



Faculté : Science de L'ingénieur  
Département : Métallurgie et Génie des Matériaux  
Domaine : Science et Technologie  
Filière : Métallurgie  
Spécialité : Génie métallurgique

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

### Thème:

**Extraction des métaux par la phytométallurgie**

Présenté par : M<sup>elle</sup>. DAHMANI Marwa

Encadrant : ATOUI L'hadi

Professeur

Badji Mokhtar-Annaba-

### Jury de Soutenance :

|                  |            |                                  |           |
|------------------|------------|----------------------------------|-----------|
| ATOUI L'Hadi     | Professeur | Université Badji Mokhtar-Annaba- | Président |
| BENCHIKHA Tahar  | Docteur    | Université Badji Mokhtar-Annaba- | Examineur |
| HACINI Mohamed   | Docteur    | Université Badji Mokhtar-Annaba- | Examineur |
| LEMOUI Abdenacer | Professeur | Université Badji Mokhtar-Annaba- | Examineur |

### Remerciements

Avant tout, je remercie de tout mon cœur 'Dieu' le tout puissant de m'avoir données l'espoir, la foi, la force et la confiance afin de défier tous les obstacles de vie et de m'avoir permis d'arriver à ce stade là.

Je remercie chaleureusement mon encadreur Pr. ATOUI L'hadi. Je suis tout à fait consciente que, sans vous je n'aurais pas réussi à faire ce travail de cette façon, dans les meilleures conditions personnelles et professionnelles. votre personnalités m'a permis d'avancer pendant ces cinq moins et tout donner sans hésiter.

Merci aux membres de jury, Dr. BENCHIKHA Tahar, Dr. HACINI Mohamed et Pr. LEMOUI Abdenacer, d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci pour les riches échanges lors de la soutenance et les pistes de réflexion proposées sur ce travail.

Je remercie chaleureusement Mr. ZEROUAL Nabile et sa femme. Pour leur accompagnement et leur soutien durant les trois années d'études au Département de Métallurgie et Génie des Matériaux.

Je tiens à remercier également Dr. SAOUDI Adel pour ses aides et ses précieux conseils.

Nos remerciements vont également à tous les professeurs qui nous ont fait découvrir le monde de métallurgie aux cours de notre formation, et qui nous ont toujours encouragés à avancer.

Enfin, je remercie mes chers parents. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie, mon chère frère et mes chères sœurs que j'aime beaucoup. Vous faites une grande partie de cette réussite. Parce que sans vous je ne serais pas là aujourd'hui.

---

### Résumé

En raison de la demande accrue des métaux, et les effets néfastes de ces métaux sur la vie humaine et environnementale. Cela a conduit au développement des nouvelles méthodes d'extraction, de récupération et d'analyse des métaux :

#### "La phytométallurgie"

Il s'agit d'une technologie respectueuse de l'environnement consistant à cultiver des plantes hyperaccumulatrices des métaux, récolter de la biomasse et la brûler pour produire un bio-minerai, en cas de dépollution des sols ou en cas de la phytomining de certains éléments à haute valeur ajoutée sur des sols légèrement chargé.

La phytométallurgie offre la possibilité d'exploiter minerais / sols minéralisés qui ne sont pas rentable à explorer par des techniques conventionnelles. Les minerais organique ont une teneur en métaux plus élevée que les minerais conventionnels et nécessitent moins d'espace de stockage en raison de leur faible densité. De plus, la phytométallurgie est une méthode de restauration écologique. Des opérations de phytoremédiation / phytomining soigneusement planifiées se traduiront par des bio-minerais riches en métaux et commercialement viables.

Grâce à nos recherches modérées, on peut proposer cette nouvelle méthode, pour exploiter des mines riches en métaux ou à proximité des mines ou des mines stériles que nous ne pouvons pas exploiter de manière traditionnelle.

La technologie peut être utilisée à nettoyer des sites contaminés par des minéraux à proximité d'usines sidérurgiques, comme le complexe sidérurgique Sider El Hadjar - Annaba. Afin de protéger l'écosystème tout en développant l'industrie minière, pour parvenir au développement durable du pays.

### Mots clés

Phytométallurgie, Plantes Hyperaccumulatrices, Phytoextraction, Phytoextrait.

### **Abstract**

Due to the increased demand for metals and the harmful effects of these metals on human and environmental well being. This has led to the development of new methods for extracting, recovering and analyzing metallic elements:

#### "Phytometallurgy"

It is an environmentally friendly technology consisting in cultivating hyper-accumulative metal plants, harvesting biomass and burning it to produce a bio-ore, in the event of soil remediation or in the event of phytomining of certain elements with high added value on lightly loaded soils.

Phytometallurgy offers the possibility of exploiting ores / mineralized soils which are not profitable to explore by conventional techniques. Organic ores have a higher metal content than conventional ores and require less storage space due to their low density. In addition, phytometallurgy is an ecological restoration method. Carefully planned phytoremediation / phytomining operations will result in bio-minerals rich in metals and commercially viable.

Through our moderate research, we can propose this new method to exploit mines rich in metals or near mines or sterile mines that we cannot exploit in a traditional way.

This technology can be used to clean up mineral contaminated sites near steel plants, such as the Sider El Hadjar-Annaba steel plant. While developing the mining industry, we will protect the ecosystem and realize the country's sustainable development.

### **Keywords**

Phytometallurgy, Hyperaccumulative Plants, Phytoextraction, Phytoextract.

---

### ملخص

أدى الطلب المتزايد على المعادن وما يترتب عنها من آثار ضارة على صحة الإنسان والبيئة إلى تطوير طرق جديدة لإستخراج وإستعادة وتحليل العناصر المعدنية.

#### " التعدين النباتي "

هي تقنية صديقة للبيئة، تعتمد على زراعة نباتات شديدة التراكم، حصد الكتلة الحيوية وحرقها لإنتاج خام حيوي، في إطار معالجة التربة الملوثة أو في حالة معالجة بعض العناصر ذات القيمة العالية في التربة المحملة بخفة.

يوفر التعدين النباتي إمكانية إستخراج المعادن من الخامات أو من التربة غير المربحة باستخدام التقنيات التقليدية. مع إحتواء الخامات العضوية على تركيز معدني أعلى من الخامات التقليدية وتتطلب مساحة تخزين أقل بسبب كثافتها المنخفضة. بالإضافة إلى ذلك، يعد التعدين النباتي طريقة لإستعادة البيئة من خلال عمليات معالجة التربة أو استغلال المناجم المخططة بعناية، تترجم إلى خامات حيوية غنية بالمعادن وقابلة للتطبيق تجارياً.

وفقاً لدراستنا المتواضعة، نقترح هذه الطريقة الجديدة، لإستغلال المناجم الغنية بالمعادن الثمينة، أو المناجم التي تحتوي على نسب ضعيفة من المعادن لا يمكن استغلالها بطرق تقليدية. بإضافة إلى تنقية وإعادة تدوير وتقييم المواقع الملوثة بالمعادن بالقرب من مصانع المعدنية.

ومنه يمكن استخدام هذه التقنية لتنظيف المواقع الملوثة بالمعادن بالقرب من مصانع الصلب ، مثل مجمع سيدار الحجار - عناية للحديد والصلب. لحماية النظام البيئي و تطوير صناعة التعدين، ومنه تحقيق التنمية المستدامة للبلاد.

