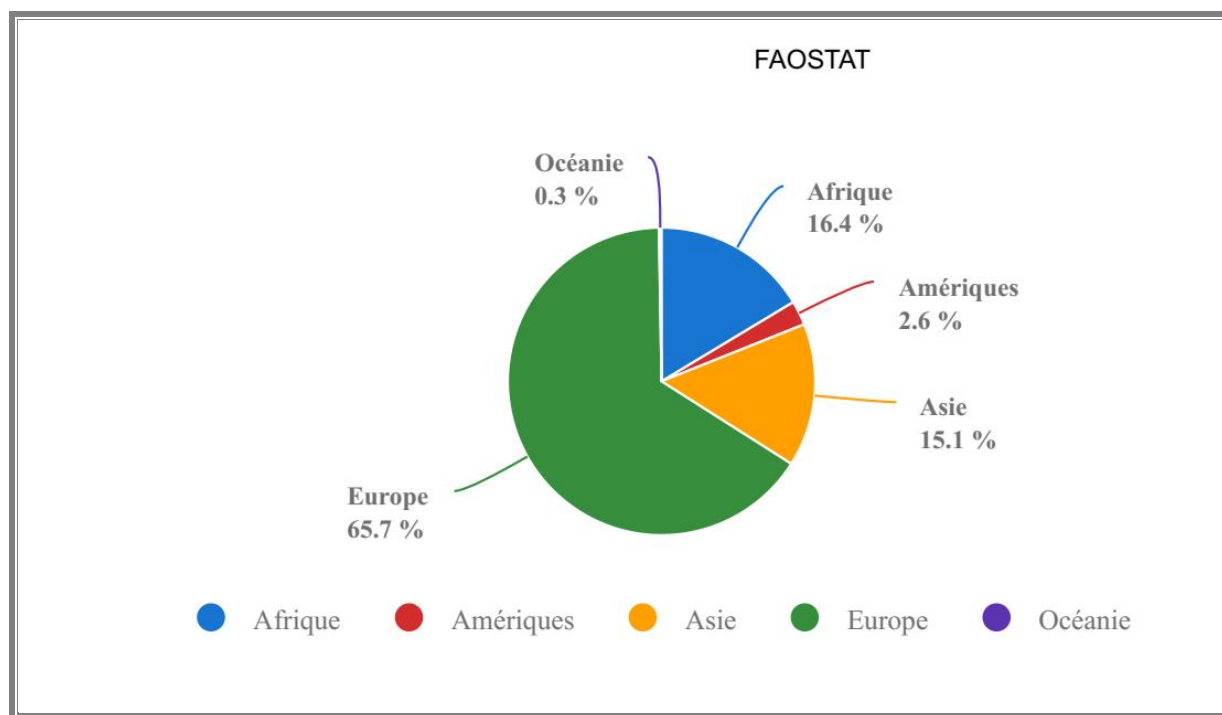
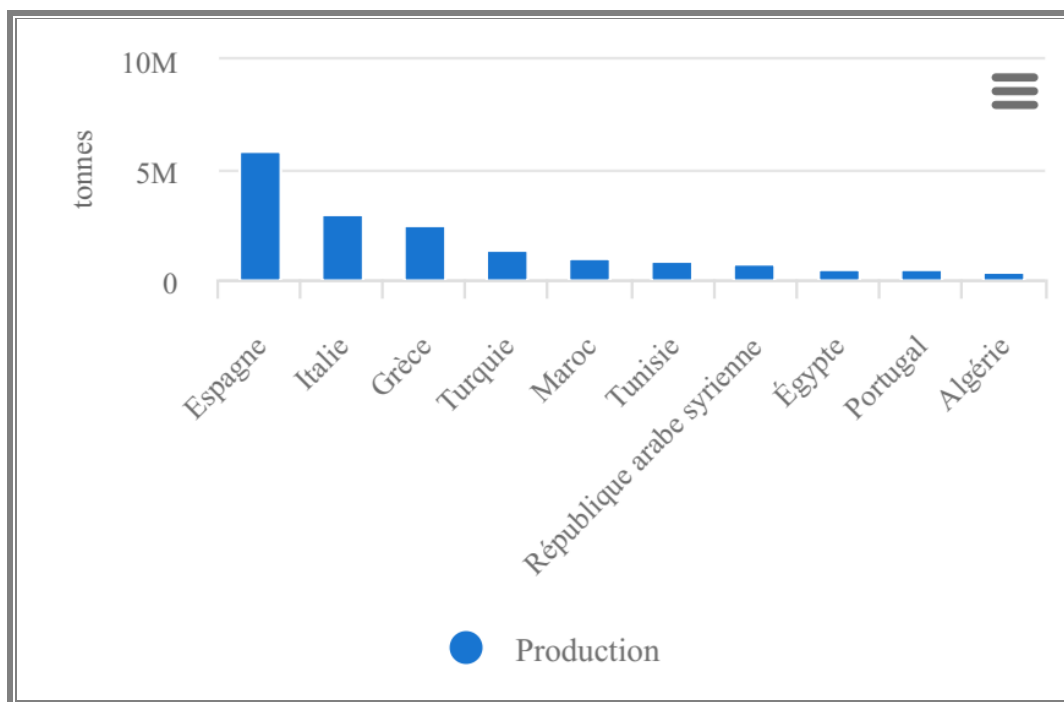


Figure III-3. Production des olives par région- Moyenne 1994 - 2021



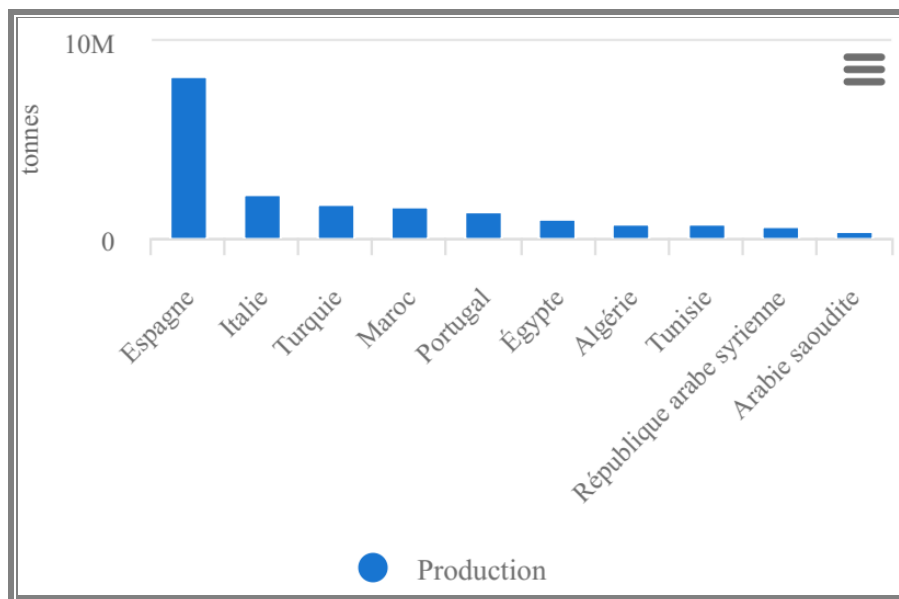
**Figure III-4.** Production des olives des dix principaux producteurs- Moyenne 1994 - 2021

### **b. Répartition des oliviers en Algérie**

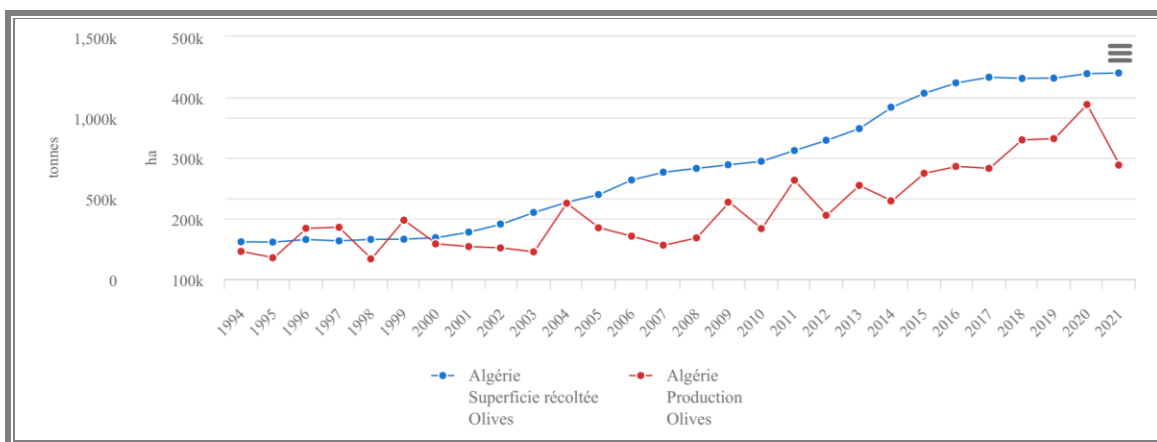
La culture des oliviers a donné lieu à une énorme variété génétique. En réalité. Sur la décennie 2000-2009, les vergers d'arbres fruitiers couvraient une superficie moyenne de 396480ha, dont 39% étaient dédiés aux oliveraies. Cette superficie a augmenté durant la période 2010-2017 de 47% par rapport à la décennie 2000-2009, où la superficie des oliviers a augmenté de 58%. La production de l'olivier est également considérablement améliorée, avec une augmentation de 99% entre 2010-2017 et 2000-2009 de 276523 tonnes à 551577.8 tonnes. Au cours des dernières années, 2009 à 2017 les zones de culture sont passées de 154627,2ha à 244310,976ha [4]. Le Conseil oléicole international a classé l'Algérie comme le neuvième pays producteur d'huile d'olive au monde, avec environ 87,5 tonnes au cours de la saison 2015/16 [5]. En 2021, les derniers statistiques en 2022 de « FAO », l'évolution des superficies récoltées en Algérie entre 1994 et 2021 (Figure III-6) lui a permis d'atteindre la septième place parmi les principaux producteurs d'oliviers au monde (Figure III-5).

La production totale d'olive en Algérie en 2019 était de 868754,1 tonnes. Les olives sont cultivées dans plusieurs régions du pays, notamment dans les régions du nord, de l'est et de l'ouest.

Selon les données fournies par (Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural) concernant la production d'olive en Algérie de l'année 2019 (Tableau III.1), La Wilaya de Bejaia a produit la plus grande quantité d'olive, avec une production de 89033,3 tonnes, suivie par Mascara avec 79425 tonnes et Tlemcen avec 75000 tonnes (Figure III-7). Les régions situées sur la côte méditerranéenne et bénéficie d'un climat doux et humide, ce qui en fait un endroit idéal pour la culture de l'olivier.



**Figure III-5.** Principaux producteurs de l'olives en 2021



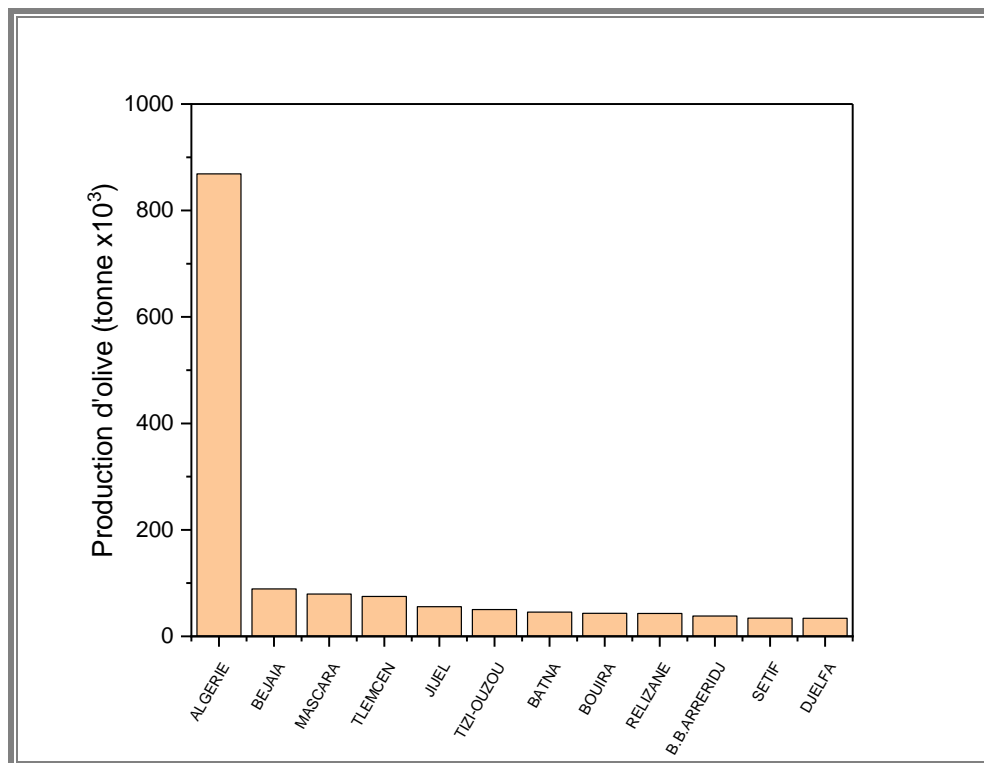
**Figure III-6.** Évolution de la superficie récoltée et la quantité de production d'olivier en Algérie entre 1994 et 2021

**Tableau III.1.** Superficie de récoltée, nombre des arbres et la quantité de production d'olivier pour chaque Wilaya en 2019

Wilaya	Superficie occupée (ha)	Nombre des arbres	Production d'olive (tonnes)
1 Adrar	0	0	0
2 Chlef	4718	913384	7749.6
3 Laghouat	2277	524205	5410
4 O.E.Bouaghi	2073	284979	1927.7
5 Batna	11855	2428995	45594.5
6 Bejaia	57614	5212399	89033.3
7 Biskra	4569	1218530	17649
8 Bechar	1650	448693	996.2
9 Blida	1230	278600	6506.4
10 Bouira	37309	3788481	43244.2
11 Tamanrasset	0	0	0
12 Tébessa	9534	1792706	7060
13 Tlemcen	15546	2155871	75000
14 Tiaret	4597	809201	6400
15 Tizi-Ouzou	38828	4415263	50420.8
16 Alger	190	110523	531.6
17 Djelfa	11329	3220300	33980
18 Jijel	16603	2548817	55585.9
<b>19 Sétif</b>	<b>23611</b>	<b>2749381</b>	<b>34105</b>
20 Saida	5597	1382284	15009.8
21 Skikda	11833	1589104	22273.2
22 S.B.Abbes	8781	1145786	22382.4
23 Annaba	969	133562	1466.5
24 Guelma	9531	985982	7227.5
25 Constantine	672	163384	1138
26 Medea	8814	1008811	5752.3
27 Mostaganem	8142	900051	21225.2
28 M'sila	10442	2001450	17321.5
29 Mascara	16186	2081720	79425

### Chapitre III : Valorisation des matériaux lignocellulosiques

30 Ouargla	1269	408826	845.7
31 Oran	7400	1478473	15259.3
32 El-Bayadh	1191	376015	1588.2
33 Illizi	137	18987	3.9
34 B.B.Arreridj	26319	2503655	38231.6
35 Boumerdes	8346	962743	3730.3
36 El-Tarf	3371	437514	5783
37 Tindouf	148	27720	0
38 Tissemsilt	8370	1115963	9200
39 El-Oued	3100	1153360	4632
40 Khenchela	4428	871041	9569.1
41 Souk-Ahras	8136	838025	10214.4
42 Tipaza	2096	672558	4224.4
43 Mila	9778	1145950	13848.9
44 Ain-Defla	6769	1149724	19000.1
45 Naama	2067	564085	805.8
46 A.Temouchent	5124	1131395	11756.8
47 Ghardaia	1880	397180	2581.8
48 Relizane	7079	1087225	43063.3
Total Algerie	431506	60632901	868754.1



**Figure III-7.** Wilayas les plus productrices d'olive en Algérie

### III.2.2. Feuilles d'olivier

L'industrie de l'huile d'olive génère des sous-produits qui peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement lorsqu'il n'est pas traité correctement. L'un des sous-produits sont les feuilles d'olivier. Normalement, les feuilles des oliviers sont rassemblées avec d'autres objets tels que des brindilles et des branches).

Les feuilles d'olivier apparaissent à deux étapes différentes du processus de production d'huile. Tout d'abord, lors de la taille des oliviers, on estime que la quantité produite peut atteindre 25 kg par arbre d'olivier, ainsi que lors du processus de séparation avant la transformation des olives (environ 10% du poids des olives) [6]. La quantité des feuilles d'olivier accumulée chaque année dans le secteur oléicole pourrait approcher 1 million de tonnes au niveau mondial [7], le hectare peut produire environ 500kg des feuilles d'olivier.

### III.2.3. Valorisation des feuilles d'olivier

Les feuilles d'olivier ont été historiquement utilisées comme fourrage pour le bétail [8]. En revanche, les feuilles d'olivier ont une composition chimique qui comprend des niveaux importants d'extraits, de lignine, de protéines et de glucides [9]. La valorisation des extraits est très essentielle pour les feuilles d'olivier car ils contiennent une quantité importante d'extraits,

jusqu'à 45%, avec un niveau élevé de composés polyphénoliques [10]. Les feuilles d'olivier aussi sont utilisées dans différents secteurs tels que l'alimentation animale [11], l'énergie, et industries pharmaceutiques [12]. Les composés lignocellulosiques des feuilles d'olivier sont constitués de différentes concentrations de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. La composition est optimisée pour la production d'énergie grâce à traitements biochimiques et thermochimiques de la feuille entière. Cependant, les extraits de feuilles d'olivier présentent un intérêt particulier pour leurs effets thérapeutiques et sont généralement utilisés à des fins pharmaceutiques et les applications alimentaires [13].

- *Alimentation animale* : Comme c'est le cas pour la plupart des sous-produits de l'industrie de l'huile d'olive, non seulement les feuilles entières, mais aussi les eaux du moulin, actuellement servir d'aliment pour le bétail. Bien que la composition des feuilles soit variable et selon l'origine, l'humidité et les conditions de stockage, ils aident la synthèse des protéines chez les chèvres et les moutons qui ont été nourris avec de l'olive feuilles est similaire à celle obtenue avec l'orge [14].

- *Pharmaceutique* : Les feuilles d'olivier ont été utilisées par les médecins traditionnels pendant des milliers d'années car on pensait qu'ils accélèrent la blessure cicatrisation, apaise les éruptions cutanées et nettoie le foie. Ils étaient principalement ingérés par voie orale pour la guérison des maladies intestinales et gastriques et pour traiter l'asthme bronchique ; alternativement ils ont été mâchés comme nettoyant pour la bouche ou infusé dans de l'eau chaude pour traiter tension artérielle (hypertension) et induire la miction (diurèse) [15]. Au cours des dernières décennies. Les principaux effets pharmacologiques des feuilles d'olivier rapportés dans la littérature sont décrits ci-dessous

- Capacité antioxydante [16, 17]
- Effet anti-athérosclérotique[18, 19]
- Effets cardioprotecteurs[20]
- Activité anti-inflammatoire[21]
- Activité anti-microbienne[22]
- Polyarthrite rhumatoïde[23]

- *Génération d'énergie* : La production d'énergie à partir de la culture de l'olivier (y compris les feuilles) est bien établie. La biomasse de l'olivier peut générer de l'énergie grâce à la dégradation du matériel lignocellulosique [24].

- *Agriculture* : Les feuilles d'olivier peuvent être utilisées comme engrais naturel pour les cultures, car elles contiennent des nutriments tels que l'azote, le phosphore et le potassium. Elles peuvent également aider à prévenir les maladies des plantes grâce à leurs propriétés antifongiques [25].

- *Cosmétiques* : Les feuilles d'olivier sont également utilisées dans la fabrication de cosmétiques. Les extraits de feuilles d'olivier sont connus pour leurs propriétés hydratantes, anti-inflammatoires et anti-âge [26].

- *Compléments alimentaires* : Les extraits de feuilles d'olivier sont souvent utilisés comme compléments alimentaires pour leurs propriétés antioxydantes. Ils peuvent être pris sous forme de capsules ou de comprimés [27].

### III.2.4. Composition des feuilles d'olivier

Les feuilles d'olivier sont composées principalement par :

**a. Extraits:** selon plusieurs études les feuilles d'olivier sont riche en composés phénoliques et leur composition varie en fonction de plusieurs paramètres (l'impact du facteur génétique, de la saison de récolte et de l'âge de l'arbre d'olivier)[28]. Il existe également d'autres molécules présentes à l'état de traces spécifiques à l'olivier, dont [29]:

- Oleuropeosides (dont oleuropéine et verbascoside)
- Flavones (dont lutéoline-7-glucoside, apigénine-
- Glucoside, diosmétine-7-glucoside, lutéoline, et diosmétine)
- Flavonols, comme la rutine
- Flavan-3-ols
- Phénols substitués par la châéchine (y compris le tyrosol, hydroxytyrosol, vanilline, acide vanillique et acide caféique).

