



Faculté des sciences de la nature et de la vie, Des sciences de la terre et de
l'univers.

Département de biologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master en biologie

Option : Physiologie cellulaire et Physiopathologie

Thème :

*Etude cinétique et thermodynamique de l'élimination des
métaux lourds toxiques par biosorption*

Présenté par

BENAIL Dahbia

Soutenu le : 26-06-2023 devant le jury composé de :

Président: Dr CHERRAK Sabri Maitre de conférences Université de Tlemcen

Examineur: Dr CHAOUCHE Tarik Maitre de conférences Université de Tlemcen

Encadrant : Dr DIDI Amel Maitre de conférences Université de Tlemcen

Année universitaire : 2022-2023



Remerciements

Au terme de cette étude, je commence d'abord par le remerciement du bon Dieu, de m'avoir donné assez de volonté et de santé pour terminer ce mémoire

*Je tiens particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à mon encadrante Madame **DIDI Amel** Professeur au département de biologie. Pour tous ce qu'elle a fait pour moi, pour ses conseils, sa disponibilité, son aide et son attention particulière, elle a été un vrai exemple de gentillesse. Je lui exprime mon profond respect et mon chaleureux remerciements.*

*Un profond remerciement à madame **SAKER Meriem** notre responsable de la formation pour tous les efforts qu'elle a fait pour nos offrir une parfaite formation en physiologie cellulaire et physiopathologie.*

*Un grand remerciement au membre du jury monsieur le président **CHERRAK Sabri** et ainsi à l'examineur monsieur **CHAUCHE Tarik**. Je tiens à les remercier d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Un grand merci à tous les enseignants qui m'ont accompagnée durant ce Cours
Universitaire.*

Grand merci à ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration à ce travail.

Vraiment je vous remercie énormément, et que Dieu vous protège, bénisse, et je prie Dieu de vous donner la santé et le bien-être.



En témoignage de ma gratitude, je dédie cet humble travail, aux personnes les plus importantes de ma vie, qui n'ont ménagé aucun effort pour me rendre heureuse et me montrant le chemin pour être forte et ne jamais abandonner face aux difficultés... toi ma princesse, ma mère que j'adore, et mon cher père.

*A la mémoire de mon cher frère, **Zakaria Seif Al-Din**, j'aurai souhaité que tu sois présent à mes côtés ce jour pour voir que tu es fier de moi.*

*A mon frère **Kadamuru et Ahmed** qui m'encourage de loin, j'espère que vous êtes fier de moi*

*A ma charmante petite soeur **Marwa** qui sait toujours comment me réjouir, et à mon petit frère **Abd al-Rahman** qui a le don de me faire sourire.*

Que Dieu vous protège tous.

*A **Souad et Ramila** qui m'ont beaucoup aidé et ont toujours été là pour moi merci du fond du cœur.*

*Et à toutes mes amies, **Sara, fouzia, ikrame**.*

Résumé

La pollution métallique pose un problème de santé publique, car les métaux ne sont pas biodégradables. En effet, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans nos organes. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élimination du plomb par un biosorbant (poudre de caroube). Pour cela, on a étudié l'effet de certains paramètres opératoires sur la quantité d'adsorption (temps de contact, pH de solution, température, etc). La cinétique était rapide et bien ajustée avec le pseudo-second ordre, et la capacité d'adsorption maximale était de 36,7 mg/g. le meilleur rendement (100 %) a été donné par l'ajout de l'acétate de sodium à la solution métallique. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était spontané ($\Delta G^0 < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$) et de nature physique.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du plomb par ce nouveau matériau vert obtenu à partir de la plante *Ceratonia siliqua* L. s'est avérée être une alternative efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le plomb.

Mots clés : biosorption, Caroube, pollution, métaux lourds.

Abstract

Metal pollution is a public health problem because metals are not biodegradable. Indeed, throughout the food chain, some are concentrated in living organisms. They can thus reach very high levels in our organs. This "bioaccumulation" explains their very high toxicity. As part of this work, we were interested in the elimination of lead by a biosorbent (carob powder). For this, we studied the effect of some operating parameters on the amount of adsorption (contact time, pH, temperature, etc.). The kinetics were fast and well fitted with the pseudo-second order, and the maximum adsorption capacity was 36.7 mg/g. the best yield (100%) was given by adding sodium acetate to the metal solution. After the thermodynamic study, it was found that the process was spontaneous ($\Delta G^0 < 0$) and endothermic ($\Delta H > 0$) and had a physical nature.

The results obtained show that the elimination of lead by this new green material obtained from the plant *Ceratonia siliqua* L. has demonstrated to be an effective, economical and environmental friendly alternative for the purification of water contaminated with lead.

Keywords: biosorption, carob, pollution, heavy metals.

الملخص

يشكل التلوث المعدني مشكلة صحية عامة لأن المعادن غير قابلة للتحلل. في الواقع ، طوال السلسلة الغذائية ، يتركز البعض في الكائنات الحية. وبالتالي يمكن أن تصل إلى مستويات عالية جداً في أعضائنا. هذا "التراكم البيولوجي" يفسر سميتها العالية جداً. كجزء من هذه الأطروحة ، كنا مهتمين بالتخلص من الرصاص بواسطة مادة الامتصاص الحيوي (مسحوق الخروب). لهذا ، درسنا تأثير معاملات تشغيل معينة على كمية الامتزاز (وقت التلامس ، ودرجة الحموضة في المحلول ، ودرجة الحرارة ، وما إلى ذلك). كانت الخواص الحركية سريعة ومعدلة جيداً بترتيب الثاني الزائف ، وكانت سعة الامتصاص القصوى 36.7 مجم / جم. تم إعطاء أفضل محصول (100٪) بإضافة أسيتات الصوديوم إلى المحلول المعدني. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية ، وجد أن العملية كانت تلقائية ($\Delta G_0 < 0$) وممتص للحرارة ($\Delta H > 0$) وفيزيائية بطبيعتها.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن التخلص من الرصاص بهذه المادة الخضراء الجديدة التي تم الحصول عليها من نبات *Ceratonia siliqua* L. أثبت أنه بديل فعال واقتصادي وصديق للبيئة لتنقية المياه الملوثة بالرصاص.

الكلمات المفتاحية: امتصاص ، خروب ، تلوث ، معادن ثقيلة.

Liste des abréviations

ΔG° : Enthalpie libre standard ou énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

ΔH° : Enthalpie standard (kJ/mol)

(PbO) : D'oxyde de plomb

(PMTDI) (g L⁻¹) : Dose journalière maximale tolérable provisoire.

ΔS° : Entropie standard (J/mol.K)

°C : Degrés Celsius

1/n : l'intensité d'adsorption

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L ou mmol/L)

C_e : Concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

CIRC : Centre international de recherche sur le cancer

EPA : l'Agence américaine de protection de l'environnement

FAOSTAT: Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database.

GI : gastro-intestinaux

PAR :4-(2-pyridylazo) résorcinol.

Pb(II) :Plomb

PH_{pzc} : Potentiel de charge nulle

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_m, C_m: Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g⁻¹ d'adsorbant sec)

R (%) : Rendement d'élimination de Pb²⁺

Liste des tableaux

Tableau 1 : Teneurs naturelles de certains éléments traces dans le sol et apports anthropiques.....	6
Tableau 2 : Principaux effets de quelques métaux lourds.....	8
Tableau 3 : Comparaison des avantages et des inconvénients des différentes techniques de traitement accessibles pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.....	10
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	14
Tableau 5 : Les sources d'exposition au plomb et les activités professionnelles à risque.....	16
Tableau 6 : Résultats importants tirés de la littérature sur biosorption du plomb par des plantes.....	25
Tableau 7 : Taxonomie du Caroubier <i>Ceratonia siliqua</i> L.....	26
Tableau 8 : Superficie récoltée moyenne, production et rendement des principaux pays producteurs de caroube au cours des dix dernières années (2012-2021).....	30
Tableau 9: Production et rendement de la caroube en Algérie.....	31
Tableau 10 : Les produits dérivés de la pulpe de caroube et leurs applications.....	35
Tableau 11: Comparaison des paramètres des deux modèles cinétiques.....	57
Tableau 12 : Evaluation de $\ln k_c$ en fonction de $1/T$.....	59

Liste des figures

Figure 1 : Méthodes conventionnelles utilisées pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées	12
Figure 2 : a, Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire.....	18
Figure 3 : Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption.....	19
Figure 4 : Mécanisme de bio sorption.....	20
Figure 5: Schéma de l'adsorption physique.....	21
Figure 6 : Adsorption chimique.....	22
Figure 7 : L'arbre du caroubier.....	27
Figure 8 : Les principales parties du fruit de la caroube.....	28
Figure 9 : Répartition mondiale de Ceratonia siliqua, qui a récemment été introduit avec succès à partir du bassin méditerranéen à d'autres parties du monde qui ont un climat méditerranéen.....	29
Figure 10 : Carte de la localisation des caroubiers en Algerie *T:Tlemcen;R: Relizane; Ti: Tipaza; B: Blida; S:Setif; J:Jijel; A:Annaba	29
Figure 11 : Les principaux pays producteurs de caroube dans le monde au cours de la dernière décennie (2012-2021).....	31
Figure 12: Produit alimentaire de caroube.....	35
Figure 13: L'huile de caroube bio et naturelle.....	36
Figure 14: étapes de préparation du biosorbant (a) lavage, (b) broyage, (c) lavage, (d) tamassage, (e) poudre fine de 250µm.....	39
Figure 15: Préparation du point de charge nulle sur agitateur multi-poste.....	39
Figure 16 : Structure développée du complexant PAR.....	41
Figure 17 : Forme structurale des complexes métalliques.....	41
Figure 18 : Les étapes expérimentales pour l'effet de pH. (a)pH metre, (b) agitateur mecanique, (c) spectrophotometre UV-Vis, (d) mesure du pH.....	43
Figure 19 : Agitation du mélange avec chauffage à différentes températures.....	44
Figure 20 : Courbe d'étalonnage du plomb Pb²⁺ a différentes concentration.....	46
Figure 21: spectre IR du caroube avant (en haut) et après extraction (en bas).....	47

Figure 22: Courbe de point de charge nulle de la caroube.....	48
Figure 23 : Rendement d'extraction du Pb en fonction du temps.....	50
Figure 24 : capacités d'adsorption du Pb en fonction du temps.....	50
Figure 25 : Effet du pH sur le rendement d'extraction du Pb²⁺.....	51
Figure 26 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du plomb par la caroube.....	53
Figure 27 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du plomb à l'équilibre.....	54
Figure 28 : Effet de contre ions de différents sels de Pb (II).....	55
Figure 29 : Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Pb²⁺.....	56
Figure 30 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Pb²⁺.....	57
Figure 31 : Variation de Ln Kc en fonction de 1/T.....	58

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Etude bibliographique

Chapitre I : Les métaux lourds	4
I. Introduction.....	4
I.1 Rappel général sur les métaux lourds.....	4
I.2 Les effets biochimiques des métaux lourds.....	5
I.3 Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement.....	5
I.3.1 Contamination du sol.....	5
I.3.2 Pollution atmosphérique.....	6
I.3.3 Pollution de l'eau	6
I.4 Effet toxicologique	6
I.4.1 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique	6
I.4.2 Effets sur la santé.....	7
I.5 Méthodes conventionnelles d'élimination des métaux lourds.....	9
I.5.1 Coagulation/floculation chimique.....	10
I.5.2 L'échanges d'ions.....	11
I.5.3 Précipitation chimique	11
I.5.4 Méthodes électrochimiques	11
I.5.5 Electrocoagulation	11
I.5.6 Filtration sur membrane.....	12
I.5.7 Adsorption	12
I.6 Plomb	13

I.6.1. Définition.....	13
I.6.2 Propriétés physico-chimiques du plomb	13
I.6.3 Les sources.....	14
I.7 Toxicité	16
➤ Les effets chez l'adulte.....	17
➤ Effets sur le système nerveux	17
➤ Effets sur la moelle osseuse et le sang.....	17
➤ Cancer.....	17
➤ L'intoxication chez l'enfant.....	18
Chapitre II : Généralités sur les biosorption.....	19
I. Technologie de bio sorption.....	19
II. définition.....	19
III Mécanisme de biosorption.....	20
IV. Type d'adsorption.....	21
IV.1 Physisorption	21
IV.2 Adsorption chimique	21
V. Facteurs Influençant la biosorption	22
V.1 Ph.....	22
V.2 Température.....	22
V.3 Temps de contact.....	23
VI. Les biosorbants	23
VI.1 Les différentes classes de biosorbants	23
VI.2 Travaux antérieurs	24

VI.3 Technologies et techniques basées sur la biosorption	25
Chapitre III : ETUDE DU CAROUBIER (Ceratonia siliqua).....	26
I. Présentation du caroubier	26
1. Taxonomie.....	26
2. Biologie.....	27
3. Historique.....	28
4. Distribution géographique	28
5. Production du caroubier.....	30
a. Dans le monde.....	30
b. En Algérie	31
6. Composition chimique de la caroube.....	32
7. Intérêts et utilisations du caroubier.....	32
• L'Arbre.....	32
• Fruits.....	33
8. Les autres parties de l'arbre.....	33
9. Utilisation des produits de caroube	33
a) Traditionnelle.....	33
b) Alimentaire.....	34
• Alimentation humaine	34
• Alimentation infantile	34
• Alimentation Animale.....	34
c) Médical.....	35
d) Cosmétique.....	36
e) Chimique.....	36

Etude Expérimentale

Matériel et méthodes	38
I. Réactifs et instruments utilisés.....	38
II. Préparation du matériel biologique végétal.....	38
III. Caractérisation du biosorbant.....	39
III.1 Point de Zéro charge pH pzc.....	39
II.2. La spectroscopie infrarouge.....	39
III. Méthode d'analyse du polluant.....	40
III.1 La spectrophotométrie UV-Visible.....	40
III.2 Caractéristiques physico-chimiques du complexant PAR.....	40
III.3 Dosage des ions Pb ²⁺ par spectrophotométrie.....	42
III.4 La courbe d'étalonnage.....	42
IV. Etude paramétrique de la biosorption de plomb par la caroube.....	42
IV.1 Etude cinétique de l'adsorption	42
IV.2 Effet de pH	43
IV.3 Effet de température	43
IV.4 EFFET DE LA FORCE IONIQUE	44
IV.5 Effet de Sel.....	44
Résultats et discussion	46
I. COURBE D'ETALONNAGE.....	46
II.Caractérisation physico-chimique du biosorbant	46
II.1. Caractérisation du biosorbant par FTIR	46
II.2. Détermination de point de charge nul.....	48
III.ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE PLOMB SUR LA CAROUBE ...	48

III.1 Effet de temps de contact	49
III.2 Effet de pH	51
III.3 Effet de la force ionique	52
III.5 Effet de température	54
III.6 Effet du contre ion.....	55
IV. Etude cinétique de l'adsorption	55
IV.1 Modèle de pseudo premier ordre	56
IV.2 Modèle de 2 ^{ème} pseudo ordre	56
V. Etude des paramètres thermodynamiques.....	58
Conclusion.....	60
Références bibliographiques	
Annexe	
Résumé	

Introduction

Introduction générale

Parmi les principaux polluants de l'eau, les plus répandus sont les métaux lourds, provenant généralement de l'urbanisation et des activités industrielles. Ils existent dans l'eau sous forme cationiques non biodégradables. Au fil du temps, ils s'accumulent par absorption et lorsque leur concentration dépasse certaines limites, ils ont un effet toxique sur les organismes vivants (**Sarada et al, 2017**). Les ions plomb (Pb(II)) sont hautement toxiques et sont bien connus pour leurs effets néfastes irréparables sur les êtres humains et l'environnement. Le Pb(II) pénètre dans le corps humain principalement par inhalation et/ou par ingestion d'eau contaminée au plomb. À faible concentration, il altère les reins et le système nerveux, à concentration plus élevée, il altère les muscles, les articulations et provoque des problèmes de fertilité chez les hommes et les femmes (**N.D. Shooto et al. 2019**). Du a sa toxicité, l'agence internationale de recherche sur le cancer (IARC) et l'agence américaine de protection environnemental (USEPA) l'a classé comme un probable carcinogène humain (**WHO 2006**).

Par conséquent, de nombreuses technologies modernes ; telles que la séparation par membrane, la nanofiltration, l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation chimique et l'osmose inverse ont été développées pour remédier à un niveau élevé d'ions de métaux lourds dans l'eau. Cependant, certaines de ces technologies présentent des inconvénients comme la nécessiter d'une énergie et des réactifs élevés, générant des boues, ont des coûts de maintenance élevés et leur incapacité à séquestrer les ions métalliques à de faibles concentrations. Ces inconvénients rendent de nombreuses technologies existantes inadaptées à une application quotidienne. Dans ce contexte, la recherche de nouvelles technologies capables d'éliminer les métaux des eaux usées est devenue un axe majeur de recherche (**Chowdhury et al., 2022**).

L'adsorption a un avantage significatif sur les autres technologies dans l'assainissement des métaux lourds dans l'eau. Elle est techniquement facile, respectueuse de l'environnement, économiquement favorable et ne produit pas de boues, ne nécessite pas de solvants organiques toxiques ou d'énergie élevés.

Afin de réduire la concentration des cations métalliques toxiques de plomb notre attention c'est porter sur le phénomène de biosorption qui est basé sur la capacité de fixation des métaux par des produits agricoles et forestiers. Il consiste à utiliser un lit de petites particules obtenues par broyage de matière organique naturelle issue de plantes (ou parties de plantes)

séchées, et mises en contact avec des solutions aqueuses métalliques (**Benhima et al., 2008 ; Yi-Gong Chen a, 2021**).

Récemment, des chercheurs ont également recherché des absorbants issus de sources agricoles et forestières, montrant une bonne efficacité pour le traitement des milieux liquides pollués, par les métaux lourds. Par exemple Brown et al. (**2001**) ont utilisé *Peuraria lobata ohwi* (Kudzu) comme biosorbant pour éliminer divers ions de métaux lourds tels que le cadmium, le cuivre et le zinc des solutions aqueuses, Reddad et al. (**2002**) ont utilisé la pulpe de betterave sucrière pour l'élimination des ions nickel et cuivre, Abdel-Halim et al. (**2003**) ont utilisé *Echornia Speciosa* (rose du Nil) pour l'élimination des ions plomb, et Al-Subu et Salim et al. (**2002**) ont utilisé *Cupressus sempervirens* (cyprés), *Eucalyptus longifolia* (quinquina) et *Pinus halepensis* (pin) pour l'élimination des ions plomb, aluminium et cadmium, et Benhima et al., (**2008**) ont utilisé les plantes *Euphorbia echinus* (L`Euphorbia), *Launea arborescens*, *Senecio anthophorbium* du Maroc pour l'élimination des ions plomb et cadmium.

La bisorption des métaux lourds par ces biomatériaux peut être principalement attribuée à leurs protéines, leurs glucides et leur composé phénolique qui contiennent des groupes fonctionnels liant les métaux tels que les groupes carboxyle, hydroxyle, sulfate, phosphate et amine (**Benhima et al., 2008**).

La caroube une plante méditerranéenne relativement abondante en Algérie, sélectionnée pour cette étude est connue pour être non toxique car est utilisé dans des traitements médicaux, ce qui en fait un bon candidat pour le développement de procédés destinés à être utilisés dans des applications agricoles ou domestiques.

En effet, les fruits de caroube ou les gousses, qui ont récemment gagné en popularité, sont riches en composés nutritionnels tels que les sucres, les huiles essentielles, les caroténoïdes, les vitamines et les minéraux, ainsi que des composés bioactifs tels que les flavonoïdes, les acides phénoliques, les anthocyanes et les composés phénoliques (**María Emilia Brassesco, 2021**).

Ainsi, notre travail porte sur l'application de l'extraction des cations de plomb en milieu aqueux par les gousses de caroube comme biosorbant. Cette étude inclue l'évaluation des différents paramètres expérimentaux sur le procédé tels que le pH, le temps de contact, la force ionique ainsi que la température. Les modèles cinétiques et les paramètres thermodynamiques relié au procédé ont été aussi étudiés.

Le travail réalisé est divisé en deux parties :

➤ La première partie englobe 3 chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux dernières actualités bibliographiques sur la pollution de l'eau par les métaux lourds et leurs effets sur la santé et l'environnement.

- Le deuxième chapitre traite le procédé d'adsorption : définition, mécanisme, types d'adsorption et enfin un aperçu sur le phénomène de biosorption

- Le troisième chapitre résume une synthèse rassemblant les données essentielles sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.), la composition chimique et les utilisations de ces fruits.

➤ La deuxième partie traite la méthodologie utilisée lors du travail expérimental. Ensuite les résultats expérimentaux et leur discussion.

Et enfin cette étude s'achève par une conclusion et des perspectives.

Partie bibliographique



Les métaux

lourds

I. Introduction :

Les métaux lourds sont l'un des principaux polluants dans les deux sources de pollution. Comme ces métaux ont trouvé de nombreuses utilisations dans l'industrie et même dans la vie quotidienne (**K. Vijayaraghavan, 2015**). On pense que d'autres facteurs tels que les facteurs physiques, chimiques et biologiques sont les principaux contributeurs à la pollution par les métaux lourds. Les métaux lourds sont divisés en composants non essentiels et composants essentiels nécessaires aux activités biologiques et métaboliques. Pour cette raison, ils ont été inclus dans la liste des 20 substances les plus dangereuses par l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) et par l'Agence pour le registre des matières toxiques et des maladies (ATSDR) en fonction de leur nocivité.

La présence de métaux lourds dans les systèmes d'approvisionnement en eau a de graves impacts négatifs sur les écosystèmes et pose un risque pour la santé (**A.M. Elgarahy, 2021**).