### الكلمات المفتاحية

التعدين النباتي ، نباتات شديدة التراكم، الاستخراج النباتي، المعادن المستخرجة من النباتات.

## Sommaire

|                              |          |
|------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale</b> | <b>1</b> |
|------------------------------|----------|

### Chapitre I.

#### Présentation de la phytométallurgie

|                                                   |   |
|---------------------------------------------------|---|
| I.1. Définition de la phytométallurgie            | 3 |
| I.2. Eléments traités par la phytométallurgie     | 4 |
| I.3. Avantages économiques de la phytométallurgie | 5 |
| I.4. Facteurs affectant le phyto-extrait          | 6 |

### Chapitre II.

#### Plantes hyperaccumulatrices

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Définition                                                | 9  |
| II.2. Accumulation des métaux dans les espèces végétales        | 10 |
| II.3. Choix des espèces végétales                               | 10 |
| II.4. Types de plantes hyperaccumulatrices                      | 12 |
| II.4.1. Plantes hyperaccumulatrices d'aluminium                 | 12 |
| II.4.2. Plantes hyperaccumulatrices de nickel                   | 13 |
| II.4.3. Plantes hyperaccumulatrices de terres rares             | 15 |
| II.4.4. Plantes hyperaccumulatrices de Zinc, plomb              | 16 |
| II.4.5. Plantes hyperaccumulatrices de Cadmium                  | 17 |
| II.4.6. Plantes hyperaccumulatrices de Chrome                   | 18 |
| II.4.7. Plantes hyperaccumulatrices de Cobalt et cuivre         | 18 |
| II.4.8. Plantes hyperaccumulatrices de Manganèse                | 19 |
| II.4.9. Plantes hyperaccumulatrices de Sélénium                 | 20 |
| II.4.10. Plantes hyperaccumulatrices d'Arsenic                  | 21 |
| II.4.11. Plantes hyperaccumulatrices de Thallium                | 22 |
| II.4.12. Photos de différentes plantes accumulatrices de métaux | 23 |

### Chapitre III.

#### Procédés et processus d'extraction et de valorisation des métaux par phytométallurgie

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| III.1. Procédés agronomiques         | 27 |
| III.1.1. Sélection du meilleur HA    | 27 |
| III.1.2. Culture de l'HA sélectionné | 28 |

---

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1.3. Plantation et récolte                                            | 29 |
| III.2. Processus de récupération des métaux à partir de la biomasse       | 29 |
| III.2.1. Processus d'extraction et de valorisation de Au                  | 30 |
| III.2.2. Processus d'extraction et de valorisation du Cd et Zn            | 35 |
| III.2.3. Processus d'extraction et de valorisation des Terres Rares       | 38 |
| 2.3.1. Extraction directement à partir de la biomasse                     | 41 |
| 2.3.2. Extraction par combustion                                          | 42 |
| III.2.4. Processus d'extraction et de valorisation du Nickel              | 43 |
| 2.4.1. Valorisation du Nickel par Pyrométallurgie                         | 44 |
| 2.4.2. Valorisation du Nickel par Hydrométallurgie                        | 46 |
| 4.2.1. A partir des cendres d'A. Murale                                   | 46 |
| 4.2.2. A partir de la plante directement                                  | 47 |
| III.2.5. Ecocatalyse : phytoextraction et rhizofiltration                 | 50 |
| III.3. Etudes et résultats de l'extraction des métaux par pytométallurgie | 57 |
| III.3.1. Phytométallurgie de Nickel                                       | 57 |
| III.3.2. Phytométallurgie de Zn et Cd                                     | 57 |
| III.3.3. Phytométallurgie d'Au, Ag, Cu                                    | 58 |
| III.3.4. Phytométallurgie d'Au                                            | 58 |
| III.3.5. Phytométallurgie de Pd                                           | 62 |
| III.3.6. Phytométallurgie des métaux du groupe du platine (MGP)           | 62 |
| III.3.7. Phytoextraction du Cu                                            | 63 |
| III.3.8. Phytométallurgie d'As, Cu, Mo, Ni, Zn, Re                        | 64 |
| III.3.9. Phytométallurgie des nanoparticules métallique de cuivre CuO     | 66 |

## Chapitre IV.

### Domaines d'utilisation des métaux extraits par la phytométallurgie

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1. Utilisation des sels et des oxydes de Ni dans les traitements de surfaces                      | 69 |
| IV.2. Utilisation des nanoparticules de Zn, Ni, Au et TiO <sub>2</sub> comme catalyseur écologique   | 69 |
| IV.3. Utilisation des nanoparticules de Pt, Pd et Rh comme convertisseurs catalytiques d'automobiles | 70 |
| IV.4. Utilisation des nanoparticules pour des Applications biomédicales                              | 70 |
| IV.5. Utilisation du Cu et Se dans d'autres domaines                                                 | 71 |

---

**Chapitre V.**  
**Partie expérimentale**

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| V .1. Introduction                    | 73 |
| V .2. Plan de la partie expérimentale | 73 |
| <b>Conclusion générale</b>            | 74 |

**Références bibliographiques**

---

### Liste des figures

|                |                                                                                                                                                                                                 |    |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure. II.1   | Trois stratégies de réponse des plantes à une concentration croissante de métaux dans le sol: hyperaccumulation (ligne rouge), indication des métaux (ligne orange) et exclusion (ligne jaune). | 10 |
| Figure. II.2   | Micrographie de la distribution des métaux dans les parties aérienne dans deux types de plantes.                                                                                                | 11 |
| Figure. II.3   | a) Plante hyperaccumulatrice de Nickel. b) Coupe d'une feuille qui montre comment la plante stockée le métal dans leurs organes.                                                                | 11 |
| Figure. II.4   | Arbres hyperaccumulatrices de Nickel.                                                                                                                                                           | 14 |
| Figure. II.5   | Plantes accumultrices avec l'élément et le pays d'origine.                                                                                                                                      | 23 |
| Figure. III.1  | Schéma du concept des étapes d'extraction par phytométallurgie d'un metal.                                                                                                                      | 27 |
| Figure. III.2  | a) Processus intégré de Phytomining d'or b) Processus de Phytomining.                                                                                                                           | 31 |
| Figure. III.3  | Tabacs avant (a) et après (b) l'irrigation de la surface des résidus avec NaCN.                                                                                                                 | 31 |
| Figure. III.4  | Charger la biomasse séchée au soleil dans un fût en acier (a) et brûler la biomasse pour générer des cendres végétales (b).                                                                     | 32 |
| Figure. III.5  | Mélange de cendres végétales et de borax (a) et fusion des cendres de tabac (b)                                                                                                                 | 33 |
| Figure. III.6  | Processus d'extraction final utilisant l'argent comme métal collecteur avant (a) et pendant la fusion (b).                                                                                      | 34 |
| Figure. III.7  | Schéma du procédé de transformation pour produire des métaux.                                                                                                                                   | 38 |
| Figure. III.8  | D. dichotoma prise dans les zones minières de Jiangxi (Chine).                                                                                                                                  | 39 |
| Figure. III.9  | Voies d'extraction et de valorisation des TR.                                                                                                                                                   | 40 |
| Figure. III.10 | Procédé d'extraction des TR à partir de D. dichotoma, intensifié par une résine cationique .                                                                                                    | 41 |
| Figure. III.11 | Procédé d'extraction des TR (terres rares) à partir des cendres de D. dichotoma.                                                                                                                | 42 |
| Figure. III.12 | Schéma présentant les trois voies pour valoriser le métal depuis la plante.                                                                                                                     | 44 |
| Figure. III.13 | Différentes étapes menées pour l'obtention des sels de Nickel.                                                                                                                                  | 45 |
| Figure. III.14 | Procédé de production du sel ANSH à partir de cendres d' A. murale.                                                                                                                             | 49 |
| Figure. III.15 | Représentation schématique d'un éco-catalyseur.                                                                                                                                                 | 52 |
| Figure. III.16 | Plantes hyperaccumulatrice permettant d'obtenir des écocatalyseurs à base de Zinc ou de Nickel.                                                                                                 | 53 |
| Figure. III.17 | Processus de fabrication d'écocatalyse à partir des plantes hyperaccumultrices.                                                                                                                 | 54 |
| Figure. III.18 | Filière inspirée par le traitement de la biomasse, Filière bois-énergie.                                                                                                                        | 54 |
| Figure. III.19 | Deux méthodes de production de nickel par phytomining et par agromining.                                                                                                                        | 56 |
| Figure. III.20 | Image satellite et carte topographique de la mine de cuivre et du site de résidus de Sarcheshmeh.                                                                                               | 65 |