**b. Composition lignocellulosiques :** Les feuilles d'olivier, comme celle des autres biomasses lignocellulosiques, La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les éléments constitutifs principaux (Tableau III.2), sa composition lignocellulosiques est influencée par le cultivar et les conditions environnementales.



**Tableau III.2.** Composition lignocellulosiques des feuilles d'olivier selon la littérature

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Ref
Teneur massique sec (%)	5.7	3.8	39.6	[30]
	11.8	4.5	19.3	[11]
	15.84	8.62	38.19	[31]
	8.52	7.44	15.34	[32]
	8.42	7.63	16.06	
	6.98	5.69	16.08	
	14.62	7.47	15.61	
	15.38	8.91	15.15	
	12.72	9.16	17.38	
	19.3	25.4	30.4	[33]

### III.2.5. Utilisation des feuilles d'olivier comme biosorbant

Les feuilles d'olivier peuvent être utilisées dans l'adsorption de diverses substances en raison de leur capacité à piéger des composés organiques et inorganiques. Ils contiennent des composés phénoliques tels que l'oleuropéine, l'hydroxytyrosol et l'oleocanthal. Ces composés phénoliques constituent de véritables sites d'adsorption vis-à-vis des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, ainsi que des polluants organiques comme le montre le tableau suivant.

**Tableau III.3.** Études ayant utilisé les feuilles d'olivier comme biosorbant

Feuilles d'olivier	Adsorbat	Capacité d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )	Réf
Brute	Violet de méthyle	181.1	[34]
Brute	Safranine	357.14	[35]
Brute	Cd <sup>2+</sup>	32.6	[36]
Cendre	Cr <sup>3+</sup>	142.85	[37]
Cendre	Cu <sup>2+</sup>	62.5	[37]
Cendre	Pb <sup>2+</sup>	90.91	[37]
Brute	Cr <sup>6+</sup>	40.31	[38]
Brute	Fe <sup>3+</sup>	31.45	[39]
Brute	Cu <sup>2+</sup>	57.14	[39]
Brute	Co <sup>2+</sup>	16.29	[39]
Brute	Cd <sup>2+</sup>	42.19	
Brute avec agitation ultrasonique	Cd <sup>2+</sup>	55.87	
Brute avec agitation mecanique + ultrasonique	Cd <sup>2+</sup>	64.94	[40]

### III.3. Boues issues de l'industrie papetière

La demande de papier a augmenté considérablement dans le monde entier au cours des dernières décennies. Cette augmentation est principalement due à la croissance de l'industrie de l'imprimerie et de l'édition, qui utilise le papier pour imprimer des livres, des journaux, des magazines et d'autres documents. La demande mondiale pour le papier a augmenté de 42,8 millions de tonnes en 2005 à plus de 58,9 millions de tonnes en 2018. Selon les prévisions, cette figure devrait atteindre environ 66 millions de tonnes en 2023. De plus [41], la demande de papier pour l'emballage et la production de carton ondulé a également augmenté en raison de la croissance des échanges commerciaux et de l'expansion de l'industrie. Le papier est généralement fabriqué à partir de pulpe de bois [42], qui est produite en broyant du bois en pâte fine. La pulpe de bois peut également être fabriquée à partir de matières premières recyclées, telles que du papier usagé ou des cartons. La pulpe de bois est ensuite mélangée avec de l'eau et des produits chimiques pour produire une pâte qui peut être moulée et séchée pour obtenir du papier [43].

#### III.3.1. Procédé de fabrication de la pâte à papier

Les pâtes utilisées pour la fabrication du papier peuvent être fabriquées à partir de différentes matières premières, telles que du bois, de la paille, de l'herbe, de la bagasse de canne à sucre, de la pulpe de bambou, de la pulpe de coton, de la pulpe de lin, de la pulpe de chiffon, etc. La pâte de bois est la plus couramment utilisée pour la fabrication du papier, car elle est abondante, peu coûteuse et facile à traiter. Pour fabriquer de la pâte de bois, on commence par découper le bois en petites billes ou copeaux. Ces copeaux sont ensuite trempés dans de l'eau chaude et mis à macérer pendant plusieurs heures. Cette étape permet de dissoudre la lignine. Ensuite, on ajoute des agents chimiques pour enlever les impuretés et pour obtenir une pâte homogène. La pâte ainsi obtenue est filtrée et pressée pour enlever l'excès d'eau, puis elle est moulée en feuilles ou en rouleaux, selon les besoins [44].

Différents agents chimiques qui peuvent être utilisés dans la fabrication du papier, en fonction des propriétés souhaitées pour le papier final. Les agents chimiques couramment utilisés dans la production de pâte de papier sont :

- *Agents de blanchiment* : ces agents sont utilisés pour blanchir la pâte et améliorer l'apparence du papier. Ils peuvent être chimiques, comme le chlore [45] et percarbonate de sodium [46].
- *Agents de désinfection* : ces agents sont utilisés pour tuer les bactéries et autres micro-organismes présents dans la pâte. Ils sont utilisés pour produire du papier médical ou d'autres

types de papier utilisé dans des environnements sensibles. Ces agents sont généralement des alcools, Formaldéhyde, acide peracétique [47].

- *Agents de reticulation* : ces agents sont utilisés pour renforcer les liens entre les fibres de papier et rendre le papier plus résistant. Sont généralement des polymères et des résines [48].

- *Agents de déshydratation* : comme l'acide sulfurique [49], l'acide chlorhydrique, Le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium ces agents sont utilisés pour enlever l'excès d'eau de la pâte et améliorer la qualité du papier [50].

### III.3.2. Déchets des papetiers

Les déchets papiers sont des déchets qui proviennent principalement de l'utilisation de papier et de carton. Ils peuvent être générés dans les foyers, les entreprises et les écoles. Il est important de recycler les déchets papiers afin de préserver les ressources naturelles et de réduire l'impact sur l'environnement. Le papier peut être recyclé plusieurs fois, ce qui permet de réduire la quantité de papier qui doit être produite à partir de matières premières vierges. Il est également possible de recycler les déchets papiers en les utilisant pour fabriquer de nouveaux produits, tels que du papier toilette, du papier ménage ou du papier pour imprimante. La production de papier peut avoir un impact négatif sur l'environnement. Les déchets papiers représentent une part importante de la production de déchets dans de nombreux pays. Selon les estimations, environ 35% des déchets recyclables produits dans le monde sont des déchets papiers [51]. La gestion des déchets de papier est importante pour préserver l'environnement et réduire l'impact négatif des déchets sur les ressources naturelles. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour réduire les déchets de papier.

- *Le recyclage* : Il existe plusieurs façons de gérer et d'éliminer les déchets de papier, notamment le recyclage, le compostage et l'enfouissement. Le recyclage est le processus de collecte et de traitement des déchets de papier afin qu'ils puissent être utilisés pour fabriquer de nouveaux produits en papier. Cela se fait souvent en collectant les vieux papiers des ménages, des entreprises et d'autres sources, puis en les triant par type et par qualité. Le papier est ensuite nettoyé et traité pour éliminer toutes les impuretés, puis il est transformé en nouveaux produits en papier tels que des journaux, du papier de bureau et des boîtes en carton [52].

- *Le compostage* : est une autre façon de gérer les déchets de papier. Ce processus consiste à décomposer les matières organiques, telles que le papier et les déchets alimentaires, en un amendement de sol riche en nutriments [53].

- L'enfouissement : est le processus d'enfouissement des déchets de papier dans une décharge, qui est une zone désignée où les déchets solides sont éliminés dans le sol. Les décharges sont conçues pour contenir et isoler les déchets afin de minimiser leur impact sur l'environnement. Cependant, les déchets de papier placés dans une décharge ne se décomposeront pas rapidement car ils manquent de l'humidité et de l'oxygène nécessaires pour se décomposer. Par conséquent, les déchets de papier dans une décharge peuvent mettre plusieurs années à se décomposer, ce qui contribue au volume global de déchets solides dans la décharge.

### **III.3.3. Boues papetières**

Les boues papetières sont des sous-produits de la production de papier, qui sont générés lors de l'épuration des effluents de l'industrie papetière. Elles sont composées principalement d'eau et de fibres de cellulose, mais elles peuvent également contenir une variété d'autres substances, telles que la lignine, l'hémicellulose, des colorants, des encres et des produits chimiques utilisés dans le processus de fabrication du papier [54]. Les boues papetières sont produites dans l'industrie papetière lors du processus de blanchiment et de nettoyage de la pulpe de bois. La pulpe de bois est obtenue en défibrant du bois en utilisant des procédés mécaniques ou chimiques, et elle est ensuite traitée pour enlever les impuretés et améliorer sa blancheur. Le processus de blanchiment de la pulpe de bois peut utiliser différents produits chimiques, tels que l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore et les agents de blanchiment organiques, qui sont ajoutés à la pulpe pour éliminer les impuretés et améliorer la blancheur. Ces produits chimiques sont généralement enlevés de la pulpe au moyen de procédés de rinçage et de nettoyage avant que la pulpe ne soit transformée en papier [55, 56].

### **III.3.4. Composition et caractéristiques des boues papetières**

Les propriétés chimiques des boues papetières peuvent varier en fonction de nombreux facteurs, tels que le type de pulpe de bois utilisé, les substances chimiques ajoutées au cours du processus de production et les conditions de traitement des boues. En général, les boues papetières peuvent être caractérisées par leur teneur en matière sèche, leur pH, leur teneur en matières organiques, ainsi que par leur teneur en différentes substances chimiques (Tableau III.4).

**Tableau III.4.** Composition des boues papetières selon la littérature

Teneur en humidité	Une teneur élevée en humidité, allant jusqu'à 95%	[57]
La teneur en matière sèche	20 à 90 %, en fonction du processus de production	[58]
	3,5 à 9,5, en fonction des substances chimiques utilisées dans le processus de production	[59]
Teneur en fibres.	Contiennent généralement une forte proportion de fibres de bois, qui peuvent représenter de 39 à 69 % de leur poids sec	[60]
Teneur en produits chimiques	Des produits chimiques utilisés dans le processus de blanchiment et de nettoyage, (NaClO, ClO <sub>2</sub> des métaux lourds...)	[54]

### III.3.5. Traitement des boues papetières

Le traitement des boues papetières est une étape importante dans la gestion de ces déchets dans l'industrie papetière. Le traitement des boues papetières vise à réduire leur teneur en humidité, à éliminer les contaminants et à améliorer leur qualité afin de faciliter leur valorisation ultérieure. Il existe plusieurs méthodes de traitement des boues papetières, qui peuvent être utilisées seules ou en combinaison :

- *Séchage* : Le séchage est le moyen le plus courant de réduire la teneur en humidité des boues papetières [61].
- *Déshydratation* : La déshydratation des boues papetières vise à éliminer l'eau de manière plus efficace que le séchage seul. Cela peut être réalisé en utilisant des presse-filtres, des presses à vis ou des centrifugeuses [62].
- *Traitement thermique* : pour l'objectif à éliminer les contaminants et à améliorer la qualité de la matière organique des boues. Cela peut être réalisé en utilisant des procédés tels que la pyrolyse ou la gazéification [63].

### III.3.6. Valorisation des boues papetières

La valorisation des boues papetières consiste à utiliser ces déchets de manière économiquement viable et durable. Il existe plusieurs méthodes de valorisation des boues papetières, qui peuvent être utilisées seules ou en combinaison :

- *Énergie* : Les boues papetières peuvent être utilisées comme source d'énergie, soit en les brûlant directement dans des centrales thermiques, soit en les transformant en biogaz par méthanisation[64, 65].
- *Matières premières* : Les boues papetières peuvent être transformées en matières premières secondaires, telles que le papier recyclé, le compost ou le bois déchiqueté[66].
- *Produits chimiques* : Les boues papetières peuvent être utilisées pour produire des produits chimiques tels que l'acide lignosulfonique, qui peut être utilisé comme adjuvant de sol dans l'agriculture ou comme additif dans les produits de construction[67, 68].
- *Valorisation en tant que fertilisant* : les boues papetières peuvent être utilisées comme fertilisant en raison de leur teneur en azote, en phosphore et en potassium [69].

### III.3.7. Utilisation des boues papetières comme biosorbant

Les boues papetières peuvent être utilisées dans l'adsorption de différentes manières, tels que les métaux lourds et les colorants le (Tableau III.5 ) site des exemples des polluants adsorbé sur les boues papetières

**Tableau III.5.** Utilisation des boues papetières comme adsorbant des polluants

Boues papetières	Adsorbat	Capacité d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )	réf
Activé par du fluorure de potassium	Réactif d'orange 16	338.46	[70]
	Réactif de Blue 19	323.00	
Charbon actif	Bleu de méthylène	103.58	[71]
	Réactif de rouge 24	15.68	
Charbon actif	Bleu de méthylène	280	[72]
Pyrolyse	Bleu de méthylène	119.05	[73]
	Rouge MX 5b	65.79	
Pyrolyse	Cu	451.51	[74]
	Zn	723.26	
	As	50.46	
Charbon actif	Cr(VI)	54.04	[75]
Charbon actif	Cr(VI)	23.18	[76]

### III.4. Conclusion

L'utilisation des feuilles d'olivier et les boues issues de l'industrie papetière comme biosorbants des polluants dans la matrice eau présente une opportunité prometteuse en Algérie, en raison de la grande quantité de feuilles d'olivier disponibles en tant que déchets issus de la production d'huile d'olive dans le pays, ainsi que les déchets de l'industrie papetière. Ces biosorbants sont également des déchets locaux dans la wilaya de Sétif, qui est l'un des principaux producteurs d'olive en Algérie, sachant qu'elle est classée dixième à l'échelle nationale en 2019. L'industrie papetière est également présente dans la région est-elle est présentée par le leader de la production des produits hygiéniques FADERCO. L'utilisation de ces déchets comme biosorbants du plomb offre une double opportunité de valorisation des déchets locaux et de protection de l'environnement en éliminant le plomb, un polluant potentiellement dangereux pour l'homme et son environnement.



### Références

1. Kiritsakis, A. and F. Shahidi, *Olives and olive oil as functional foods: bioactivity, chemistry and processing*. 2017: John Wiley & Sons.
2. Peralbo-Molina, Á. and M.D.L. de Castro, *Potential of residues from the Mediterranean agriculture and agrifood industry*. Trends in Food Science & Technology, 2013. **32**(1): p. 16-24.
3. F..A.O.U.N.F. *Crops and livestock products*. 2022 17 février 2022 [cited 2022 12-04-2022]; Available from: <https://www.fao.org/faostat/fr/#data/QCL/visualize>.
4. Rural, M.M.d.l.A.e.d.D.. 2017 [cited 2022 13-04-2022]; Available from: <https://madr.gov.dz/%d8%a7%d9%84%d8%a5%d8%ad%d8%b5%d8%a7%d8%a6%d9%8a%d8%a7%d8%aa-%d8%a7%d9%84%d9%81%d9%84%d8%a7%d8%ad%d9%8a%d8%a9/>.
5. Boussahel, S., V. Di Stefano, C. Muscarà, M. Cristani, and M.G. Melilli, *Phenolic Compounds Characterization and Antioxidant Properties of Monocultivar Olive Oils from Northeast Algeria*. Agriculture, 2020. **10**(11): p. 494.
6. Abaza, L., A. Taamalli, H. Nsir, and M. Zarrouk, *Olive tree (Olea europaeae L.) leaves: Importance and advances in the analysis of phenolic compounds*. Antioxidants, 2015. **4**(4): p. 682-698.
7. Lama-Muñoz, A., M. del Mar Contreras, F. Espínola, M. Moya, A. de Torres, I. Romero, and E. Castro, *Extraction of oleuropein and luteolin-7-O-glucoside from olive leaves: Optimization of technique and operating conditions*. Food chemistry, 2019. **293**: p. 161-168.
8. Guinda, Á., *Use of solid residue from the olive industry*. Grasas Y Aceites, 2006. **57**(1): p. 107-115.
9. Rahmanian, N., S.M. Jafari, and T.A. Wani, *Bioactive profile, dehydration, extraction and application of the bioactive components of olive leaves*. Trends in Food Science & Technology, 2015. **42**(2): p. 150-172.
10. Secades, P.M., E.R. Ramos, M.B. Perdices, M.J. Negro, F.J. Gallego, J.C.L. Linares, and E.C. Galiano, *Residual biomass potential in olive tree cultivation and olive oil industry in Spain: Valorization proposal in a biorefinery context*. Spanish journal of agricultural research, 2017. **15**(3): p. 6.

11. Romero-García, J.M., A. Lama-Muñoz, G. Rodríguez-Gutiérrez, M. Moya, E. Ruiz, J. Fernández-Bolaños, and E. Castro, *Obtaining sugars and natural antioxidants from olive leaves by steam-explosion*. Food chemistry, 2016. **210**: p. 457-465.
12. Espeso, J., A. Isaza, J.Y. Lee, P.M. Sörensen, P. Jurado, R.d.J. Avena-Bustillos, M. Olaizola, and J.C. Arbolea, *Olive leaf waste management*. Frontiers in Sustainable Food Systems, 2021. **5**: p. 162.
13. Ishigami, T., K. Amano, A. Fujii, Y. Ohmukai, E. Kamio, T. Maruyama, and H. Matsuyama, *Fouling reduction of reverse osmosis membrane by surface modification via layer-by-layer assembly*. Separation and purification technology, 2012. **99**: p. 1-7.
14. Balcells Terés, J., J. Guada, C. Castrillo, and J. Gasa, *Rumen digestion and urinary excretion of purine derivatives in response to urea supplementation of sodium-treated straw fed to sheep*. British Journal of Nutrition, 1993, vol. 69, p. 721-732, 1993.
15. Eubank, P.L.C., L.G. Abreu, I.P. Violante, and L.E.R. Volpato, *Medicinal plants used for the treatment of mucositis induced by oncotherapy: a systematic review*. Supportive Care in Cancer, 2021. **29**(11): p. 6981-6993.
16. Japón-Luján, R., J. Luque-Rodríguez, and M.L. De Castro, *Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves*. Journal of Chromatography A, 2006. **1108**(1): p. 76-82.
17. Andrikopoulos, N.K., A.C. Kaliora, A.N. Assimopoulou, and V.P. Papageorgiou, *Inhibitory activity of minor polyphenolic and nonpolyphenolic constituents of olive oil against in vitro low-density lipoprotein oxidation*. Journal of medicinal food, 2002. **5**(1): p. 1-7.
18. Lasserre, B., R. Kaiser, P. Huu Chanh, N. Ifansyah, J. Gleye, and C. Moulis, *Effects on rats of aqueous extracts of plants used in folk medicine as antihypertensive agents*. Naturwissenschaften, 1983. **70**(2): p. 95-96.
19. Singh, I., M. Mok, A.-M. Christensen, A.H. Turner, and J.A. Hawley, *The effects of polyphenols in olive leaves on platelet function*. Nutrition, metabolism and cardiovascular diseases, 2008. **18**(2): p. 127-132.
20. Andreadou, I., F. Sigala, E.K. Iliodromitis, M. Papaefthimiou, C. Sigalas, N. Aligiannis, P. Savvari, V. Gorgoulis, E. Papalabros, and D.T. Kremastinos, *Acute doxorubicin cardiotoxicity is successfully treated with the phytochemical oleuropein through*

- suppression of oxidative and nitrosative stress*. Journal of molecular and cellular cardiology, 2007. **42**(3): p. 549-558.
21. de la Puerta, R., V.R. Gutierrez, and J.R.S. Hoult, *Inhibition of leukocyte 5-lipoxygenase by phenolics from virgin olive oil*. Biochemical pharmacology, 1999. **57**(4): p. 445-449.
  22. Gautret, P., J.-C. Lagier, P. Parola, L. Meddeb, M. Mailhe, B. Doudier, J. Courjon, V. Giordanengo, V.E. Vieira, and H.T. Dupont, *Hydroxychloroquine and azithromycin as a treatment of COVID-19: results of an open-label non-randomized clinical trial*. International journal of antimicrobial agents, 2020. **56**(1): p. 105949.
  23. Impellizzeri, D., E. Esposito, E. Mazzon, I. Paterniti, R. Di Paola, V.M. Morittu, A. Procopio, D. Britti, and S. Cuzzocrea, *Oleuropein aglycone, an olive oil compound, ameliorates development of arthritis caused by injection of collagen type II in mice*. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 2011. **339**(3): p. 859-869.
  24. Romero-García, J., L. Niño, C. Martínez-Patiño, C. Álvarez, E. Castro, and M. Negro, *Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends*. Bioresource Technology, 2014. **159**: p. 421-432.
  25. Toledo, M., M. Gutiérrez, A. Peña, J. Siles, and M. Martín, *Co-composting of chicken manure, alperujo, olive leaves/pruning and cereal straw at full-scale: Compost quality assessment and odour emission*. Process Safety and Environmental Protection, 2020. **139**: p. 362-370.
  26. Oliveira, A.L., S. Gondim, R. Gómez-García, T. Ribeiro, and M. Pintado, *Olive leaf phenolic extract from two Portuguese cultivars—bioactivities for potential food and cosmetic application*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(5): p. 106175.
  27. Souilem, S., I. Fki, I. Kobayashi, N. Khalid, M.A. Neves, H. Isoda, S. Sayadi, and M. Nakajima, *Emerging technologies for recovery of value-added components from olive leaves and their applications in food/feed industries*. Food and Bioprocess Technology, 2017. **10**: p. 229-248.
  28. Ranalli, A., S. Contento, L. Lucera, M. Di Febo, D. Marchegiani, and V. Di Fonzo, *Factors affecting the contents of iridoid oleuropein in olive leaves (Olea europaea L.)*. Journal of agricultural and food chemistry, 2006. **54**(2): p. 434-440.