La pollution par les métaux lourds est l'un des principaux problèmes environnementaux car la plupart des ions de métaux lourds sont toxiques pour les organismes vivants (**Salman H. Abbas I. M., 2014**).

I.1 Rappel général sur les métaux lourds :

La définition des « métaux lourds » dépend de la densité de la forme élémentaire du métal, et il a été classé comme les minéraux dont la densité élémentaire est supérieure à 7 g/cm^3 au fil des ans, et cette définition a été modifiée par différents auteurs.

Le terme « métal lourd », quelle que soit sa définition, peut se référer à un groupe très diversifié d'éléments et de composés d'éléments (**DUFFUS, 2002**)

Contrairement à la plupart des polluants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels des dépôts rocheux et minéraux, à de faibles concentrations (niveaux de traces, moins de 0,1 %) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et le biote. Ces faibles concentrations de métaux lourds constituent le fond géochimique de l'environnement. L'effet des métaux lourds sur l'environnement est susceptible de se produire si le niveau de concentration d'un métal particulier s'avère anormalement élevé par rapport au fond géochimique. Ce qui fait que c'est très important de connaître la disponibilité relative de ses concentrations dans les organismes environnementaux et aquatiques.

Les métaux lourds peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques (**Yuanliang Jin, 2019**). Ils sont largement utilisés dans les nouvelles technologies

(métallurgie et électronique). Ainsi, leurs sources sont importantes et leur introduction dans le milieu est relativement élevée. La source la plus importante de métaux lourds pour l'environnement semble être les mines et les industries (**Salvarredy Aranguren, 2008**).

Les ions de métaux lourds ont des effets importants sur toutes les formes de vie. Cependant, la plupart ces métaux lourds deviennent toxiques à des concentrations élevées en raison de leur capacité à s'accumuler dans les tissus (**Salman H. Abbas I. M., 2014**)

I.2 Les effets biochimiques des métaux lourds :

Les métaux lourds ont des effets très différents sur le cadre de vie. Certains sont essentiels aux organismes. Ils sont étiquetés "essentiels", nous trouvons du fer, du manganèse, du zinc et du cuivre dans les plantes et les animaux. Ces éléments jouent le rôle de cofacteurs pour des enzymes et des protéines très importantes dans les processus métaboliques des organismes vivants (**Aranguren r. M., 2008**) .

I.3 Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement :

I.3.1 Contamination du sol :

Tous les sols contiennent naturellement des traces de métaux. On parle de contamination du sol lorsque la teneur en éléments traces est supérieure à concentration naturelle, mais sans compromettre la qualité du sol et ne constituant pas une menace pour l'activité biologique ou la fonction du sol.

Les polluants diffus qui affectent les sols sont causés, entre autres, par phénomènes naturels, tels que la précipitation de particules volcaniques, ou par les actions humaines intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, activité agricole (fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers), boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains et les transports.

Tableau 1 : Teneurs naturelles de certains éléments traces dans le sol et apports anthropiques

	Niveaux naturels d'oligo-éléments dans le sol	
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre (mg/g)	Valeurs extrêmes trouvées dans la roche (mg/g)
Plomb (Pb)	13 - 16	30
Nickel (Ni)	80	2 000
Cuivre (Cu)	45 - 70	80 - 150
Cadmium (Cd)	0.2	46
Cobalt (Co)	23	1 500 - 3 000
Chrome (Cr)	100 - 200	100 - 200
Zinc (Zn)	70 - 132	120

I.3.2 Pollution atmosphérique

Les métaux lourds se dispersent dans la haute atmosphère et tombent ailleurs après avoir été transporté pendant très longtemps. On estime que la particule Mercure dans l'atmosphère y reste pendant un an, après quoi il retombe.

I.3.3 Pollution de l'eau :

Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et des algues. Les principaux processus qui régulent la distribution et la séquestration des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Les métaux dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou de solutions.

I.4 Effet toxicologique :

I.4.1 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique :

À de faibles concentrations, de nombreux métaux lourds, dont le Hg, le Cd, le Pb, l'As et le Cu, inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton.

Les effets observés à des niveaux trophiques plus élevés comprennent un développement embryonnaire retardé, des malformations et une croissance plus faible chez

les poissons adultes, les mollusques et les crustacés. Aussi dans toute la chaîne alimentaire, certains sont concentrés dans certains organismes vivants. Ils peuvent donc atteindre des niveaux très élevés chez certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette « bioaccumulation » explique leur très forte toxicité.

I.4.2 Effets sur la santé :

Les voies d'exposition aux métaux lourds comprennent principalement l'inhalation, le contact avec la peau et l'ingestion. La gravité des effets sur la santé dépend du temps et de la dose, du type de métal lourd et de sa forme chimique. De nombreuses études ont montré que les métaux lourds peuvent affecter les organismes et interagir avec les composants cellulaires, entraînant des dommages cellulaires et l'apoptose **(Sri Lakshmi Ramya, 2018)**.

Les métaux lourds pénètrent dans les chaînes alimentaires humaines par le biais du mécanisme de bioaccumulation et entraînent une toxicité pour les systèmes biologiques en raison de l'augmentation de la concentration d'ions métalliques au cours du temps. Ces métaux lourds peuvent facilement pénétrer dans le système aquatique en raison des eaux usées industrielles, du ruissellement agricole, des applications domestiques et commerciales. **(Kilaru Harsha Vardhan, 2019)**.

Plusieurs études ont montré que l'exposition aux métaux lourds provoque des problèmes à long terme sur la santé humaine. Certains de ces métaux provoquent des toxicités aiguës et chroniques. Des études récentes ont rapporté qu'ils peuvent interagir avec certains métaux physiologiquement importants, tels que le fer, le calcium et le zinc, pour leur fonction métabolique **(Kilaru Harsha Vardhan, 2019)**.

Certains métaux lourds tels que Zn, Cu, Mn et Fe sont essentiels à la croissance et au bien-être des organismes vivants. Cependant, on s'attend à ce qu'ils aient des effets toxiques lorsque les organismes sont exposés à des concentrations plus élevées, qu'ils ont généralement besoin. D'autres éléments tels que Pb, Hg et Cd ne sont pas essentiels à l'activité métabolique et ont des propriétés toxiques **(tableau 4)**.

Les effets toxicologiques du Cd, du Hg et du Pb sur la santé publique ont été largement démontrés dans des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb au niveau du système nerveux et des reins a été démontrée en 1999. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue. La toxicité du cadmium est principalement due à son inhibition des enzymes à fonction thiol et à son affinité pour les groupes hydroxyle et carboxyle.

Tableau 2 : Principaux effets de quelques métaux lourds.

Métaux	Signification biologique	Effets nocifs	Effets thérapeutiques
Zinc	Participe : métabolisme des médicaments, la mobilisation de la vitamine A défense des micro-organismes	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs	Anti-inflammatoire
Cuivre	Maintenir la résistance de la peau, des vaisseaux sanguins et du tissu épithélial	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés	Anti-inflammatoire
Fer	Transport de l'oxygène ; joue un rôle dans le métabolisme en tant que composant de certaines protéines et enzymes.	-	Anti-paludisme
Chrome	Participe au métabolisme de l'insuline et du glucose.	Cancérogène sous forme de Cr (VI)	-
Cobalt	Essentielle pour la vitamine B12 et impliquée dans l'hématopoïèse	-	-
Molybdène	Joue le rôle de transporteur d'électrons dans les enzymes	-	-
Sélénium	Un minéral fonctionnel dans le système immunitaire	-	-
Manganèse	la digestion et à l'utilisation des protéines et des acides aminés, et métabolisme du cholestérol.	-	-
Magnésium	Production d'énergie le transport du calcium et du potassium	-	-
Ruthénium	-	-	Anti-cancéreux
Bismuth	-	-	Ulcère de l'estomac
L'or	-	-	Antiarthritique
Platine	-	-	Anti-cancéreux
Argent	-	-	Anti-inflammatoire
Mercure	-	Fatigue, anorexie, irritabilité, maladies cardiovasculaires, hypertension. Dysfonctionnement rénal. Toxicité chronique et aigue	-
Cadmium	-	Anémie, perte de cheveux, hypertension, problèmes rénaux dommage sur le foie	-
Plomb	-	Fatigue, maux de tête, dermatite.	-
Arsenic	-	Chez les enfants : retard du développement mental, hyperactivité. Chez l'adulte : fatigue, anémie, goût métallique, perte d'appétit, perte de poids et maux de tête, insomnie.	-

Le tableau 4 présente différents métaux lourds et leurs effets physiologiques et nocifs sur l'organisme :

Il n'est actuellement pas possible de prédire les effets toxiques d'un ion de métal lourd spécifique sur la base de ses propriétés chimiques. L'intention d'exploiter les propriétés chimiques impliquées dans la formation de complexes dans les cellules vivantes est très précise, mais on ne peut pas actuellement s'attendre à ce qu'elle prédise la qualité ou la quantité d'une réponse toxique (**Appenroth K.-J.**).

Les biologistes ont constaté que les ions métalliques interagissent avec les composants cellulaires tels que l'ADN et les protéines nucléaires, causant des dommages à l'ADN et des changements de conformation qui peuvent conduire à la modulation du cycle cellulaire, à la cancérogenèse ou à l'apoptose. Le stress oxydatif joue un rôle clé dans la toxicité et la cancérogénicité de métaux tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le plomb et le mercure. Ce sont tous des toxiques systémiques connus pour provoquer des dommages à de multiples organes, même à des niveaux d'exposition plus faibles.

I.5 Méthodes conventionnelles d'élimination des métaux lourds :

En raison de leur toxicité, un processus d'élimination efficace est nécessaire pour éliminer les contaminants. L'industrie est confrontée à de nombreux problèmes liés à la réduction de ces rejets polluants, de la consommation d'eau et d'énergie. Par conséquent, pour protéger la sécurité environnementale, diverses méthodes de traitement ont été développées et sont devenues un domaine de recherche important. Chaque technologie a des avantages et des inconvénients. L'échange d'ions, l'extraction par fluide supercritique, l'adsorption, la filtration, l'électrodialyse, la précipitation, le système microbien, les procédés électrochimiques, les procédés d'oxydation avancés et les bioréacteurs à membrane sont les techniques les plus difficiles et les plus sûres pour l'élimination des métaux lourds. Les méthodes ci-dessus se répartissent en trois catégories : physiques, chimiques et biologiques.

Le tableau 5 décrit plusieurs techniques d'élimination des métaux lourds qui sont utilisées séquentiellement pour un traitement efficace (**C. Femina Carolin, 2017**).

Tableau 3 : Comparaison des avantages et des inconvénients des différentes techniques de traitement accessibles pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

Technique	avantage	Inconvénients
Coagulation	Rentabilité, qualité de déshydratation	Génération de boues, utilisation élevée de produits chimiques
Membrane filtration	Élimination élevée des métaux lourds, faible encombrement	Très coûteux, encrassement des membranes, processus complexe.
Adsorption	Fonctionnement facile, production réduite de boues, utilisation d'adsorbants à faible coût	Désorption
Traitement électrochimique	Efficace pour l'élimination des ions métalliques importants, faible utilisation de produits chimiques	L'investissement initial est élevé et nécessite une alimentation électrique importante
Électrodialyse	Forte ségrégation des métaux	Colmatage et pertes d'énergie
Échange d'ions	Haute transformation des composants	N'élimine qu'un nombre limité d'ions métalliques, le coût d'exploitation est élevé
Photocatalyse	Élimine simultanément les ions métalliques et les polluants organiques	Il faut beaucoup de temps pour éliminer les métaux
Traitement biologique	Cette technologie permet d'éliminer les métaux lourds	Besoin d'être développé

I.5.1 Coagulation/floculation chimique :

Il s'agit d'un traitement actuel et alternatif disponible pour la précipitation des métaux lourds pour les composés peu solubles tels que les carbonates, les sulfures et les hydroxydes. carbonates, sulfures et hydroxydes.

La coagulation/floculation peut être utilisée pour traiter les eaux usées contaminées par les métaux lourds essentiellement, le traitement par coagulation déstabilise les particules colloïdales à l'aide d'un coagulant chimique et entraîne une sédimentation (**Kilaru Harsha Vardhan, 2019**).

Bien que la coagulation/floculation soit efficace pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées, elle peut créer des sous-produits tels que des flocons qui sont qualifiés de polluants secondaires et les solvants chimiques ajoutés sont peu réutilisables, ce qui est nocif à la fois pour l'homme et pour l'environnement (**C. Femina Carolin P. S., 2017**).

I.5.2 L`échanges d'ions :

L'échange d'ions est un processus de séparation dans lequel les ions sont remplacés par d'autres pour le traitement des eaux usées ainsi que dans l'élimination des ions métalliques, par rapport au processus de coagulation.

Il existe deux types de systèmes d'échange d'ions, les résines échangeuses de cations et les résines échangeuses d'anions. Les résines échangeuses d'anions conviennent le mieux aux eaux usées faiblement contaminées. On utilise des échangeurs de cations et d'anions pour l'élimination de métaux toxiques tels que le chrome (VI) et le manganèse (II) (**C. Femina Carolin, 2017**).

I.5.3 Précipitation chimique :

Conventionnelle efficace utilisée dans diverses industries. Cette méthode est plutôt bon marché. Habituellement, cette méthode est applicable aux eaux usées contenant une concentration élevée d'ions de métaux lourds, mais dans le cas d'une faible concentration d'ions de métaux, cette méthode n'est pas appropriée (**C. Femina Carolin, 2017**).

La précipitation chimique nécessite une grande quantité de produits chimiques pour réduire les métaux à un niveau adéquat en vue de leur rejet dans l'environnement (**Kilaru Harsha Vardhan, 2019**).

I.5.4 Méthodes électrochimiques :

Le traitement électrochimique est une technique électrique combinée à d'autres techniques qui a connu un développement énorme pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées (**Kilaru Harsha Vardhan, 2019**).

I.5.5 Electrocoagulation :

Le réacteur d'électrocoagulation se compose de deux électrodes, l'anode et la cathode, dans lesquelles l'énergie externe est appliquée pour générer des coagulants comme l'aluminium et le fer à l'anode et l'hydrogène à la cathode dans l'eau contaminée. Ces coagulants sont des espèces monomères cationiques qui déstabilisent les particules en suspension et coagulent ensemble, ce qui les adsorbe sur les métaux lourds (**C. Femina Carolin, 2017**).

I.5.6 Filtration sur membrane :

La perméabilité de l'eau à travers la membrane et le rejet des ions de métaux lourds dans la membrane sont des facteurs essentiels de la qualité de l'eau. Le rejet des ions de métaux lourds dans la membrane dépend principalement des propriétés chimiques et physiques de la membrane (Kilaru Harsha Vardhan, 2019).

I.5.7 Adsorption :

Le processus d'adsorption est perçu comme une méthode efficace et admirable par rapport à d'autres technologies pour le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds, en conséquence, le processus d'adsorption est devenu l'une des méthodes de régénération les plus utilisées dans le monde (C. Femina Carolin, 2017).

L'adsorption est une opération de transfert de masse solide-liquide (Kilaru Harsha Vardhan, 2019). Dans notre étude on va utiliser une variante de ce procédé qui est la biosorption.

La figure 1 présente la plupart des méthodes chimiques et physiques conventionnelles utilisées pour l'élimination des métaux lourds (Rakesh Shrestha, 2021).

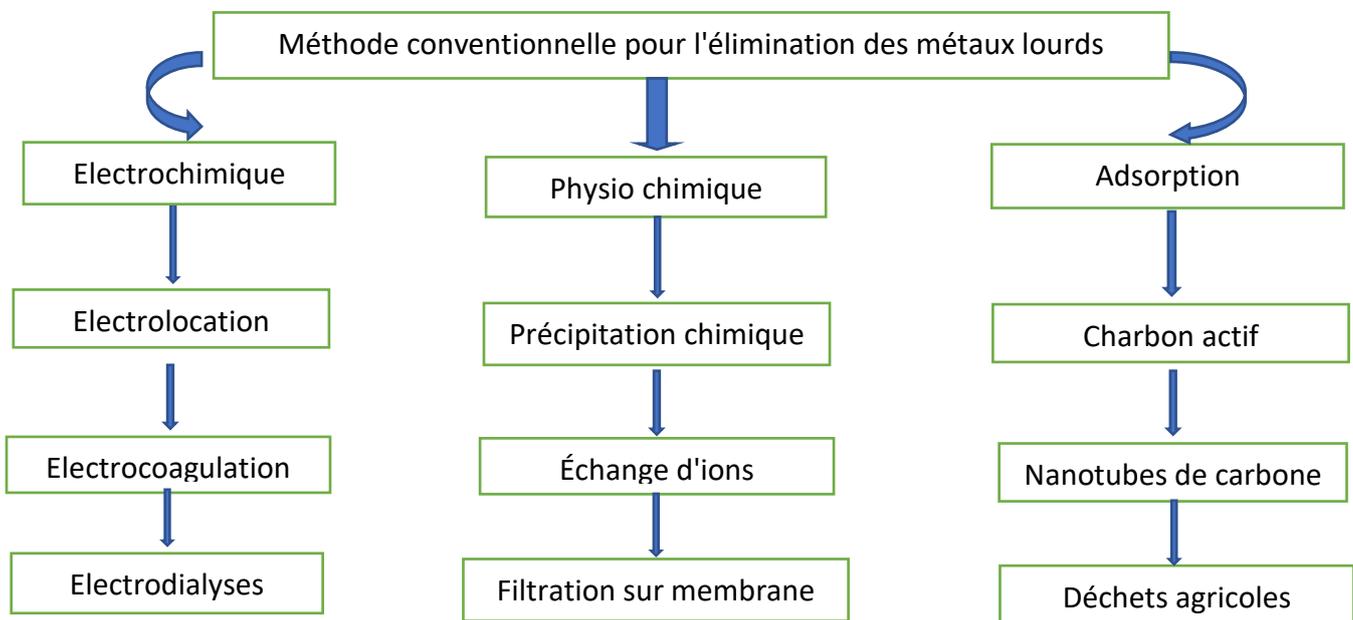
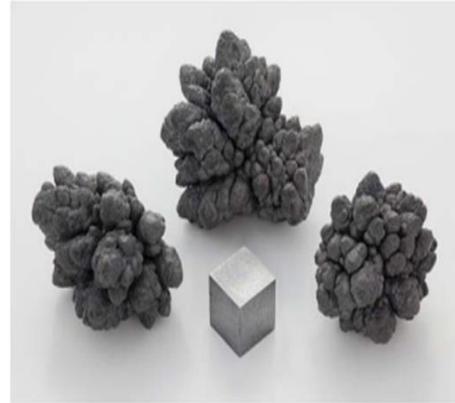


Figure 1 : Méthodes conventionnelles utilisées pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

I.6 Le Plomb :

I.6.1. Définition

Le plomb (Pb) Est un métal lourd persistant qui a été qualifié de substance dangereuse Bien qu'il soit présent naturellement dans la croûte terrestre **(Mohammad MN Authman, 2015)**.



Selon l'OMS, le plomb est un métal toxique dont les usages très répandus sont à l'origine d'une importante contamination de l'environnement et de nombreux problèmes de santé dans de nombreuses régions du monde **(Organisation mondiale de la santé, 2020)**, et est répertorié par l'IARC comme cancérigène probable pour l'homme **(Benjamin CUNIASSE, Métaux lourds, 2020)**.

I.6.2 Propriétés physico-chimiques du plomb :

Le plomb est un métal bleu-gris qui se ternit à l'air. Il est doux, malléable, flexible. Le plomb a une faible conductivité électrique. Sa haute qualité lui donnant une forte absorption du rayonnement électromagnétique. Il s'oxyde à température ambiante.

Le plomb est souvent lié au soufre sous forme de sulfure (S^{2-}) ou de phosphore sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). Sous ces formes, le plomb est insoluble donc immobilisé dans l'environnement.

Les propriétés physico-chimiques du plomb sont dérivées des travaux de Pascal (1963) et Baillar et al (1973). Le plomb métallique a les propriétés suivantes :

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling 1	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.4 Les sources :

Ses utilisations datent de presque 9 000 ans en raison de sa large diffusion et de sa facilité d'utilisation. Trouvé dans les ruines du temple d'Osiris à Abdos. av J.C. (**Boeckx, 1986**). Le premier enregistrement d'extraction de plomb remonte à 6500 avant JC en Turquie. Des perles de plomb ont été trouvées dans de l'ancienne ville d'Anatolie, les effets de la toxicité du plomb ont été documentés dès 2000 av. J.C. (**Heda Dapul, 2014**).

Malgré une législation restreignant son utilisation depuis 1915, il est à ce jour, des peintures à haute teneur en plomb utilisées dans des immeubles résidentiels construits avant 1949 se dégradant avec le temps, avec l'humidité ou à l'usage : libérant ainsi des flocons et des poussières pouvant être inhalées, donc être une source d'empoisonnement.

La présence de plomb dans l'eau du robinet est principalement due à la dissolution du Plomb présent dans les canalisations. En effet, par le passé, le plomb était souvent utilisé pour les canalisations de petit diamètre (conduites reliant le réseau public au compteur, canalisations au réseau interne de l'immeuble). Grâce à l'évolution de la réglementation et des pratiques professionnelles, ce n'est plus utilisé dans les réseaux de distribution nationaux depuis les années 1950.

Santé Canada a fixé la concentration maximale acceptable (CMA) de plomb dans l'eau potable à 5 µg/L en fonction de la concentration la plus faible qu'il est raisonnablement

possible d'atteindre (**Santé Canada, 2020**). La directive de la Communauté européenne et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) ont fixé les limites maximales acceptables de plomb dans l'eau du robinet à 10 µg/L (**OMS, 2011**). L'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) a un seuil d'intervention de 15 µg/L dans l'eau potable (**USEPA, 2009**).