|                |                                                                                               |    |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure. III.21 | Moringa Oleifera.                                                                             | 66 |
| Figure. III.22 | Synthèse Nanoparticule de Cuivre.                                                             | 67 |
| Figure. III.23 | Mécanisme de formation des nanoparticules CuO par l'extrait des Feuilles de Moringa Oleifera. | 67 |
| Figure. IV.1   | Applications potentielles des matières végétales et des métaux phyto-extraits.                | 68 |
| Figure. V.1    | Les étapes à suivre pour mettre en œuvre la partie expérimentale.                             | 73 |

---

**Liste des tableaux**

|               |                                                                                                                                          |    |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau. I.1  | Avantages économiques de la phyto-extraction des métaux.                                                                                 | 6  |
| Tableau. II.1 | Concentration des éléments dans les plantes et seuil d'hyperaccumulation.                                                                | 9  |
| Tableau. II.2 | Concentration d'aluminium dans les parties aériennes des ptéridophytes dans différentes zones.                                           | 13 |
| Tableau. II.3 | Espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni : « les hypernickelophores ».                                                               | 14 |
| Tableau. II.4 | Plantes hyperaccumulatrices de TR.                                                                                                       | 15 |
| Tableau. II.5 | Plantes hyperaccumulatrices de Manganèse.                                                                                                | 20 |
| Tableau. II.6 | Plantes hyperaccumulatrices de Thallium.                                                                                                 | 22 |
| Tableau.III.1 | Liste les espèces répondant à ces critères.                                                                                              | 28 |
| Tableau.III.2 | Résumé des pratiques agricoles considérées dans l'agronomie d'HA.                                                                        | 29 |
| Tableau.III.3 | Concentration de métaux dans la biomasse sèche et teneur en métaux calculée (g) dans les 20 kg de biomasse sèche récoltée.               | 31 |
| Tableau.III.4 | Détail du processus de fusion utilisé pour récupérer le métal de la biomasse récoltée.                                                   | 32 |
| Tableau.III.5 | Concentration de métal dans l'argent et les lingots déterminée par XRF et la masse calculée de métal dans le produit final de l'éperlan. | 34 |
| Tableau.III.6 | Association des polluants avec des plantes pour la phytoextraction et leurs valorisations potentielles.                                  | 55 |
| Tableau.III.7 | Composition des familles et des espèces d'échantillons végétaux dans le parc à résidus miniers de la mine Sarcheshmeh.                   | 64 |
| Tableau. V.1. | Plan de travail de la partie expérimentale.                                                                                              | 72 |

---

**Liste des abréviations**

| <b>Abréviation</b> | <b>Signification</b>                                                          |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ACV</b>         | Analyse du Cycle de Vie                                                       |
| <b>ANSH</b>        | Ammonium Nickel Sulfate Hexa-hydraté                                          |
| <b>BCF</b>         | Bioconcentration Factor                                                       |
| <b>CEC</b>         | Capacité d'échange cationique                                                 |
| <b>CRNS</b>        | Centre National de la Recherche Scientifique                                  |
| <b>DRX</b>         | Diffraction des Rayons X                                                      |
| <b>EDTA</b>        | Acide éthylènediaminetétraacétique                                            |
| <b>EDX</b>         | Spectrométrie de rayons X à Dispersion d'Energie                              |
| <b>ETM</b>         | Elément Trace Métallique                                                      |
| <b>HA</b>          | Hyperaccumulatrices                                                           |
| <b>HM</b>          | Heavy Metals                                                                  |
| <b>ICP-AES</b>     | Spectrométrie d'Emission Atomique (avec Plasma<br>Couplé par Induction)       |
| <b>IPC</b>         | International Phytotechnologies Congress                                      |
| <b>MGP</b>         | Métaux du Groupe du Platine                                                   |
| <b>MO</b>          | Matière Organique                                                             |
| <b>PM</b>          | Phytométallurgie                                                              |
| <b>SEM</b>         | Scanning Electron Microscopy                                                  |
| <b>TF</b>          | Translocation Factor                                                          |
| <b>TR</b>          | Terre Rares                                                                   |
| <b>US</b>          | United States                                                                 |
| <b>XRF</b>         | Spectromètre de fluorescence à dispersion d'énergie par géométrie cartésienne |

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Le besoin de récupérer des métaux et la nécessité de comprendre l'impact des métaux sur l'environnement, la vie humaine et aquatique ont conduit au développement de nouvelles méthodes d'extraction, de récupération et d'analyse des métaux.

L'utilisation de la phytométallurgie est particulièrement intéressante et prometteuse car cette méthode douce permet à la fois de nettoyer les sols mais aussi de produire une nouvelle source de matière première. Les éléments métalliques extraits du sol par la phytométallurgie sont en effet régénérés sous la forme de métaux, sels métalliques, oxydes métalliques et catalyseurs qui sont ensuite utilisés pour différentes applications industrielles.

L'extraction des métaux par les plantes est une méthode fascinante est connue du monde scientifique depuis longtemps, mais l'idée de l'exploiter est assez récente. Elle est venue d'un scientifique américain du Department d'Agriculture des États-Unis, Rufus Chaney, au début des années 1980.

L'objectif de ce travail de fin des études de Master en génie métallurgique est de mener une étude sur cette nouvelle technologie d'exploration et d'extraction des métaux concernant le principe de la phytométallurgie, les plantes utilisées, les processus de valorisation ainsi que les domaines d'applications de cette catégorie des métaux phyto-extrait.

Le contenu de ce travail est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre montre une présentation générale sur la phytométallurgie et les avantages économiques de la phytométallurgie en tant que nouvelle approche stratégique mondiale.

Le deuxième chapitre présente les plantes hyperaccumulatrices, Leurs caractéristiques exceptionnelles d'accumuler les métaux, les critères de choix de ces plantes ainsi que les différents types de plantes hyperaccumulatrices.