29. Benavente-Garcia, O., J. Castillo, J. Lorente, and M. Alcaraz, *Radioprotective effects in vivo of phenolics extracted from Olea europaea L. leaves against X-ray-induced chromosomal damage: comparative study versus several flavonoids and sulfur-containing compounds*. Journal of medicinal food, 2002. **5**(3): p. 125-135.
30. Garcia-Maraver, A., J.A. Perez-Jimenez, F. Serrano-Bernardo, and M. Zamorano, *Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees*. Renewable Energy, 2015. **83**: p. 897-904.
31. Contreras, M.d.M., A. Lama-Muñoz, J.M. Gutiérrez-Pérez, F. Espínola, M. Moya, I. Romero, and E. Castro, *Integrated process for sequential extraction of bioactive phenolic compounds and proteins from mill and field olive leaves and effects on the lignocellulosic profile*. Foods, 2019. **8**(11): p. 531.
32. Lama-Muñoz, A., M. del Mar Contreras, F. Espínola, M. Moya, I. Romero, and E. Castro, *Characterization of the lignocellulosic and sugars composition of different olive leaves cultivars*. Food Chemistry, 2020. **329**: p. 127153.
33. Garcia-Gómez, A., A. Roig, and M. Bernal, *Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity*. Bioresource Technology, 2003. **86**(1): p. 59-64.
34. Elsherif, K., A. El-Dali, A. Alkarewi, A. Ewlad-Ahmed, and A. Treban, *Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies*. KM Elsherif, A. El-Dali, AA Alkarewi, AM Ewlad-Ahmed and A. Treban. Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. Chemistry International, 2021. **7**(2): p. 79-89.
35. Elsherif, K.M., A. El-Dali, A.M. Ewlad-Ahmed, A. Treban, and I. Alttayib, *Removal of Safranin Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Olive Leaves Powder*. J Mater Environ Sci, 2021. **12**(3): p. 418-430.
36. Fawzy, M., M. Nasr, A.M. Abdel-Rahman, G. Hosny, and B.R. Odhafa, *Techno-economic and environmental approaches of Cd<sup>2+</sup> adsorption by olive leaves (Olea europaea L.) waste*. International Journal of Phytoremediation, 2019. **21**(12): p. 1205-1214.
37. Mousavi, H.Z. and Z. Lotfi, *Adsorption of heavy metal ions on olive leaves: Equilibrium and kinetic studies*. J. App. Chem, 2012. **7**(23): p. 49-55.

38. Rzig, B., F. Guesmi, M. Sillanpää, and B. Hamrouni, *Biosorption potential of olive leaves as a novel low-cost adsorbent for the removal of hexavalent chromium from wastewater*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-19.
39. Elsherif, K., A. Ewlad-Ahmed, and A. Treban, *Biosorption studies of Fe (III), Cu (II), and Co (II) from aqueous solutions by olive leaves powder*. Applied Journal of Environmental Engineering Science, 2017. **3**(4): p. 3-4 (2017) 341-352.
40. Hamdaoui, O., *Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009. **48**(6): p. 1157-1166.
41. Jauhar, S.K., P.V.R.P. Raj, S. Kamble, S. Pratap, S. Gupta, and A. Belhadi, *A deep learning-based approach for performance assessment and prediction: A case study of pulp and paper industries*. Annals of Operations Research, 2022: p. 1-27.
42. Deshwal, G.K., N.R. Panjagari, and T. Alam, *An overview of paper and paper based food packaging materials: Health safety and environmental concerns*. Journal of food science and technology, 2019. **56**: p. 4391-4403.
43. NagarajaGanesh, B., B. Rekha, V. Mohanavel, and P. Ganeshan, *Exploring the Possibilities of Producing Pulp and Paper from Discarded Lignocellulosic Fibers*. Journal of Natural Fibers, 2023. **20**(1): p. 2137618.
44. Biermann, C.J., *Handbook of pulping and papermaking*. 1996: Elsevier.
45. Sharma, D., R. Chaudhary, J. Kaur, and S.K. Arya, *Greener approach for pulp and paper industry by Xylanase and Laccase*. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2020. **25**: p. 101604.
46. Peşman, E., S. İmamoğlu, E. Ersoy Kalyoncu, and H. Kırıcı, *The effects of sodium percarbonate and perborate usage on pulping and flotation deinking instead of hydrogen peroxide*. 2014.
47. Subha, N., V. Prabhakar, M. Koshy, K. Abinaya, M. Prabu, and L. Thangavelu, *Efficacy of peracetic acid in rapid disinfection of Resilon and gutta-percha cones compared with sodium hypochlorite, chlorhexidine, and povidone-iodine*. Journal of Endodontics, 2013. **39**(10): p. 1261-1264.
48. Lindström, T., L. Wågberg, and T. Larsson. *On the nature of joint strength in paper-A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing*. in *13th fundamental*

- research symposium*. 2005. The Pulp and Paper Fundamental Research Society Cambridge, UK.
49. Yeganeh, F., R. Behrooz, and M. Rahimi, *The effect of Sulfuric acid and Maleic acid on characteristics of nano-cellulose produced from waste office paper*. International Journal of Nano Dimension, 2017. **8**(3): p. 206-215.
  50. Jahan, M.S., M. Sarkar, and M.M. Rahman, *Sodium carbonate pre-extraction of Trema orientalis in the production of paper grade pulp*. Drewno. Prace Naukowe. Doniesienia. Komunikaty, 2015. **58**(195).
  51. Virtanen, Y. and S. Nilsson, *Environmental impacts of waste paper recycling*. 2013: Routledge.
  52. Bajpai, P., *Management of pulp and paper mill waste*. Vol. 431. 2015: Springer.
  53. Wong, J.W., O.P. Karthikeyan, and A. Selvam, *Biological nutrient transformation during composting of pig manure and paper waste*. Environmental technology, 2017. **38**(6): p. 754-761.
  54. Naicker, J.E., R. Govinden, P. Lekha, and B. Sithole, *Transformation of pulp and paper mill sludge (PPMS) into a glucose-rich hydrolysate using green chemistry: assessing pretreatment methods for enhanced hydrolysis*. Journal of Environmental Management, 2020. **270**: p. 110914.
  55. de Azevedo, A.R., J. Alexandre, L.S.P. Pessanha, R. da ST Manhães, J. de Brito, and M.T. Marvila, *Characterizing the paper industry sludge for environmentally-safe disposal*. Waste Management, 2019. **95**: p. 43-52.
  56. Chima, B., *Utilisation des boues issus de l'industrie papetriere comme biosorbant :cas de faderco*. 2019, Université Ferhat ABBAS Sétif 1
  57. Watanabe, Y., P.N. Binh, K. Hayano, and H. Yamauchi, *New mixture design approach to paper sludge ash-based stabilizers for treatment of potential irrigation earth dam materials with high water contents*. Soils and Foundations, 2021. **61**(5): p. 1370-1385.
  58. Strezov, V. and T.J. Evans, *Thermal processing of paper sludge and characterisation of its pyrolysis products*. Waste Management, 2009. **29**(5): p. 1644-1648.
  59. Elliott, A. and T. Mahmood, *Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues*. Water research, 2007. **41**(19): p. 4273-4286.

60. Chen, H., Q. Han, K. Daniel, R. Venditti, and H. Jameel, *Conversion of industrial paper sludge to ethanol: fractionation of sludge and its impact*. Applied biochemistry and biotechnology, 2014. **174**: p. 2096-2113.
61. Zhao, P., S. Ge, D. Ma, C. Areeraprasert, and K. Yoshikawa, *Effect of hydrothermal pretreatment on convective drying characteristics of paper sludge*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(4): p. 665-671.
62. Yu, Y.H., S.D. Kim, J.M. Lee, and K.H. Lee, *Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge*. Energy, 2002. **27**(5): p. 457-469.
63. Myréen, L., I. Rönnlund, and T. Westerlund, *Integration of supercritical water gasification (SCWG) in pulp and paper production-A feasibility study of integration options*. Chemical Engineering Transactions, 2011. **25**: p. 429-434.
64. Cordiner, S., G. De Simone, and V. Mulone, *Experimental–numerical design of a biomass bubbling fluidized bed gasifier for paper sludge energy recovery*. Applied energy, 2012. **97**: p. 532-542.
65. An, Q., J.-R. Cheng, Y.-T. Wang, and M.-J. Zhu, *Performance and energy recovery of single and two stage biogas production from paper sludge: Clostridium thermocellum augmentation and microbial community analysis*. Renewable Energy, 2020. **148**: p. 214-222.
66. Aponte, D., H. Baloochi, M. Barra, A. Martínez, R. Miro, J. Cepria, and R. Orejana, *Alternative secondary raw materials for road construction based on pulp and paper industry waste*, in *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials*. 2021, Elsevier. p. 635-657.
67. Gaur, V.K., P. Sharma, R. Sirohi, M.K. Awasthi, C.-G. Dussap, and A. Pandey, *Assessing the impact of industrial waste on environment and mitigation strategies: A comprehensive review*. Journal of Hazardous Materials, 2020. **398**: p. 123019.
68. Sadique, M., H. Al-Nageim, W. Atherton, L. Seton, and N. Dempster, *Analytical investigation of hydration mechanism of a non-Portland binder with waste paper sludge ash*. Construction and Building Materials, 2019. **211**: p. 80-87.
69. Mäkelä, M., G. Watkins, R. Pöykiö, H. Nurmesniemi, and O. Dahl, *Utilization of steel, pulp and paper industry solid residues in forest soil amendment: Relevant*

- physicochemical properties and heavy metal availability*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **207**: p. 21-27.
70. Auta, M. and B. Hameed, *Optimized and functionalized paper sludge activated with potassium fluoride for single and binary adsorption of reactive dyes*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(3): p. 830-840.
71. Li, W., Q. Yue, P. Tu, Z. Ma, B. Gao, J. Li, and X. Xu, *Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge*. Chemical Engineering Journal, 2011. **178**: p. 197-203.
72. Nasr, J.B., N. Hamdi, and F. Elhalouani, *Characterization of activated carbon prepared from sludge paper for methylene blue adsorption*. J Mater Environ Sci, 2017. **8**(6): p. 1960-1967.
73. Hu, S.-H. and S.-C. Hu, *Pyrolysis of Paper Sludge and Utilization for Ionic Dye Adsorption*. Bioresources, 2013. **8**(1).
74. Xu, Z., Y. Lin, Y. Lin, D. Yang, and H. Zheng, *Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater*. Environmental Technology & Innovation, 2021. **23**: p. 101616.
75. Guan, Q., K. Gao, P. Ning, R. Miao, and L. He, *Value-added utilization of paper sludge: Preparing activated carbon for efficient adsorption of Cr (VI) and further hydrogenation of furfural*. Science of the Total Environment, 2020. **741**: p. 140265.
76. Gorzin, F. and M. Bahri Rasht Abadi, *Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies*. Adsorption Science & Technology, 2018. **36**(1-2): p. 149-169.



**Chapitre IV : Étude expérimentale de l'adsorption de plomb sur des biosorbants locaux**

## **IV.1. Introduction**

La biosorption par les matériaux biosourcés est une technique prometteuse pour l'élimination des métaux lourds présents dans les effluents aqueux. Après avoir étudié dans les chapitres précédents les aspects théoriques liés à la problématique du plomb et au principe de la biosorption, nous abordons dans ce chapitre la partie expérimentale. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de deux biosorbants pour l'élimination du plomb : les feuilles d'olivier et les boues papeteries. Ces deux déchets ont été sélectionnés du fait de leur disponibilité locale ainsi que de leur composition riche en lignocellulose. Dans un premier temps, les matériaux bruts seront caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (spectroscopie FTIR, diffraction des rayons X, analyses élémentaires...) afin de déterminer leurs principaux groupes fonctionnels et leurs compositions. Puis l'influence de divers paramètres sera étudiée sur l'adsorption du plomb : pH, dose de biosorbant, concentration initiale, température, temps de contact. L'optimisation de ces facteurs permettra de définir les meilleures conditions opératoires pour obtenir une élimination maximale du polluant. Les données expérimentales d'équilibre seront modélisées selon les isothermes de Langmuir et Freundlich afin de déterminer les capacités d'adsorption maximales et le mécanisme d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption seront également étudiées via différents modèles cinétiques pour comprendre la dynamique des processus. Une analyse thermodynamique sera réalisée à différentes températures afin d'évaluer les paramètres énergétiques (enthalpie, entropie, énergie libre de Gibbs). Ceci permettra de confirmer la faisabilité, la spontanéité et le caractère endo- ou exothermique de l'adsorption. Enfin, les mécanismes d'interaction mis en jeu entre les groupements fonctionnels des biosorbants et les ions  $Pb^{2+}$  seront discutés en fonction des résultats des caractérisations et modélisations.

## **IV.2. Materials et méthodes**

### **IV.2.1. Préparation des biosorbants**

Les feuilles d'olivier ont été récoltées à Bouira et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer la poussière et autres impuretés présentes sur les feuilles. Ensuite, ils ont été séchés pendant 3 jours à 50 °C, broyés et tamisés jusqu'à obtenir une taille de particules de 250 à 355  $\mu m$ . La poudre feuilles d'olivier (PFO) a été lavée à nouveau plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les fines particules jusqu'à obtenir une eau de lavage transparente, puis elle a été séchée pendant 3 jours à 50 °C.

Les boues papetière a été séchée à 105°C pendant 24 heures. Elle a ensuite été broyée et tamisée. Les échantillons de poudre feuilles d'olivier (PFO) et poudre boues papetière (PBP) obtenus ont été conservés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

#### **IV.2.2. Caractérisation physico-chimique de la PFO et de la PBP**

Les supports choisis ont d'abord été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques tels que : FTIR, DRX, XRF, ATG et DSC,  $pH_{pcz}$  et titration de Boehm pour déterminer les propriétés adsorbent de ces matériaux. Ensuite des séries des tests d'adsorption ont fait pour déterminer la capacité d'adsorption de ces métaux sous les conditions opératoires optimales et déduire à partir de ces tests les modèles correspondants à l'adsorption pour chaque matériaux afin de décrire le mécanisme d'adsorption de  $Pb^{2+}$  sur ces matériaux.

##### **IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels à la surface des PFO avant et après l'adsorption du plomb. Le spectre a été enregistré 32 fois à température ambiante dans la plage de nombres d'onde allant de 900 à 4000  $cm^{-1}$  (Thermo Fisher, USA).

##### **IV.3.1.2 Analyse par diffraction des rayon X (DRX)**

Les phases cristallines présentes dans la PFO ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX). Un analyseur de XRD (Bruker D2 phaser XRD, Allemagne), fonctionnant en mode réflexion ( $Cu K\alpha$ ), a été utilisé. Les balayages ont été enregistrés dans une plage d'angle comprise entre 5° et 70° avec une vitesse de balayage de 0,5°  $min^{-1}$ . L'identification des phase a été fait à l'aide d'un logiciel de traitement des fichiers data d'analyse DRX, on utilise la base des données « Crystallography Open Database [COD] »

##### **IV.3.1.3 Analyse par Fluorescence des rayon X**

Les éléments minéraux contenus dans la PFO avant et après l'adsorption des ions plomb ont été déterminés par spectrométrie de fluorescence X (XRF) et la mesure a été réalisée par XRF Panalytical Epsilon 3, Pays-Bas.

##### **IV.3.1.4 Stabilité thermique**

Une balance thermogravimétrique (TGA – DSC, Mettler Toledo TGA/DSC 3 +, Suisse) a été utilisée pour l'analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Un échantillon de PFO a été placé dans un creuset en platine sous un flux de gaz inerte ( $N_2$ ) et chauffé de 20°C à 700°C avec une étape d'augmentation de la température de 10°C  $min^{-1}$ .

#### **IV.3.1.5 Groupes fonctionnels acides (dosage de Boehm)**

Afin d'identifier les groupes acides présents à la surface de la PFO, la méthode de titration de Boehm optimisée a été utilisée (Schönherr et al. 2018). Cette méthode consiste à doser les groupes fonctionnels acides à l'aide des solutions basiques à des forces croissantes : l'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) qui neutralise les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) plus fort que  $\text{NaHCO}_3$  qui neutralise les groupes carboxyliques et lactoniques, et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), la base la plus forte, qui neutralise les trois types d'acides carboxyliques, lactoniques et phénoliques. La titration a été effectuée de la façon suivante : 100 mg de biosorbant a été agité dans 50 mL de chaque solution basique 0,1 N pendant 48h, puis l'excès de base a été dosé avec une solution de  $\text{HCl}$  0,1 N. Pour quantifier les groupes basiques présents à la surface de la PFO.

#### **IV.3.1.6 pH de la charge du point zéro ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ).**

Le  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  est un paramètre très important de la surface du biosorbant. Lorsque la PFO a été mis en suspension dans une solution aqueuse, la concentration d'ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  dans la solution a modifié la charge de surface du biosorbant (Figure V.4). 11 volumes de 50 ml d'eau distillée dans la plage de pH 2 à 12 ont été ajustés en utilisant une solution de  $\text{NaOH}$  0,1N et une solution de  $\text{HCl}$  0,1N et en mélangeant 50mg de la PFO. Ensuite, la suspension a été laissée sous agitation pendant 48 heures à température ambiante. Le pH final à 48h a été enregistré pour calculer le changement de pH. L'évolution entre le pH initial et final a été tracée en fonction du pH initial (axe des x). Dans ce tracé, le pH initial qui correspond à la valeur zéro de la courbe (pH initial – pH final) représente le  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  d'un matériau.

#### **IV.2.3. Tests de Biosorption du plomb sur la PFO et PBP**

Les tests d'adsorption ont été réalisés en mélangeant une quantité connue des supports d'adsorption avec 50 ml d'une solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sous agitation de  $200\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Plusieurs tests d'adsorption ont été réalisés en fonction de différents paramètres tels que la dose de biosorbant, le pH initial de la solution, la température et la concentration initiale de  $\text{Pb}^{2+}$ .

La concentration initiale d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  a été variée entre 20ppm et 150ppm pour la PFO et 20ppm à 400ppm. Pour ajuster la concentration initiale de  $\text{Pb}^{2+}$ , une quantité connue de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a été ajoutée à l'eau pure pour produire les eaux usées synthétiques à la concentration initiale souhaitée d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

Dans le but d'étudier l'effet du pH, le pH de 11 solutions a été varié de 2 à 12 par une solution de NaOH 0,1M pour ajuster la solution basique et HCl 0,1M pour la solution acide.

L'effet des doses de biosorbants a été étudié par l'ajout de quantités de biosorbant suivantes : 50mg, 100mg, 150mg, 200mg, 300mg dans 50mL d'une solution de  $Pb(NO_3)_2$ . De même façon, la température a été variée entre 20°C et 50°C pour l'étude son effet sur l'adsorption.

La concentration des ions plomb  $Pb^{2+}$  avant et après adsorption a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique à plasma à couplage inductif (ICP) (Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA).

La capacité d'adsorption a été calculée par l'équation (1) :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Où q est la capacité d'adsorption des biosorbents ( $mg.g^{-1}$ ), V le volume de solution aqueuse contenant les ions Pb (mL),  $C_0$  la concentration initiale en ions Pb ( $mg.L^{-1}$ ),  $C_e$  la concentration en Pb les ions à l'équilibre ( $mg.L^{-1}$ ) et m la masse des biosorbents (mg).

#### IV.2.4. Isothermes d'adsorption

Les données expérimentales ont été adoptées avec les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich pour en déduire les constantes des isothermes et le maximum de capacité d'absorption calculée en fonction du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) de chaque modèle. Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption sur des sites homogènes du biosorbant (monocouche), tandis que le modèle de Freundlich est utilisé pour représenter l'équilibre empirique pour des surfaces hétérogènes et des systèmes multicouches. L'équation mathématique pour chaque modèle est la suivante :

Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max,b}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

Freundlich

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Où  $C_e$  et  $q_e$  sont respectivement la concentration d'équilibre ( $mg.L^{-1}$ ) et la concentration maximale de soluté adsorbé ( $mg.g^{-1}$ ), lorsque l'équilibre est atteint,  $q_{max}$  est la capacité d'adsorption maximale calculée en ( $mg.g^{-1}$ ), b est la constante de vitesse du modèle de Langmuir ; et n et  $k_f$  sont les constantes de taux de Freundlich.