Voici une liste des principales activités professionnelles et de loisirs exposant au plomb :

> **Secteur industriel :**

- Typographie et linotype (impression)
- Fabrication de moyens de protection contre les rayonnements ionisants (boucliers pour atténuer les rayons gamma, les rayons X).
- Production et utilisation de munitions
- Production de verre (en particulier cristal)
- Combustion de carburants, de pétroles lourds, de combustibles fossiles solides et de biomasse,
- Fabrication de batteries,
- Métallurgie ferreuse et non ferreuse,
- Usure des routes et des freins,
- Incinération des déchets,
- Combustion d'essence au plomb dans les transports.

> **Temps libre**

- Céramique avec émail
- Vitraux
- Chasse, tir sportif
- Pêche (uniquement lorsque les plombs sont en bouche)
- Fabrication de soldats de plomb, de maquettes ou d'objets décoratifs avec pièces en plomb ou peinture au plomb (**Baunot, 2006**) ; (**Benjamin CUNIASSE, Métaux lourds, 2020**).

Tableau 5 : Les sources d'exposition au plomb et les activités professionnelles à risque.

Principales sources d'exposition au plomb	Modalités de contamination des populations cible	
	Enfant	Femme enceinte
Anciennes peintures contenant du plomb.	Ingestion de poussières à l'occasion du plomb (1) ou de fragments de peintures de travaux (portage main-bouche) lorsque les peintures sont dégradées par l'humidité ou le vieillissement, ou lors de travaux	Poussières à l'occasion de travaux.
Sites industriels en activité ou non	Portage main bouche /poussières, pollution potager familial contaminé atmosphérique	Pollution atmosphérique / ou pollution potager familial contaminé
Eau de boisson	Consommation d'eau de boisson distribuée par des canalisations en plomb / risque accentué quand eau agressive (de pH acide et/ou faiblement minéralisée)	
Alimentation	Exposition prolongée à des aliments ou des boissons acides céramiques faites à la main, articles en cristal ou Étain / Potager pollué.	
Remèdes et cosmétiques traditionnels	Cosmétiques traditionnels : (khol, surma, kajal, tiro contenant du plomb utilisés par les populations issues d'Asie du Sud Est, d'Inde, du Moyen Orient ou Niger. Remèdes traditionnels : Inde, Pakistan, Asie du Sud-Est, Chine, Pays arabes, Amérique latine.	
Jouets (non marqués CE) et objets contenant du plomb	Portage des objets à la bouche	
Activités professionnelles avec loisir, bricolage	Contact avec une personne exerçant une activité à risque (apport de poussières à la maison)	Exercice d'une activité à risque ou contact avec une personne exerçant une activité à risque

(1) Les peintures blanches à base de plomb ont été largement utilisées jusqu'au milieu du XXe siècle.

I.7 Toxicité :

Ce n'est que par l'activité humaine que le plomb est devenu le métal le plus toxique dans le monde. Dans son état intact, le plomb est essentiellement immobile. Malheureusement pour les humains, le plomb a une longue durée de conservation dans l'environnement et ne perd jamais son potentiel toxique une fois ingéré (**Needleman, 1999**).

Le plomb est toxique pour l'homme sous ses formes organiques et inorganiques. Cependant, les espèces organiques sont beaucoup plus toxiques que les espèces inorganiques, et son passage privilégié chez l'homme se fait par la chaîne alimentaire. Le plomb peut affecter presque tous les organes et systèmes du corps humain.

➤ **Les effets chez l'adulte**

L'empoisonnement au plomb fait référence à toutes les manifestations d'empoisonnement. Le plomb est l'un des quatre métaux nocifs pour la santé (perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, augmentation de la pression artérielle, problèmes aux reins, perturbation du système nerveux, dommages au cerveau, etc.).

Le symptôme le plus marquant est le saturnisme : troubles digestifs (coliques). (**Bachir, 2019**). Les effets pathologiques du saturnisme sont nombreux et peuvent être divisés en deux catégories : les effets physiologiques et neurologiques. Le premier entraîne une augmentation de la pression artérielle et l'apparition de lésions des vaisseaux sanguins et des intestins, ainsi qu'une maladie rénale (néphropathie congénitale).

➤ **Effets sur le système nerveux :**

Le plomb est responsable de lésions nerveuses. Les effets neurotoxiques du plomb peuvent entraîner une encéphalopathie convulsive et même la mort. Si l'intoxication n'est pas trop grave, des troubles neurocomportementaux et une détérioration mentale ont été observés.

➤ **Effets sur la moelle osseuse et le sang :**

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine, il forme aussi un complexe avec l'oxygène de l'hémoglobine. Ces effets hématologiques entraînant une diminution du nombre de globules rouges et donc une anémie (**Salman H. Abbas I. M., 2014**). Les adultes exposés au plomb peuvent souffrir d'effets cardiovasculaires, d'une augmentation de la pression artérielle et de l'incidence de l'hypertension, d'une diminution de la fonction rénale et de problèmes de reproduction.

➤ **Cancer :**

Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de souligner la cancérogénicité du plomb, l'administration de fortes doses de plomb a induit Cancer du rein chez les petits rongeurs.

D'autre part, il n'a pas été prouvé la mortalité par cancer est disproportionnellement élevée chez les personnes exposées au plomb. Le plomb était considéré comme un cancérogène probable sur la base d'études épidémiologiques et expérimentales montrant une association entre l'exposition et l'incidence du cancer chez l'homme et l'animal selon le Centre international de recherche sur le cancer (IARC) et l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) (**OMS, 2006**).

➤ **L'intoxication chez l'enfant :**

Les jeunes enfants, en particulier ceux de 1 à 3 ans, présentent un risque plus élevé d'intoxication saturnique. L'adulte a une absorption digestive plus faible des dérivés du plomb. En cas d'exposition équivalente, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que chez l'adulte, la proportion est de seulement 5 à 7 %. Les effets toxiques sont plus importants et plus graves à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement. Une exposition à de fortes doses de plomb de courte durée peut causer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. **(Tassadit, 2016)**. Les enfants âgés de moins de 6 ans sont les plus sensibles aux effets de l'exposition au plomb. De faibles concentrations de plomb dans le sang des enfants peuvent causer des problèmes d'audition et d'apprentissage, de l'anémie, des anomalies du comportement, un ralentissement de la croissance, un quotient intellectuel inférieur à la normale et de l'hyperactivité.

Le plomb chez les enfants peut remplacer le calcium dans l'os, qui est facilement détecté par les radiographies (Fig.2).

Enfin, pendant la grossesse chez la femme, le Pb peut provoquer de très problèmes graves chez le fœtus. Pendant la grossesse, le plomb est libéré des os comme étant du calcium maternel et contribue au développement des os du fœtus. Il peut également traverser la barrière placentaire, exposant le fœtus au saturnisme, entraînant des effets graves sur la mère et le fœtus en développement, notamment une croissance fœtale réduite et une naissance prématurée.

Enfin, des cas d'infertilité, mortalité, perturbation du système endocrinien ont également été détectés lors d'une exposition prolongée au plomb.

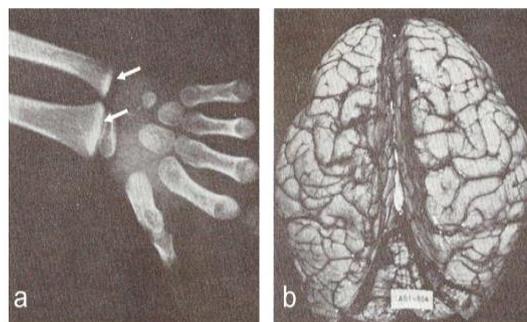


Figure 2 : a, Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (flèches) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire **(Matías Miguel Salvarredy Aranguren, 2008)**



Généralités sur
la biosorption

I. Technologie de biosorption :

Avec la nouvelle découverte de nombreux biosorbant provenant de différentes sources, la bio sorption est maintenant une technique bien établie pour l'élimination des métaux lourds. Pour s'affranchir de la technologie des procédés biosorbant, certains chercheurs ont modifié les propriétés des biosorbant et étudié leur potentiel en conditions réelles à l'aide de solutions minérales.

II. Définition :

L'adsorption est le terme utilisé pour l'absorption et l'adsorption, car ces termes sont souvent confondus. L'absorption : est la combinaison d'un état de la matière dans un état différent (par exemple, un liquide est absorbé par un solide ou un gaz est absorbé par l'eau). L'adsorption : est l'adhésion physique ou liaisons d'ions de molécules à la surface de matériaux solides (**Izabela Michalak & K.-K., 2013**) . La biosorption est une sous-catégorie de l'adsorption, ou l'adsorbant est une matrice biologique.

La biosorption des métaux lourds et des composés radioactifs résulte des interactions physiques et chimiques des ions métalliques avec les composés cellulaires de espèces biologiques (**Salman H. Abbas I. M., 2014**) .

Ce processus ne nécessite pas un investissement en capital élevé, de sorte que les coûts d'exploitation sont économiques. De plus, les matériaux biologiques sont souvent peu coûteux et peuvent être obtenus à partir de l'agriculture ou de déchets industriels. Les caractéristiques fascinantes de la biosorption par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles incluent : faible coût, haute efficacité, minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, aucune exigence supplémentaire en réactifs, régénération du biosorbant et possibilité de récupération des métaux.

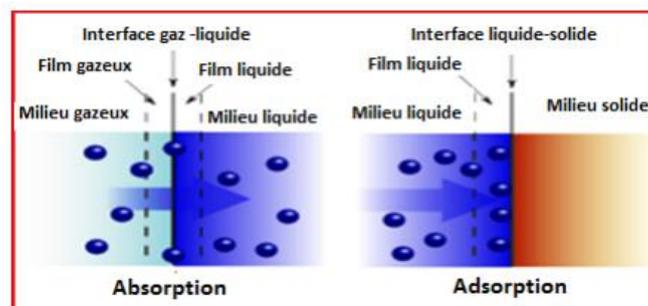


Figure 3 : Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption (**SabrinaBELAID, 2017**) .

III. Mécanisme de biosorption :

Bien que la capacité des micro-organismes vivants à absorber les métaux dans les solutions aqueuses ait été étudiée dès les XVIIIe et XIXe siècles, les matériaux des micro-organismes n'ont été étudiés qu'au cours des trois dernières décennies. À utiliser comme adsorbant pour l'élimination et la récupération de solutés aqueux (**Omran Abdi, 2015**).

Les applications de biosorption ont tiré leur utilité de capacités de liaison aux métaux de différents matériaux biologiques. L'absorption biologique est rendue possible par la capacité des matériaux biologiques à accumuler les métaux lourds des eaux usées par des voies d'absorption physiques et chimiques à médiation métabolique (**Vicentius Ochie Arief K. T., 2008**).

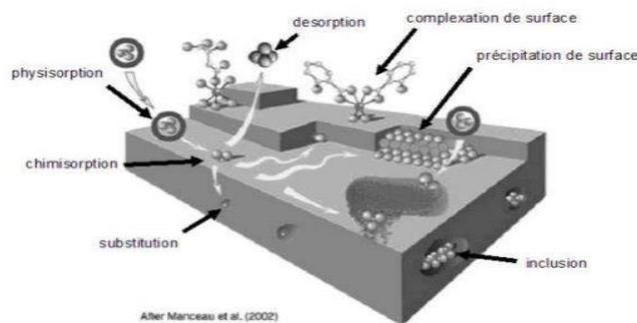


Figure 4 : Mécanismes de biosorption (Deschamps et al., 2006).

La biosorption est un processus de liaison rapide et réversible des ions de solutions aqueuses sur des groupes fonctionnels présents à la surface de la biomasse. La biosorption est présentée dans la littérature comme un procédé efficace et sélectif.

Les algues, les bactéries, les champignons et les plantes sont les biosorbants les plus couramment utilisés pour éliminer les métaux lourds des milieux aqueux. Le principal site de biosorption des sorbants biologiques est leur paroi cellulaire. Les parois cellulaires de différents biosorbants contiennent une gamme de différents groupes fonctionnels qui contribuent au processus de biosorption. Les groupes fonctionnels possibles qui sont capables de fixer les métaux lourds sont l'hydroxyle (présent dans les alcools et les glucides), le carboxyle (présent dans les acides gras, les protéines et les composés organiques), amino (présent dans les protéines et les acides nucléiques), ester (présent dans les lipides), sulfhydryle (présent dans la cystéine (acide aminé) et les protéines), carbonyle (peut être terminal comme dans les aldéhydes et les polysaccharides, ou interne comme dans cétones et

polysaccharides également) et des groupes phosphates (présents dans l'ADN, l'ARN et l'activateur tissulaire du plasminogène) (Ali Ali Redha, 2020).

Les groupes fonctionnels d'un biosorbant contribuant à l'élimination d'un métal spécifique peuvent être étudiés et analysés à l'aide de plusieurs méthodes analytiques telles que le titrage, la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la spectroscopie à énergie dispersive au rayons X (EDS) et spectroscopie de structure fine d'absorption des rayons X.

IV. Type d'adsorption :

Les pouvoirs commencent en maintenant l'adsorbant principalement sur la surface solide, selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbant car il existe deux types d'adsorption : adsorption chimique et physique

IV.1 Physisorption :

C'est une adsorption de type physique (BRAIECH Islam Chihab eddine, 2019) . Les forces faibles entre les molécules sont appelées forces de Van der Waals, sont impliquées dans l'attraction et la stabilisation des espèces solubles par le substrat solide. C'est un processus immédiat car la vitesse d'absorption est très rapide (DJEMAH Amina, 2016). Le mécanisme d'adsorption est affecté par la surface du biosorbant et dans certains cas le pH de la solution (Ali, 2020) .

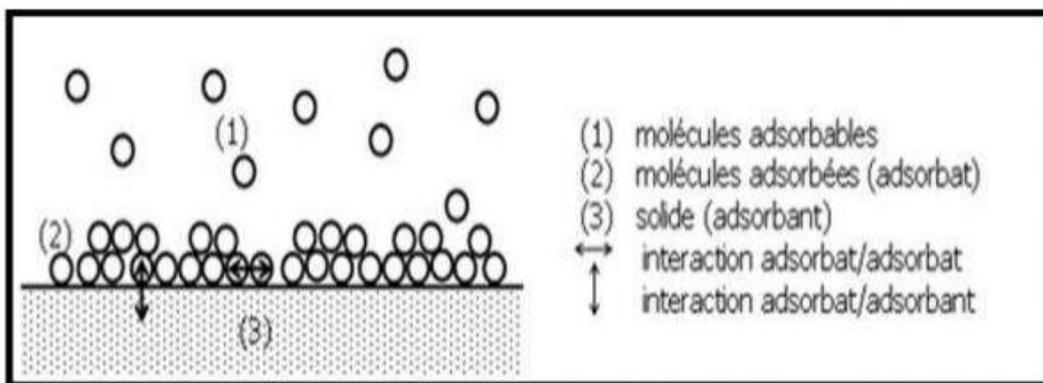


Figure 5: Schéma de l'adsorption physique.

IV.2 Adsorption chimique :

La chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire (Sabrina, 2017). Dans ce cas l'établissement de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, où les énergies de réaction sont élevées (de -40 kJ à -400 kJ)

(Narimane, 2018). Ce type d'adsorption a un mécanisme spécialisé dans les interactions catalytiques hétérogènes (Hafida, 2008). Par exemple, l'échange d'ions est une réaction chimique réversible dans laquelle un ion dans une solution est remplacé par un ion de même charge attaché à une particule solide en mouvement (Vicentius Ochie Arief K. T., 2008).

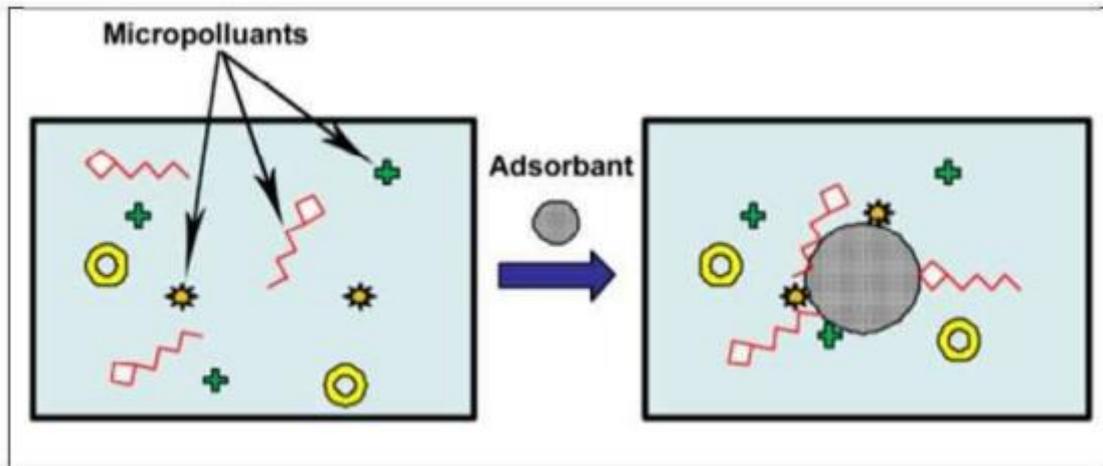


Figure 6 : Adsorption chimique (BENTALEB Asmaa, 2017).

V. Facteurs Influençant la biosorption :

Les facteurs importants sont les suivants : pH de la solution, la concentration du soluté, la vitesse d'agitation. La biosorption peut être effectuée dans une large gamme de valeurs de pH de 3 à 9 et de valeurs de température de 4 à 90 °C. Comme la taille optimale des particules de biosorbant est comprise entre 1 et 2 mm, l'état d'équilibre de l'adsorption et de la désorption est atteint très rapidement.

V.1 Le pH :

Semble être le paramètre le plus important dans le processus de bio sorption : il affecte la chimie de la solution des métaux, l'activité des groupes fonctionnels dans la biomasse et la compétition des ions métalliques (N. Ahalya, 2003) . Et la capacité de biosorption augmente souvent avec l'augmentation du pH jusqu'à ce qu'elle atteigne le pH optimal où la capacité de biosorption maximale est observée, en cas d'augmentation supplémentaire du pH, les métaux commencent à précipiter en raison de la formation d'hydroxydes métalliques ou de complexes anioniques d'hydroxyde (Ali Ali Redha, 2020).

V.2 La température:

Selon la structure et les groupes fonctionnels de surface d'un biosorbant, la température a un impact sur la capacité d'adsorption, à une certaine mesure. Il est bien connu qu'un changement de température altère l'équilibre d'adsorption d'une manière spécifique déterminée par la

nature exothermique ou endothermique d'un processus (Vicentius Ochie Arief, 2008). Si la température augmente, elle améliore généralement l'élimination du polluant et l'activité et l'énergie cinétique de l'adsorbat, mais peut endommager la structure physique du biosorbant (Omran Abdi, 2015).

V.3 Le temps de contact :

Le temps de contact se réfère généralement au temps alloué au processus de bio sorption. La capacité de bio sorption n'est pas directement affectée par le temps de contact entre le biosorbant et le sorbat, mais elle peut agir comme un facteur limitant. Dans les conditions expérimentales (Redha, Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption, 2020).

VI. Les biosorbants :

En raison de leur grande disponibilité et des faibles coûts associés, la plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés internes qui leur donnent la capacité d'absorption. Un adsorbant est dit « économique » lorsqu'il est disponible dans la nature ou s'il s'agit d'un sous-produit agricole ou d'un déchet industriel et que le coût d'amélioration de sa capacité d'adsorption est faible. (Sabrina BELAID, 2017).

VI.1 Les différentes classes de biosorbants :

Une large gamme de biomatériaux disponibles dans la nature a été utilisée comme biosorbant pour l'élimination des polluants. Tous les types de biomasse microbienne, végétale et animale et leurs produits dérivés ont suscité un grand intérêt de diverses manières et en relation avec une variété de substances. Cependant, ces dernières années, l'attention s'est portée sur les déchets agricoles, les polysaccharides et les biomatériaux de déchets industriels. Parmi ces biomatériaux, le chitosane, un polysaccharide aminé naturel, a reçu une grande attention pour traiter un grand nombre de polluants aquatiques en raison de sa teneur élevée en groupes fonctionnels amino et hydroxyle. En outre, une vaste gamme de matériaux biologiques, en particulier les bactéries, les cyanobactéries, les algues (y compris les microalgues, les macroalgues et les algues), les levures, les champignons et les lichens ont attiré beaucoup d'attention pour l'élimination et la récupération des ions de métaux lourds en raison de leurs bonnes performances, de leur faible coût, et disponibilité en grande quantité. En raison de la présence d'abondants groupes fonctionnels chélateurs, tous les matériaux biologiques ont une plus grande affinité pour les ions métalliques.

La catégorie de biosorbant regroupant les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole et forestier. Sont des matériaux riches en tanins qui, grâce aux groupements

poly hydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbant d'origine agricole et ceux d'origine industrielle (résidus). Du fait que les deux principales classes de biosorbant d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines.

En général, les biosorbants sont préparés à partir de la biomasse naturellement abondante par inactivation et sont généralement prétraités par lavage avec un acide ou une base avant le séchage final. Certains types de biomasse doivent être soit immobilisés par une matrice polymère synthétique, soit greffés sur un matériau support inorganique tel que la silice afin d'obtenir des particules aux propriétés mécaniques requises. De plus, le simple broyage de la biomasse sèche fournit des particules de biosorbant stables avec la taille souhaitée.