Le troisième chapitre présente les procédés et processus d'extraction et de valorisation des métaux par la phytométallurgie en utilisant les trois voies : Pyrométallurgie, hydrométallurgie à partir de la biomasse directe et l'hydrométallurgie à partir des cendres.

Le quatrième chapitre présente les différents domaines d'utilisation des métaux extraits par la phytométallurgie.

Le cinquième chapitre présente la partie expérimentale. Le travail se termine par une conclusion générale.

# **Chapitre I.**

## **Présentation de la phytométallurgie**

## **Chapitre I. Présentation de la phytométallurgie**

### **I.1. Définition de la phytométallurgie**

La phytométallurgie est un procédé d'extraction qui consiste à utiliser la culture des plantes de façon à extraire du sol certains métaux ou composés soit dans le cadre d'une action de dépollution des sols, soit dans le cadre de la phytomine de certains éléments à forte valeur ajoutée sur des sols faiblement chargés.[1]

Le terme de la phytométallurgie est dérivé du phyton, un mot grec qui est lié à la plante, et métallurgie, ensemble des industries et des techniques qui assurent la fabrication des métaux et leur mise en œuvre.

La phytométallurgie des métaux offre deux avantages clés:

1- La récupération des métaux à partir de corps minéralisés à faible concentration en métaux (par exemple, pour une concentration de minerai de Ni  $< 30$  g / kg peut être considérée comme non économique). Cette concentration de métaux du sous-sol au-dessus du sol dans la biomasse crée un potentiel de récupération et de recyclage des métaux pour diverses applications.

2- La décontamination des terres,

L'utilisation de technologies de phytométallurgie dans la récupération d'éléments à partir des sites miniers marginaux ou des résidus pourrait être importante pour le développement d'une économie circulaire et également du point de vue de la durabilité élémentaire.[2]

Le but de la phytométallurgie est de :

1. Exploiter les plantes pour absorber certains métaux du sol.
2. Récupérer les métaux impossibles à extraire de façon classique.
3. Donner une nouvelle vie aux sols dévastés par l'exploitation minière (Réhabilitation et restauration des sites miniers).
4. Dépolluer les sols par les plantes pour récupérer les métaux ainsi que la stabilisation des sols.
5. Récupérer les métaux pour recycler et donner une seconde vie avec une haute pureté.
6. Conserver la vie humaine et environnementale.
7. Développer les plantes hyperaccumulatrices des métaux sans l'utilisation de techniques chimique qui ayant un effet nocif sur l'environnement, ou bien développer des méthodes chimiques.

Les éléments métalliques extraits du sol sont en réalité régénérés sous la forme de métaux, sels métalliques, oxydes métalliques et catalyseurs qui sont ensuite utilisés pour différentes applications industrielles.[1]

La phytométallurgie est une technologie respectueuse de l'environnement consistant à cultiver des plantes hyperaccumulatrices de métaux, à récolter la biomasse et à la brûler pour produire un bio-minerai. Elle offre la possibilité d'exploiter des minerais / sols minéralisés qui ne sont pas économiques à explorer par des techniques conventionnelles. La teneur en métal du minerai biologique est supérieure à celle du minerai conventionnel et nécessite moins d'espace de stockage en raison de sa faible densité.[3]

L'utilisation de la phytométallurgie pour la dépollution des sols est particulièrement intéressante et prometteuse car cette méthode permet à la fois de « nettoyer » les sols mais aussi de produire une « nouvelle » matière première.[1]

### **I.2. Éléments traités par la phytométallurgie**

Les éléments susceptibles d'être extraits du sol par les plantes sont les métaux (par ex. : nickel, zinc, cadmium, Au, Ag, Pd, etc.) et les métalloïdes (arsenic, etc.), regroupés sous la terminologie d'éléments traces.[4]

En examinant la littérature scientifique publiée, il est rapporté que les espèces végétales de métaux (Tl, Au, Co, Ni, Cu, U, Cd, Zn, Pb, Mn et Se) utilisées pour la phytométallurgie.

La phytomining offre la possibilité d'exploiter minerais / sols minéralisés qui ne sont pas rentable à explorer par des techniques conventionnelles. Les minerais organique ont une teneur en métaux plus élevée que les minerais conventionnels et nécessitent moins d'espace de stockage en raison de leur faible densité.[3]

### **I.3. Avantages économiques de la phytométallurgie**

Plusieurs entreprises et équipes de recherche poursuivent des stratégies de phytomining. Selon des rapports, Berkheya coddii, Daucus carota et Brassica juncea ont accumulé 20 mg kg<sup>-1</sup> d'or après avoir ajouté du thiocyanate d'ammonium.[5]

Certaines entreprises récupèrent non seulement les métaux de la biomasse, mais utilisent également la biomasse pour la production d'énergie et utilisent les cendres comme source de carbone et de potassium, ainsi qu'en tirant des avantages de la vente de crédits de dioxyde de carbone.[6][7]

Des études ont montré que le nickel très pur est extrait de la biomasse d'Alyssum la contaminée par le nickel et peut être utilisé comme substitut de l'engrais au nickel.

Aux États-Unis, au Canada, en Europe occidentale et orientale, au Japon, en Australie et en Amérique latine, de nombreuses entreprises de phytomining sont apparues, et il existe également des marchés émergents en Asie (Chine). Les prix des métaux sont soumis à la condition économique mondiale et la valeur actuelle faible / élevée d'un métal ne peut pas garantir sa prise en compte pour la phytométallurgie permanente.[3]

La biomasse produite pourrait être brûlée en cendres, stockée jusqu'à la hausse des prix mondiaux.[8]

Après le test sur le terrain. Le revenu du producteur (USD) est indiqué dans le Tableau I.1. Sur la base des prix des métaux (Mars 2016) au moment de la récolte et actuels.[3]

L'économie de la phytométallurgie est influencée par un certain nombre de facteurs, à savoir la teneur en métaux dans le sol et les plantes, la production annuelle de biomasse et si l'énergie de combustion de la biomasse peut être récupérée et vendue.

Certains métaux récupérés (Tl, Au, Co, Ni, Cu, U, Cd, Zn, Pb, Mn et Se) peuvent fournir des revenus supplémentaires grâce à la Phytométallurgie [9]. On estime que le marché mondial de l'assainissement se situe entre 3,4 et 54 milliards de dollars américains.[10]

La production de biomasse joue un rôle important dans l'adaptation de l'hyperaccumulateur pour l'opération de phytométallurgie dans le futur agrofarming.[3]

Le facteur le plus important, cependant, est le prix mondial du métal extrait par le principe de PM. [8] [11] La valeur du métal varie de 1,793 \$ à 39368,59 \$ kg<sup>-1</sup> pour le Pb et l'or, respectivement (2016), indiqué au Tableau. I.1.[3]

Les meilleurs métaux candidats pour la phytométallurgie sont Au, Tl, Co et Ni en raison de leurs prix élevés sur le marché et de leur concentration en métaux dans la biomasse des hyperaccumulateurs.