#### IV.2.5. Cinétique d'adsorption

En utilisant l'étude des essais du temps de contact dans des conditions optimales étudiées auparavant dans cette étude, les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été ajustés par des données expérimentales pour en déduire les modèles cinétiques correspondants.

- *Modèle de pseudo-premier ordre*

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement la capacité d'adsorption en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et à tout instant  $t$ ,  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

- *Modèle de pseudo-second ordre*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement la capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et à tout instant  $t$ , et  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

#### IV.2.6. Étude thermodynamique.

L'effet de la température a été étudié avec des solutions des concentrations en plomb de 150ppm et de  $\text{pH} = 7,5$ . La température a été variée à  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  (Figure IV-11). Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  ont été calculés à partir de l'équation graphique  $\ln K_d = f(1/T)$  selon les équations suivantes

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T}$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e}$$

$$\Delta G^\circ = -RT, \ln K_d$$

Où  $R$  est la constante universelle des gaz ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K),  $C_e$  est la concentration d'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_d$  est le coefficient de distribution,  $\Delta G^\circ$  est l'énergie libre de Gibbs ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$  est l'enthalpie ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), et  $\Delta S^\circ$  est l'entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

#### IV.3. Résultats et discussions

### **IV.3.1. Caractérisation des feuilles d'olivier**

#### **IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Les spectres FTIR de la PFO (Tableau IV.1) montrent que la présence de plusieurs groupes fonctionnels a diminué après l'adsorption du plomb. Les groupes fonctionnels des principaux composés contenus dans les feuilles d'olivier sont identifiés dans les spectres.

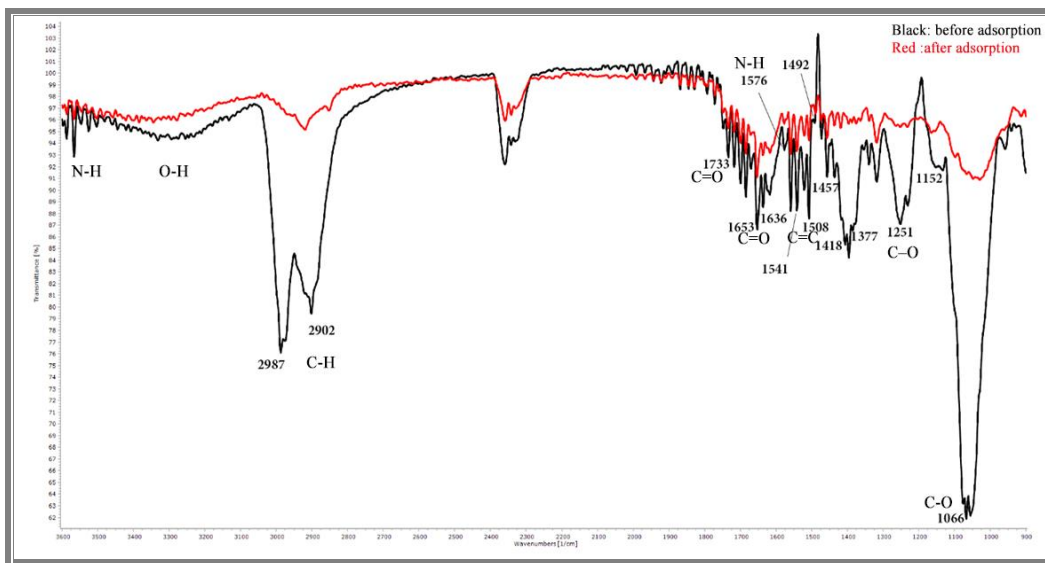
**Tableau IV.1.** Attribution des bandes IR aux groupements fonctionnels présentes dans la PFO

	Avant l'adsorption	Changement après adsorption	Ref
(O-H) et (N-H)	3150-3600	Diminution de l'intensité	[1]
(C-H) et (CH <sub>2</sub> )	2987 et 2902	Diminution de l'intensité des bandes et décalage vers 2919 cm <sup>-1</sup> et 2854 cm <sup>-1</sup>	[2]
(C=O)	1733	/	[3]
(COO) et amides (C=O)	1653 et 1636	Diminution de l'intensité	[4]
(N-H) du groupe amide II	1576-1541	/	[5]
COOH	1418	Disparition	[5]
Déformation (C-H)	1377	Disparition	[3]
Déformation de (C=O) et (OH) des acides carboxyliques	1265-1240	/	[3]
Groupe éther (C-O-C)	1250	Décalage vers 1252 cm <sup>-1</sup>	[3]
Vibrations (C-O)	1066	Diminution de l'intensité	[6]

Une large bande dans les régions de (3150 cm<sup>-1</sup> -3600 cm<sup>-1</sup>) est attribuée aux vibrations (O-H) et (N-H) [1] présentes dans les formes allotropiques de cellulose cristalline ou amorphe [7] (hémicellulose [8], lignine et d'autres composés tels que la pectine) [9]. Après adsorption, l'intensité de cette bande a diminué, cela signifie que les groupes fonctionnels (O-H) et (N-H) sont impliqués dans la liaison de surface des ions plomb. La bande de vibration à 2987cm<sup>-1</sup> et 2902cm<sup>-1</sup> correspondant à (C-H) et (CH<sub>2</sub>) a été décalée vers 2919cm<sup>-1</sup> et 2854cm<sup>-1</sup> respectivement [2]. La déformation (C-H) a été remarquée à 1377cm<sup>-1</sup> correspondant à la cellulose et à l'hémicellulose [3]. Le groupe carbonyle (C=O) se trouve à 1733cm<sup>-1</sup> et il pourrait correspondre aux aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et esters présents dans l'hémicellulose [3]. Des vibrations asymétriques et symétriques des groupements carboxyliques (COO) et amides (C=O) apparaissent respectivement à 1653cm<sup>-1</sup> et 1636 cm<sup>-1</sup> [4] avec une diminution d'intensité après adsorption. Les bandes de déformation de (C=O) et (OH) des acides carboxyliques et des phénols ont été observées à (1265 cm<sup>-1</sup>-1240 cm<sup>-1</sup>). D'autres groupes qui ont été identifiés sont



une vibration du groupe (COOH) étirant symétriquement la cellulose et l'hémicellulose à  $1418\text{cm}^{-1}$  [3], une vibration de la liaison (N-H) du groupe amide II entre  $1576\text{cm}^{-1}$ - $1541\text{cm}^{-1}$  [5], la vibration squelettique aromatique (C=C) de la lignine et de la cellulose à  $1508\text{cm}^{-1}$ , un étirement de (C–O) à  $1250\text{cm}^{-1}$  et décalé à  $1252\text{cm}^{-1}$  après adsorption, le pic attribué au groupe éther (C-O-C) à  $1152\text{cm}^{-1}$  [3], et le pic attribué aux vibrations (C-O) à  $1066\text{cm}^{-1}$  [6] avec une remarquable diminution de l'intensité après adsorption. Comme mentionné précédemment, la comparaison des spectres FTIR de la PFO (Tableau IV.1 et Figure IV-1) montre qu'après adsorption de  $\text{Pb}^{2+}$ , certains groupes fonctionnels ne sont plus observables ou l'intensité de leur signal a considérablement diminué. Ceci est particulièrement observé pour les liaisons O-H, C-H, C=O, C=C et N-H qui correspondent à des groupes fonctionnels d'acide carboxylique, d'alcool, d'aldéhyde, de cétone, de phénol, d'éther et d'amide. Tous confèrent à la surface de la fibre une charge négative. Leur diminution observée dans les spectres FTIR suggère que ces groupes fonctionnels pourraient participer à l'adsorption du plomb, attirant et fixant les ions positifs du plomb.

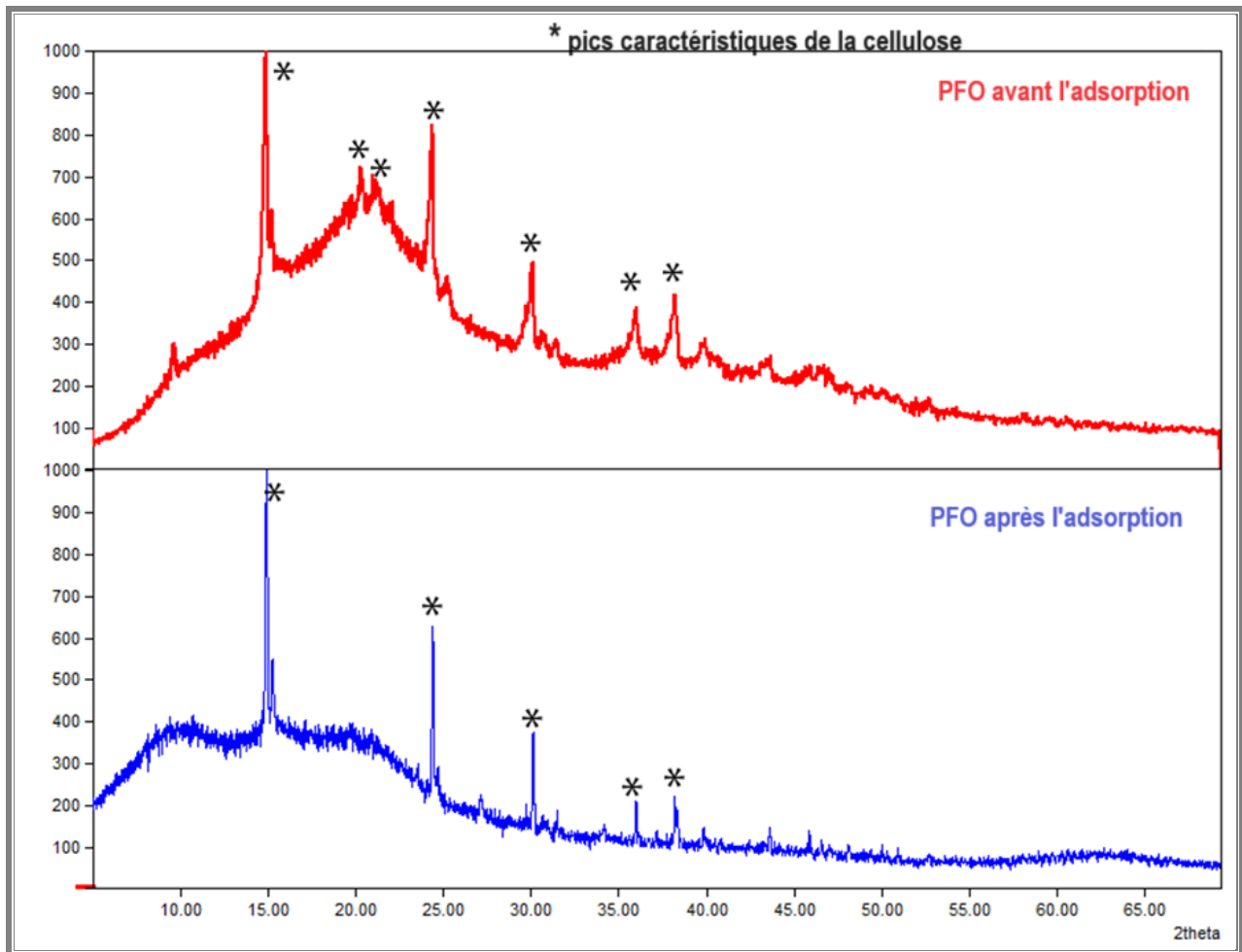


**Figure IV-1:** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la PFO avant et après l'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$

#### IV.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les principaux composants de la PFO sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, où la cellulose peut être cristalline et amorphe et les deux autres sont uniquement amorphes [10]. Le

type de cellulose identifié après l'analyse la diffractogramme des feuilles d'olivier (Figure IV-2) est Cellulose I $\beta$ , comme indiqué par Nishiyama et al. [11]. La structure de la cellulose I $\beta$  a été identifiée dans les deux cas avant et après adsorption du plomb. Le degré de cristallinité a légèrement diminué au cours de l'adsorption, passant de 29,0 % à 27,6 %, ce qui suggère que le plomb adsorbé pourrait modifier la structure de l'adsorbant en créant des liaisons qui changent l'orientation et perturbent la cristallinité [12].



**Figure IV-2.** Diffractogramme de la PFO avant et après l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$

#### IV.3.1.3 Analyse par Fluorescence des rayon X

L'analyse qualitative des minéraux contenant dans les feuilles d'olivier par la Fluorescence des rayon X (Tableau IV.2) montre que la poudre des feuilles d'olivier contient des cations avec des concentration très faibles « trace », autres cations se trouvent en concentrations relativement élevé et ces concentrations ne sont pas les mêmes avant et après adsorption. Ces métaux identifiés sont

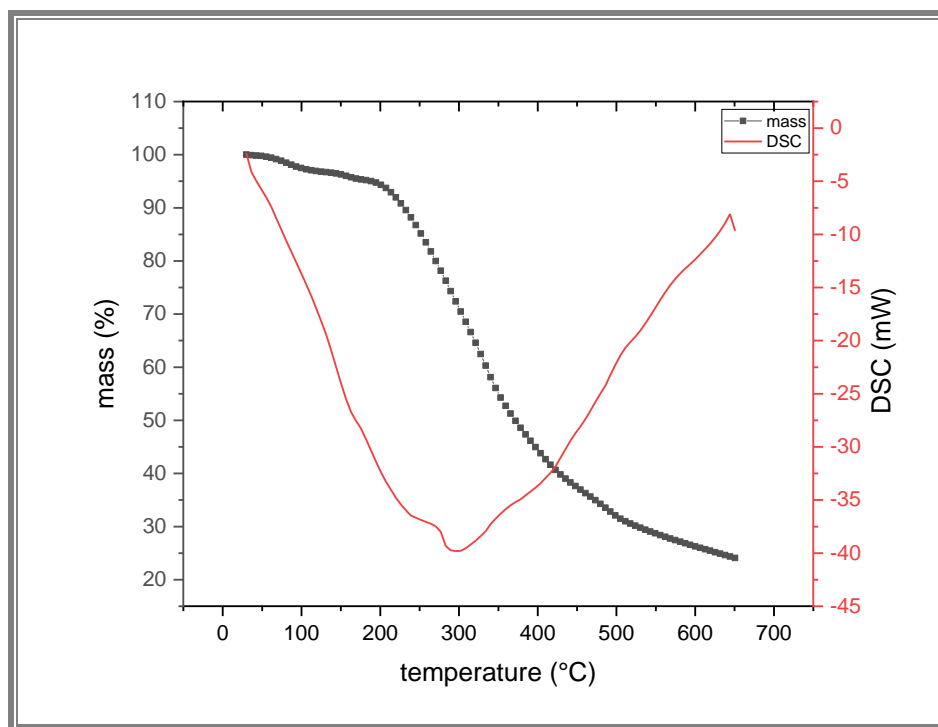
Mg, Al, K, Ca, Fe et Pb. Parmi eux, le K et le Ca sont présents en plus grande quantité que les autres, étant avant adsorption à une concentration de 2,6 % et 14,1 % (m/m) respectivement. La teneur en K et en Ca a diminué pendant l'adsorption, passant respectivement à 0,1 et 10,8 % (m/m). Alors que la teneur en plomb a augmenté pendant l'adsorption de < 0,1 à 16,6 % (m/m), cela suggère que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  ont été impliqués dans le processus d'adsorption par échange d'ions la poudre des feuilles d'olivier libère ces cations et capte les ions de  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Tableau IV.2.** Principaux minéraux présents dans la PFO avant et après l'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$

	Éléments Métallique (% m/m)					
	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>
Avant l'adsorption	0.082	0.033	2.65	14.089	0.164	0.0016
Après l'adsorption	0.035	0.075	0.114	10.761	0,115	16,625

#### IV.3.1.4 Stabilité thermique

L'analyse Thermo Gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été montrée par les courbes de la (Figure IV-3), la courbe présente deux tronçons principaux, le premier (< 220°C) pour l'évaporation de l'eau et le second qui correspond à la décomposition thermique entre 220°C et 500°C. Trois ruptures de pente sont observées dans cette région, et elles correspondent à des volatilisations successives de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine. La première étape 220-400°C est une forte perte de masse et correspond au début de la décomposition des trois composés en même temps, et l'hémicellulose doit être complètement décomposée à 325°C. La deuxième étape 400-500°C, A ce stade, la cellulose est complètement décomposée et une partie de la lignine. Au troisième stade, au-dessus de 500°C, se produit uniquement la décomposition de la lignine. La courbe de DSC obtenu lors de la pyrolyse de l'échantillon est composée d'un grand pic, correspondant à la conversion de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine. La courbe de DSC est apparu dans un grand pic en raison du chevauchement des courbes de chacun des trois composés [13].



**Figure IV-3.** Courbe de l'analyse thermo gravimétrique (ATG) et de l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la PFO

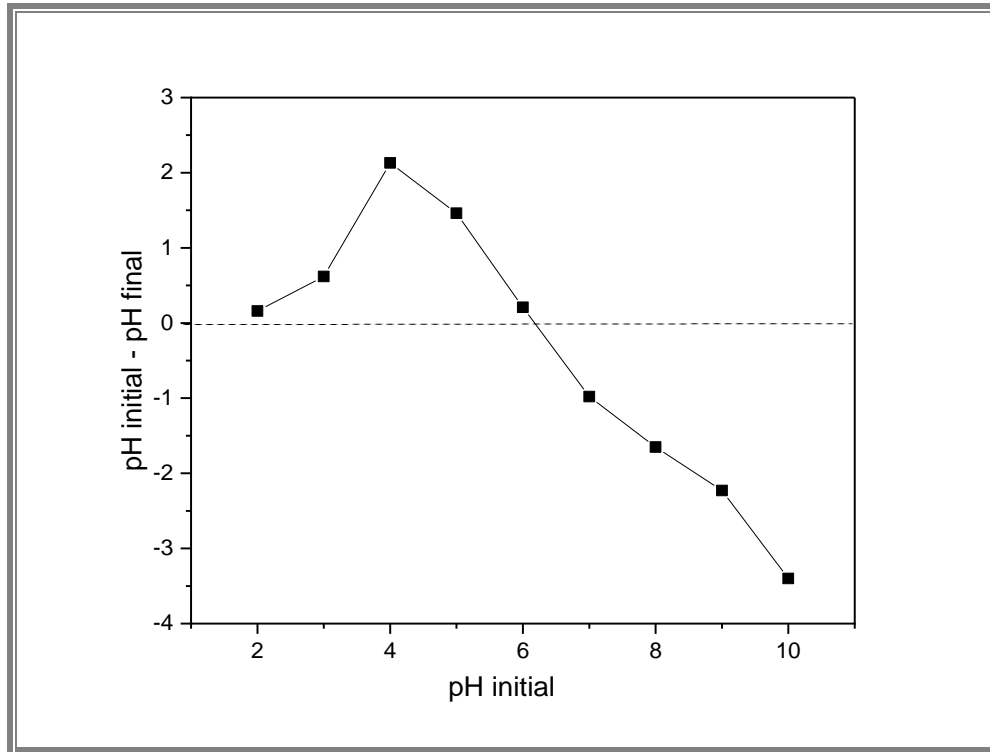
#### IV.3.1.5 Groupes fonctionnels acides (dosage de Boehm).

La détermination des fonctions acides à la surface de PFO par la méthode de Boehm montre que la PFO contenait  $0,21\text{mmol.g}^{-1}$  de groupements carboxyliques,  $0,47\text{mmol.g}^{-1}$  de groupements lactoniques et  $3,10\text{mmol.g}^{-1}$  de groupements phénoliques comme composants de structure lignocellulosique de la PFO. La quantité de groupes acides totaux est de  $3,78\text{mmol.g}^{-1}$ , ce qui est supérieur aux groupes basiques présentés à  $0,102\text{mmol.g}^{-1}$ . Ces groupements confèrent un caractère acide à la surface de PFO favorisant l'adsorption des cations tels que  $\text{Pb}^{2+}$ . Le mécanisme d'adsorption des cations lorsque les groupes acides sont impliqués pourrait être la protonation de l'hydrogène de ces groupes. La libération d'hydrogène de la PFO peut être confirmée par la diminution des bandes de C-H ( $2919\text{cm}^{-1}$  et  $2854\text{cm}^{-1}$ ) et O-H ( $3150\text{cm}^{-1}$ - $3600\text{cm}^{-1}$ ) dans les spectres FTIR (Figure IV-1), qui correspondent aux groupes acides.

#### IV.3.1.6 pH de la charge du point zéro ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )

La variation de pH de la solution a permis de déterminer le  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  correspondait à un  $\text{pH}_i$  de 6,2. Cela signifie que la PFO a une charge de surface positive dans une solution dont le pH est inférieur à 6,2 et au-dessus de cette valeur, la charge de surface devient négative, augmentant la négativité avec le  $\text{pH}_i$ . Dans la région de charge négative, la surface de PFO peut attirer des

charges positives plus fortes telles que les cations de métaux lourds, que dans la région de charge positive[14].