En général, la plupart des biosorbants utilisés étant de la biomasse morte ; cela présente des avantages spécifiques en comparaison à l'utilisation de micro-organismes vivants : les cellules mortes peuvent être facilement stockées ou utilisées pendant de plus longues périodes, la biomasse morte n'est pas soumise aux limitations de la toxicité des métaux, l'apport de nutriments n'est pas nécessaire, les biosorbants chargés d'ions métalliques peuvent être facilement désorbé et réutilisé (**Michalak et al., 2013**).

VI.2 Travaux antérieurs :

Ces dernières années, plusieurs études ont été menées sur l'élimination des métaux de l'eau réellement polluée à l'aide du procédé de biosorption en utilisant de la biomasse d'origine agricole ou forestière. Le tableau 8 résume les résultats d'études importantes liées à l'application de la biosorption aux eaux usées contenant du plomb (**K. Vijayaraghavan, 2015**).

Tableau 6 : Résultats importants tirés de la littérature sur biosorption du plomb par des plantes

Biosorbant	Capacité de biosorption (mg/g)	Références
<i>Thymus serpyllum</i> (thym sauvage)	53,13	(Kováčová et al., 2022)
Les grains de <i>Artocarpus heterophyllus</i> <i>Syzygium cumini</i>	4,93 3,95	(Giri et al, 2022)
Racine de gingembre	17,6	(Shooto et al., 2019)
<i>Phytolacca americana</i> <i>Phytolacca americana</i> traite par l'acide nitrique	13,19 14,51	(Wang et al., 2018)
La fibre de la noix de coco Branches du palmier <i>Durio zibethinus</i>	37,04 37,59 20,37	(Yusoff et al., 2014)
La peau des cacaouettes	39	(Tasar et al., 2014)
<i>Cyclosorus interruptus</i>	46,25	(Zhou et al., 2015)
Les branches de taille de l'olivier Les branches de taille de l'olivier (traite par l'acide sulfurique)	27,05 65,62	(Calero et al., 2013)
<i>Carpobrotus edulis</i> <i>Euphorbia echinus</i>, <i>Senecio anthophorbium</i> <i>Launea arborescens</i>,	175,6 165,1 149,6 129,9	(Benhima et al., 2008)

VI.3 Technologies et techniques basées sur la biosorption :

Selon la littérature, le processus de bio sorption peut être utilisé à diverses fins en plus être utilisé pour éliminer les polluants toxiques, tels que les métaux lourds et certains composés organiques. Par exemple, l'eau peut être enrichie en utilisant la technologie de bio sorption.

En effet, différents types de biomasses qui ont été enrichies par des de microéléments par biosorption ionique peuvent être utilisés comme additifs biologiques. Outre une teneur élevée en minéraux naturels, de nombreux matériaux, notamment ceux d'origine végétale ou issus de l'environnement, ont la capacité naturelle de lier les minéraux et donc utiliser comme suppléments biologiques pour l'alimentation animale et composants d'engrais avec microéléments (Izabela Michalak K. C.-K., 2013)



ETUDE

DU CAROUBIER

(Ceratonia siliqua)

I. Présentation du caroubier

1. Taxonomie :

Le caroubier (*Ceratonia siliqua*) fait partie de la sous-famille des Caesalpinioideae de la Famille des légumineuses. Le nom scientifique de la caroube est *Ceratonia siliqua* L, qui vient du mot grec "Kera", qui fait référence à la forme du fruit kératomorphe, et du mot latin "siliqua", qui fait référence à la fermeté et à la forme des gousses. (Zunaira Basharat M. A., 2023).

De plus, on a donné lieu à plusieurs dérivés tels que Kharroub en arabe, algarrobo en espagnol, carroubo en italien, caroubier en français etc. (Naila, 2011). Certains auteurs ont désigné *Ceratonia* comme étant l'un des genres les plus anciens des légumineuses et qui serait complètement isolé des autres genres de sa famille (Hajar, 2017).

Tableau 7 : Taxonomie du Caroubier *Ceratonia siliqua* L (LAKKAB, 2021).

Règne	Plantae
Embranchement	Spermatophytes (angiospermes)
Classe	Dicotylédones
Ordre	Fabales
Famille	Fabaceae
Genre	<i>Ceratonia</i>
Espèce	<i>Ceratonia siliqua</i>

Aujourd'hui, il est largement cultivé dans la région méditerranéenne (Zunaira Basharat M. A., 2023).

Il est cultivé fréquemment dans les pays méditerranéens comme l'Espagne, le Maroc, l'Italie, le Portugal, la Grèce, la Turquie et Chypre. Environ 310 000 tonnes de caroubes sont produites chaque année dans le monde.

La pulpe restante et les graines, qui représentent 10–20 % du poids et 80–90% du poids du fruit. La pulpe est largement utilisée comme aliment hypocalorique ou comme substitut du chocolat. Contient de la théobromine, de la caféine ou des aliments pour animaux. Il est riche en sucre (48-56%) (Amina Amrani, 2023).

Le fruit de la caroube est utilisé dans divers domaines, y compris l'industrie alimentaire, pharmaceutique [ex. Traitement des troubles gastro-intestinaux (GI)], industrie cosmétique (soins du visage, dépigmentation de la peau, etc.) et biotechnologie (**Tatiana Capcanari***, 2022).

2. Biologie :

Le caroubier est une légumineuse dioïque qui possède quelques variétés hermaphrodites. Les caroubiers ont un système racinaire étendu avec des racines latérales et une racine pivotante profonde. Ces plantes sont résistantes, tolérantes à la sécheresse et au sel, et elles servent de brise-vent dans les vergers (**Faten KANFOUD, 2023**). Avec environ 791 genres et 19325-19560 espèces. Jusqu'en 1979, on considérait la caroube comme une seule espèce du genre *Ceratonia*.

Le caroubier est un arbre ou arbuste sclérophylle, sempervirent, qui peut atteindre une hauteur de 7 à 20 mètres et une circonférence de 2 à 3 mètres (Figure7).à la base du tronc. Lorsque la plante est jeune, elle a une écorce lisse et grise, mais à l'âge adulte, elle est brune et rugueuse. Son bois rougeâtre est très solide. Le caroubier a une durée de vie de jusqu'à 200 ans (**RoquiaHaye, 2014**).



Figure 7 : L'arbre du caroubier (Mercè Rovira, 2021)

Le caroubier est intolérant au froid et ne peut pas supporter des températures hivernales inférieures à -7°C dans les régions froides (**YASSINE MOUSTAFA MAHDAD, 2023**). Il pousse bien entre 30°C et 45°C , mais il est aussi très tolérant à la chaleur (**BULCA, 2016**). Cet arbre connaît actuellement un intérêt puisque tous ses composants sont utilisables (**Zakaria Tagnamas, 2022**).

Les feuilles du caroubier sont alternes, pennées et longues de 3 à 7 cm, avec ou sans feuille terminale. Le caroubier ne perd pas ses feuilles en automne, mais les perd tous les deux ans en juillet. Au printemps, il ne renouvelle que partiellement ses feuilles (**Rashed, 2021**).

Les gousses de *Ceratonia* sont vertes, succulentes et très astringentes, lorsqu'elles sont mûres elles deviennent sucrées. Chaque gousse contient 9 à 12 graines (**Figure 8**) (**B. Carbas, 2019**). Le fruit du caroubier est composé d'environ 90 % de pulpe et 10 % de graines.

Le fruit de la caroube est une gousse qui n'est pas cassante, qui est longue et grasse, droite ou Courbe, épaisse aux sutures et ont un sommet émoussé ou subaigu. Elle mesure 10 à 30 cm de long, 1,5 à 3,5 cm de large et environ 1 cm d'épaisseur et 5 à 30 g de poids (**Bao-Jie Zhu, 2019**).



Figure 8 : Les principales parties du fruit de la caroube

3. Historique :

L'histoire de la caroube remonte à plus de 4000 ans. Il était connu des anciens Grecs, qui le cultivaient pour son fruit, qui était utilisé comme nourriture pour humains et animaux (**Thiresia-Teresa Tzatzani, 2023**).

La caroube se trouve non seulement à l'état sauvage mais aussi dans les formes cultivées.

La caroube commerciale du monde est fournie par Portugal et Espagne, environ 100.000 ha, Comme nous le savons tous, l'arbre caroube est une partie importante de la plante sur le plan économique. Les graines de caroube se composent de trois parties : la graine, l'endosperme et la coque (**BULCA, 2016**).

Les Grecs ont introduit la caroube dans certains pays européens, comme la Grèce et l'Italie, tandis que les Arabes l'ont propagée sur les côtes de l'Afrique du Nord et aussi loin au nord que l'Espagne et le Portugal. (**Khaled, 2022**).

4. Distribution géographique :

Le caroubier s'est récemment répandu depuis l'Espagne (Figure 9) à d'autres régions qui ont un climat méditerranéen, comme la Californie (États-Unis), le Mexique (Tijuana), le

Chili et Argentine, et a été introduit dans certaines parties de l'Australie par les migrants méditerranéens et vers l'Afrique du Sud et L'Inde par les Britanniques (GAOUAR, 2023).

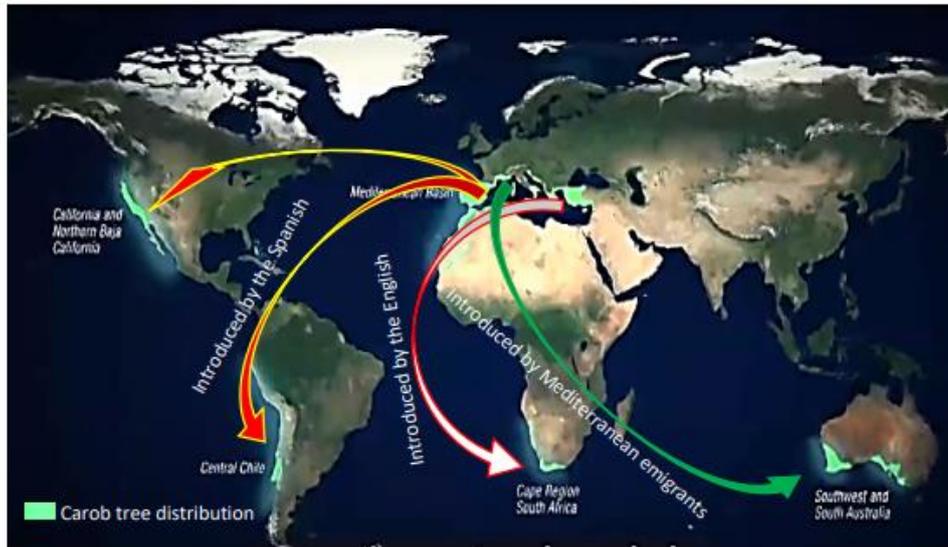


Figure 9 : Répartition mondiale de *Ceratonia siliqua*, qui a récemment été introduit

avec succès à partir du bassin méditerranéen à d'autres parties du monde qui ont un climat méditerranéen.

Plusieurs autres pays avec des climats chauds ont également accueilli le caroubier.

En Algérie, le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien et il est commun dans le tell. On le trouve à l'état naturel en association avec l'amandier, *Olea Europea* et *Pistacia Atlantica* dans les étages semi-arides chauds, subhumides et humides, avec une altitude allant de 100 m à 1300 m (Younes ABDERRAHIM, 2021).



Figure 10 : Carte de la localisation des caroubiers en Algérie *T:Tlemcen;R: Relizane; Ti: Tipaza; B: Blida; S:Setif; J:Jijel; A:Annaba (GHENA Lydia, 2021)

5. Production du caroubier : (GAOUAR, 2023)

a. Dans le monde :

Au cours des dix dernières années (2012-2021), 74 229 ha (tableau13) de caroube ont été récoltés dans le monde, dont 66 944 ha (90,18%) sont situés en Espagne, au Portugal, au Maroc et en Italie. La production de caroube dans le monde moyen est estimée à 183 915 tonnes entre 2012 et 2021, principalement concentrée en Espagne, qui est le premier pays producteur avec 44 114 tonnes (Figure11), qui représente près du quart de la production mondiale. L'Espagne est également étroitement suivie du Portugal avec 23 % de la production mondiale, de l'Italie avec 17 % et du Maroc avec 22 031 tonnes, qui représentent chacun 12 % de la production mondiale. Plus des trois quarts (76 %) de la production de caroube est produite par les quatre pays mentionnés ci-dessus.

Tableau 8: Superficie récoltée moyenne, production et rendement des principaux pays producteurs de caroube au cours des dix dernières années (2012-2021).

Pays	Superficie récoltée (ha)	Production (tonnes)	rendement (t/ha)
Espagne	37330	44114	1,18
Portugal	13599	42367	3,12
Italie	5599	31297	5,59
Maroc	10415	22031	2,12
Turquie	1911	15489	8,11
Grèce	2580	12753	4,94
Chypre	1254	7932	6,33
Liban	348	3624	10,41
Algérie	781	3467	4,44
Tunisie	412	841	2,04
total	74229	183915	2,48

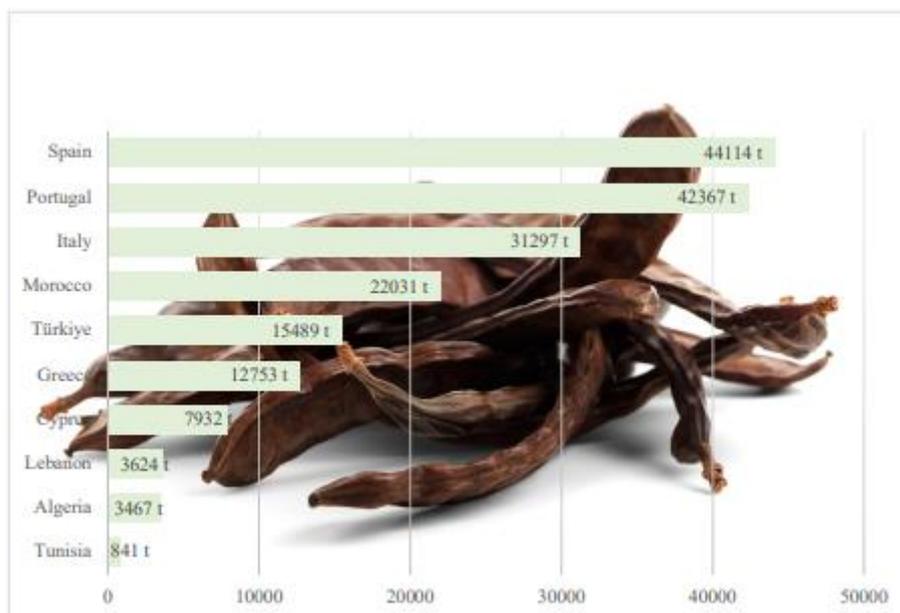


Figure 11 : Les principaux pays producteurs de caroube dans le monde au cours de la dernière décennie (2012-2021)

b. En Algérie :

La superficie cultivée totale du caroubier en Algérie a fortement baissé, passant de 11000 ha en 1961 à 1000 ha en 2011 (FAOSTAT, 2011) (**Amine, 2021**).

En 2009, il y avait 927 hectares, dont 645 hectares représentaient 69,58 % de la superficie totale. La production de caroube au niveau national s'élève à 33841 qq. La wilaya de Béjaïa produit le plus de caroube avec 18.417 qq, soit 54,42 % de la production totale, suivie de la wilaya de Blida (23,79 %) et de Tipaza (16,55 %). Le caroubier n'est cultivé que sur 6 ha dans le Nord-ouest de l'Algérie (dans les wilayas de Tlemcen et de Mascara), soit 0,65 % de la superficie nationale, tandis que la production ne représente que 0,39 %.

Tableau 9: Production et rendement de la caroube en Algérie (ZITOUNI Ghania, 2022).

Wilaya	Surface cultivée (ha)	Production (qx)	Rendement (qx /ha)
Bejaia	645	18417	28,6
Tipaza	105	5600	53,3
Blida	100	8050	80,5
Boumerdes	32	1080	40,0
Bouira	22	144	6,9
Mila	10	80	8,0
Tlemcen	5	100	20,0
B.B.Arreridj	4	20	5,0
Ain-Defla	2	300	150
Tizi-Ouzou	1	20	20,0
total	926	33811	412,3

6. Composition chimique de la caroube

La composition chimique de la pulpe de caroube varie en fonction des facteurs génétiques, environnementaux, climatiques et de la saison de récolte (**María Emilia Brassesco, 2021**).

Les gousses de caroube sont riches en sucre (45-56 % p/p) avec jusqu'à 95 % de saccharose et de faibles quantités de glucose et de fructose à 2-4 % et 6-7 % respectivement. Les gousses de caroube sont une excellente source de fibres alimentaires, qui peuvent atteindre jusqu'à 50 % p/p. La fraction insoluble de la fibre de caroube comprend la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Très peu de fibres alimentaires solubles (maximum 10g x 100g⁻¹) (**Aristea Gioxari, 2022**).

La gomme de caroube présent dans les graines de caroube, est un endosperme blanc et translucide contenant des galactomannanes.

Les gousses de caroube contiennent de grandes quantités de glucides (40-60%), des composés polyphénoliques, en particulier l'acide tannique (18-20%), les minéraux (potassium, sodium, fer, cuivre, manganèse et zinc) et de petites quantités de protéines (3-4%) et de lipides (0,4 à 0,8 %) (**Khaled R. , 2021**).

Les polyphénols et les flavonoïdes sont abondants dans les feuilles de caroube (**Rashed, 2021**).

7. Intérêts et utilisations du caroubier :

Le caroubier est une plante agrosylvopastorale qui présente de nombreux avantages socio-économiques et écologiques. (**GHENA Lydia H. L., 2021**).

Les fruits sont utilisés comme fourrage à diverses fins. Ils jouent un rôle plus important dans l'industrie alimentaire et fournissent de nombreux produits tels que la gomme, le sucre et l'alcool, et comme additif naturel (E 410) (**Rashed, 2021**).

✓ L'Arbre :

Le caroubier est une plante mellifère et pastorale, son miel est de bonne qualité et ses feuilles et sa pulpe sont riches en unités fourragères. Il est également utilisé pour lutter contre l'érosion des sols, comme brise-vent et comme arbre d'ornement en raison de sa cime bulbeuse et de son feuillage persistant, dense et brillant (**Younes ABDERRAHIM A. H., 2021**). Également utilisé comme plante ornementale en bordure des routes et dans les jardin (**BORSALI, 2011**).

✓ Fruits :

Le fruit de la caroube est un mélange complexe de métabolites primaires et secondaires (Vlasios Goulas, 2016). Parce que le fruit de la caroube est riche en sucre, il peut être une source importante à faible coût pour l'industrie sucrière et des acides gras (n-6 et n-3) et ses composés phénoliques naturels (Stavroula A.Vekiari, 2011).

8. Les autres parties de l'arbre :

En industrie agroalimentaire, elles sont utilisées comme nourriture pour bétail, pour la fabrication de jus de fruits, de biscuits et de chocolat, ainsi que comme substitut de cacao, et principalement pour traiter la diarrhée. Les composés phénoliques qu'elles contiennent sont à l'origine de leur propriété antioxydante, tandis que leur richesse en fibre leur confère des vertus hypocholestérolémiantes et hypoglycémiantes. (YAHIAOUI Nesrine, 2020).

Les autres parties de l'arbre sont également utilisées ; les apiculteurs utilisent la fleur pour produire du miel de caroube, tandis que les feuilles sont utiles pour nourrir les animaux. Grâce à leur teneur en tanins, l'écorce et les racines sont utilisées en tannerie. La charbonnerie et la menuiserie utilisent du bois de caroubier dur et rouge (épouseBORSALI, 2011).

Grâce à ses caractéristiques physiologiques et adaptatives, la caroube peut être utilisée pour la restauration végétale et la revalorisation des zones dégradées. Son paysage et sa fonction d'arbre d'ornement très sollicité dans les rues et les jardins (Mercè Rovira A. N., 2021).

9. Utilisation des produits de caroube :

Un large éventail d'utilisations potentielles des extraits de gousses de caroube a été rapporté dans la littérature, et il est étroitement lié à la présence de différentes classes de composés phytochimiques bioactifs. (Khadija Ben Othmen, 2021).

a-Traditionnelle

Depuis l'aube de l'humanité, les fruits de caroube, ont été une source importante de nutriments.

Même s'il était très rare, les découvertes archéologiques montrent qu'il a été utilisé par l'homme environ 43000 ans. Les caroubes étaient présentes et utilisées dans les îles grecques il y a 9000 ans (Abdullatif, 2022).

L'une des utilisations traditionnelles des graines de Caroube, est un égal et l'origine de l'unité de masse "carat" ou "karat", utilisée pour les pierres précieuses et l'or. Il a d'abord été défini à Paris comme étant égal à 200 mg de graines de caroube, mais des études modernes

ont montré que même sur le même arbre, la masse des graines peut varier jusqu'à 5% (**Azab, 2022**).

Classiquement, le fruit du caroubier était utilisé pour traiter la diarrhée. Dans ce contexte, les gousses, l'écorce et les feuilles sont utilisées en médecine populaire comme antidiarrhéiques et diurétiques. (**Kaïs Rtibi, 2017**).

b- Alimentaire

L'industrie alimentaire utilise les fruits de la caroube comme source de nombreux produits tels que la gomme, le sucre et l'alcool. De plus, l'utilisation principale de la gomme est comme additif alimentaire (stabilisant et épaississant) dans les secteurs alimentaire et pharmaceutique. (**Selda, 2016**).

La poudre de caroube torréfiée ou non contient environ 75 % ou plus de sucre, et elle ne contient pas plus de sucre que la poudre de cacao. Par conséquent, la caroube et ses produits sont considérés comme naturels. La poudre de caroube peut être une bonne alternative au cacao en termes de composition et de nutrition (**Ikram Boublenza, 2019**).