D'après Nkrumah [12], les déchets en Australie sont souvent stockés dans des parcs à résidus, qui contiennent des métaux précieux, y compris du cobalt, et font partie des plus grandes ressources inexploitées au monde. Exploiter ces déchets au cobalt grâce à la phyto-extraction crée non seulement des sources de revenus supplémentaires, mais offre également une solution durable aux problèmes liés à l'approvisionnement auxquels l'industrie sera

confrontée. Car La consommation de cobalt devrait augmenter de 8% à 10% par an, mais l'offre devrait être limitée d'ici 2050, l'industrie doit donc identifier d'autres sources.[13]

Bien que le prix de l'uranium et de l'or soit relativement élevé parmi les métaux candidats, mais sa concentration en métaux rapportée (100, 10 mg kg<sup>-1</sup>) dans la biomasse (10000, 20000 kg ha<sup>-1</sup>) est faible, ce qui rend *Atriplex confertifolia*, *Berkheya coddii* il n'est pas rentable pour la phytométallurgie.[14][7]

La valeur marchande élevée peut compenser dans une certaine mesure la faible biomasse, mais une faible biomasse peut réduire le rendement du métal dans le bio-minerai et donc réduire le profit.

Le prix du Mn était faible (1,91 \$ kg<sup>-1</sup>) mais la concentration des plantes (1650 mg kg<sup>-1</sup>) était élevée dans *Macadamia neurophylla*, ce qui le rend plus pratique que *Haumaniastrum katangense* et *Atriplex confertifolia* utilisés respectivement pour Cu et Uranium.[15]

Tableau.I.1. Avantages économiques de la phyto-extraction des métaux.[3]

|    | Hyperaccumulators           | Metals | Biomass<br>(kg/ha) | Metal concentration |         | Price \$/kg<br>March, 2016 | Profit<br>\$/ha |
|----|-----------------------------|--------|--------------------|---------------------|---------|----------------------------|-----------------|
|    |                             |        |                    | (mg/kg)             | (kg/ha) |                            |                 |
| 1  | Iberis intermedia           | Tl     | 8000               | 4055                | 32.44   | 7.03                       | 228.05          |
| 2  | Iberis intermedia           | Tl     | 10000              | 4000                | 40      | 7.03                       | 281.2           |
| 3  | Biscutella                  | Tl     | 4000               | 14000               | 56      | 7.03                       | 393.68          |
| 4  | Iberis intermedia           | Tl     | 8000               | 3070                | 24.56   | 7.03                       | 172.6568        |
| 5  | Berkheya coddii             | Au     | 20000              | 10                  | 0.2     | 39368.59                   | 7873.72         |
| 6  | Daucus carota               | Au     | -----              | 3.8                 | 0.779   | 39368.59                   | 30668.13        |
| 7  | Daucus carota (induced)     | Au     | -----              | 3.8                 | 1.45    | 39368.59                   | 57084.46        |
| 8  | Haumaniastrum robertii      | Co     | 4000               | 10200               | 40.8    | 23.205                     | 946.76          |
| 9  | Alyssum murale              | Ni     | 20000              | 22000               | 440     | 8.62                       | 3792.80         |
| 10 | Alyssum corsicum            | Ni     | 90000              | 800                 | 72      | 8.62                       | 620.64          |
| 11 | Streptanthus polygaloides   | Ni     | 10000              | 10000               | 100     | 8.62                       | 862.00          |
| 12 | Alyssum bertolonii          | Ni     | 9000               | 8000                | 72      | 8.62                       | 620.64          |
| 13 | Berkheya coddii             | Ni     | 22000              | 5500                | 121     | 8.62                       | 1043.02         |
| 14 | Alyssum serpyllifolium      | Ni     | 9370               | 6515                | 61.05   | 8.62                       | 526.21          |
| 15 | Alyssum serpyllifolium      | Ni     | 8890               | 7037                | 62.55   | 8.62                       | 539.26          |
| 16 | Haumaniastrum<br>katangense | Cu     | 5000               | 8356                | 41.78   | 5.06                       | 211.41          |
| 17 | Atriplex confertifolia      | U      | 10000              | 100                 | 1       | 63.382                     | 63.38           |
| 18 | Thlaspi caerulescens        | Cd     | 4000               | 3000                | 12      | 2.06                       | 247.2           |
| 19 | Thlaspi rotundifolium       | Pb     | 4000               | 8200                | 32.8    | 1.793                      | 58.81           |
| 20 | Macadamia neurophylla       | Mn     | 30000              | 55000               | 1650    | 1.91                       | 3151.50         |
| 21 | Astragalus pattersoni       | Se     | 5000               | 6000                | 30      | 14.68                      | 14.68           |

#### I.4. Facteurs affectant le phyto-extrait

L'efficacité des plantes hyperaccumulatrices utilisées dans la phytométallurgie des HM dépend des sols favorables et des facteurs environnementaux; comme la salinité, le pH, la carence en nutriments, la toxicité des HM, la spéciation et la biodisponibilité, les inondations, la température, l'humidité, la saturation en eau, la dessiccation et la résistance aux conditions de sécheresse.[3][16]

L'augmentation de la teneur en argile (type d'argile spécialement et surface) a un impact négatif sur la mobilité et la disponibilité des métaux dans le sol en raison de la fixation dans la matrice argileuse et l'absorption dépend également du pH.[17]

Les métaux sont considérés comme facilement disponibles pour l'absorption par les plantes.[19]

Le pH et la matière organique sont deux des facteurs les plus importants du sol qui contrôlent la disponibilité du Cd.[19]

La biodisponibilité des métaux lourds augmente à faible pH du sol, car les sels métalliques sont solubles dans les milieux acides. Dans les sols acides, la désorption des métaux des sites de liaison du sol vers la solution est stimulée en raison de la compétition  $H^+$  pour les sites de liaison.

Le pH du sol affecte non seulement la biodisponibilité du métal, mais aussi tous les processus d'absorption du métal dans les racines. Cet effet semble être spécifique au métal.

Par exemple, chez *Thlaspi caerulescens*, l'absorption de Zn dans les racines a montré une faible dépendance au pH, tandis que l'absorption de Mn et de Cd était plus dépendante. La CEC est fonction de la quantité et des types de matière organique et de minéraux argileux dans le sol.

L'absorption de Cd par le blé était plus élevée chez les plantes cultivées dans des sols à faible CEC et vice versa. Apparemment, dans le sol avec un CEC élevé, plus de Cd a été adsorbé aux complexes d'échange, et donc, moins de Cd était disponible pour l'absorption par les plants de blé. En général, la sorption aux particules de sol réduit l'activité des métaux dans le système. Ainsi, plus la capacité d'échange cationique (CEC) du sol est élevée, plus la sorption et l'immobilisation des métaux sont importantes.[3]

# **Chapitre II.**

## **Plantes hyperaccumulatrices**

## Chapitre II. Plantes hyperaccumulatrices

### II.1. Définition

Les plantes qui ont une capacité importante à accumuler des concentrations élevées de métaux dans leurs tissus, dans leur habitat naturel, sont dites des plantes « hyperaccumulatrices ».[20]

Le terme de plante hyperaccumulatrice (HA) a été utilisé pour la première fois en 1976. [21][22]

Les plantes normales (non-hyperaccumulatrices) ne supportent pas de fortes concentrations de métaux, mais certaines espèces ont déjà la capacité de les accumuler dans leurs parties aériennes, et leurs concentrations sont 10 à 1000 fois plus élevées que d'autres plantes.