**Figure IV-4.** pH de la charge du point zéro ( $pH_{zpc}$ ) de la PFO

### IV.3.2. Effets des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO

#### IV.3.1.1 Effet du pH

(Figure IV-5) montre la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) de la PFO en fonction du pH dans la gamme de pH de 3 à 9. La capacité d'adsorption à  $pH=3$  est la plus faible  $q_e = 27,51 \text{ mg.g}^{-1}$ . Le  $q_e$  a légèrement augmenté dans la région de pH de 3 à 6, où les protons (ions  $H^+$ ) entrent en compétition avec les ions  $Pb^{2+}$  pour occuper les sites sur la surface de PFO. De plus, dans cette région, la charge de surface de la PFO est positive, selon  $pH_{zpc}$  ; paramètre clé dans l'adsorption des cations. De pH 5 à 6, il y a eu une légère diminution de la capacité d'adsorption qui peut s'expliquer par la conversion de  $Pb^{2+}$  en  $Pb(OH)^-$  et  $Pb(OH)_2$ , qui commence environ à  $pH = 5$ . Le même comportement d'adsorption du plomb sur le bois a été remarqué par Cruz-Lopes et al.[15]. La capacité d'adsorption maximale a été observée à  $pH = 7,5$ ,  $q_e = 60,19 \text{ mg.g}^{-1}$ , principalement en raison de l'intensification de la charge négative de surface de PFO causée par l'augmentation du pH. Les trois formes de Pb ( $Pb^{2+}$ ,  $Pb(OH)^-$  et  $Pb(OH)_2$ ) sont présentes dans la

solution à un pH supérieur à 6, mais si le pH continue à augmenter, il provoque la formation de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  qui est insoluble et peut rester sous forme des particules en suspension.

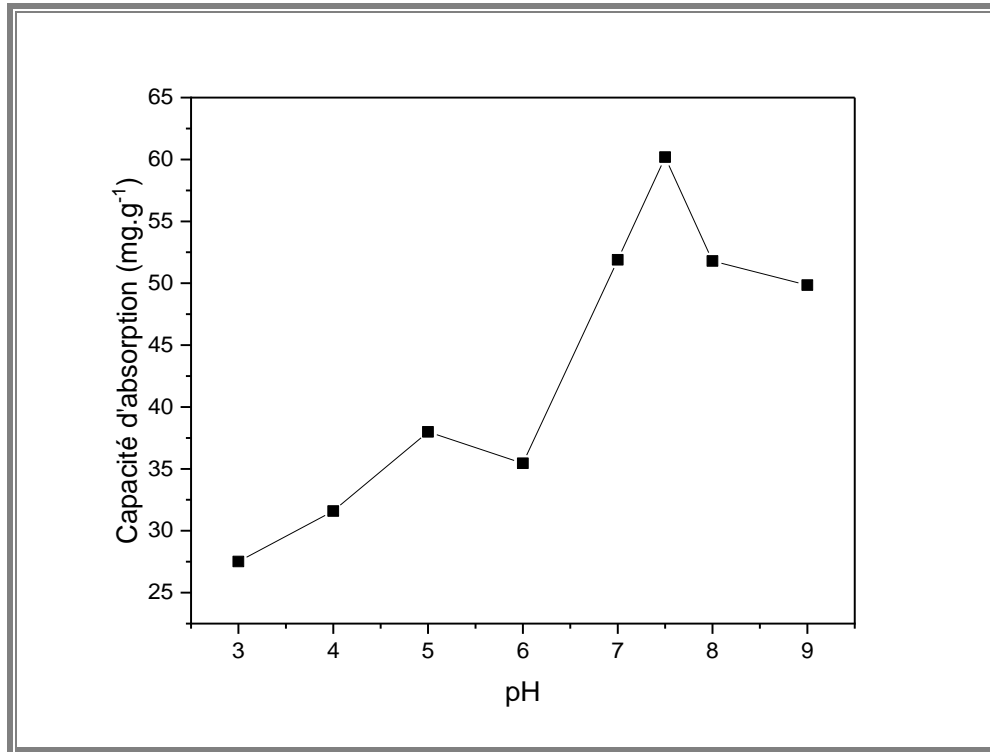
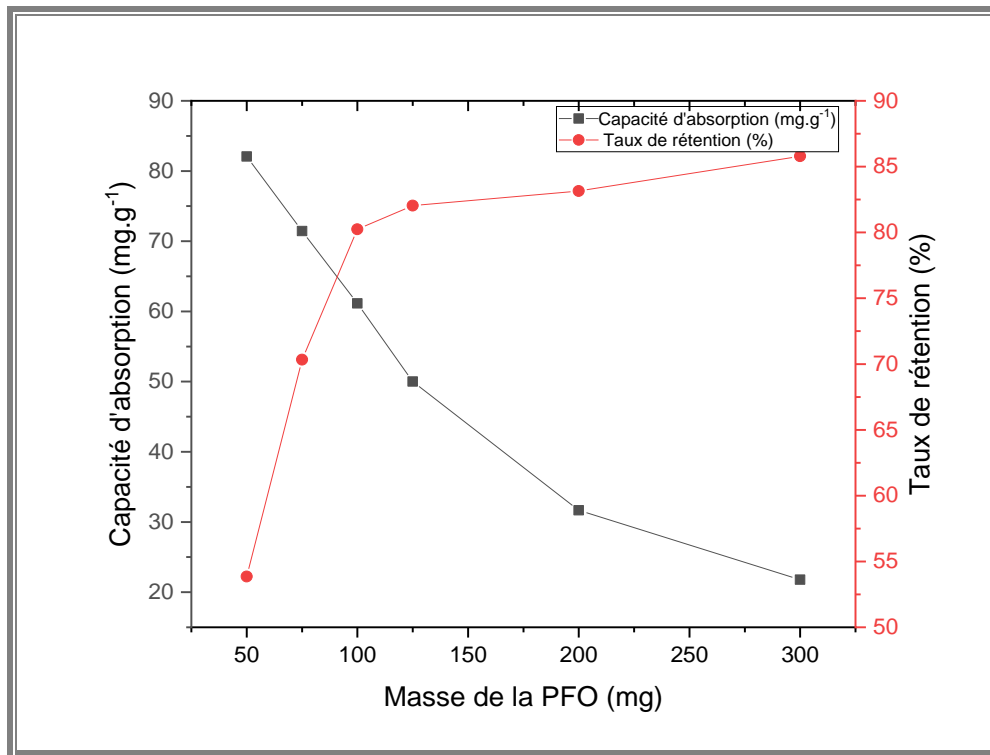


Figure IV-5. Effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$  sur la PFO

### IV.3.1.2 Effet de la dose de la PFO

La Figure IV-6 montre l'effet de la dose de biosorbant sur l'adsorption et la rétention des ions plomb par la PFO. Pour une dose de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , le taux d'élimination du Pb était d'environ 52 % et le  $q_e=81,44 \text{ mg.g}^{-1}$ . Le faible taux d'élimination du biosorbant pourrait être causé par la saturation rapide des sites actifs de la PFO, en raison de la faible masse de la PFO. Le taux d'élimination augmente avec la concentration d'adsorbant jusqu'à ce que la dose de PFO soit de  $2 \text{ g.L}^{-1}$ . Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de nombre des sites actifs disponibles pour capturer les cations de Pb en raison de l'augmentation de la masse de la PFO. Ensuite, pour des doses de supérieures à  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , la PFO a tendance à s'agréger. La formation d'agrégats a diminué la surface de contact disponible et par conséquent les sites actifs pour adsorber le Pb, entraînant une diminution du taux d'élimination, même si la PFO est présent en plus grande quantité. Pour cela, la capacité d'adsorption diminue fortement avec l'ajout de PFO, pour une même concentration initiale en plomb, car sa valeur est calculée à partir de la quantité de plomb adsorbée par unité de masse de la PFO.



**Figure IV-6.** Effet de la dose de la PFO sur la capacité d'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$

### IV.3.1.3 Effet de la concentration initiale et de temps de contact

L'effet de la concentration initiale en ions de Plomb  $Pb^{2+}$  a été étudié en faisant varier la concentration initiale en plomb de 20 à 150. (Figure IV-8). L'augmentation de la concentration initiale a provoqué une augmentation de la quantité adsorbée du polluant jusqu'à la saturation de tous les sites actifs existant à la surface de la PFO, environ  $C_0 = 80ppm$  avec un  $q_e$  maximal d'environ  $66,1mg.g^{-1}$  pour  $C_0 = 83,3ppm$ . La capacité d'adsorption a augmenté avec le temps jusqu'à atteindre un plateau, au temps de 5min (Figure IV-7). Pour toute concentration initiale de Pb, le PFO est devenu saturé à ce moment.

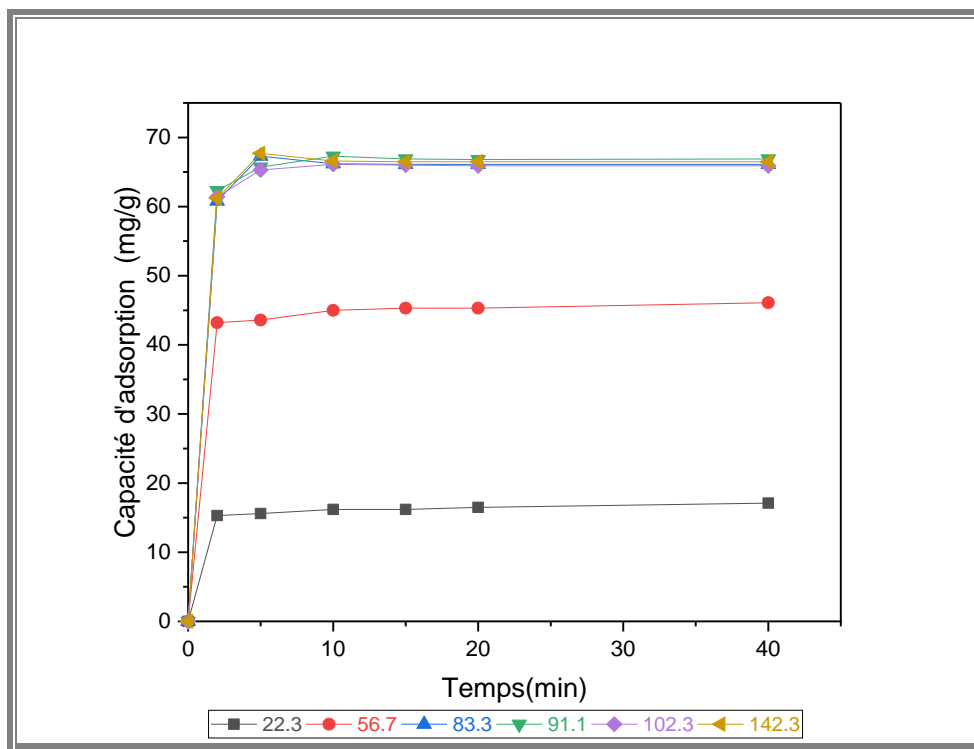
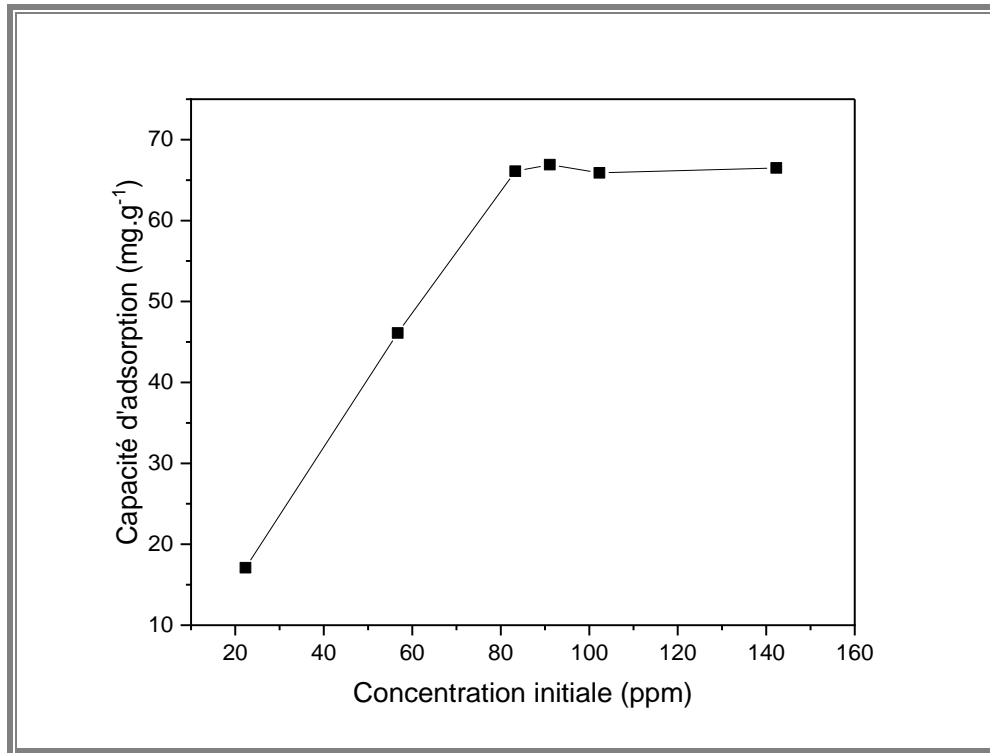


Figure IV-7. Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PFO

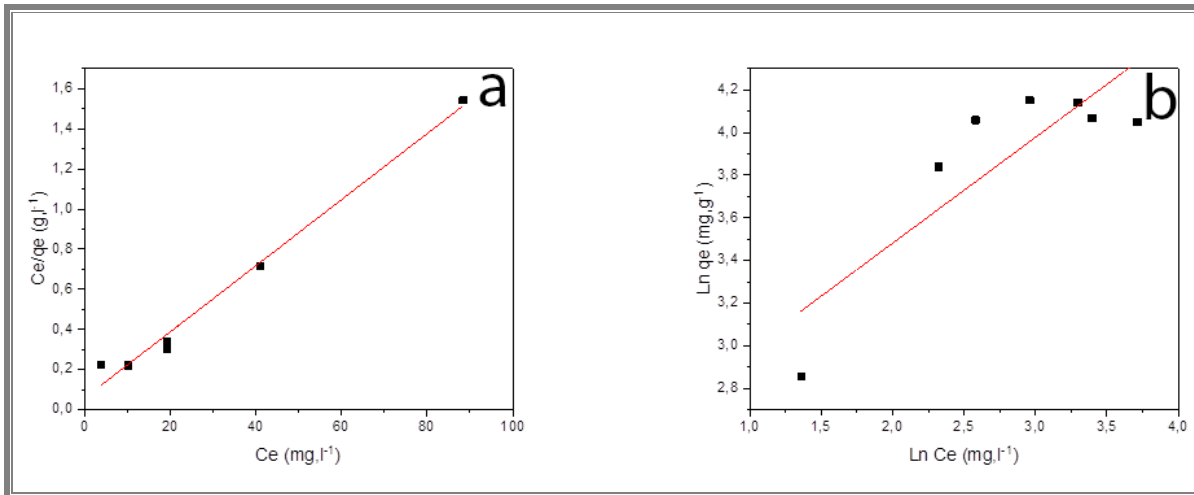




**Figure IV-8.** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PFO

#### IV.3.1.4 Isothermes d'adsorption des ions de plomb $Pb^{2+}$ sur PFO

L'ajustement des modèles d'adsorption (Figure IV-9) et (Tableau IV.3) indique que le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,64$ ) est inférieur à celui du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,994$ ). Le meilleur ajustement du modèle est de Langmuir, implique qu'une adsorption monocouche à la surface de l'adsorbant se forme et qu'au point de saturation chaque site actif était occupé par un cation Pb. La majorité des métaux lourds adsorbés sur les biosorbants peuvent être décrits par le modèle de Langmuir [16].



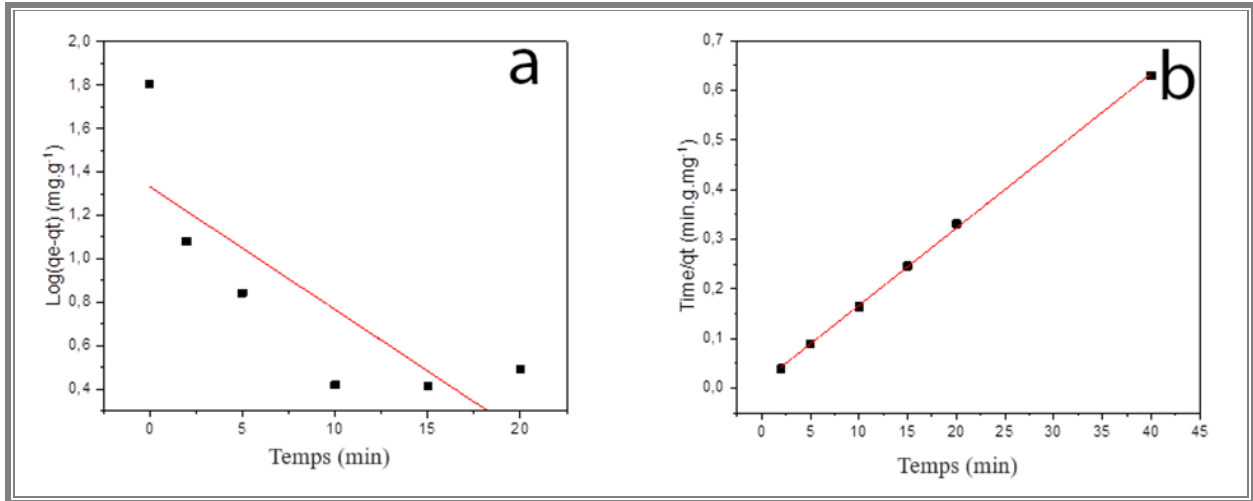
**Figure IV-9.** Isothermes d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur PFO : (a) isotherme de Langmuir, (b) isotherme de Freundlich

**Tableau IV.3.** Constants des isothermes d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur PFO

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	B	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
68.96	0.425	0.994	0.627	12.34	0,64

#### IV.3.1.5 Cinétique d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur PFO

Selon les résultats présentés dans le Tableau IV.4, le modèle de pseudo-second ordre s'adapte mieux aux données expérimentales ( $R^2 = 0,999$ ) que le modèle de pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0,42$ ). quand L'adsorption suit le modèle de Langmuir avec une cinétique de modèle de pseudo-second ordre, cela indique que les cations Pb<sup>2+</sup> se lient à la surface de l'adsorbant par chimisorption [17], cette hypothèse a été confirmée par les analyses FRX avant et après adsorption



**Figure IV-10.** Courbes des modèles cinétiques. (a) : pseudo premier, (b) pseudo deuxième ordre

**Tableau IV.4.** Constantes des modelés cinétiques d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur la PFO

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
0.42	0.053	8.99	0.999	0.022	66.66

#### IV.3.1.6 Étude thermodynamique d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur la PFO

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Pb sur la PFO sont présentés dans (Tableau IV.5) et (Figure IV-12). Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de la PFO diminue avec la température. Cela signifie que l'adsorption des cations Pb sur la PFO est une réaction exothermique. Le  $\Delta H^\circ$  négatif confirme cette observation. Le  $\Delta G^\circ$  négatif indique que l'adsorption se produit spontanément et le  $\Delta S^\circ$  décrit le caractère aléatoire à l'interface solide/liquide lors de la sorption [5].