➤ **Alimentation humaine :**

Dans l'industrie alimentaire, il est utilisé comme additif alimentaire (E-410) sous forme d'épaississant et de stabilisant dans divers produits laitiers. En outre, il est également utilisé dans les produits diététiques et les compléments alimentaires en raison de son excellent profil bioactif. Cependant, son niveau d'utilisation dans les aliments varie en fonction des applications, le taux d'ajout se situant principalement entre 0,2 % et 0,5 % (**Zunaira Basharat M. A., 2022**) .

➤ **Alimentation infantile :**

La poudre de caroube est utilisée comme épaississant dans le lait en poudre pour nourrissons pour remplacer les préparations pour nourrissons traditionnelles. Cet épaississant est préconisé pour lutter contre le reflux gastro œsophagien du nourrisson. Cette farine de la caroube est censée être moins allergène que la farine de céréales (**YAHIAOUI Nesrine, 2020**).

Alimentation animale :

Les gousses de caroube ont été utilisées comme aliment pour le bétail pendant très longtemps, mais maintenant c'est la poudre d'endosperme de graines qui est utilisée comme gomme de caroube dans diverses industries telles que l'alimentation, la cosmétique, la pharmacie, le textile, la peinture, l'exploitation minière, le forage pétrolier (**Kumar, 2023**) .



Figure 12: Produit alimentaire de caroube (cacao, confiture) (amazon.fr)

c- Médicale :

La caroube est actuellement considérée comme l'espèce végétale étudiée pour les nouveaux antioxydants naturels présents dans le tégument et la pulpe.

Cette activité antioxydante est due à la présence de polyphénols et de fibres tableau15. (ZITOUNI Ghania H. W., 2022).

De nombreuses études cliniques ont mis en évidence l'efficacité de la poudre de caroube dans le traitement des diarrhées aiguës chez l'enfant (FatimaYAHIAOUI, 2020).

Tableau 10 : Les produits dérivés de la pulpe de caroube et leurs applications (AMIRA, 2013).

Applications	Dérivés	Actions
Industrielles	La pulpe de caroube	
	Poudre de caroube non torréfié et torréfié	Edulcorant naturel, substitut du cacao (libre de caféine et de théobromine)
	Farine de caroube (gousses broyées)	L'extraction du sucre
	Farine de caroube (gousses broyées) Fermentation de l'éthanol	Fabrication de l'alcool
	Farine de caroube	Production d'acide citrique
	La mélasse de caroube « Débés » (au Liban)	Obtenir un jus sucré
	L'extrait de gousses vertes de caroube coagulation du lait avec	La fabrication d'un produit laitier artisanal (Liban)
	Le tourteau de caroube (sousproduits de l'industrie du « débés»)	produits de l'industrie du « débés» Substitut de la tourbe pour les plantes en pépinière
		Alimentation animale (chevaux, ruminants)
Activité Médicinale et pharmacologique	les extraits de caroube	<ul style="list-style-type: none"> • Effets antiprolifératifs in vitro des lignes cellulaire de carcinome hépatocellulaire chez les souris • De l'adénocarcinome et les cellules d'adénome du côlon humain, dans les cellules cancérigènes cervicales (HeLa, et les cellules de neuroblastome

		(N1E-115) du rat • Dans le HeLa cervicales et le cancer (MCF-7) du sein humain
	Fibres et farine de caroube (riche en composés phénoliques)	• Activité antioxydante, traitement du syndrome métabolique, amélioration digestive. • grande activité de piégeage des radicaux DPPH. • Réduction du niveau de cholestérol total et du LDL dans le sang • Régulation des niveaux de glucose dans le sang
Diététique	La farine de germe de caroube	Utilisation dans l'alimentation diététique humaine ou comme ingrédient potentiel dans les aliments dérivés des céréales pour les personnes cœliaques
	Dérivées de caroube particulièrement riches en tanins	Produits antidiarrhéiques chez les nourrissons (bloque l'adhérence d' <i>Escherichia coli</i> à l'épithélium intestinal lutter contre la diarrhée (produits antidiarrhéiques) et traiter le catarrhe.

d- Cosmétique :

Dans les applications industrielles, la gomme de caroube est utilisée en cosmétique en raison de sa capacité à former une solution très visqueuse à faible concentration en raison de ses propriétés épaississantes, émulsifiantes et stabilisantes. (ZITOUNI Ghania H. W., 2022).



Figure 13: L'huile de caroube bio et naturelle (amazon.fr)

e- Chimique :

La farine de caroube contient du potassium, du phosphore, du calcium et du sodium en plus grande quantité par rapport au minéral. La teneur chimique de la pulpe de caroube varie en

fonction de facteurs génétiques, environnementaux et climatiques (**María Emilia Brassesco***, 2021).

De même, le bois de caroubier est très apprécié dans la fabrication de meubles et de charbon de bois, tandis que l'écorce et les racines sont utilisées pour le tannage (**Amira**, 2013).

Partie expérimentale

Matériel

et

méthodes

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dû à l'interaction entre particules d'interface fluides et solides. Il est utilisé dans de nombreux procédés tels que l'extraction, la purification et la décontamination. Nos expériences ont consisté à étudier l'adsorption statique de solutions artificielles de Pb^{2+} sur la caroube comme biosorbant.

Le travail est effectué au niveau de laboratoire de recherche de technologie de séparation et de purification (LTSP), Faculté des Sciences, Université ABOU BEKR BELKAÏD – Tlemcen-

- Ce chapitre apporte un éclairage sur la préparation du biosorbant ;
- sur les différentes méthodes d'analyse de la caroube ;
- ainsi que l'étude des paramètres optimaux pour améliorer l'efficacité de l'adsorption.

I. Réactifs et instruments utilisés :

Les produits chimiques utilisés sont de très haute pureté. Le *nitrate de plomb*, le nitrate d'ammonium, l'hydroxyde de sodium, le chlorure de plomb, le nitrate de potassium et l'éthanol (96%) sont fournis par SIGMA-ALDRICH. Le chlorure de sodium de chez BIOCHEM, l'acétate de sodium de Riedel-deHaen et le nitrate d'ammonium, l'ammoniaque (32%), l'acide nitrique et l'acétate de plomb de chez CARLOERBA.

II. Préparation du matériel biologique végétal :

Le matériau utilisé dans cette étude comme biosorbant est la caroube de la province de Tlemcen, de chez Sarl Boublenza. Il a été préparé selon la procédure suivante :

- a- Séchage : Les gousses de caroube ont été d'abord lavées puis séchées à l'abri de la lumière, Jusqu'à ce qu'il soit permis d'obtenir une substance sèche.
- b- Broyage : La caroube est broyée à l'aide d'un broyeur électrique.
- c- Lavage : élimine la poussière, les impuretés et les résidus abrasifs après lavage est séché dans l'étuve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 48h, jusqu'à stabilisation du poids.
- d- Tamissage : la matière sèche a été tamisé à différentes diamètres par un tamiseur de laboratoire (voir figure 14) pour obtenir une poudre très fine de calibre de $250\text{ }\mu\text{m}$. la poudre obtenue a été conservé dans des bocaux en verres et gardé dans un endroit sec.



Figure 14: étapes de préparation du biosorbant (a) lavage, (b) broyage, (c) lavage, (d) tamissage, (e) poudre fine de 250 μm .

II. Caractérisation du biosorbant :

II.1 Point de zéro charge pH pzc :

Le point de charge zéro ou point de charge nulle (*point zero charge* : pzc), désigne où le matériau d'adsorption est à l'état où la densité de charge électrique sur sa surface est nulle.

Pour déterminer le pH (pzc) de notre biosorbant on prépare des solutions de chlorure de sodium à 0,1 M à différent pH allant de 2 jusqu'à 12.

Ensuite, on ajoute 0,05 g de biosorbant dans une solution de 25 mL de NaCl à 0,1 M et à pH différents. On met nos erlenmeyers sur agitateur magnétique pendant 24h. Après filtration, le pH final est mesuré.



Figure 15: Préparation du point de charge nulle sur agitateur multi-poste.

II. 2. La spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (IR) est principalement utilisée pour l'analyse qualitative moléculaire. Il peut mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR est de 0,75 à 300 μm , mais la plupart des applications sont entre 2,5 et 15 μm ou nombres d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (CAMUT, 2009)

➤ Principe

En effet, lorsque les molécules absorbent de l'énergie sous forme de rayonnement infrarouge, l'amplitude de ces vibrations augmente, revenant à l'état normal avec libération de la chaleur (CAMUT, 2009)

Les spectres IRTF (infra rouge à transformé de Fourier) de la Caroube avant et après extraction du plomb ont été réalisés sur un appareil de marque Perkin Elmer.

III. Méthode d'analyse du polluant :

La méthode d'analyse quantitative effectuée dans ce travail est l'analyse par Spectrophotométrie UV-visible

III.1 La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode analytique largement utilisée, capable de mesurer la concentration d'une espèce à analyser dans un échantillon liquide transparent. L'espèce à analyser doit absorber la lumière dans la gamme du spectrophotomètre, qui se situe généralement dans une plage de longueur d'onde de travail comprise [190 - 1000 nm] (Alexander G. Shard, 2020).

➤ Principe

Le principe le plus important dans l'analyse de l'absorption est la loi de Beer-Lambert. Cette loi indique que, pour une solution idéale donnée, il existe une relation linéaire entre la concentration et l'absorbance à condition que la longueur du trajet soit maintenue constante ; l'absorptivité (ϵ) est une constante pour chaque molécule et pour chaque longueur d'onde

$$A = \epsilon l C \quad (1)$$

Où ϵ : coefficient d'adsorption moléculaire, C : concentration et l : trajet optique. A condition que ϵ et l sont maintenues constantes pour un ensemble donné d'expériences, un tracé de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la concentration de la substance absorbante devrait donner une ligne droite (Upstone, 2000).

III.2 Caractéristiques physico-chimiques du complexant PAR

Le 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante :

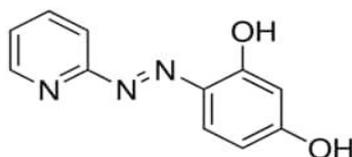


Figure 16 : Structure développée du complexant PAR (Hashem, 2002).

Le 4- (2-pyridylazo) resorcinol est composé de résorcinol avec le 2-pyridyl- diazotate de sodium et le colorant est obtenu sous forme de sel mono- ou di-sodique. La solution aqueuse de PAR est de couleur orange.

Le PAR chélate les métaux à travers l'atome d'azote pyridinique, il agit ainsi comme un ligand tridenté formant deux cycles chélatés stables, et les chélates les plus courants sont du type M (PAR) et M (PAR)₂ (Nickless, 1967).

Compte tenu de l'équilibre acido-basique du PAR dans l'éthanol à 50 % (v/v), on peut supposer que la forme moléculaire du réactif [H₂L] est l'espèce prédominante dans l'intervalle de pH (3,0-5,5). L'analyse graphique des diagrammes d'absorbance en fonction du pH pour des solutions avec différents rapports de composants complexes de Pb(II) dans cet intervalle de pH (l'équilibre 1) montre qu'en libérant des protons et en formant un complexe [PbHL]⁺ (Ouahid, 2014) l'équilibre (2)), on obtient le meilleur ajustement de l'analyse.

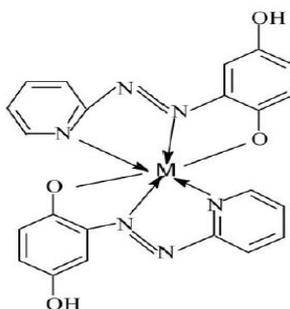


Figure 17 : Forme structurale des complexes métalliques.

III.3 Dosage des ions Pb^{2+} par spectrophotométrie :

- 50 μ L des ions plomb est mis dans des tubes à essais avec 3 ml de la solution tampon approprié à chaque sel (voir préparation dans l'annexe) à (pH = 10) puis 100 μ L de PAR à 10^{-3} M est ajouté.

Remarque : Pour la référence (le blanc), on suit la même méthode pour corriger la ligne de base de l'appareil (spectrophotometre UV-Vis) sauf qu'on remplace la solution de plomb par de l'eau distillée.

- Le complexe PAR-Plomb absorbe à 521 nm.

III.4 La courbe d'étalonnage

Le dosage de l'ion métallique Pb^{2+} nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

À partir de la solution mère de plomb (10^{-3} mol/L), et en utilisant la loi de dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, on a préparé des solutions filles de différentes concentrations qui appartiennent au domaine de validité de la loi de Beer Lambert (obtention d'une droite en traçant $A=f(C)$). Une fois préparées, elles sont analysées par spectrophotométrie UV-VISIBLE à une longueur d'onde de 521nm.

IV. Etude paramétrique de la biosorption de plomb par la caroube :

IV.1 Etude cinétique de l'adsorption :

➤ Protocole expérimental

- Pour la détermination du temps de contact, on introduit :
 - ✓ 5 ml de solution mère avec des concentrations fixes et un pH normal de la solution et qui est égale 5,7 dans des erlenmeyers.
 - ✓ Echantillonnage dans le temps (entre 2 et 120 minutes).
 - ✓ Nous ajoutons 0,025 g du biosorbant caroube.
 - ✓ La vitesse d'agitation a été fixée à 250 tr/min.
 - ✓ Les prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps, puis centrifuger pendant 4 minutes.

Enfin, on effectue le dosage des ions plomb restant de chaque temps et on calcule les rendements (R) selon l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100$$

Puis on trace la courbe R% en fonction du temps (t) et enfin on détermine le temps d'équilibre.

IV.2 Effet de pH :

➤ Protocole expérimental :

Après avoir fixé le temps optimal.

- ✓ Dans huit erlenmeyers numérotés, nous avons combiné 5 ml de la phase aqueuse de Pb à 10^{-3} M avec une masse de 0,025 g de biosorbant.
- ✓ L'ajustement du pH des solutions de Pb, est réalisé par l'ajout soit d'une solution de HNO₃ concentrée ou d'une solution de NaOH concentrée.
- ✓ Ces solutions sont placées sous agitation mécanique (HAIER) pendant 20 minutes (temps d'équilibre obtenu dans la première expérience).
- ✓ Après agitation, les deux phases sont séparées par centrifugation.
- ✓ La phase aqueuse est analysée par UV-Visible comme indiqué précédemment.

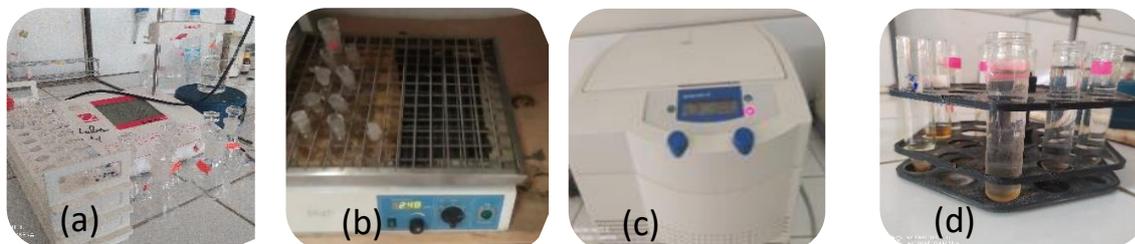


Figure 18 : Les étapes expérimentales pour l'effet de pH.

(a)pH metre, (b) agitateur mecanique, (c) spectrophotometre UV-Vis, (d) mesure du pH

IV.3 Effet de température :

Dans cette étude, on introduire 5 ml de la solution du Pb avec 0.025 g du biosorbant, le mélange est agité vigoureusement pendant 20 minutes sur une plaque agitatrice-chauffante équipée d'un régulateur de température (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C). Après 20 minutes d'agitation, le mélange est séparé par centrifugation et analysé par UV-Visible comme indiqué précédemment.



Figure 19 : Agitation du mélange avec chauffage à différentes températures

IV.4 EFFET DE LA FORCE IONIQUE :

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la force ionique en utilisant trois différents sels (NaCl , KNO_3 , CH_3COONa) à différentes concentrations (0,01, 0,02, 0,03 M) pour connaître son influence sur l'adsorption des ions pb^{+2} par la caroube, pour cela une masse de chaque sel été ajouté à 5ml des solutions des ions plomb (10^{-3}M) mis sous agitation mécanique d'une vitesse de 250 rpm pendant 20 min au pH optimal déterminé par l'expérience précédente.

Après avoir séparé le biosorbant et les ions cationique de Pb^{2+} par centrifugation, le surnageant est analysée par UV-VISIBLE en suivant le dosage des cations par le protocole décrit précédemment.

IV.5 Effet de Sel :

L'effet de sels consiste à appliquer les paramètres optimaux trouvés précédemment notamment le pH, la température, la force ionique, le temps de contact avec deux sels : le chlorure du plomb et l'acétate de plomb pour savoir s'ils vont donner les mêmes résultats autrement dit s'ils ont le même comportement avec la caroube par rapport au nitrate de plomb.

Le protocole consiste à préparer des solutions des ions plomb à partir des différents sels : le chlorure du plomb (PbCl_2) et l'acétate du plomb (PbCOOCH_3) et nitrate de plomb (PbNO_3) à une concentration de 10^{-3} M.

- 5ml de chaque solution, dans laquelle on ajoute 0,004 g d'acétate de sodium (10^{-2} M) mise en contact avec 0.025g de la caroube sous agitation mécanique avec HAIER d'une vitesse d'agitation de 250 rpm à température ambiante 20C° pendant 20min.

Résultats
Et
Discussions

Dans cette partie met en évidence la présentation des résultats qu'on a interpréter et essayer de discuter.

I. COURBE D'ETALONNAGE

La courbe d'étalonnage du plomb est représentée dans la figure suivante :

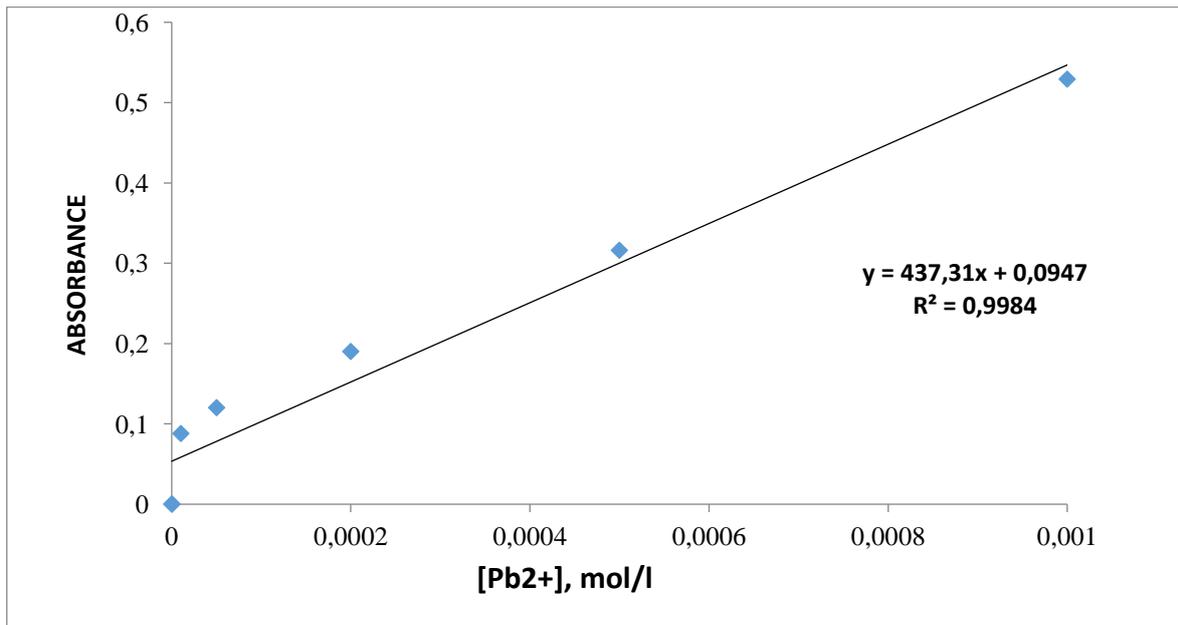


Figure 20 : Courbe d'étalonnage du plomb Pb²⁺ a différentes concentration

La courbe est une droite de coefficient de corrélation $R^2=0.9987$ dans l'intervalle de concentration choisi, on a obtenu un graphique d'étalonnage linéaire, où la loi de Beer-Lambert est respectée.