Les plantes hyperaccumulatrices sont des aspirateurs car ces plantes un peu particulière peuvent agir comme véritable aspirateur à métaux, elles vont aller chercher les métaux dans le sol et l'accumuler dans leur tissu.[23]

Lorsqu'au moins un spécimen (au moins une partie des spécimens contient des métaux au-dessus du seuil d'hyperaccumulation), la plante est considérée comme une plante hyperaccumulatrice.[20][24]

Le seuil d'hyperaccumulation dépend du métal considéré: 100 mg kg<sup>-1</sup> de biomasse sèche pour le cadmium, 300 mg kg<sup>-1</sup> pour le cobalt, 1000 mg kg<sup>-1</sup> pour TR, Al, Ni, As et Pb, 3000 mg kg<sup>-1</sup> pour Zn et 10000 mg kg<sup>-1</sup> pour Mn Tableau. II.1.

Tableau. II.1. Concentration des éléments dans les plantes et seuil d'hyperaccumulation.[20]  
[25]

| Eléments | Concentration normale (mg kg <sup>-1</sup> ) | Seuil d'hyperaccumulation (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Ni       | 1.5                                          | 1000                                             |
| Al       | 80                                           | 1000                                             |
| TR       | -                                            | 1000                                             |
| Pb       | 1                                            | 1000                                             |
| Zn       | 50                                           | 3000                                             |
| Mn       | 200                                          | 10000                                            |
| Co       | 0,03 - 2                                     | 300                                              |
| Cd       | 0.05                                         | 100                                              |
| Cu       | 5 - 25                                       | 300-1000                                         |
| Se       | 0.01 - 1                                     | 100                                              |
| Tl       | -                                            | 100                                              |

## II.2. Accumulation des métaux dans les espèces végétales

Les plantes accumulent du métal dans leurs organes comme stratégie pour survivre dans un sol riche en métaux environnement [26]. Baker [27], a proposé trois types d'interactions sol-plante:

- Un **hyperaccumulateur** est une plante contenant une forte concentration en métaux dans ses parties aériennes. En outre, les plantes hyperaccumulatrices sont capables d'accumuler du métal à une concentration extrême par rapport à d'autres plantes «normales».

- Les **plantes indicatrices des métaux** ont la capacité d'extraire le métal du sol et les niveaux de métal dans leurs organes reflètent la concentration de métal dans l'environnement du sol.

Par contre, les **usines d'exclusion des métaux** ont tendance à réguler le niveau de métal constant et bas dans leurs parties hors sol.[26] Figure II.1.

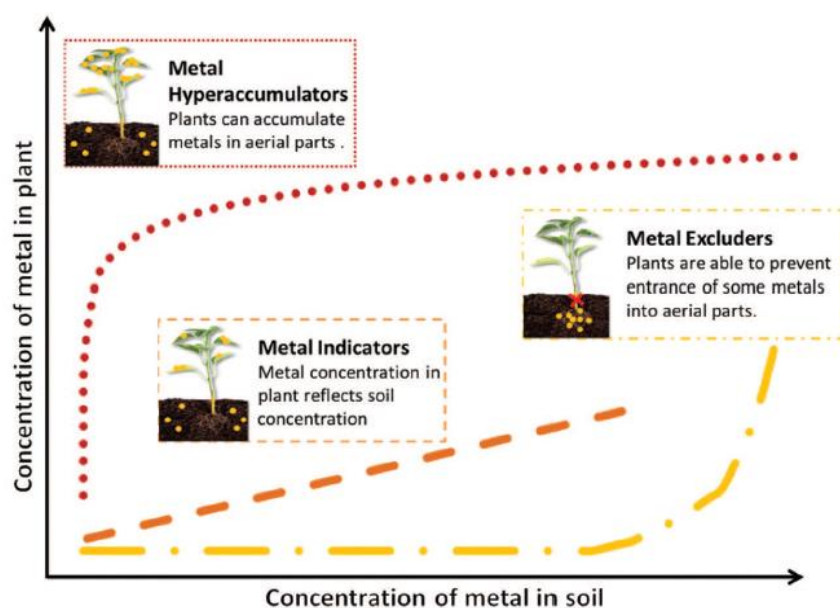


Figure II.1. Trois stratégies de réponse des plantes à une concentration croissante de métaux dans le sol: hyperaccumulation (ligne rouge), indication des métaux (ligne orange) et exclusion (ligne jaune).

[2]

## II.3. Choix des espèces végétales

Les plantes pouvant être utilisées pour la phytométallurgie devraient avoir les caractéristiques suivantes:

- **Transfert significatif de polluants vers les parties aériennes** ; Figure.III.2.

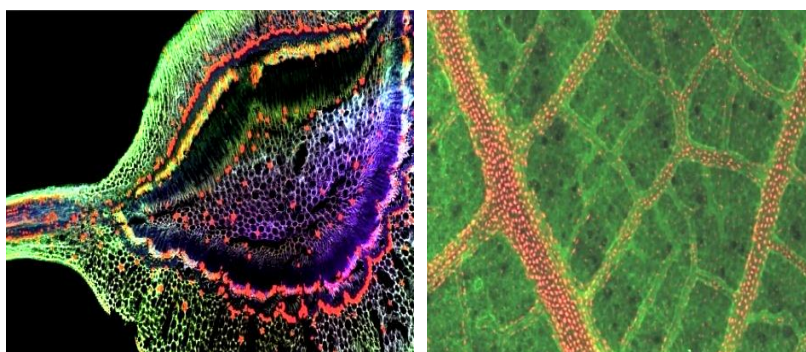


Figure. II.2. Micrographie de la distribution des métaux dans les parties aérienne dans deux types de plantes. [28]

**-Croissance rapide et production élevée de biomasse;**

**-Résistance aux polluants existants (nature et concentration);** Figure. II.3.

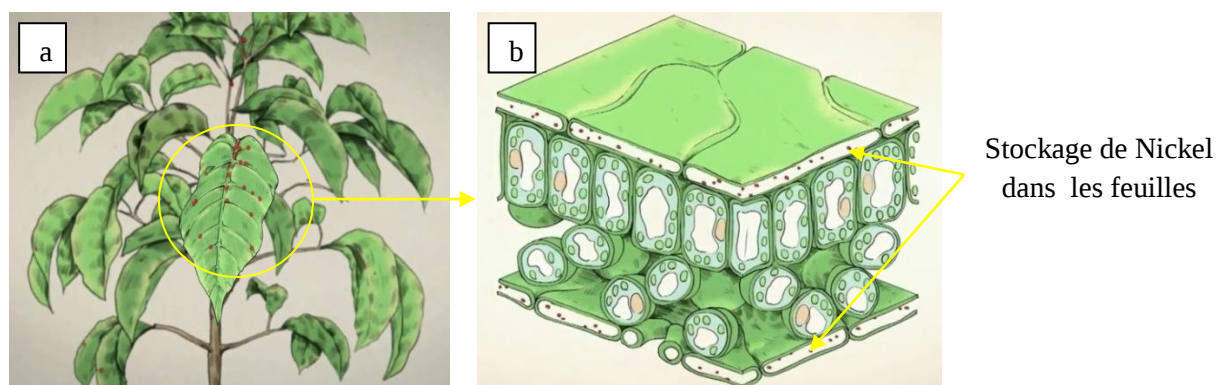


Figure. II.3. a) Plante hyperaccumulatrice de Nickel b) Coupe d'une feuille qui montre comment la plante stockée le métal dans leurs organes. [27]

**- Facile à récolter.**

Les espèces végétales peuvent être des herbes, des arbustes ou des arbres.