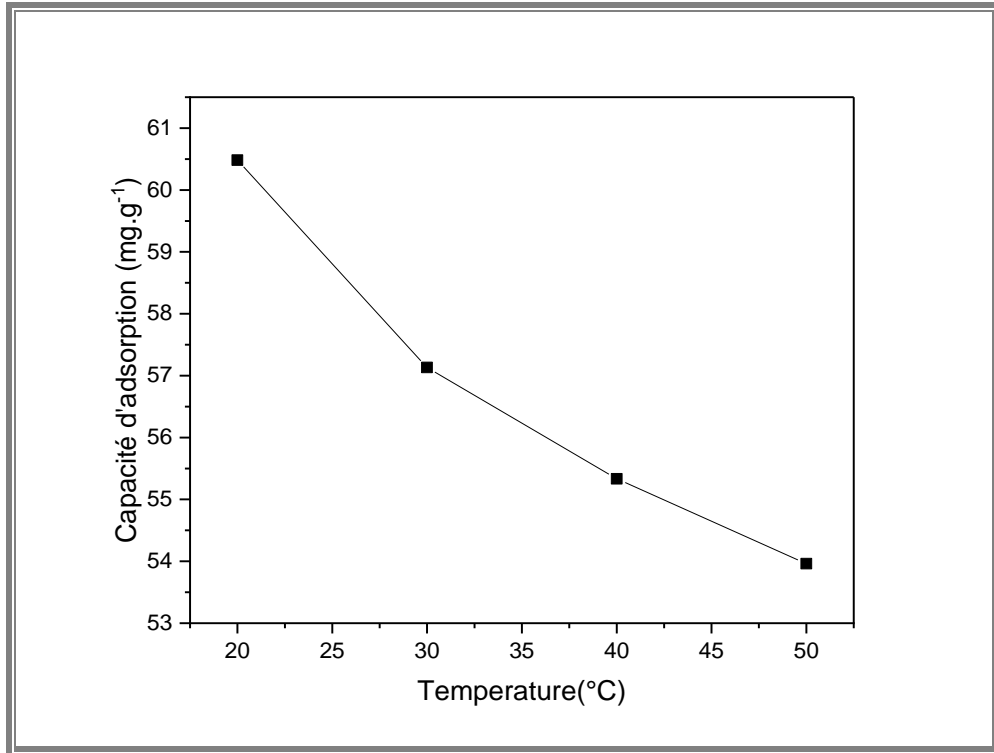


Figure IV-11. Effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur la PFO

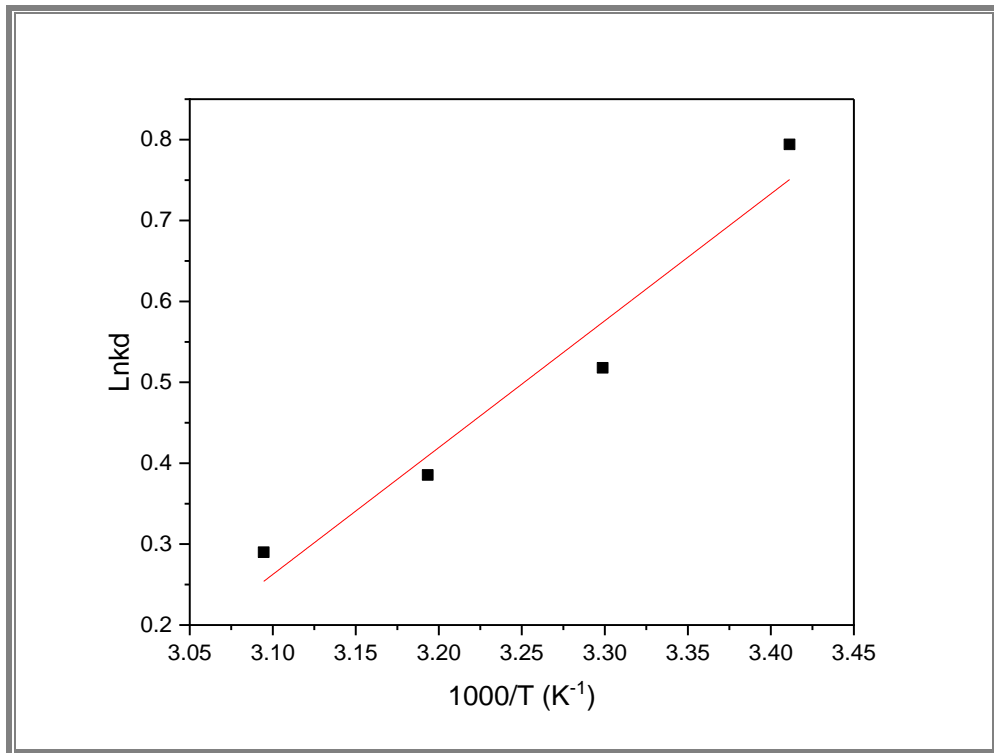


Figure IV-12. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du pb sur la PFO

**Tableau IV.5.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PFO

T (K°)	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
293.15	-1,94	-13,04	-38,24	0.952
298.15	-1,31			
303.15	-1,00			
313.15	-0,78			

#### IV.3.1.7 Mécanisme d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PFO

La Figure IV-13 montre que l'adsorption du plomb est proportionnelle à la libération d'autres cations tels que  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Mg^{2+}$ , ainsi de la diminution du pH, ce qui confirme que l'adsorption du plomb sur la PFO est un échange d'ions. La quantité de cations impliqués dans l'échange d'ions a été calculée par bilan massique des concentrations initiale et finale de cations dans la solution lors de l'adsorption du plomb. Les résultats du (Tableau IV.6) montrent que le nombre d'équivalents de cations plomb adsorbés est supérieur à la somme des cations libérés. Cela signifie que les cations de plomb se lient à la surface de la PFO principalement par échange d'ions, mais d'autres mécanismes doivent être pris en compte. Par exemple, les sites actifs formés par  $H^+$  libèrent ; comme indiqué par l'analyse FTIR et confirmé par la diminution du pH de la solution après adsorption du plomb. D'autres mécanismes peuvent être les interactions entre les cations Pb et les charges négatives de la surface de la PFO, qui augmentent avec le pH. Selon cela, les mécanismes d'adsorption des cations Pb sur la PFO sont présentés dans (Figure IV-14).

**Tableau IV.6.** Échange des cations entre la PFO et la solution

Cations	$Pb^{+2}$	Cations Échangé			La somme des cations échangé
		$Ca^{+2}$	$K^+$	$Mg^{+2}$	
Normalité (N)	0.259	0.053	0.062	0.033	0.148

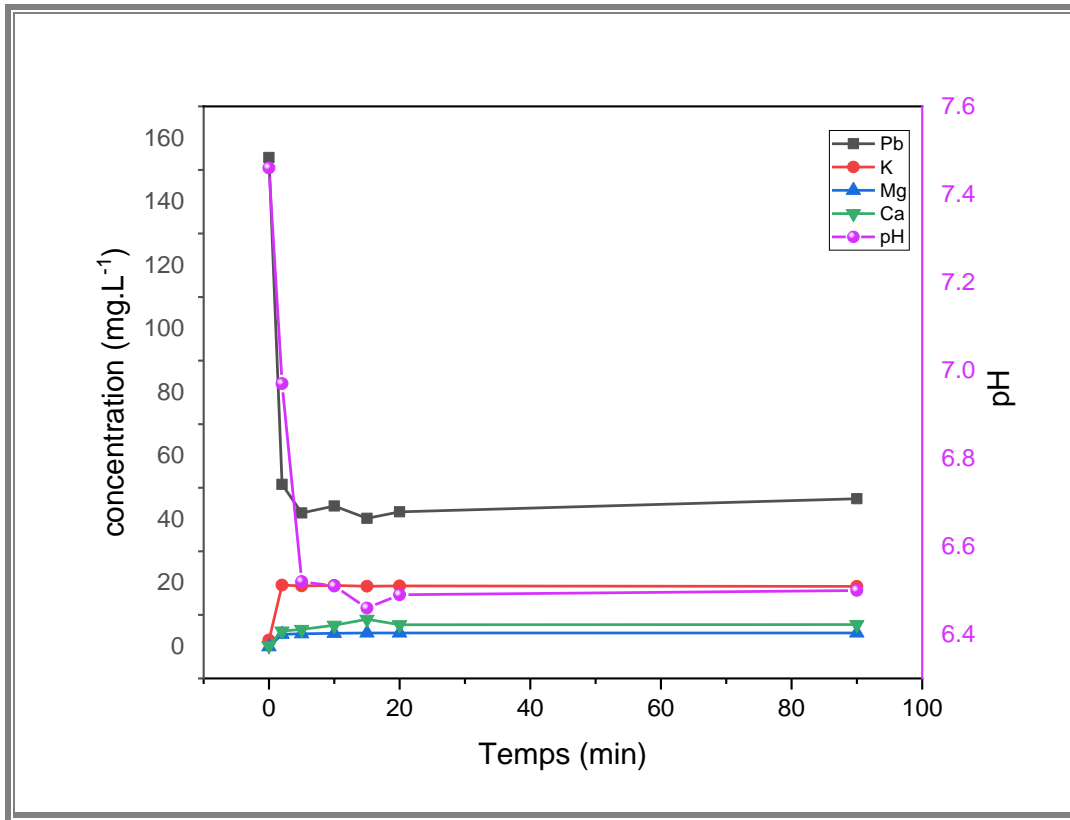


Figure IV-13. Évolution des concentrations des cations au cours de l'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur la PFO

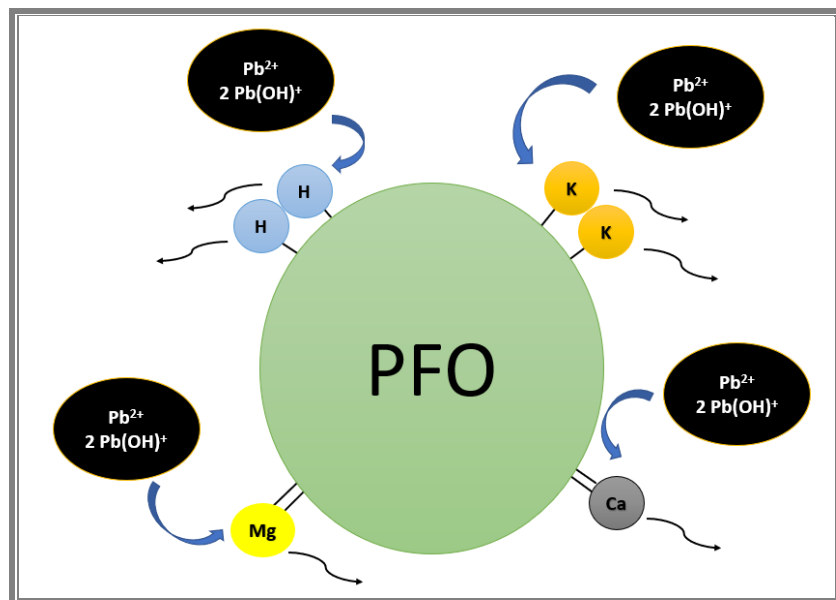
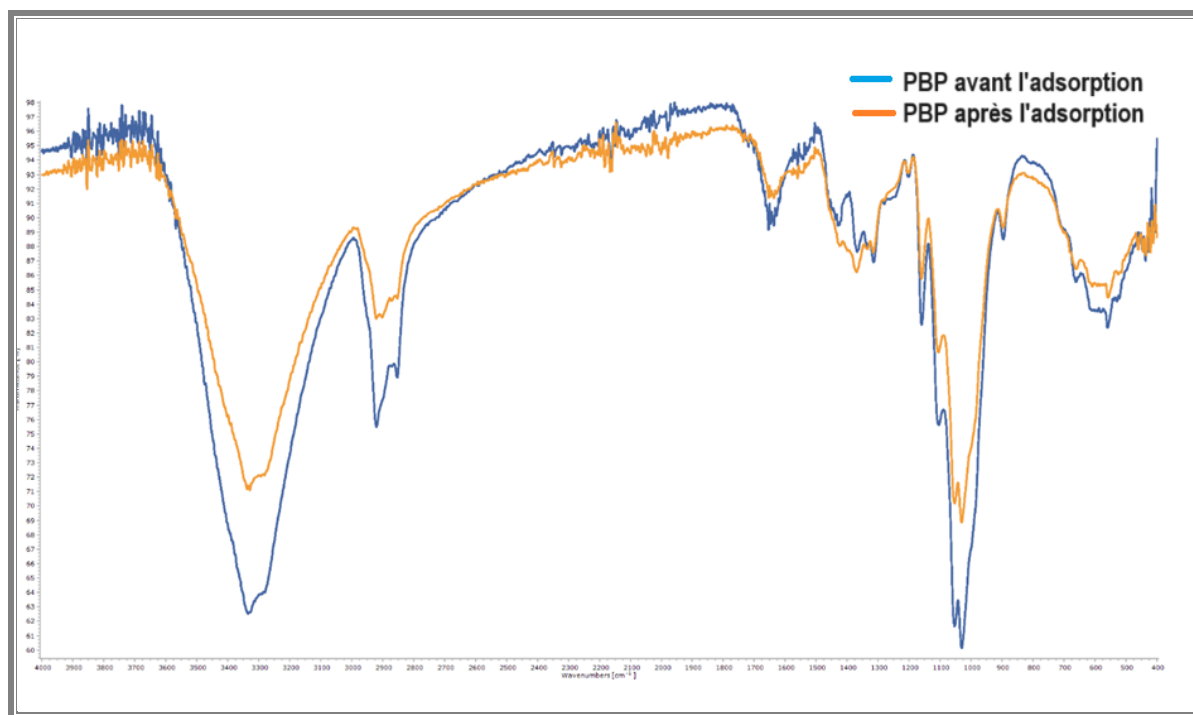


Figure IV-14. Mécanisme d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur la PFO

### IV.3.3. Caractérisation de la poudre des boues papetières

#### IV.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Figure IV-15 révèle que les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier. Les Boues de papiers, principalement composées de matériaux lignocellulosiques et d'autres composants tels que la kaolinite, la calcite, et le quartz [18], utilisent le carbonate de calcium comme agent de blanchiment [19], ces composés ont été identifiés par l'analyse de rayon X (Figure IV-16). La bande située entre  $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupement hydroxyle (OH), présent dans la structure de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine [20]. Les bandes d'absorption à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $2853\text{ cm}^{-1}$  sont associées à l'élongation C–H des molécules [21]. La bande à  $1560\text{ cm}^{-1}$  caractérise les vibrations des groupes C=O (groupes carboxyliques), tandis que celle à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1369\text{ cm}^{-1}$  sont due à la vibration du  $\text{CaCO}_3$  (calcite) [18]. Les bandes à  $1430\text{ cm}^{-1}$  et  $1315\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'allongement des liaisons  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  due à la présence de la lignine [22]. La bande de  $1031\text{ cm}^{-1}$  et  $1105\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison C-O-C correspondants au cellulose [20]. Quant à les bandes  $1105\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$  et  $661\text{ cm}^{-1}$ , elle est due aux liaisons Si-O, tandis que la bande à  $896\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations  $\text{CaCO}_3$  [23] la band  $543\text{ cm}^{-1}$  révèle la présence de kaolinite par la vibration de Al–O–Si. la kaolinite est aussi a été identifié par les bands entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ , la band  $1635\text{ cm}^{-1}$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$  [19]. Peu de différences ont été observées entre les spectres FTIR avant et après l'adsorption, que ce soit en termes de forme de la bande ou d'intensité, ce qui indique que des fonctions telles que O-H, C-O et C=O ont participé au processus d'adsorption.



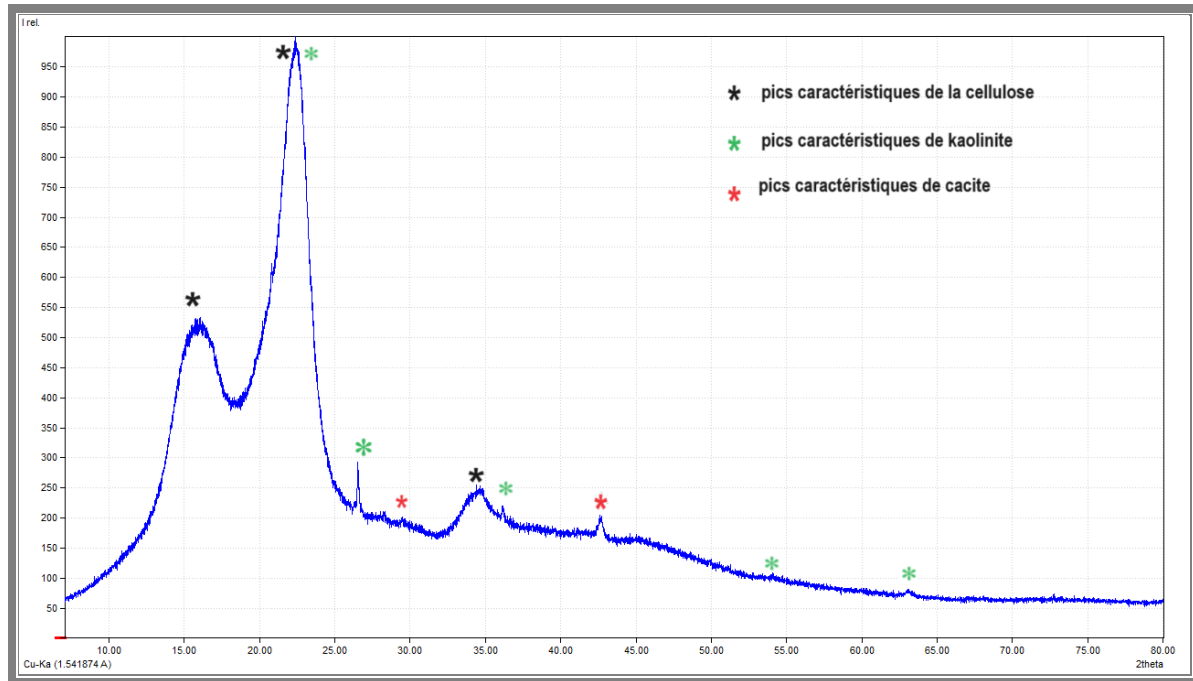
**Figure IV-15.** Spectre Infrarouge à transformée de Fourier de la PBP avant et après l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$

### IV.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du diffractogramme (Figure IV-16) confirme la nature majoritairement cellulosique de la poudre PBP, avec la présence de charges minérales habituellement utilisées dans la fabrication du papier. La poudre se présente sous une forme des mélanges des phase cristallins et des phase amorphes.

Les principaux pics observés sur le diffractogramme peuvent être attribués à la cellulose, qui est le composant majoritaire. La cellulose cristalline présente des pics caractéristiques vers  $16^\circ$ ,  $22^\circ$  et  $34^\circ$  ( $2\theta$ ). On note également la présence de  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  de kaolinite utilisé lors de la fabrication du papier vers  $26.6^\circ$ ,  $34.9^\circ$ ,  $54.9^\circ$  et  $62.4^\circ$  ainsi la présence de calcite  $CaCO_3$  vers  $29.4^\circ$  et  $43.2^\circ$ . La fraction amorphe est correspondant à plusieurs composés, la fraction amorphe de cellulose ainsi l'hémicellulose et la lignine, et le quartz  $SiO_2$ .