L'équation de la courbe est de la forme : $Absorbance=437,31 \times [Pb^{2+}] + 0.0947$ (EqIII.1)

Pour déterminer la concentration en plomb dans nos échantillons, la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance est tirée de cette équation.

$$[Pb^{2+}] = \frac{absorbance-0.0947}{437.31} \quad \dots\dots\dots(1)$$

II. Caractérisation physico-chimique du biosorbant :

II.1 Caractérisation du biosorbant par FTIR :

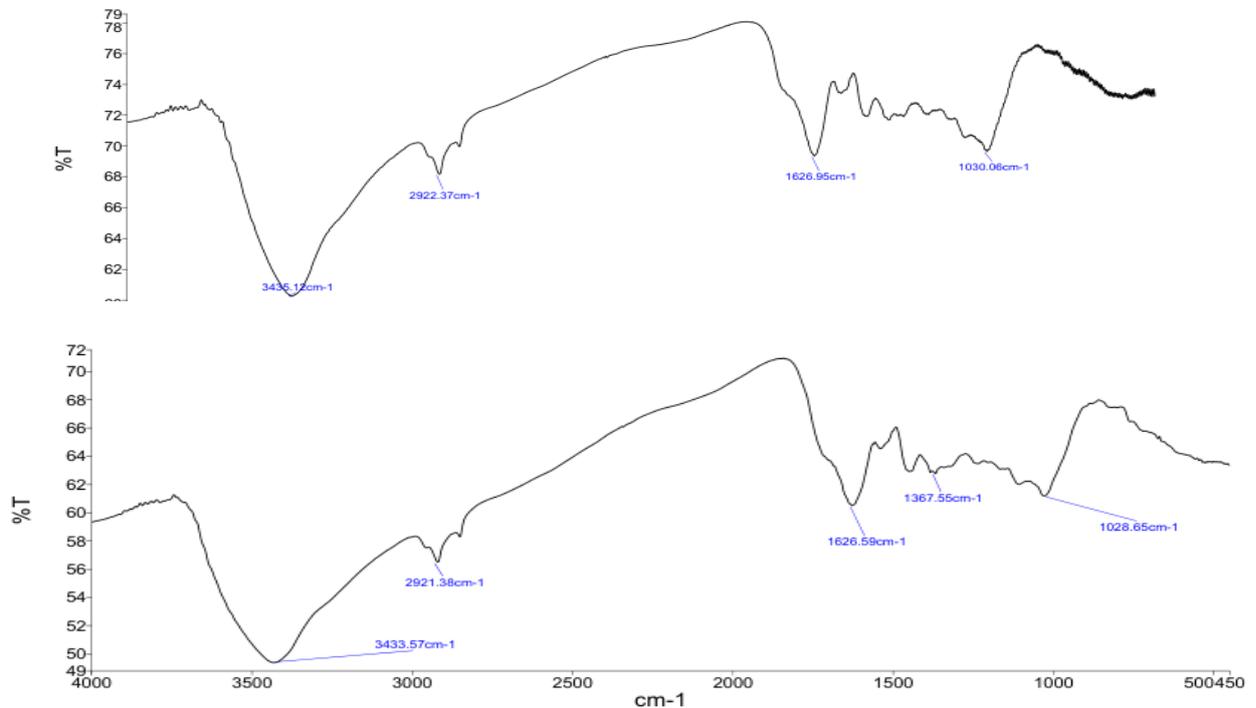


Figure 21: spectre IR du caroube avant (en haut) et après extraction (en bas).

➤ Avant adsorption :

Le spectre IR de la caroube avant adsorption de la figure ...montre les bandes d'absorption suivantes :

Une bande intense et large en présence de liaison hydrogène à 3435 cm⁻¹ correspondent à la liaison N-H de la fonction amine et aussi elle peut être indicatif de la liaison O-H des groupement hydroxyls.

Une petite bande à 2922cm⁻¹ correspond à des vibrations d'élongation asymétrique caractéristiques des vibrations de la liaison H-C-H (CH₂) d'un alcane

Une bande moyen et un peu large à 1626 cm⁻¹ correspond à des vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C=O d'un carboxylate (-COO-)

Une petite bande située à 1030cm⁻¹ correspond à des vibrations d'élongation de la liaison C-N d'une amine aliphatique confirme la structure de la lignine de la caroube. (Ahlam M. Farhan, 2012).

➤ **Après adsorption :**

Le spectre IR obtenu de la caroube après adsorption du plomb est presque similaire à celui observé pour le matériau de départ sauf qu'il y a une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption citées précédemment, et il n'y a aucune disparition des bandes ou l'apparition de nouvelles bandes, cela suggère qu'il n'y a pas une réaction chimique entre les cations métalliques et la surface du biosorbant. On peut conclure que l'interaction entre le métal et le biosorbant est de nature physique utilisant des liaisons de type Van der Waals. Ceci pourra être confirmé par l'analyse thermodynamique (Jing Ru, 2021).

II.2. Détermination de point de charge nulle :

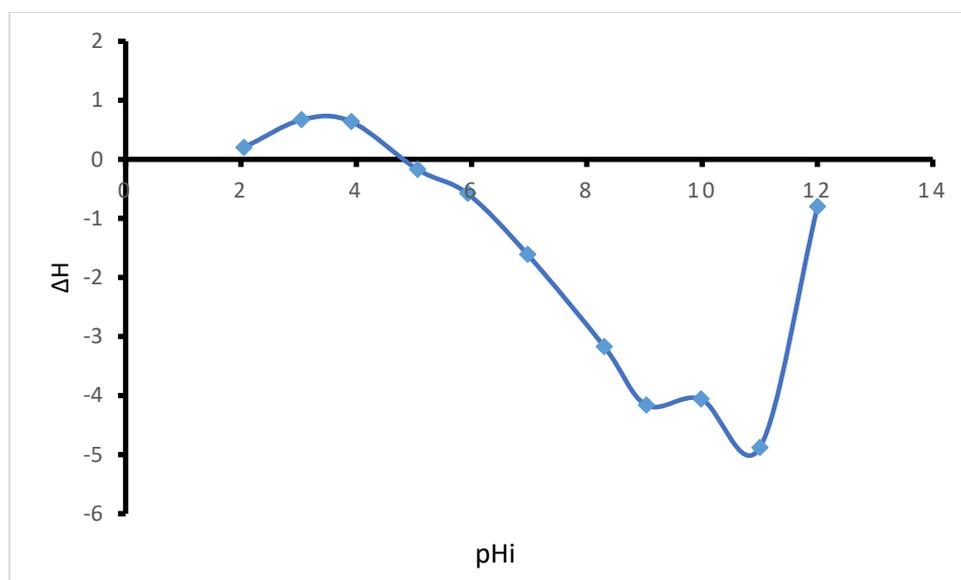


Figure 22: Courbe de point de charge nulle de la caroube.

$V=5\text{mL}$, $m=0,05\text{g}$, $C=0,001\text{M}$, $t=24\text{h}$

L'analyse du pH_{ZPC} , qui est caractérisée par la condition de pH selon laquelle les quantités de charge des groupes fonctionnels acides et basiques sont égales, contrôle également la présence de charge de surface. En effet,

- Si le pH est inférieur à la valeur du pH_{ZPC} , le biosorbant est positivement chargé.
- Si le pH est supérieur à la valeur du pH_{ZPC} , le biosorbant est négativement chargé.

La figure montre que le point de charge nulle de la caroube est égal à 4,9.

A $\text{pH} < 4,9$ la charge de surface de la caroube est globalement positive, du fait de l'adsorption des protons, et à $\text{pH} > 4,9$ la charge de surface est négative.

Le point de charge nulle délimite le domaine de pH dans lequel on doit travailler. Comme le plomb est chargé positivement, on travaillera alors à des pH supérieurs à 4,9.

III. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE PLOMB SUR LA CAROUBE :

Afin d'optimiser les conditions d'extraction des ions du plomb dans cette partie, nous allons étudier les paramètres qui influent sur l'extraction du plomb.

L'analyse des ions plomb est effectuée avec la technique spectrophotométrique UV-visible en utilisant le PAR comme agent complexant.

III.1 Effet de temps de contact :

Le temps d'équilibre est le temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange de plomb entre la phase aqueuse et le biosorbant. La concentration initiale du plomb est égale à 10^{-3} M, puis mise en contact avec 0,025g de caroube plusieurs mélanges Ils sont préparés et soumis à une agitation mécanique pendant différentes durées et spécifique (de 2 à 120 minutes). Après avoir séparé les deux phases coulées par centrifugation, la quantité de plomb (II) restant dans la phase aqueuse est déterminée par dosage Spectrophotométrie visible.

A partir de l'équation de la courbe d'étalonnage, on a pu déduire les concentrations en Pb^{2+} , à partir desquelles on a calculé les rendements d'extraction et les capacités d'adsorption par les formules ci-dessous.

Le rendement d'extraction est calculé comme suit :

$$R (\%) = \frac{\text{concentration initial} - \text{concentration final}}{\text{concentration initial}} \times 100$$

La capacité d'adsorption (q_t) du métal est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)v * M}{m}$$

C_0 : la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse (mol/l).

C_e : la concentration du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L).

V : le volume de la solution aqueuse.

M : la masse molaire du métal

m : la masse de l'adsorbant

Les rendements et capacités d'extraction obtenus sont représentés dans les figures 23 et 24.

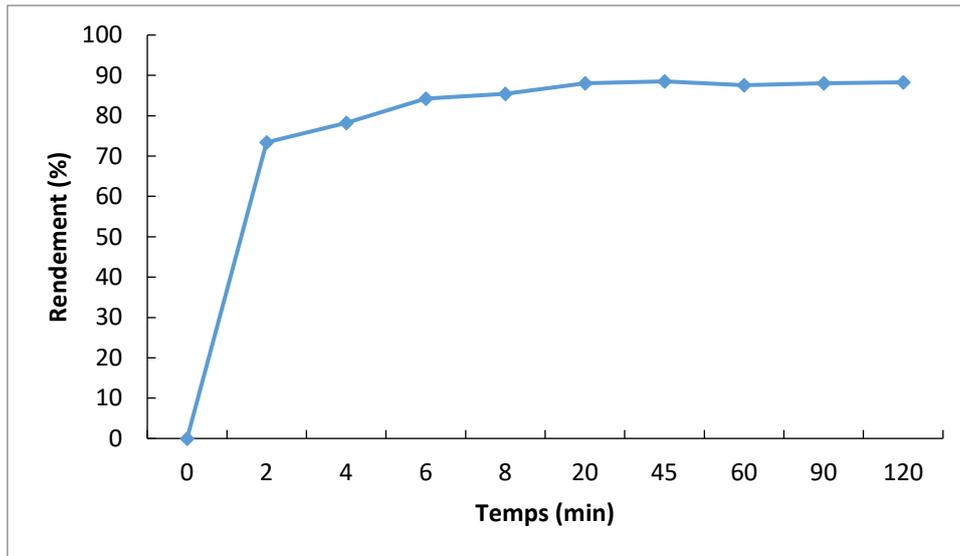


Figure 23 : Rendement d'extraction du Pb en fonction du temps
 $v=5\text{ml}$, $m=0,025\text{g}$, $\phi=250\text{ t/min}$, $C= 10^{-3}\text{M}$

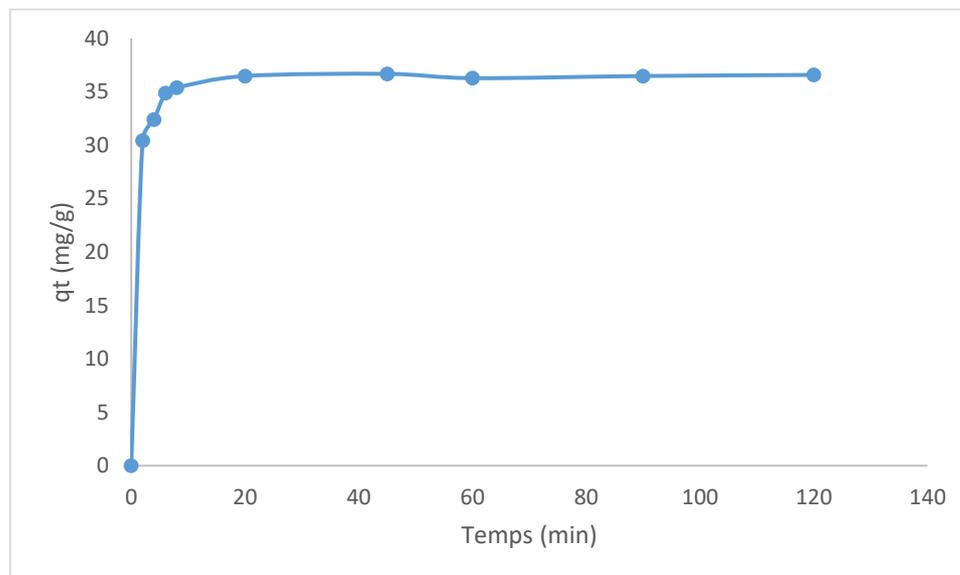


Figure 24 : capacités d'adsorption du Pb en fonction du temps
 $v=5\text{ml}$, $m=0,025\text{g}$, $\phi=250\text{ t/min}$, $C= 10^{-3}\text{M}$

La figure V.26 montre la variation des rendements en fonction du temps :

On observe une augmentation du rendement d'extraction jusqu'à atteindre un maximum à 20min avec un rendement de 88,03 %, et après les 20 minutes on remarque que le rendement reste stable. La stabilité pourrait être expliquée par une saturation des sites actifs disponibles à la surface du biosorbant. C'est une cinétique rapide ce qui nous permet de conclure que cette extraction à l'échelle industrielle est très prometteuse.

Le temps où le rendement étant optimal (à 20min) était retenu comme étant le temps de contact utilisé pour la suite de notre étude.

A partir de la figure 24, on a pu déduire la capacité d'adsorption du métal au temps d'équilibre et elle est égale à 36,7 mg/g. Nos résultats coïncident avec les travaux menés par (Farhan et al., (2012)) utilisant la poudre de caroube, ont trouvé des capacités d'adsorption de 42.19 mg/g, 31.35 mg/g, 21.65 mg/g and 14.27 mg/g pour le Ni(II), le Zn(II), le Cu(II) et le Cd(II), respectivement.

D'autres études utilisant d'autres biosorbants ont trouvé des capacités moins importantes que la poudre de caroube, en effet, l'étude menée par (Giri et al, (2022))démontre une valeur très basse de 4,93 et 3,95mg/g pour l'élimination du plomb par les graines de *Artocarpus heterophyllus* et *Syzygium cumini*, respectivement, ce qui nous permet de conclure que la poudre de caroube est plus efficace.

III.2 Effet de pH :

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important, il influe sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} par le biosorbant. Le pH agit simultanément sur la stabilité du complexe métallique et sur la forme ionisée de notre extractant (la caroube). Un certain nombre d'extractions ont été effectuées à un pH initial de la solution du pH ajusté de 2 à 5.8.

Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure 25.

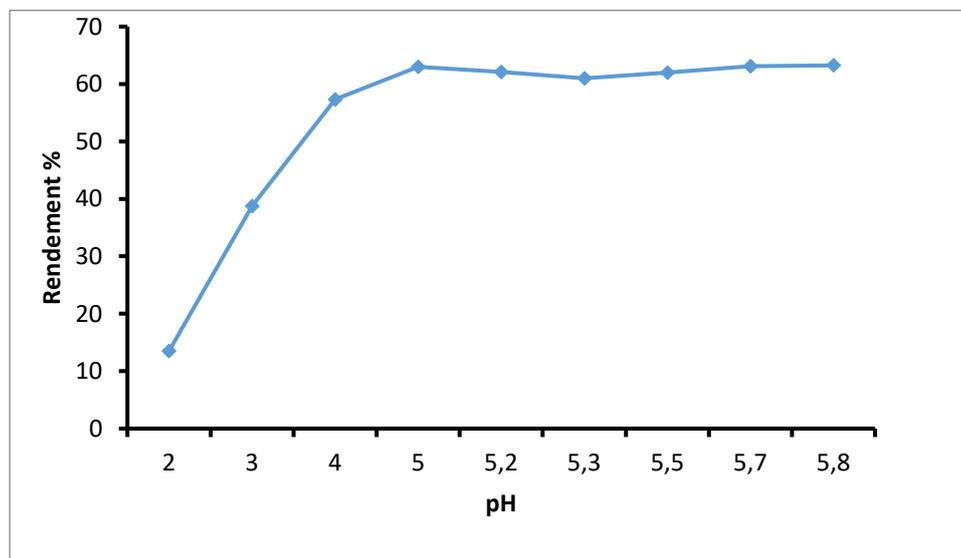


Figure 25 : Effet du pH sur le rendement d'extraction du Pb^{2+}
 $V = 5\text{mL}$, $m = 0.025\text{g}$, $\phi = 250 \text{ tr/min}$, $t = 20\text{min}$. $C = 10^{-3}\text{M}$

On observe une augmentation du rendement lorsque le pH initial est entre 5 et 5,8.

Au-dessous d'un pH initial égal à 4,9, le rendement d'extraction est faible. Un milieu acide fort défavorise l'extraction du plomb, cela est justifier par la force de répulsion entre la surface positive de la caroube car il est chargé positivement à un pH <4,9 et les cations du plomb (Pb^{2+}). En effet, un pH très acide, la charge de surface globale était positive et que les cations métalliques et les protons entrent en compétition pour les sites de liaison sur la surface, ce qui entraîne une faible absorption de métal (**Xiang Liu, 2014**).

A un pH > 4,9 on a noté une augmentation du rendement grâce à la force d'attraction entre la surface négative de la caroube et les cations Pb^{2+}

A pH =6 il y a eu une précipitation du plomb sous forme d'un hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$).

En effet, la capacité de biosorption augmente souvent avec l'augmentation du pH jusqu'à ce qu'elle atteigne le pH optimal où la capacité de biosorption maximale est observée, après quoi, lors d'une nouvelle augmentation du pH, les métaux commencent à précipiter en raison de la formation d'hydroxydes métalliques ou de complexes anioniques d'hydroxyde (**A. Redha, 2020**).

III.3 Effet de la force ionique :

L'effet de la force ionique sur l'adsorption du Pb (II) sur la caroube a été étudié. Les électrolytes utilisés dans cette expérience étaient le NaCl, le KNO_3 ainsi que le CH_3COONa a trois concentrations différentes 0,01 ; 0,02 et 0,03 M. les résultats sont représenter par l'histogramme de la figure 26.

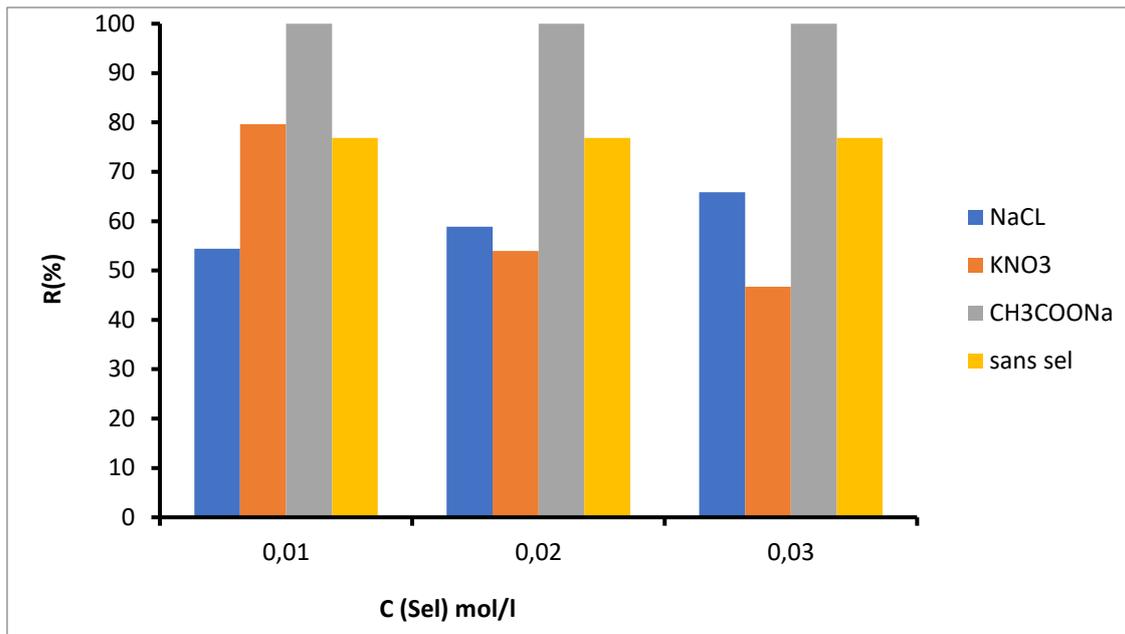


Figure 26 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du plomb par la caroube

$V = 5\text{mL}$, $m = 0.025\text{g}$, $\phi = 250\text{ tr/min}$, $t = 20\text{min}$. $C = 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} = 5,3$

La figure 26 montre que la présence des sels dans la solution a un effet significatif sur la quantité de métal adsorbé. En effet, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la force ionique en utilisant du NaCl. Inversement le rendement diminue avec l'ajout de KNO₃ et il reste stable et atteint les 100% avec l'acétate de sodium.

Dans le cas du KNO₃, le rendement d'extraction est proche de celui où on n'a pas mis de sel (80 % à 0,01 M de KNO₃), et on observe qu'il diminue avec l'augmentation de la concentration du sel (46 % à 0,03 M de KNO₃), cet effet nous a dirigé de vérifier l'effet des autres sels vis à vis l'élimination du Plomb par la Caroube. Cette diminution pourrait être expliquée par le fait que l'ion potassium entre en compétition avec les ions Pb²⁺ sur les sites d'adsorption.

Pour le NaCl, plus la concentration est élevée, plus le rendement d'élimination augmente jusqu'à atteindre une valeur de 65% à une concentration en NaCl de 0,03 M ; mais cette valeur reste toujours inférieure à celle où il y a pas de sel.

Il a été rapporté que la densité de charge des sels joue un rôle important dans leurs capacités compétitives en régulant l'accessibilité des ions aux pores des adsorbants. Plus la densité de charge est faible, plus la capacité d'adsorption des ions est grande. Les ions potassium ont montré une plus forte tendance à la compétition pour le site actif que les ions sodium. Cela peut être dû à la différence entre les rayons ioniques hydratés des ions potassium et sodium, c'est-à-dire que plus le rayon ionique du cation est petit, plus l'influence

de la compétition sur les sites de liaison est grande, d'où les ions potassium (2,32 Å) étant plus influent que les ions sodium (2,76 Å). Les résultats sont en accord avec d'autres travaux où l'adsorption a diminué avec l'augmentation de la concentration d'ions interférents (Varank, 2012 ; Godfrey Musumba, 2020 ; Musumba, G et al. , 2020).

Concernant l'acétate de sodium, pour toutes les concentrations choisies, la totalité du plomb a été fixée sur le biosorbant. Ceci a été expliqué par Mugisidi et ses collaborateurs (Dan Mugisidi, 2007), par le fait que les groupements hydrophobes sont adsorbés à la surface de l'adsorbant, et les groupements ioniques restent dans la solution aqueuse et réagissent comme échangeur cationique. De même pour notre étude, le groupement organique acétate a été adsorbé à la surface de la caroube et le sodium a agi comme un échangeur cationique (Lotfi Monser, 2002).