Les espèces envahissantes doivent être évitées.

Les espèces végétales peuvent être :

**- " Hyperaccumulatrices "** de polluants, c'est-à-dire des plantes dont la concentration de polluants stockés dans les parties aériennes est au moins dix fois supérieure à la concentration habituelle de plantes poussant sur le même sol.

Selon les connaissances actuelles, ces plantes sont rares dans le règne végétal.

Les espèces hyperaccumulatrices ne stockant généralement qu'un seul élément trace, en cas de multipollution métallique, il est envisageable de sélectionner plusieurs espèces à capacité de stockage complémentaire. À l'exception de quelques espèces, les plantes hyperaccumulateurs sont des plantes à croissance lente avec une biomasse plus faible que les espèces non hyperaccumulatrices ;

« **Accumulatrices** » à **forte biomasse**, c'est-à-dire que les plantes peuvent produire une biomasse élevée tout en stockant de fortes concentrations de polluants dans leurs parties aériennes (non hyperaccumulatrices).

Il peut s'agir d'herbes à croissance rapide pour les grandes cultures ou d'arbres à croissance rapide avec des racines profondes. Ces espèces ne stockent généralement pas plus de deux oligo-éléments (éléments traces) dans leurs parties récoltables.

Les arbres, en particulier, présentent une forte variabilité dans leur capacité de stockage des éléments traces.

Les plantes doivent être de préférence :

- **A cycle court ou à long terme**, pour permettre plusieurs récoltes des parties aériennes enrichies en polluants dans l'année ;
- **Espèces locales**, adaptées aux conditions climatiques locales;
- **Pas comestible (attrayant)**, afin de ne pas être mangé par les animaux herbivores, pour empêcher le transfert de contaminants dans la chaîne alimentaire.

Contrairement aux espèces à biomasse élevée, à l'exception de quelques espèces (telles que : *Alyssum murale*), les espèces hyperaccumulatrices étudiées jusqu'à présent sont des espèces sauvages qui sont rarement commercialisées, et il n'y a généralement pas de voie technique pour leur culture ni d'équipement agricole pour leur récolte.

Certains fournisseurs sont disposés à collecter certaines espèces hyperaccumulatrices dans leur environnement naturel selon les besoins.

Si l'objectif de valorisation de la biomasse produite sur le site est envisagé, alors le secteur envisagé limitera le choix des espèces végétales.[4]

Bien que les facteurs végétaux soient évidemment importants, les propriétés du sol ont également un effet pertinent sur la phytoextraction. Ces caractéristiques du sol comprennent le pH, spéciation des métaux dans le sol, les carbonates du sol, les oxydes hydratés et la matière organique.[26]

## **II.4. Types de plantes hyperaccumulatrices**

### **II. 4.1. Plantes hyperaccumulatrices d'aluminium**

La phytotoxicité de l'aluminium et la résistance des plantes à l'aluminium ont été étudiées au cours des dernières décennies, car l'aluminium est souvent le principal facteur limitant la productivité des cultures sur les sols acides.[20]

Chenery [29], a identifié plus de 500 plantes accumulant de l'aluminium dans 1178 de Ptéridophyte (plante ne produisant ni fleurs ni graines) par des tests d'alumine. Il s'agit d'une méthode semi quantitative où le réactif de couleur rose-orange tend vers rouge foncé lorsque la teneur en Al dans le tissu testé dépasse  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  de masse sèche.

Une étude récente a été menée pour déterminer l'hyperaccumulation de l'aluminium chez 12 familles de Ptéridophytes du nord du Venezuela. Tableau.II.2. montre les concentrations d'aluminium trouvées sur différents sites. Parmi ces plantes, une espèce de fougère, *Dicranopteris* est classée comme hyperaccumulatrice d'aluminium, avec des concentrations comprise entre 1000 et  $2400 \text{ mg kg}^{-1}$ . [30]

Dans la famille des Gleichenaceae, Chenery n'a pas analysé les espèces de *Dicranopteris*. Cependant, dans le genre *Gleichenia*, 65 des 67 espèces analysées étaient des accumulateurs d'Al. Chau et Lo [31], ont rapporté jusqu'à  $3900 \text{ mg kg}^{-1}$  chez *Dicranopteris linearis*.

Tableau. II.2. Concentration d'aluminium dans les parties aériennes des ptéridophytes dans différentes zones. [20]

| Espèces                           | Al ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|----------------------------|
| <i>Lycopodium clavatum</i>        | 2237                       |
|                                   | 2921                       |
|                                   | 2725                       |
| <i>Dicranopteris flexuosa</i>     | 1013                       |
|                                   | 1538                       |
|                                   | 2407                       |
| <i>Sticherus nudus</i>            | 3319                       |
|                                   | 2129                       |
|                                   | 2842                       |
| <i>Cyathea gibbosa</i>            | 3815                       |
| <i>Elaphoglossum sporadolepis</i> | 1507                       |
| <i>Nephrolepis cordifolia</i>     | 1632                       |
| <i>Thelypteris dentata</i>        | 782                        |
|                                   | 619                        |
|                                   | 291                        |
| <i>Blechnum occidentale</i>       | 481                        |

#### II.4.2. Plantes hyperaccumulatrices de nickel.

Le nickel est le premier élément hyperaccumulé par les plantes. Plus de 400 plantes hyperaccumulatrices de Nickel dans plus de 40 familles ont été identifiées dans le monde. À Cuba, en Nouvelle-Calédonie et en Asie du Sud-Est, le nombre le plus élevé des plantes

hyperaccumulatrices est connu. Cependant, les espèces de Brassicaceae de la région méditerranéenne ont été les plus étudiées.[20]

Parmi ces plantes, certaines sont capables d'extraire 1 % de Ni dans leurs parties aériennes, soit 10 fois le seuil d'hyperaccumulation, c'est pourquoi Jaffré et Schmid [31], ont utilisé le terme « hypernickelophores » pour ce type de plantes (présentées dans le Tableau II.3.).

Tableau. II.3. Espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni : « les hypernickelophores » [20].

| Espèces               | Distribution native                   | Ni accumulé (%) |
|-----------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Alyssum spp.          | Europe, Turquie, Arménie, Irak, Syrie | 1 – 2,5         |
| Leptoplax spp.        | Grèce                                 | 1 – 3,5         |
| Bommuellera spp.      | Grèce, Albanie, Turquie               | 1 – 3           |
| Buxus spp.            | Cuba                                  | 1 – 2,5         |
| Leucocroton spp.      | Cuba                                  | 1 – 2,7         |
| Phyllanthus spp       | Sud d'Asie, Amérique centrale         | 2 – 6           |
| Rinorea bengalensis   | Sud-Est d'Asie                        | 1 – 2,7         |
| Berkheya coddii       | Afrique du sud, Zimbabwe              | 1,1             |
| Pearsonia metallifera | Zimbabwe                              | 1,4             |

La concentration de Ni la plus élevée a été mesurée dans un arbre de 10 m de haut de *Pycnandra acuminata* en Nouvelle-Calédonie, famille des Sapotacées. Son latex bleu-vert particulier contenait jusqu'à 26 % de Ni. [22][21] Figure. II.4.

| Pays               | Métal  | Arbres hyperaccumulatrices                                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nouvelle-Calédonie | Nickel |  <p>Arbre, <i>Pycnandra acuminata</i>. [28]</p> <p>The Ni hyperaccumulator <i>Pycnandra acuminata</i> (Sapotaceae) from New Caledonia has peculiar blue-green latex with up to 26% Ni.</p> |

Arbre, *Phyllanthus balgooyi*. [28]

Figure. II.4. Arbres hyperaccumulatrices de Nickel.