**Figure IV-16.** Diffractogramme de la PBP

#### IV.3.1.3 pH de la charge du point zéro ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{pze}}$  des PBP influence grandement le processus d'adsorption. Pour surveiller la charge de surface de PBP. Le pH de point zéro ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) est d'environ de 7 (Figure IV-17). De plus, on peut conclure qu'une fois le pH est inférieur à 7, la charge de surface PBP est positive, ce qui signifie qu'elle est plus attractive pour les charges négatives, et au-dessus de cette valeur de pH, la charge de surface PBP est négative, ce qui signifie plus qu'elle attire les charges positives, cela explique la valeur optimale de la capacité d'adsorption est à  $\text{pH} = 10$  qui est une valeur supérieure à  $\text{pH}_{\text{zpc}}$

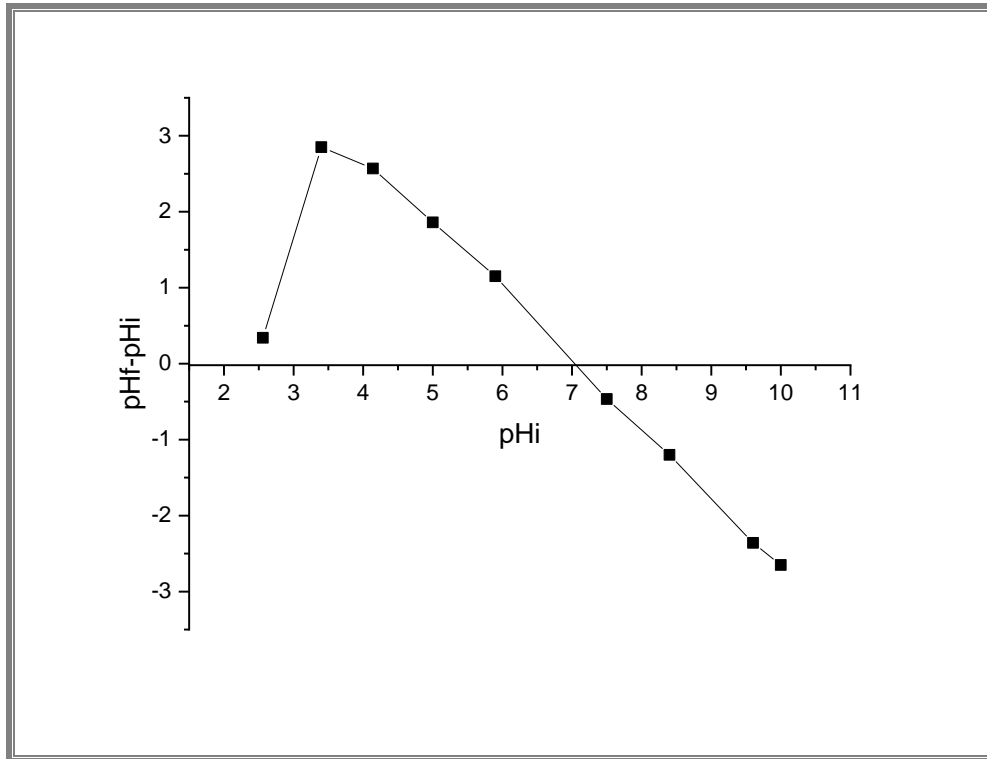
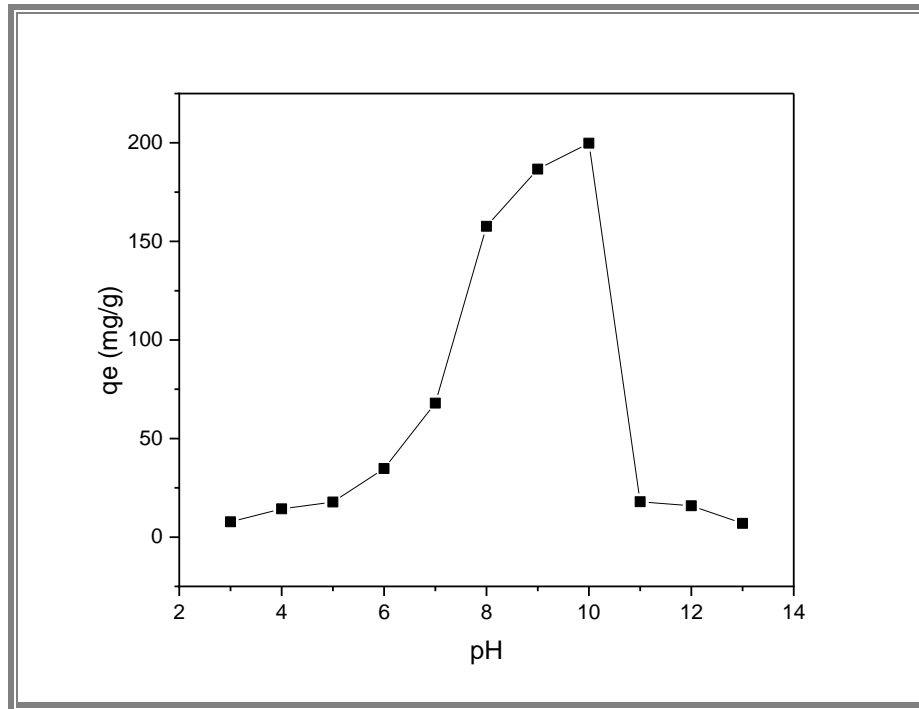


Figure IV-17. pH de la charge du point zéro de la PBP

#### **IV.3.4. Adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP**

##### **IV.3.1.1 Effet du pH**

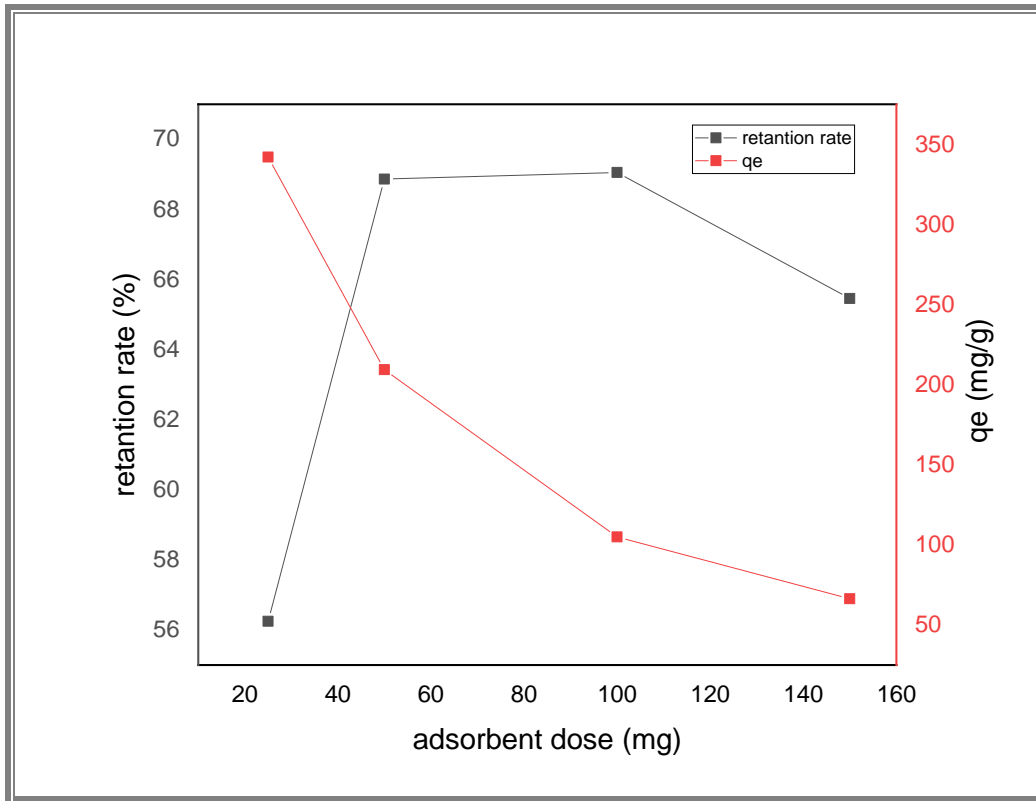
L'étude de l'effet de la variation du pH sur la capacité d'adsorption du plomb sur la PBP a été réalisée sur des solutions de  $Pb_2(NO)_3$  avec une concentration initiale du plomb de  $200mg.L^{-1}$ , testées à différents pH entre (3-13), ont été faites selon le protocole suivant : 50mg de PBP sont introduits dans une solution de 50ml de la solution métallique. Chaque solution de pH a été ajustée en utilisant HCl 0,1N et NaOH 0,1N. Le mélange est agité à une vitesse de 200 rpm à température ambiante. La Figure IV-18 montre les valeurs de capacité d'adsorption augmentent avec l'augmentation du pH lentement lorsque le  $pH < 7$ , dans cette plage de pH, la surface de PBP est chargée positivement comme mentionné dans l'étude  $pH_{PZC}$ , et les ions de  $H^+$  chargés positivement entrent en compétition avec les ions de plomb pour occuper les sites actifs. La deuxième étape entre  $pH = 7$  et  $pH = 10$ , il y a une augmentation rapide de la capacité d'adsorption au maximum de la capacité d'adsorption à  $pH = 10$ , à ce stade, la surface des PBP ont une charge négative de sorte que l'adsorption des charges positives telles que les ions plomb devient plus facile, ainsi, Le plomb dans cette intervalle peut se présenter sous différentes formes, telles que  $Pb^{2+}$ ,  $PbOH^+$  et  $Pb(OH)_2$  [24], les deux premiers sont adsorbables. La dernière étape  $pH > 10$ , la capacité d'adsorption diminue plus rapidement car la plupart des ions plomb se transforment en précipité de forme  $Pb(OH)_2$ .



**Figure IV-18.** Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

#### IV.3.1.2 Effet de la dose du PBP

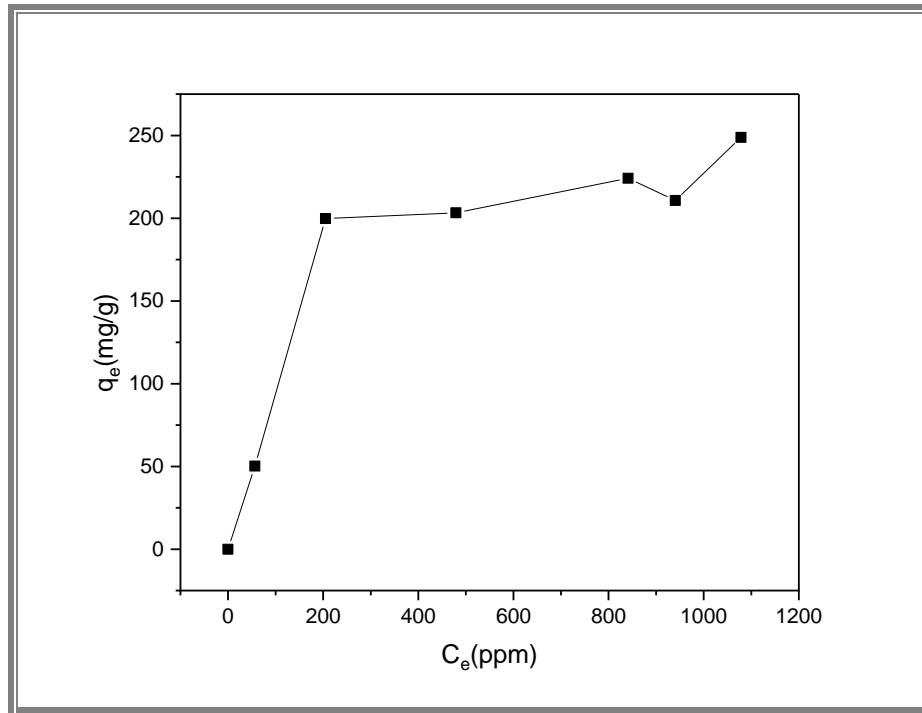
La Figure IV-19 montre que pour une dose faible (25mg) le taux d'élimination des ions plomb est de 56,25% à partir d'une concentration initiale de 300ppm. À ce stade, la surface du PBP était entièrement saturée d'ions plomb. Le processus d'adsorption s'arrête, malgré la présence d'une abondance d'ions plomb. Avec l'ajout des quantités plus de PBP, la valeur maximale du taux d'élimination des ions plomb est de 68 % à 50 mg, avec une capacité d'adsorption de  $q_e = 209,34 \text{ mg.g}^{-1}$ . Après cela, l'augmentation de la quantité de PBP est inutile, car le taux d'adsorption est presque constant, et cela est dû à l'agrégation de PBP, donc la surface spécifique de PBP ajoutée est presque constante, quelle que soit la quantité de PBP ajoutée



**Figure IV-19.** Effet de la dose de la PBP sur la capacité d'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup>

#### IV.3.1.3 Effet de concentration initiale

La Figure IV-20 montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en plomb dans la solution jusqu'à ce qu'un plateau apparaisse à une concentration initiale d'environ de 200 ppm. À cette concentration, la capacité d'adsorption atteint un équilibre dynamique avec une capacité d'adsorption  $q_e = 199,30 \text{ mg.g}^{-1}$ , indiquant que les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont complètement chargés. Cela signifie que l'adsorbant ne peut plus adsorber de plomb supplémentaire à partir de la solution. Les résultats suggèrent que l'adsorption du plomb est un processus dépendant de la concentration, où une augmentation de la concentration en plomb dans la solution entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. À ce stade, l'adsorbant est saturé et ne peut plus adsorber de plomb supplémentaire.



**Figure IV-20.** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP.

#### IV.3.1.4 Cinétique d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP

Les résultats présentés dans le Tableau IV.7 fournissent un résumé des paramètres cinétiques atteints à l'application des modèles cinétiques obtenus à partir de la Figure IV-21 et Figure IV-22. Le tableau montre que les données expérimentales correspondent mieux au modèle de pseudo second ordre qu'au modèle de pseudo premier ordre selon le  $R^2$ , les valeurs de  $R^2$  pour le modèle de pseudo second ordre sont supérieures est 0.99, et 0.17 pour le pseudo modèle du premier ordre, la valeur calculée de  $q_{max}$  par le pseudo modèle du second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement.

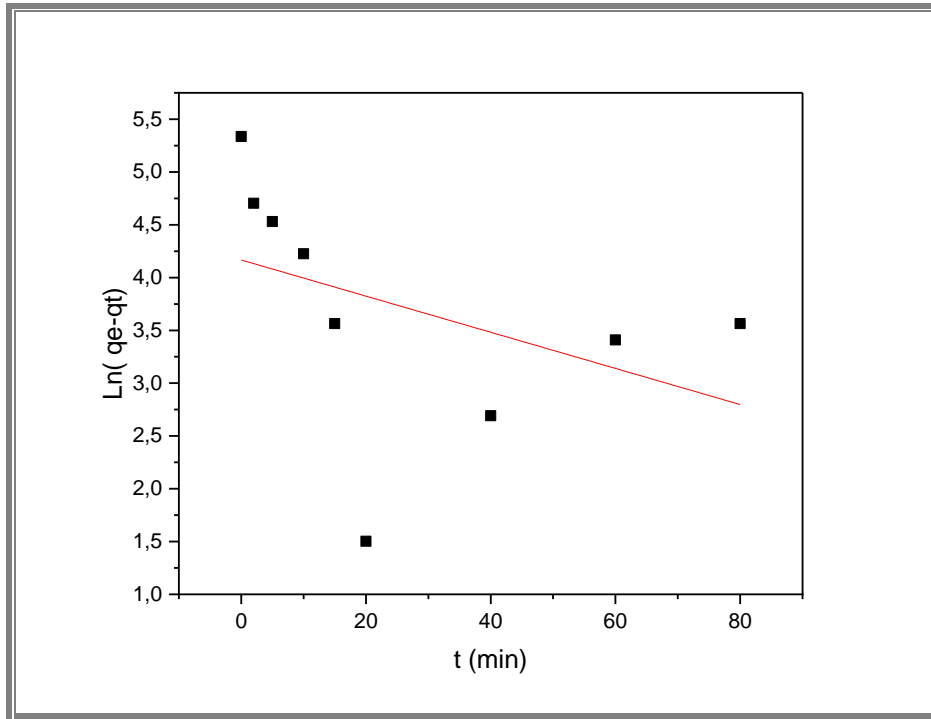


Figure IV-21. Courbe de modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

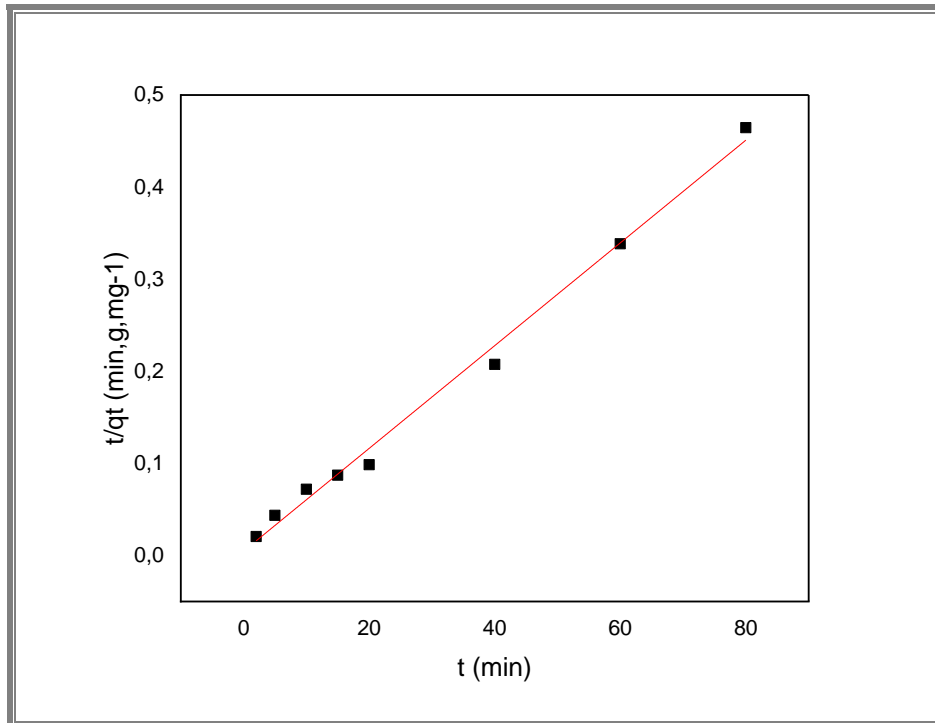


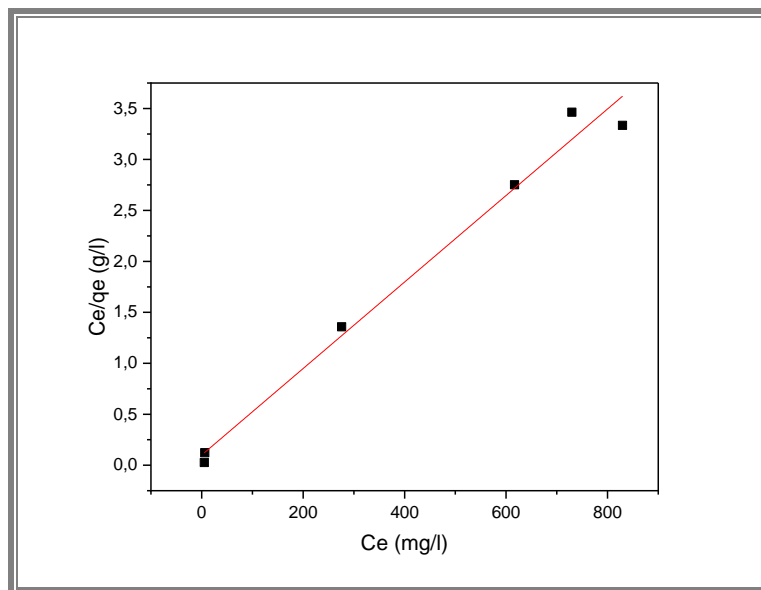
Figure IV-22. Courbe de modèle de pseudo deuxième ordre de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

**Tableau IV.7.** Constantes des modèles cinétiques pour le pseudo-premier et le pseudo-second ordre de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

Pseudo- premier order			pseudo-second order		
$R^2$	$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$
0,17	-0,04	14672,3	0,993	0,056	178,57

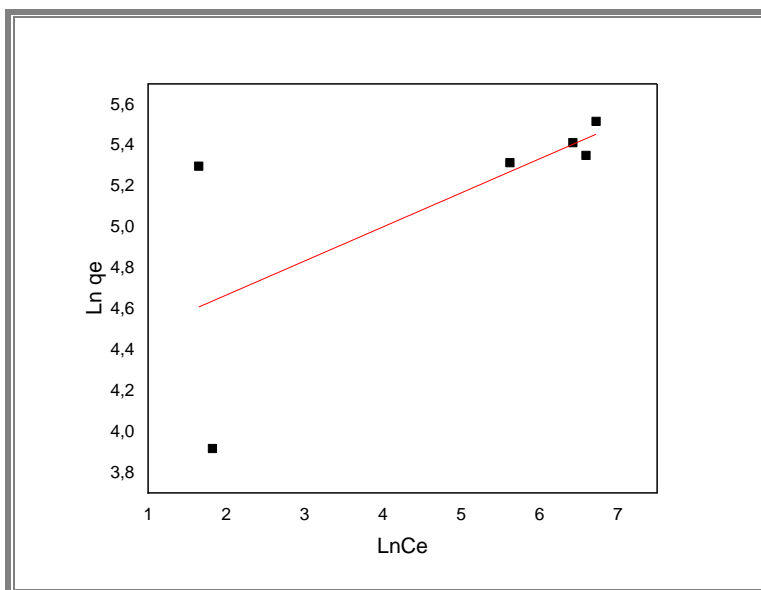
#### IV.3.1.5 Isothermes d'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP

Les valeurs de  $R^2$  et les constantes des isothermes sont présentées dans le Tableau IV.8. La figure de l'isotherme de Langmuir (Figure IV-21), montre une forte linéarité confirmée par la valeur du coefficient de corrélation  $R^2 = 0,985$ . Alors que la valeur du coefficient de corrélation  $R^2 = 0,44$  dans l'isotherme de Freundlich (Figure IV-22).