III.5 Effet de température :

L'effet de la température sur l'extraction des ions plomb a été étudié aux températures 20-25-30-40-50-60°C, les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

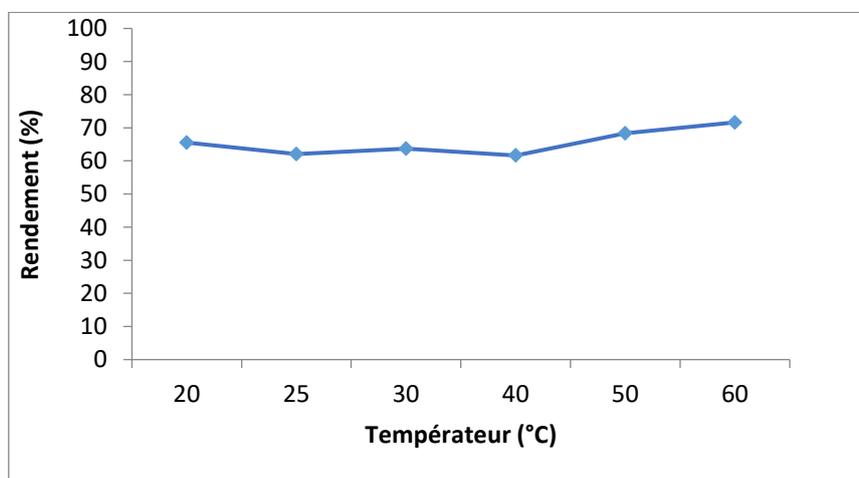


Figure 27 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du plomb à l'équilibre.

V = 5mL, m= 0.025g, $\phi = 250$ tr/min, t=20min. C=10⁻³M, pH= 5,3

On remarque que quel que dans l'intervalle de température entre 20 et 40°C, le rendement reste presque le même. A partir de 50 à 60 °C on note une augmentation du rendement jusqu'à environ 78%.

Le rendement élevé et la rapidité de la cinétique à 60°C, suggère la nature endothermique du processus de biosorption ce qui va être confirmé par l'étude thermodynamique (voir plus loin).

Vu qu'il y a une légère augmentation du rendement (de seulement 6%) à 60°C, nous avons permis de choisir la température ambiante (20°C) comme température optimale, donc n'utilisant pas d'apport externe d'énergie ce qui se traduira pas un gain du coût de la technique si elle est reproduite à l'échelle industrielle.

III.6 Effet du contre ion

La figure ci-dessous montre la différence de rendement d'extraction pour les trois sels de plomb choisis dans notre étude.

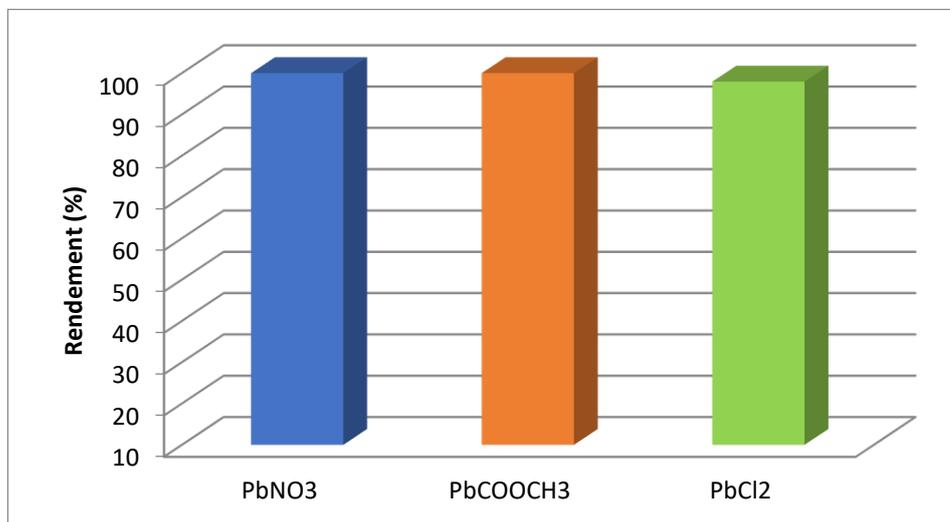


Figure 28 : Effet de contre ions de différents sels de Pb (II)

V = 5mL, m= 0.025g, ϕ = 250 tr/min, t=20min. C=10⁻³M, pH= 5,3

Au vu des paramètres optimaux obtenus lors de cette étude, et à températures ambiante. On observe une très légère influence du contre ion sur le rendement d'extraction. On atteint les 100% d'extraction avec les sels d'acétate et de nitrate et au environ de 98% avec le sel de chlorure.

IV. Etude cinétique de l'adsorption :

Pour connaître la cinétique d'adsorption, deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles pour connaître les phénomènes qui régissent les processus d'adsorption des systèmes :

IV.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps « t »

L'équation 1 exprime la forme linéaire du modèle pseudo premier ordre :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - K_1 \cdot t \quad \dots\dots(2)$$

Ou K_1 (1/min) est la constante de vitesse

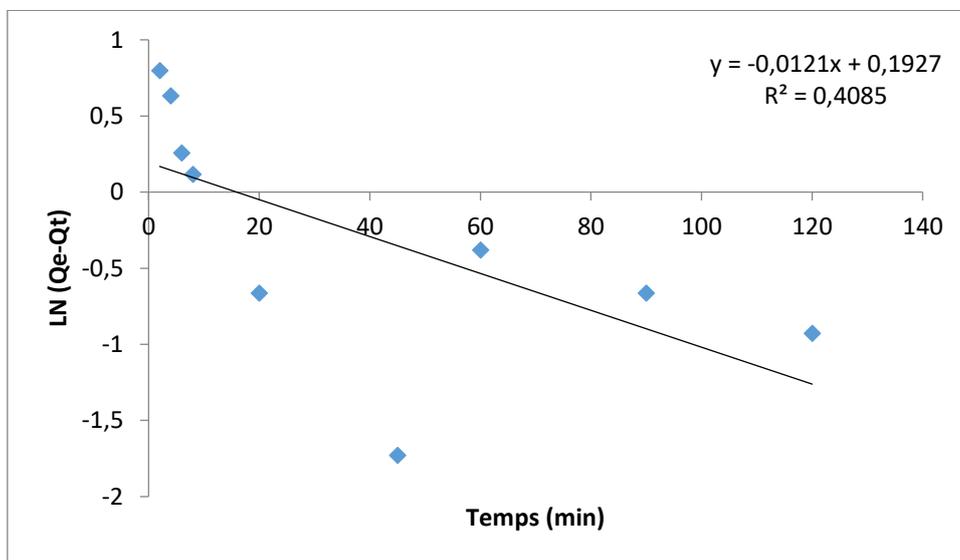


Figure 29: Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Pb²⁺

$[(Pb^{+2})]_0 = 10^{-3}$ M, $m=0.025$ g, $V=5$ mL, $\text{tagitation}= 20$ min, $T = 20^\circ\text{C}$, $pHi = 5.3$, $\phi= 250$ t/min

D'après la valeur du coefficient de corrélation qui est inférieur très faible (0,408) d'une part et la constante de vitesse K_1 d'autre part qui signifie la non linéarité de l'équation du pseudo premier ordre, on constate que cette dernière n'est pas applicable dans le cas de la rétention du plomb, et cela fait appel à l'application du modèle de pseudo 2^{ème} ordre.

IV.2 Modèle de 2^{ème} pseudo ordre :

L'équation 2 : présente l'équation de pseudo-second ordre, et à partir de cette dernière on peut calculer le constant de vitesse K_2 graphiquement en traçant t/q_t en fonction de t

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right) \dots\dots\dots(3)$$

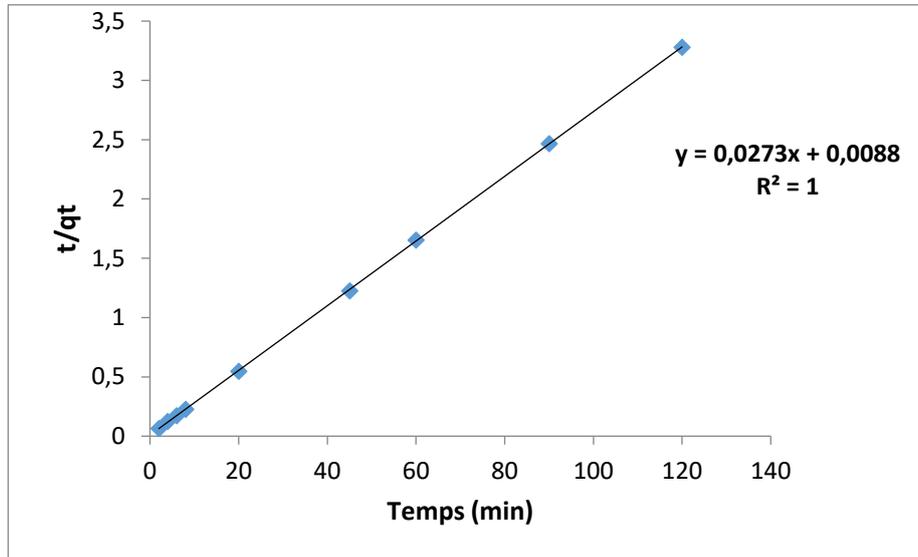


Figure 30 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l’adsorption du Pb⁺²

La figure ci-dessus montre l’application du modèle de pseudo-second ordre pour la cinétique d’adsorption du Pb⁺² ou la valeur de R² qui est égale à 1 présente une parfaite linéarité de l’équation de pseudo 2nd ordre.

L’analyse cinétique du pseudo-second ordre révèle que les valeurs initiales du rendement augmente avec l’augmentation de la concentration initiale du métal. A des concentrations faibles du métal en solution, la probabilité de collision entre les espèces est faible, par conséquent la liaison des ions métalliques sur les sites de l’adsorbant sera plus rapide (Mohammad Kavand, 2014). D’après le coefficient de corrélation le modèle cinétique du pseudo-second ordre est meilleur que celui du pseudo-premier ordre d’après les résultats du tableau 16.

Les résultats sont résumés dans le tableau 16.

Tableau 11: Comparaison des paramètres des deux modèles cinétiques.

Modèles	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Paramètres	R ² = 0,403 q _e (theo)=0,524 q _e (exp)=162,73 k ₁ =0,021	R ² = 1 q _e (theo)=36,63 q _e (exp)=36,7 k ₂ =0,0284

q_e(mg/g), k₁(min⁻¹), k₂(g/mg. min), k₃(g/mg. min^{0.5})

A partir des paramètres qui sont donnés dans le tableau 17, la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) est égale à 36,63mg/g à partir du graphe. La valeur trouvée expérimentalement est égale à 36,7 mg/g ce qui confirme l'adéquation du modèle choisie.

V. Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de extraction peuvent être déterminés en examinant ; impact de la température dans des situations opératoires telles que : l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'énergie libre (ΔG°).

Les formules suivantes sont utilisées pour déterminer ces paramètres thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \dots\dots(5)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \dots\dots\dots(6)$$

K_c : constante d'équilibre
 R : constante de gaz parfait (8,314 J/mol.K)

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés graphiquement en traçant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température (figure 32)

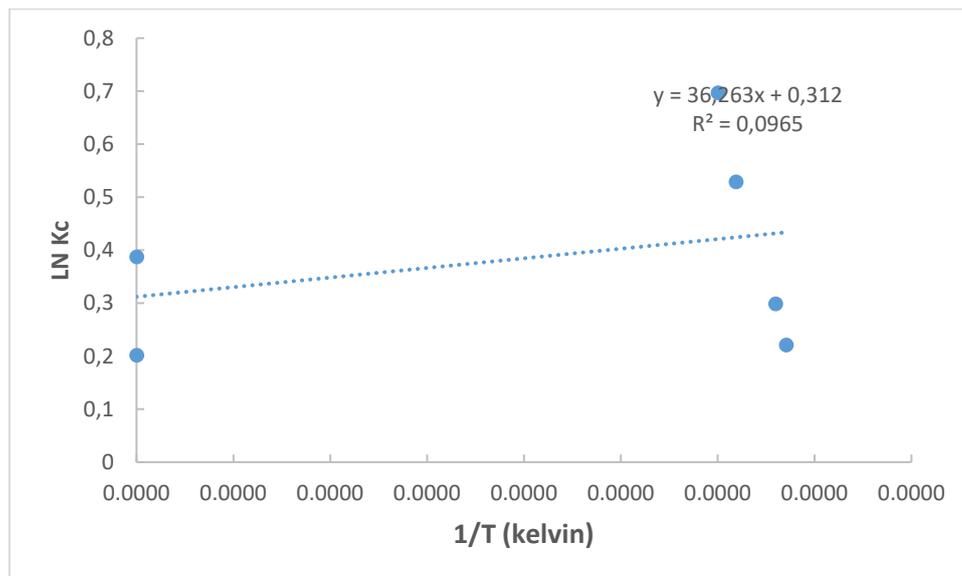


Figure 31 : Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

La courbe de la (Figure 32) : est une droite d'équation suivante :

$$\ln K_c = -1298,5 / T + 4,574 \quad \dots\dots\dots(7)$$

Avec un coefficient de corrélation R2 égale à 0,9914.

La comparaison entre l'équation (5) et (7) nous donne :

$$-\Delta H_o / R = -1298,5 \rightarrow \Delta H_o = -(8,314 \times (-1298,5)) \times 10^{-3} = +10,791 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 0,4575 \times 8,314 \times 10^{-3} \rightarrow \Delta S^\circ = +38,028 \text{ KJ/mol.K}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12

Tableau 12 : Evaluation de Ln k_c en fonction de 1/T.

T (K)	ΔH° (KJ /mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)	R2
292,15	+10, 791	+38,028	-0,547	0,9914
303,15			-0,752	
323,15			-1,419	
333,15			-1,928	

Généralement, le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG° pour la physisorption est entre -20 and 0 kJ/mol, mais pour la chimisorption elle est comprise entre -400 to -80 kJ/mol (Sibel Tunali, 2006).

Le changement dans l'énergie libre de Gibbs ΔG° calculé été de -0.54 à -1.92 kJ/mol a différentes températures dans l'intervalle de $293-333$ K (voir tableau 17). La petite valeur négative de l'énergie libre indique que l'adsorption du plomb par la caroube est dû au fait que l'adsorption était spontanée et de nature physique d'où la possibilité de régénérer notre biosorbant pour plusieurs cycles d'adsorption. (Sahmoune, 2018; Kerzabi Y., 2022). Ce résultat confirme les résultats obtenus par le FTIR.

De ce tableau on remarque que :

- ✓ Le processus d'extraction du Pb(II) est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) : physisorption.
- ✓ L'augmentation de l'entropie ($\Delta S^\circ > 0$) indique la formation d'espèces instables dans le milieu d'extraction, le désordre augmente de ce fait.
- ✓ Le processus d'extraction de Pb(II) est spontané ($\Delta G^\circ < 0$).

Conclusion générale

Conclusion générale

A partir de cette présente étude, nous pouvons conclure que la poudre de caroube utilisée comme biosorbant à faible coût issu de la biomasse végétale forestière et agricole, était un véritable adsorbant vert qui peut éliminer efficacement les ions du plomb, un métal lourd, en solution aqueuse.

L'extraction solide-liquide des ions métalliques dépendait de plusieurs paramètres à savoir : le pH, le temps de contact, la force ionique et la température. Les résultats ont montré que l'adsorption maximale se produit à pH= 5,3. L'équilibre d'adsorption a été atteint au bout de 20 min. On observe que le meilleur rendement (100 %) est donné par l'ajout de l'acétate de sodium à la solution métallique. Les données cinétiques ont été décrites avec succès par un modèle cinétique de pseudo-second ordre pour le plomb.

Afin de déterminer la spontanéité du processus de l'adsorption, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs et l'entropie ont été déterminées. Le signe négatif de l'énergie de Gibbs indique que l'adsorption du plomb par le biosorbant est spontanée et qu'on est en présence d'une physisorption d'où la possibilité de régénérer notre biosorbant pour plusieurs cycles d'adsorption. Cette physisorption a été confirmée par la caractérisation des groupements fonctionnel de la surface du biosorbant par IR.

La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique et le signe positif d'entropie montre qu'il y a eu un désordre dans le système en raison de l'association entre le métal et le biosorbant.

Tous les résultats ont montré que la poudre de caroube utilisée comme biosorbant est une alternative très prometteuse pour l'élimination des ions métalliques en question. Ce nouveau matériau vert obtenu à partir de la plante *Ceratonia siliqua* L. s'est avérée efficace, économique et respecte mieux l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le plomb, il peut être utilisé potentiellement pour l'élimination d'autres polluants nocifs de nature chimique organique ou inorganique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A. BENTALEB ,M. RAHMANI, mémoire de master, « UTILISATION DES BIOMATERIAUX TRAITES POUR L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS », UNIVERSITEYAHIA FERES DE MEDEA ,2017.
- A. HADDARAH, these de doctorat, « L'influence des cultivars sur les propriétés fonctionnelles de la caroube Libanaise », Université Libanaise (Ecole Doctorale des Sciences et Technologie) Et l'Université de Lorraine (France),2013.
- A.DJEMAH, L. OUADI MERABET, mémoire de master , « Valorisation des déchets des épiluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène », Université A. M. OULHADJ – Bouira,2016.
- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *J Chem Sci Technol*, 3(4), 74-102.
- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *J Chem Sci Technol*, 3(4), 74-102.
- Abdel-Halim, S. H., A. M. A. Shehata, and M. F. El-Shahat. "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials." *Water Research* 37.7 (2003): 1678-1683.
- Abdi, O., & Kazemi, M. (2015). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(5), 1386-1399.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, 7(4), 71-79.
- Ahlam M. Farhan¹ , Nidá M. Salem² , Ahmad L. Ahmad² , Akl M. Awwad^{3,*}
Akram, M., Khan, B., Imran, M., Ahmad, I., Ajaz, H., Tahir, M., ... & Samad Shah, N. (2019). Biosorption of lead by cotton shells powder: characterization and equilibrium modeling study. *International journal of phytoremediation*, 21(2), 138-14
- Ali Ali Redha (2020) Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption, Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27:1, 183-193, DOI: 10.1080/25765299.2020.1756177
- Ali Ali Redha Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption, Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27:1, 183-193, DOI: 10.1080/25765299.2020.1756177
- Ali Redha, A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of basic and applied sciences*, 27(1), 183-193.
- Ali, H., & Khan, E. (2018). Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health. *Environmental chemistry letters*, 16(3), 903-917
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of chemistry*, 2019.

Al-Subu, M. M. "The interaction effects of cypress (*Cupressus sempervirens*), cinchona (*Eucalyptus longifolia*) and pine (*Pinus halepensis*) leaves on their efficiencies for lead removal from aqueous solutions." *Advances in Environmental Research* 6.4 (2002): 569-576.

American Journal of Chemistry 2012, 2(6): 335-342 DOI: 10. 5923/j.chemistry.20120206.07
Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by
Ceratonia Siliqua Bark.

Amrani, A., Bouakline, H., Elkabous, M., Brahmi, M., Karzazi, Y., El Bachiri, A., & Tahani, A. (2023). Ceratonia siliqua L seeds extract: Experimental analysis and simulation study. *Materials Today: Proceedings*, 72, 3705-3711.

Anderson, R. G., & Nickless, G. (1967). Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review. *Analyst*, 92(1093), 207-238.

Appenroth, K. J. (2010). What are "heavy metals" in plant sciences?. *Acta Physiologiae Plantarum*, 32, 615-619.

Applied Water Science (2022) 12:185

Aranguren, M. M. S. (2008). *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approche*

Aranguren, Matías Miguel Salvarredy. *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique*. Diss. Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2008

Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 36(12), 937-962

Authman, M. M., Zaki, M. S., Khallaf, E. A., & Abbas, H. H. (2015). Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. *Journal of Aquaculture Research & Development*, 6(4), 1-13.

Azab, A. (2022). Carob Antioxidants in Human Health: From Traditional Uses to Modern Pharmacology. *Journal ISSN*, 2766, 2276

Azab, A. (2022). Carob Antioxidants in Human Health: From Traditional Uses to Modern Pharmacology. *Journal ISSN*, 2766, 2276.

Basharat, Z., Afzaal, M., Saeed, F., Islam, F., Hussain, M., Ikram, A., ... & Awuchi, C. G. (2023). Nutritional and functional profile of carob bean (*Ceratonia siliqua*): a comprehensive review. *International Journal of Food Properties*, 26(1), 389-413.

Basharat, Z., Afzaal, M., Saeed, F., Islam, F., Hussain, M., Ikram, A., ... & Awuchi, C. G. (2023). Nutritional and functional profile of carob bean (*Ceratonia siliqua*): a comprehensive review. *International Journal of Food Properties*, 26(1), 389-413.

Baunot, N., Bretin, P., Budowski, M., Carmes, J., Delour, M., Doummar, D., ... & Squinazi, F. (2006). L'intoxication par le plomb de l'enfant et de la femme enceinte: Dépistage, Prise en charge.

Ben Othmen, K., Garcia-Beltrán, J. M., Elfalleh, W., Haddad, M., & Esteban, M. Á. (2021). Phytochemical compounds and biological properties of carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) extracts at different ripening stages. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 4975-4990.

BENZINE Ouahid(2014), Caractérisation par HPLC de quelques composés chimique de l'huile de nigelle (*Nigella Sativa*), et recherche d'une activité antimicrobienne, Master, Université AboubekrBelkaid-Tlemcen.

Boeckx, R. L. (1986). Lead poisoning in children. *Analytical Chemistry*, 58(2), 274A-288A.

Boublenza, I., Boublenza, I., Boublenza, A., Madji, S., Fabiano-Tixier, A. S., & Chemat, F. (2019). Carob as source for sustainable ingredients and products. *Plant Based "Green Chemistry 2.0" Moving from Evolutionary to Revolutionary*, 257-275.

BOULKRAH, H. (2008). Mémoire de Magister, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants »

Bradl, H. B. (2005). Sources and origins of heavy metals. In *Interface science and technology* (Vol. 6, pp. 1-27). Elsevier.

Brassesco, M. E., Brandão, T. R., Silva, C. L., & Pintado, M. (2021). Carob bean (*Ceratonia siliqua* L.): A new perspective for functional food. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 310-322.

Brassesco, M. E., Brandão, T. R., Silva, C. L., & Pintado, M. (2021). Carob bean (*Ceratonia siliqua* L.): A new perspective for functional food. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 310-322

Brassesco, M. E., Brandão, T. R., Silva, C. L., & Pintado, M. (2021). Carob bean (*Ceratonia siliqua* L.): A new perspective for functional food. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 310-322.

Brown, Pauline A., Joseph M. Brown, and Stephen J. Allen. "The application of kudzu as a medium for the adsorption of heavy metals from dilute aqueous wastestreams." *Bioresource technology* 78.2

(2001): 195-201.

Bulca, S. (2016). Some properties of carob pod and its use in different areas including food technology. *Scientific Bulletin Series F Biotechnologies*, 20, 142-147.

Bulca, S. (2016). Some properties of carob pod and its use in different areas including food technology. *Scientific Bulletin Series F Biotechnologies*, 20, 142-147.

Calero, M., Perez, A., Blazquez, G., Ronda, A., & Martín-Lara, M. A. (2013).

Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, 58, 344–354. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.07.012

Camut, A. (2009). Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels (Doctoral dissertation, UHP-Université Henri Poincaré).

Capcan ari, T., Chirsanova, A., Radu, O., Covaliov, E., Popovici, V., & Siminiuc, R. (2022). Functional profile of carob (*Ceratonia Siliqua* L.) beans and pod pulp originated from the Republic of Moldova. *Czech Journal of Food Sciences*, 40(6), 465-473.

Capcanari, T., Chirsanova, A., Radu, O., Covaliov, E., Popovici, V., & Siminiuc, R. (2022). Functional profile of carob (*Ceratonia Siliqua* L.) beans and pod pulp originated from the Republic of Moldova. *Czech Journal of Food Sciences*, 40(6), 465-473

Carbas, B., Salinas, M. V., Serrano, C., Passarinho, J. A., Puppo, M. C., Ricardo, C. P., & Brites, C. (2019). Chemical composition and antioxidant activity of commercial flours from *Ceratonia siliqua* and *Prosopis* spp. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13, 305-311

Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(3), 2782-2799.

Chen, Y. G., Huang, J. H., Luo, R., Ge, H. Z., Wołowicz, A., Wawrzekiewicz, M., ... & Chen, S. H. (2021). Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 219, 112336

Citepa, 2020. Émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques en France Rapport Secten.

Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 61 (2008) 10–16 Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants H. Benhima a, M.

Chiban a, F. Sinan a,**, P. Seta b, M. Persin

Crichton, Robert R. "Metal toxicity—an introduction." (2016): 1-23

D. BELAID, S. KASMI. mémoire de master, «Préparation des matériaux biosorbants, caroube cultivée et sauvage. Application dans le traitement d'une solution aqueuse d'un colorant textile BC. », UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2017.

Dapul, H., & Laraque, D. (2014). Lead poisoning in children. *Advances in pediatrics*, 61(1), 313-333.

Das, A. K., Islam, M. N., Faruk, M. O., Ashaduzzaman, M., & Dungani, R. (2020). Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*, 135, 58-70.

Dayal Giri a 1, Alaa Alhazmi b c, Akbar Mohammad d 1, Shafiul Haque e f, Neha Srivastava g, Vijay Kumar Thakur h i, Vijai Kumar Gupta h j, Dan Bahadur Pal

de Freitas, G. R., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2019). Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 19097-19118.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*, 7(2).

Duffus, J. H. (2002). " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793-80

- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., & Elshoubaky, G. A. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100209.
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., & Elshoubaky, G. A. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100209.
- Farhan, A. M., Salem, N. M., Ahmad, A. L., & Awwad, A. M. (2012). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of heavy metals by *Ceratonia siliqua* bark. *American Journal of Chemistry*, 2(6), 335-342.
- G. ZITOUNI, W.HOUARI,N. KHABCHER, mémoire de master, « Etude de l'activité biologique des extraits de *Ceratonia siliqua* », Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana,2022.
- Gioxari, A., Amerikanou, C., Nestoridi, I., Gourgari, E., Pratsinis, H., Kalogeropoulos, N., ... & Kaliora, A. C. (2022). Carob: A sustainable opportunity for metabolic health. *Foods*, 11(14), 2154.
- Giri, Deen Dayal, et al. "Lead removal from synthetic wastewater by biosorbents prepared from seeds of *Artocarpus Heterophyllus* and *Syzygium Cumini*." *Chemosphere* 287 (2022): 132016
- Goulas, V., Stylos, E., Chatziathanasiadou, M. V., Mavromoustakos, T., & Tzakos, A. G. (2016). Functional components of carob fruit: Linking the chemical and biological space. *International journal of molecular sciences*, 17(11), 1875.
- H. BAHRY, thèse de doctorat, « Valorisation de la mélasse de caroube par une approche bioraffinerie », UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE,2017.
- H. BOULKRAH, Mémoire de Magister, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », l'université du 20 août 1955 SKIKDA,2008.
- Hashem, E. Y. (2002). Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(7), 1401-1410
- Hu, Y., & Cheng, H. (2016). A method for apportionment of natural and anthropogenic contributions to heavy metal loadings in the surface soils across large-scale regions. *Environmental Pollution*, 214, 400-409.
- I. C. . BRAIECH , M. B. BOUSNINA ,mémoire de master, «Elimination des métaux lourds, des effluents industriels, par des zéolites de types FAU», Université KASDI-MERBAH Ouargla,2019.
- I. DAFRI,R. DIR, mémoire de master, « Caractérisations physico-chimiques et activité antioxydante des composés phénoliques des échantillons d'huile d'olive », Université L'Arbi Ben M'Hidi, Oum-El Bouaghi,2022.
- I. LAKKAB, thèse de doctorat, « Valorisation du Caroubier du Maroc : Etude phytochimique, extraction et valorisation des différentes parties de la caroube », Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès,2021.
- Jin, Y., O'Connor, D., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Liu, A., & Hou, D. (2019). Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis. *Environment international*, 124, 320-328.

K. GUENDOOUZ, R. MANSOURI ,these de doctorat, « Etude botanique et physico-chimique de l'écorce et de la feuille du Caroubier », UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAÏD,2022.

Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. *Biosorption*, 18(69), 70-116.

Kanfoud, F., Slama, A., Touhami, I., Ayari, A., Hajlaoui, I., KOUJA, M. L., & Elaieb, M. T. (2023). Mycorrhization and root excision effects on morphological and biomass production of carob (*Ceratonia siliqua* L.). *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 51(1), 12835-12835.

Kavand, M., Kaghazchi, T., & Soleimani, M. (2014). Optimization of parameters for competitive adsorption of heavy metal ions (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2}) onto activated carbon. *Korean journal of chemical engineering*, 31, 692-700.

Kerzabi, Y., Benomara, A., & Merghache, S. (2022). Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution by adsorption onto raw and modified carobs (*Ceratonia siliqua* L.).

Kim, J. J., Kim, Y. S., & Kumar, V. (2019). Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies. *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, 54, 226-231

Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Nayak, S. (2018). Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92-107.

Kotrba, P., Mackova, M., Fišer, J., & Macek, T. (2011). Biosorption and metal removal through living cells. *Microbial Biosorption of Metals*, 197-233.

Kováčová, M., Yankovych, H., Luna, M. C., Remešová, M., Findoráková, L., Stahorský, M.,

... & Baláž, M. (2022). *Thymus serpyllum* L.(wild thyme) plant as a promising native biosorbent for the adsorption of Cu (II) and Pb (II) ions

L. BOUCHERGUINE ,T. GHILAS , mémoire de master, «Adsorption du plomb par une membrane composite à base de (CTA+ Silice) », UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA-BEJAIA,2016.

1. GHENA, I. HADDAD, mémoire de master, « Étude de l'état de conservation et de la structure de *Ceratonia siliqua* L. dans quelques régions de Tizi Ouzou », Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou,2021.

Liu, J., Liu, Y. J., Liu, Y., Liu, Z., & Zhang, A. N. (2018). Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: A case study of Yulin, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 164, 261-269.

Liu, X., & Lee, D. J. (2014). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource technology*, 160, 24-31.

M.A . Belfetni ,mémoire de master, « Etude de la reproduction et la croissance du caroubier - *Ceratonia siliqua* », Université de Larbi Tébéssi –Tébessa,2021.

M.Bettayeb , Mémoire de master «Plomb et santé humaine »,Université Mohamed khider-Baskra.2014

MAHDAD, Y. M., & GAOUAR, S. B. S. (2023). Origin, distribution and domestication of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.). *Turkish Journal of Botany*, 47(2), 89-96

Margaryan, A., Panosyan, H., & Birkeland, N. K. (2021). Heavy metal resistance in prokaryotes: mechanism and application. *Microbial Communities and their Interactions in the Extreme Environment*, 273-313

Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 170, 1389-1416.

Monser, L., & Adhoum, N. (2002). Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and purification technology*, 26(2-3), 137-146.

Mudhoo, A., Garg, V. K., & Wang, S. (2012). Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry Letters*, 10, 109-117.

Mugisidi, D., Ranaldo, A., Soedarsono, J. W., & Hikam, M. (2007). Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. *Carbon*, 45(5), 1081-1084.

Musumba, G., Nakiguli, C., Lubanga, C., & Emmanuel, N. (2020). Adsorption of lead (II) and copper (II) ions from mono synthetic aqueous solutions using bio-char from *Ficus natalensis* fruits.

N. GAOUAR, mémoire de master, « Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes », UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TLEMCEM, 2011.

N. NORDINE, thèse de doctorat, « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique », UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBÈS, 2018.

N. YAHIAOUI, F. ZOUAR, mémoire de master, « Essai d'incorporation de la farine de caroube « *Ceratonia Siliqua* » dans le chocolat », UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA, 2020.

Needleman, H. L. (1999, February). History of lead poisoning in the world. In *International conference on lead poisoning prevention and treatment, Bangalore*.

Organisation mondiale de la Santé. Guide succinct des méthodes de dosage du plomb dans le sang, deuxième édition [Brief guide to analytical methods for measuring lead in blood, second edition]. Genève ; 2020. Licence : CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

P.A. Brown, J.M. Brown, S.J. Allen, The application of Kudzu as a medium for adsorption of heavy metals from dilute aqueous waste streams, *Bioresour. Technol.* 78 (2001) 195–201.

[20] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andr´es, M.C. Ralet, J.F. Thibault, P. Le Cloirec, ` Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polym.* 49 (2002) 23–31. [21] S.H. Abdel-Halim, A.M.A. Shehata, M.F. El-Shahat, Removal of lead

ions from industrial wastewater by different types of natural materials, *Water Res.* 37 (2003) 1678–1683. [22] M.M. Al-Subu, The interaction effects of cypress (*Cupressus sempervirens*),

cinchona (*Eucalyptus longifolia*) and pine (*Pinus halepensis*) leaves on their efficiencies for lead removal from aqueous solutions, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 569–576

Prakash, D., & Kumar, R. (2023). A review on natural polymer locust bean gum.

R. BENYAHIA ,mémoire de master, » ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES EXTRAITS PHENOLIQUES DE LA FARINE DE LA PULPE DE LA CAROUBE PAR INTERACTION PREBIOTIQUE-PATHOGENES », UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TLEMCEN,2014.

Rashed, K. (2021). Phytochemical and biological effects of ceratonia siliqua l: a review. *INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIVE PHARMACEUTICAL SCIENCES AND RESEARCH*, 9(06), 1-8.

Rashed, K. (2021). Phytochemical and biological effects of ceratonia siliqua l: a review. *INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIVE PHARMACEUTICAL SCIENCES AND RESEARCH*, 9(06), 1-8

Reddad, Zacaria, et al. "Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp." *Carbohydrate polymers* 49.1 (2002): 23-31.

Removal of lead ions (Pb²⁺) from water and wastewater: a review on the low-cost adsorbents
Imran Rahman Chowdhury¹ · Shakhawat Chowdhury^{1,3} ·
Mohammad Abu Jafar Mazumder^{2,4} · Amir Al-Ahmed

Rovira, M., Ninot, A., Romero, A., & Batlle, I. (2021). Varietats de garrofer dels Països Catalans: caracterització i estructura poblacional. *Quaderns agraris*, (51), 7-30.

Rtibi, K., Selmi, S., Grami, D., Amri, M., Eto, B., El-Benna, J., ... & Marzouki, L. (2017). Chemical constituents and pharmacological actions of carob pods and leaves (*Ceratonia siliqua* L.) on the gastrointestinal tract: A review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 93, 522-528.

Ru, J., Wang, X., Wang, F., Cui, X., Du, X., & Lu, X. (2021). UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111577.

Sahmoune, M. N. (2019). Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 697-704.

Sarada, B., Krishna Prasad, M., Kishore Kumar, K. et al. Biosorption of Cd²⁺ by green plant biomass, *Araucaria heterophylla*: characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl Water Sci* 7, 3483–3496 (2017). <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0618-1>

Shard, A. G., Schofield, R. C., & Minelli, C. (2020). Ultraviolet–visible spectrophotometry. In *Characterization of Nanoparticles* (pp. 185-196). Elsevier.

Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., ... & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688

Sorption studies of toxic cations on ginger root adsorbent Ntaote David Shootoa, *, Eliazer Bobby Naidooa , Manoko Maubane *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 76 (2019) 133–140

Tagnamas, Z., Kouhila, M., Bahammou, Y., Lamsyehe, H., Moussaoui, H., Idlimam, A., & Lamharrar, A. (2022). Drying kinetics and energy analysis of carob seeds (*Ceratonia siliqua* L.) convective solar drying. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-11.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, 133-164.

Tunali, S., Özcan, A. S., Özcan, A., & Gedikbey, T. (2006). Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 141-148.

Tzatzani, T. T., & Ouzounidou, G. (2023). Carob as an Agrifood Chain Product of Cultural, Agricultural and Economic Importance in the Mediterranean Region. *Journal of Innovation Economics Management*, 1140-21

Upstone, S. L. (2000). Ultraviolet/visible light absorption spectrophotometry in clinical chemistry. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 1699, 1714.

Varank, G., Demir, A., Yetilmezsoy, K., Top, S., Sekman, E., & Bilgili, M. S. (2012). Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low-cost adsorbents.

Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197.

Vekiari, S. A., Ouzounidou, G., Ozturk, M., & Görk, G. (2011). Variation of quality characteristics in Greek and Turkish carob pods during fruit development. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 19, 750-755.

Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, 160, 283-296

Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, 160, 283-296.

Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 179-190.

Volume 287, Part 1, January 2022, 132016

Wang, G., Zhang, S., Yao, P., Chen, Y., Xu, X., Li, T., & Gong, G. (2018). Removal of Pb(II) from aqueous solutions by *Phytolacca americana* L. biomass as a low cost biosorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(1), 99–110. doi:10. 1016/j.arabjc.2015.06.011

WHO (World Health Organization), (2006) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 87: Inorganic and organic lead compounds. IARC publications, Geneva

Y. ABDERRAHIM, A.HARMOUNI, Diplôme d'ingénieur« Amélioration du flux de production pour l'entreprise SARL BOUBLENTA »,école supérieure en science appliquées,2021.

Yusoff, S. N. M., Kamari, A., Putra, W. P., Ishak, C. F., Mohamed, A., Hashim, N., & Isa, I. M. (2014). Removal of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Agricultural Wastes: Adsorption and Characterisation Studies. *Journal of Environmental Protection*, 05(04), 289–300.

Zhu, B. J., Zayed, M. Z., Zhu, H. X., Zhao, J., & Li, S. P. (2019). Functional polysaccharides of carob fruit: a review. *Chinese medicine*, 14(1), 40.

Annexe

I.1 Préparation des solutions :

IV.1.1 Préparation de la solution mère ;

Une solution du Pb^{2+} à 10^{-2} mol/L a été préparée en solubilisant 0,33 g de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$, $M=331,2$ g/mol) dans une fiole de 100 mL.

I.2 Préparation de la solution fille (10^{-3} mol/L) :

Nous prenons 20 ml de la solution fille et la mettons dans une fiole de 200 ml et ajoutons de l'eau distillée jusqu'à ce que nous atteignons le volume souhaité.

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on introduit 0,1542 g de Nitrate de Cadmium hydraté, que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée ; puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.1 Préparation de la solution de tampon 10 :

✓ Pour le nitrate de plomb on va utiliser un tampon à base de nitrate d'ammonium et d'ammoniaque.

Dans une fiole de 50 mL, on prend 8 g de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), on fait dissoudre à l'eau distillée et on complète jusqu'au trait de jauge.

Dans un bécher on mesure le pH de la solution préparé, puis on ajoute quelques gouttes de solution d'ammoniaque (NH_4OH d'une pureté 32%) jusqu'à atteindre un pH = 10. Puis on ajuste la solution tampon obtenue à l'eau distillée à 100mL.

✓ Pour l'acétate de plomb on va utiliser un tampon à base d'acétate d'ammonium/ammoniaque

Dans une fiole de 25 ml, une masse de 3,854 g d'acétate d'ammonium est introduise, dans laquelle un peu d'eau distillée est ajoutée, agitez, puis continuez jusqu'à la ligne de mesure. Cette solution est ajustée avec l'ammoniaque jusqu'à un Ph =10, puis continuer avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 50ml

✓ Pour le chlorure de plomb on va utiliser un tampon à base de chlorure d'ammonium/ammoniaque

Dans une fiole de 25 ml, une masse de 2.672g de chlorure d'ammonium est introduise, dans laquelle un peu d'eau distillée est ajoutée, agitez, puis continuez jusqu'à la ligne de mesure. Cette solution est ajustée avec l'ammoniaque jusqu'à un pH =10, puis continuer avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 50ml.

الملخص

يشكل التلوث المعدني مشكلة صحية عامة لأن المعادن غير قابلة للتحلل. في الواقع ، طوال السلسلة الغذائية ، يتركز البعض في الكائنات الحية. وبالتالي يمكن أن تصل إلى مستويات عالية جدًا في أعضائنا. هذا "التراكم البيولوجي" يفسر سميتها العالية جدًا. كجزء من هذه الأطروحة ، كنا مهتمين بالتخلص من الرصاص بواسطة مادة الامتصاص الحيوي (مسحوق الخروب). لهذا ، درسنا تأثير معاملات تشغيل معينة على كمية الامتزاز (وقت التلامس ، ودرجة الحموضة في المحلول ، ودرجة الحرارة ، وما إلى ذلك). كانت الخواص الحركية سريعة ومعدلة جيدًا بترتيب الثاني الزائف ، وكانت سعة الامتصاص القصوى 36.7 مجم / جم. تم إعطاء أفضل محصول (100٪) بإضافة أسيتات الصوديوم إلى المحلول المعدني. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية ، وجد أن العملية كانت تلقائية ($\Delta G^0 < 0$) وممتص للحرارة ($\Delta H > 0$) وفيزيائية بطبيعتها.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن التخلص من الرصاص بهذه المادة الخضراء الجديدة التي تم الحصول عليها من نبات *Ceratonia siliqua* L. أثبت أنه بديل فعال واقتصادي وصديق للبيئة لتنقية المياه الملوثة بالرصاص.

الكلمات المفتاحية: امتصاص ، خروب ، تلوث ، معادن ثقيلة.

Résumé

La pollution métallique pose un problème de santé publique, car les métaux ne sont pas biodégradables. En effet, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans nos organes. Cette "bioaccumulation" explique leur très forte toxicité. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élimination du plomb par un biosorbant (poudre de caroube). Pour cela, on a étudié l'effet de certains paramètres opératoires sur la quantité d'adsorption (temps de contact, pH de solution, température, etc). La cinétique était rapide et bien ajustée avec le pseudo-second ordre, et la capacité d'adsorption maximale était de 36,7 mg/g. le meilleur rendement (100 %) a été donné par l'ajout de l'acétate de sodium à la solution métallique. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était spontané ($\Delta G^0 < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$) et de nature physique.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du plomb par ce nouveau matériau vert obtenu à partir de la plante *Ceratonia siliqua* L. s'est avérée être une alternative efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le plomb.

Mots clés : biosorption, Caroube, pollution, métaux lourds.

Abstract

Metal pollution is a public health problem because metals are not biodegradable. Indeed, throughout the food chain, some are concentrated in living organisms. They can thus reach very high levels in our organs. This "bioaccumulation" explains their very high toxicity. As part of this work, we were interested in the elimination of lead by a biosorbent (carob powder). For this, we studied the effect of some operating parameters on the amount of adsorption (contact time, pH, temperature, etc.). The kinetics were fast and well fitted with the pseudo-second order, and the maximum adsorption capacity was 36.7 mg/g. the best yield (100%) was given by adding sodium acetate to the metal solution. After the thermodynamic study, it was found that the process was spontaneous ($\Delta G^0 < 0$) and endothermic ($\Delta H > 0$) and had a physical nature.

The results obtained show that the elimination of lead by this new green material obtained from the plant *Ceratonia siliqua* L. has demonstrated to be an effective, economical and environmental friendly alternative for the purification of water contaminated with lead.

Keywords: biosorption, carob, pollution, heavy metals.