**Figure IV-23.** Isotherme de Langmuir de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP





**Figure IV-24.** Isotherme de Freundlich de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

**Tableau IV.8.** Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$q_{max}$	B	$R^2$	n	k	$R^2$
238,09	0,042	0,985	6,01	76,30	0,44

#### IV.3.1.6 Étude thermodynamique l'adsorption des ions $Pb^{2+}$ sur la PBP

Les résultats obtenus (Figure IV-23) montrent que la quantité d'ions métalliques adsorbés diminue avec l'augmentation de la température,  $q_e=203,6mg.g^{-1}$  à  $20^{\circ}C$  à  $137,35mg.g^{-1}$  à  $60^{\circ}C$ , suggérant qu'il y a un phénomène d'adsorption exothermique. Les  $Ln(Kd)$  en fonction de  $1/T$  sont représentés sur la Figure IV-24. La valeur du coefficient de corrélation  $R^2= 0,990$ , qui permet de Cela permet de déduire les valeurs des paramètres thermodynamiques (Tableau IV.9). La valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G^{\circ}$  pour les différentes températures est inférieure à zéro, ce qui prouve que le processus de liaison du  $Pb(II)$  est spontané, aussi les valeurs calculées de l'enthalpie  $\Delta H^{\circ}$  à différentes températures sont également inférieures à zéro, ce qui montre que ce processus est exothermique

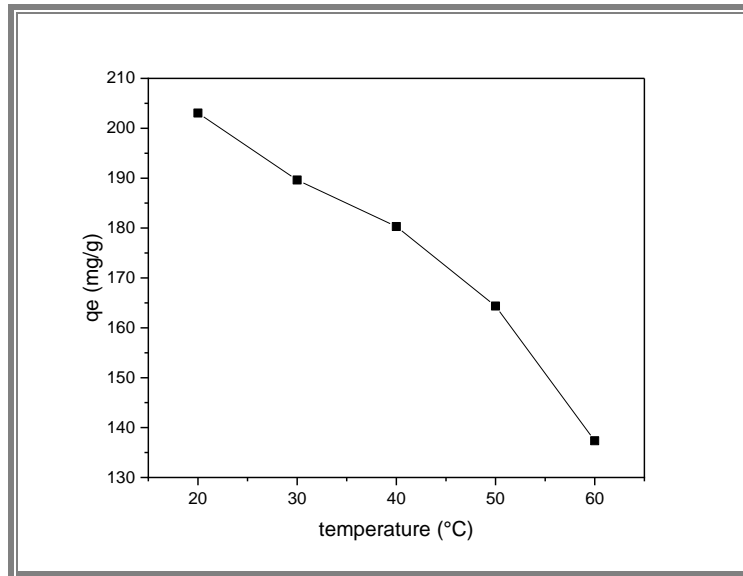


Figure IV-25. Effet de la température sur de la capacité d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

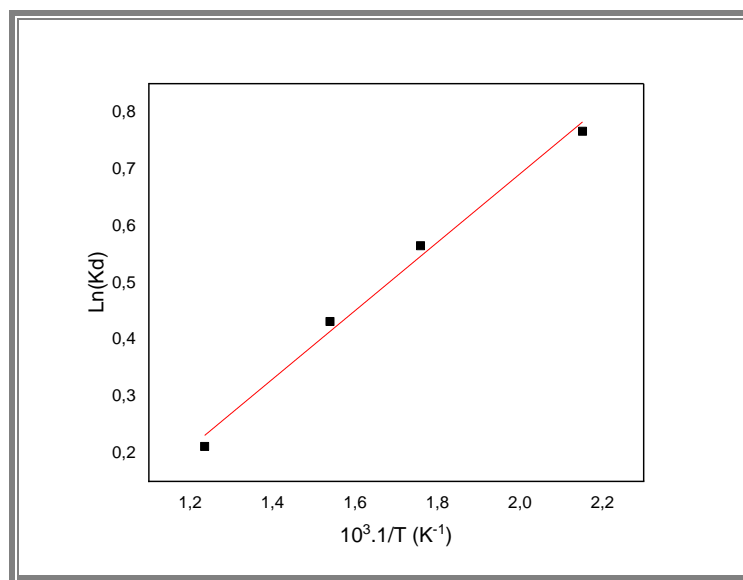


Figure IV-26. Paramètres thermodynamique de l'adsorption des ions de  $Pb^{2+}$  sur la PBP

Tableau IV.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la PBP

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	-1,86	-23,62	-41.85	0.990
30	-1,42			
40	-1,12			
50	-0,56			

#### IV.4. Conclusion

Dans cette étude, un dérivé d'activités agricoles a été utilisé pour l'élimination du plomb (II) à partir d'une solution aqueuse. Les caractérisations de l'adsorbant sont effectuées avant et après l'adsorption. Plusieurs paramètres affectant l'adsorption sont indiqués : concentration initiale, temps de contact, dose de biosorbant, température et pH initial. Les données expérimentales d'adsorption montrent une bonne corrélation avec les modèles d'isothermes de Langmuir. La capacité d'adsorption est de  $68,96\text{mg.g}^{-1}$  pour la PFO et  $238,09\text{mg.g}^{-1}$  pour PBP dans les conditions optimales. Les processus suivent le modèle de pseudo-second ordre. Les études thermodynamiques donnent des valeurs négatives pour  $\Delta H^\circ$ , indiquant des processus exothermiques, et des valeurs négatives pour  $\Delta G^\circ$ , indiquant également des processus spontanés. Les résultats ont montré que les conditions optimales d'élimination d'adsorption du plomb sur la PFO sont : une concentration initiale de  $80\text{mg.L}^{-1}$ , une dose de biosorbant de  $2\text{g.L}^{-1}$ , un temps de contact de 5 minutes, une température de  $20^\circ\text{C}$  et un pH initial de 7,5. La capacité d'adsorption maximale était de  $68,96\text{ mg.g}^{-1}$  et pour l'adsorption de Pb sur la PBP les conditions optimales d'élimination d'adsorption du plomb sur la PFO sont : une concentration initiale de  $200\text{mg.L}^{-1}$ , une dose de biosorbant de  $1\text{g.L}^{-1}$ , un temps de contact de 20 minutes, une température de  $20^\circ\text{C}$  et un pH initial de 10. La capacité d'adsorption maximale était de  $238.09\text{mg.g}^{-1}$ . Cette étude démontre l'efficacité des feuilles d'olivier et de la poudre de boues papetières pour l'élimination du plomb de solutions aqueuses. Leurs capacités d'adsorption élevées en font des alternatives biosourcées prometteuses aux adsorbants conventionnels.

Enfin, une étude technico-économique à l'échelle semi-industrielle s'avère nécessaire afin d'optimiser les conditions opératoires et d'élargir les applications à d'autres types de biomasse ainsi qu'à l'élimination d'autres polluants organiques ou inorganiques dont l'impact nocif sur l'homme et son environnement est bien reconnu.

## Références

1. Anastopoulos, I., M. Panagiotou, C. Ehaliotis, P.A. Tarantilis, and I. Massas, *NaOH pretreatment of compost derived from olive tree pruning waste biomass greatly improves biosorbent characteristics for the removal of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions*. Chemistry and Ecology, 2015. **31**(8): p. 724-740.
2. Lawal, O., A. Sanni, I. Ajayi, and O. Rabi, *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II) ions onto the seed husk of Calophyllum inophyllum*. Journal of hazardous materials, 2010. **177**(1-3): p. 829-835.
3. Li, X., Y. Wei, J. Xu, N. Xu, and Y. He, *Quantitative visualization of lignocellulose components in transverse sections of moso bamboo based on FTIR macro-and micro-spectroscopy coupled with chemometrics*. Biotechnology for biofuels, 2018. **11**(1): p. 1-16.
4. Smidt, E. and K. Meissl, *The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management*. Waste management, 2007. **27**(2): p. 268-276.
5. Awwad, A.M. and A.M. Farhan, *Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder*. American Journal of Chemistry, 2012. **2**(4): p. 238-244.
6. Hinterstoisser, B., M. Åkerholm, and L. Salmén, *Effect of fiber orientation in dynamic FTIR study on native cellulose*. Carbohydrate Research, 2001. **334**(1): p. 27-37.
7. Kondo, T. and C. Sawatari, *A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose*. Polymer, 1996. **37**(3): p. 393-399.
8. Bhagia, S., Y. Pu, B.R. Evans, B.H. Davison, and A.J. Ragauskas, *Hemicellulose characterization of deuterated switchgrass*. Bioresource technology, 2018. **269**: p. 567-570.
9. Shi, Z., G. Xu, J. Deng, M. Dong, V. Murugadoss, C. Liu, Q. Shao, S. Wu, and Z. Guo, *Structural characterization of lignin from D. sinicus by FTIR and NMR techniques*. Green Chemistry Letters and Reviews, 2019. **12**(3): p. 235-243.
10. Xu, F., Y.-C. Shi, and D. Wang, *X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review*. Carbohydrate polymers, 2013. **94**(2): p. 904-917.

11. Nishiyama, Y., P. Langan, and H. Chanzy, *Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(31): p. 9074-9082.
12. Yang, S., S. Fu, H. Liu, Y. Zhou, and X. Li, *Hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose for removal heavy metal ions*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(2): p. 1204-1210.
13. Kok, M.V. and E. Ozgur, *Characterization of lignocellulose biomass and model compounds by thermogravimetry*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017. **39**(2): p. 134-139.
14. Gündüz, F. and B. Bayrak, *Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **243**: p. 790-798.
15. Cruz-Lopes, L.P., M. Macena, B. Esteves, and R.P. Guiné, *Ideal pH for the adsorption of metal ions Cr $6+$ , Ni $2+$ , Pb $2+$  in aqueous solution with different adsorbent materials*. Open Agriculture, 2021. **6**(1): p. 115-123.
16. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical engineering journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
17. Qiu, H., L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, and Q.-x. Zhang, *Critical review in adsorption kinetic models*. Journal of Zhejiang University-Science A, 2009. **10**(5): p. 716-724.
18. Méndez, A., J. Fidalgo, F. Guerrero, and G. Gascó, *Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **86**(1): p. 66-73.
19. El-Sherbiny, S., S.M. El-Sheikh, and A. Barhoum, *Preparation and modification of nano calcium carbonate filler from waste marble dust and commercial limestone for papermaking wet end application*. Powder Technology, 2015. **279**: p. 290-300.
20. He, X., S. Wu, D. Fu, and J. Ni, *Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2009. **84**(3): p. 427-434.
21. Tawalbeh, M., A.S. Rajangam, T. Salameh, A. Al-Othman, and M. Alkasrawi, *Characterization of paper mill sludge as a renewable feedstock for sustainable hydrogen*

- and biofuels production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(6): p. 4761-4775.
22. Guo, K., B. Gao, W. Wang, Q. Yue, and X. Xu, *Evaluation of molecular weight, chain architectures and charge densities of various lignin-based flocculants for dye wastewater treatment*. Chemosphere, 2019. **215**: p. 214-226.
23. ELOuazzani, D.C., A. Bouamrane, K. Mansouri, and C.B. Fokam, *Valorisation des boues de papeterie dans le BTP: analyses minéralogiques de l'incidence des conditions d'incinération (Valorization of paper mill sludge in construction: mineralogical analysis of the impact of incineration conditions)*. Journal of, 2012.
24. Hill, S.J., *2.10 Speciation of Lead 2.10. 1 Environmental Speciation of Lead*. Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health, 2005. **2**(239): p. 239.

## Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de l'élaboration de cette thèse nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'étude bibliographique a montré les risques liés à la pollution des matrices environnementales par les métaux lourds et notamment le plomb, ainsi que la valorisation des déchets lignocellulosiques dans le domaine de la dépollution des eaux par biosorption.

- L'étude expérimentale a permis en premier de caractériser les deux résidus (la PFO et la PBP) utilisés comme support d'adsorption du plomb en milieu aqueux par diverses méthodes (spectroscopie TFIR, diffraction des rayons X, analyses élémentaires par la fluorescence des rayons X FRX, titration de Boehm, analyse thermique ATG et DSC et pH de point de charge zéro). Ces analyses ont mis en évidence la présence de nombreux groupements fonctionnels (hydroxyles, carbonyles, carboxyles...) capables de fixer les ions  $Pb^{2+}$  par chimie-sorption.

- L'effet de différents paramètres physico-chimiques tels que : le pH, la dose du biosorbant, la concentration initiale en ions  $Pb^{2+}$ , la température et le temps de contact ; sur la capacité d'adsorption des ions de  $Pb^{2+}$  sur la PFO et la PBP a été étudié ; ce qui a permis de déterminer les capacités d'adsorptions maximales des ions de plomb  $Pb^{2+}$  sur la PFO et la PBP et qui correspondent à  $68,96 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $238,09 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement dans les conditions optimales.

- L'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur PFO et la PBP se fait en monocouche et suit donc le modèle de Langmuir, et elle correspond à une cinétique de pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a montré que ce phénomène est spontané ( $\Delta G^\circ$  inférieure à zéro) et exothermique ( $\Delta H^\circ$  inférieure à zéro).

- L'adsorption suit principalement un mécanisme d'échange d'ions, avec participation des liaisons sur surface des biosorbants.

- La représentativité des capacités d'adsorption obtenues a été déterminée en comparant ces dernières aux travaux réalisés sur d'autres biosorbants, et il s'est avéré que la PFO et la PBP peuvent être classées parmi les matériaux lignocellulosiques ayant une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb.

Enfin cette étude a bien montré le fort potentiel adsorbant de deux déchets biosourcés locaux présents dans la région des hautes plaines sétifiennes pour l'élimination d'un polluant très toxique,

qu'est le plomb, et elle ouvre donc des perspectives prometteuses pour la gestion éco-responsable des déchets et le traitement des eaux usées par des techniques durables et respectueuses de l'environnement.

Des études complémentaires à plus grande échelle pourront optimiser les conditions opératoires et élargir les applications à d'autres types de biomasse ainsi qu'à l'élimination d'autres polluants organiques ou inorganiques ayant des impacts nocifs pour l'homme et son environnement.



## **Annexes**

### **Techniques de caractérisation**

#### **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

##### **1 - Définition**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse vibrationnelle permettant de caractériser les fonctions chimiques présentes dans un échantillon.

##### **2 - Principe**

La spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Les longueurs d'onde absorbées sont caractéristiques des groupes chimiques présents. La mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir un spectre FTIR. Celui-ci résulte de l'interférence constructive et destructive des différentes longueurs d'onde infrarouges. Une transformée de Fourier permet ensuite de convertir ces interférences en un spectre exploitable.

##### **3 - Appareillage**

L'appareil est composé essentiellement de :

- Une source de rayonnement IR
- Un compartiment d'analyse avec système de fixation de l'échantillon
- Un détecteur IR qui mesure l'intensité transmise à travers l'échantillon
- Un système informatique pour la transformée de Fourier et l'exploitation des spectres.

#### **Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) :**

##### **1 - Définition**

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire permettant de doser les éléments présents dans un échantillon.

##### **2 - Principe**

Un plasma d'argon est généré et maintenu par un champ électromagnétique créé par une bobine d'induction parcourue par un fort courant alternatif. L'échantillon est nébulisé puis introduit dans le plasma où il subit une atomisation et une ionisation. Les atomes excités émettent un rayonnement à des longueurs d'onde caractéristiques lors du retour à leur état fondamental. L'intensité de ce rayonnement est mesurée par un détecteur, ce qui permet la quantification des éléments présents.

### **3 - Appareillage**

L'appareillage comprend :

- Un générateur de radiofréquence pour la production du plasma
- Une torche à plasma où est introduit l'échantillon nébulisé
- Un système de nébulisation et de désolvatation de l'échantillon
- Un générateur de gaz inerte (Argon)
- Un dispositif optique avec réseaux pour séparer les radiations
- Un détecteur pour mesurer l'intensité des radiations
- Un système informatique pour le traitement des données

### **L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) :**

#### **1 - Définition**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale qui permet d'identifier la structure cristalline et les phases présentes dans un matériau.

#### **2 - Principe**

Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec la matière, il y a diffusion dans des directions spécifiques déterminées par la géométrie atomique du réseau cristallin. On obtient ainsi des figures de diffraction sous forme de pics de diffraction. Les positions et intensités de ces pics sont caractéristiques de la structure cristalline et des phases présentes dans l'échantillon.

#### **3 - Appareillage**

L'appareil de diffraction des rayons X comporte :

- Une source de rayons X (tube à rayons X)
- Un porte-échantillon permettant l'orientation précise de l'échantillon
- Un goniomètre pour faire varier l'angle d'incidence des rayons X
- Un détecteur pour enregistrer l'intensité des rayons X diffractés
- Un système informatique pour le traitement des diffractogrammes obtenus.

**Analyse par fluorescence X (FRX) :****1 - Définition**

La fluorescence X (FRX) est une technique d'analyse élémentaire permettant d'identifier et de doser les éléments présents dans un échantillon.

**2 - Principe**

Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X d'énergie suffisante, il y a éjection d'électrons des couches profondes des atomes. La désexcitation s'accompagne d'une émission de rayons X caractéristique de chaque élément : c'est la fluorescence X. L'analyse des raies d'émission permet l'analyse élémentaire qualitative et quantitative.

**3- Appareillage**

L'appareil de fluorescence X comporte :

- Une source de rayons X
- Un porte-échantillon
- Un détecteur de rayons X
- Un analyseur multicanaux pour séparer et quantifier les raies
- Un système informatique pour l'acquisition et le traitement des spectres.

## **Analyse thermogravimétrique (ATG et DSC)**

### **1 - Définition**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) sont des techniques d'analyse thermique permettant de caractériser la stabilité thermique et les transitions de phases d'un matériau.

### **2 - Principe**

- **ATG** : la variation de masse d'un échantillon est mesurée en fonction de la température durant un cycle thermique contrôlé. Les pertes de masse sont caractéristiques de réactions chimiques ou de décompositions.

- **DSC** : la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence est mesurée lors d'un cycle de température. Les pics exo- ou endothermiques sont caractéristiques de transitions de phases.

### **3 - Appareillage**

Un appareil ATG-DSC comprend :

- Un four régulé en température
- Une microbalance de précision pour l'ATG
- Un capteur de flux thermique pour la DSC
- Un système d'acquisition des données
- Un ordinateur pour le pilotage de l'appareil et le traitement des résultats

Les analyses sont réalisées sou

### Dosage de Boehm

Le dosage repose sur les différences de force basique entre la soude NaOH, le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ .

- La soude NaOH est une base forte qui va réagir avec tous les groupements acides présents à la surface de l'échantillon et les neutraliser. Ces groupements sont les fonctions carboxyliques ( $-\text{COOH}$ ), les fonctions phénoliques ( $-\text{OH}$ ) liées aux cycles aromatiques et les fonctions carbonyles ( $>\text{C}=\text{O}$ ).

- Le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est une base plus faible qui ne réagira qu'avec les fonctions carboxyliques et phénoliques.

- Le bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  est la base la plus faible des trois. Elle ne réagira qu'avec les fonctions carboxyliques.

En faisant réagir l'échantillon successivement avec ces trois bases, et en déterminant les quantités consommées par titrimétrie acide-base, on peut calculer :

- Les fonctions carboxyliques neutralisées à la fois par  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et NaOH

- Les fonctions phénoliques neutralisées par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et NaOH

- L'ensemble des groupements acides réagissant avec NaOH.

## Résumé

Ce travail étudie l'utilisation de matériaux biosourcés issus de déchets agricoles (feuilles d'olivier) et industriels (boues papetières) comme biosorbants peu coûteux et écologiques pour l'élimination du plomb des eaux contaminées par adsorption. Après une introduction sur les sources et effets du plomb ainsi que les techniques de dépollution des eaux, le texte décrit les avantages des biosorbants naturels grâce à leur composition lignocellulosique. La partie expérimentale caractérise les deux biosorbants (FTIR, DRX, analyses élémentaires) puis examine l'effet des paramètres (pH, dose, concentration initiale, température, temps de contact) sur l'adsorption du plomb. Les données sont modélisées (isothermes de Langmuir/Freundlich, cinétiques) pour déterminer les capacités maximales : 68,92 mg/g pour les feuilles d'olivier et 238 mg/g pour les boues papetières. L'adsorption est un processus spontané, exothermique avec une cinétique rapide. Ces résultats montrent le potentiel de valorisation de ces déchets biosourcés comme adsorbants efficaces et écoresponsables pour le traitement des eaux contaminées au plomb.

**Mots clés :** Feuilles d'olivier, Boues papetières, Biosorbants, Plomb, Adsorption.

## Abstract

This work studies the use of biosourced materials from agricultural waste (olive leaves) and industrial waste (paper mill sludge) as inexpensive and eco-friendly biosorbents for the removal of lead from contaminated water by adsorption. After an introduction on the sources and effects of lead as well as water decontamination techniques, the text describes the advantages of natural biosorbents due to their lignocellulosic composition. The experimental part characterizes the two biosorbents (FTIR, XRD, elemental analyses) and then examines the effect of parameters (pH, dosage, initial concentration, temperature, contact time) on the adsorption of lead. The data is modeled (Langmuir/Freundlich isotherms, kinetics) to determine the maximum capacities: 68.92 mg/g for olive leaves and 238 mg/g for paper mill sludge. The adsorption is a spontaneous, exothermic process with rapid kinetics. These results show the potential for valorization of these biosourced wastes as efficient and environmentally responsible adsorbents for the treatment of lead-contaminated water.

**Key words:** Olive leaves, Paper sludge, Biosorbents, Lead, Adsorption.

## ملخص

يركز هذا العمل على استخدام المواد ذات المصدر الحيوي من النفايات الزراعية (أوراق الزيتون) والنفايات الصناعية (حمأة الورق) كمادة ماصة حيوية لإزالة الرصاص من المياه الملوثة عن طريق الامتزاز. بعد دراسة مرجعية عن الرصاص وتقنيات الامتزاز الحيوي، قام الجزء العملي بتوصيف المواد الماصة الحيوية ودراسة امتزاز الرصاص بمعاملات مختلفة. تشير النتائج إلى قدرات امتصاص تبلغ 68.92 ملجم/جم لأوراق الزيتون و238 ملجم/جم لحمأة الورق. يتبع الامتزاز حركية سريعة وآلية عفوية وطاردة للحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** أوراق الزيتون، الحمأة الورقية، المميزات الحيوية، الرصاص، الامتزاز