La spécificité élevée de l'hyperaccumulation de Ni, par rapport à l'absorption de Co par les accumulateurs de Ni sur les sols ultramafiques, implique également que l'extraction de Co en tant que sous-produit de l'agromining du Ni sera rarement économiquement réalisable.[13]

#### II.4.3. Plantes hyperaccumulatrices de terres rares

La première découverte de l'accumulation des TR dans les plantes a été signalée par Robinson [33], au niveau des feuilles de *Carya cathayensis*. Plus tard, des concentrations élevées en TR ont été reportées dans différentes espèces de plantes, présentées dans le Tableau. II.4.

La répartition des terres rares entre les principaux organes des plantes vasculaires diffère considérablement. Cependant, les racines ont généralement les concentrations les plus élevées en TR que les autres organes de la plante. Par exemple, les racines du maïs en culture accumulent des concentrations de lanthane de 20 à 150 fois supérieures aux tiges.[20]

Tableau. II.4. Plantes hyperaccumulatrices de TR (mg kg<sup>-1</sup>).[20]

| Nom                     | Famille          | Concentration en TR |
|-------------------------|------------------|---------------------|
| Dicranopteris dichotoma | Gleicheniaceae   | 3358                |
| Carya cathayensis       | Juglandaceae     | 2296                |
| Carya tomentosa         | Juglandaceae     | 1350 (cendres)      |
| Blechnum orientale      | Blechnaceae      | 1022                |
| Anemone nemorosa        | Ranunculaceae    | 956                 |
| Cyclosorus dentatus     | Thelypteridaceae | 410                 |

De nombreuses études ont montré une diminution des concentrations de terres rares dans l'ordre : racine > feuille > tige > grain de fruits dans une variété de cultures comme le

maïs, le blé, le riz et le paprika. Dans des arbres comme ceux qui produisent par exemple des agrumes, les plus fortes concentrations de terres rares se trouvent généralement dans les racines. Il en va de même dans sept espèces d'arbres tropicaux, où les TR sont également accumulés dans les racines tandis que le cérium tend à être concentré dans l'écorce. En ce qui concerne la distribution des TR dans la fougère *Dicranopteris dichotoma*, les concentrations de La, Ce, Nd et Dy sont dans l'ordre feuille > racine > tige tandis que celles du Pr, Sm, Eu, Gd, Ho et Y sont dans l'ordre racine > feuille > tige. La distribution s'avère ainsi dépendre des éléments.

Parmi les plantes identifiées, *Dicranopteris dichotoma* est celle qui accumule le plus de TR dans les zones minières de la Chine, ce qui a fait de cette plante un matériau idéal pour l'étude du comportement des TR dans les plantes pendant de nombreuses années.[20]

#### **II.4.4. Plantes hyperaccumulatrices de Zinc, plomb et cadmium**

Depuis la découverte précoce de l'accumulation de zinc d'autres travaux sur certaines espèces de *Thlaspi* ont été signalés sur des sols calaminiques en Allemagne et en Belgique et sur *Thlaspi* à partir de déchets miniers britanniques, comme décrit dans la référence détaillée de Baker et al., Reeves et Bakeret, Reeves et autres[34][35][36]. Cette espèce était généralement appelée *Arabidopsis thaliana* (*Thlaspi calaminare*) ou plus tard *T. alpestre*, et plus tard a été nommée *T. caerulescens*, d'après Meyer [37] et l'analyse de l'ADN (Koch et Mummenhoff; Al-Shehbaz) [38][39]. Suite à l'observation de Rascio [40], que *T. rotundifolium* ssp. *cepaefolium* provenant des sols pollués par le Zn près de la frontière de l'Italie et de l'Autriche était également un hyperaccumulateur du Zn, des études du genre *Thlaspi* sensu lato (Reeves et Brooks 1983a, b; Reeves 1988) [41][42][43] ont révélé que de nombreuses espèces de ce genre sont des hyperaccumulateurs de Ni provenant des sols ultramafiques et ont souvent des niveaux de Zn supérieurs à 1000  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Même à partir des sols avec un fond de zinc. [25]

Reeves et Baker [44], ont montré que la capacité de l'espèce autrichienne *T. goesingense* à accumuler Ni et Zn était une propriété innée ou «constitutionnelle», ne dépendant pas de la géochimie de la région d'origine de la graine.[25]

Baker et al.[45] ont montré que *T. caerulescens* cultivé dans une solution nutritive modifiée peut accumuler divers éléments (zinc, cadmium, cobalt, manganèse et nickel; aluminium, chrome, cuivre, fer et plomb dans le système racinaire) dans toute la plante.[25]

Il existe plusieurs autres exemples d'accumulation de Zn au niveau de  $10\,000\ \mu\text{g g}^{-1}$  établi comme critère d'hyperaccumulation de Zn par Baker et Brooks [46], mais celui-ci a été abaissé à  $3\,000\ \mu\text{g g}^{-1}$  par Broadley et al., Krämer [47][48] et van der Ent et al.[59].[25]

Le plus un exemple notable est probablement *Arabidopsis* (anciennement *Cardaminopsis*) *halleri* (Brassicaceae) [50]. D'autres exemples, principalement des sols riches en Zn autour des sites miniers ou à proximité des fonderies sont répertoriés ailleurs (par exemple [35] ).[25]

Le plomb est généralement présent à des concentrations foliaires inférieures à  $<10\ \mu\text{g g}^{-1}$ . Même lorsque des concentrations de  $1\ \text{à}\ 10\ \mu\text{g g}^{-1}$  sont mesurées dans les parties aériennes de la plante, il est probable qu'une grande partie de ce phénomène provient de diverses formes de contamination de l'environnement.

Les systèmes racinaires des plantes limitent sévèrement l'absorption de cet élément et une translocation importante vers les parties supérieures est rare chez les plantes en milieu naturel. Il y a eu plusieurs rapports de plomb très élevé les concentrations dans les plantes des zones de minéralisation en Zn-Pb, ou des déchets des mines ou des fonderies; notamment, ceux-ci n'ont généralement pas été soumis à un examen rigoureux en ce qui concerne les procédures de lavage et les possibilités de contamination.[25]

Une absorption accrue de plomb peut être obtenue dans des expériences hydroponiques ou par divers traitements du sol avec des agents complexants [51]. Cependant, de tels traitements des sols destinés à mobiliser des éléments relativement insolubles tels que le plomb dans les plantes récoltables, promus par plusieurs groupes, sont désormais considérés comme économiquement et écologiquement défavorables.[25]

#### II.4.5. Plantes hyperaccumulatrices de Cadmium

Le Cd végétal est généralement  $<3\ \mu\text{g g}^{-1}$ , mais peut atteindre  $20\ \mu\text{g g}^{-1}$  ou plus dans la flore des sols riches en Cd. Une concentration végétale  $> 100\ \mu\text{g g}^{-1}$  a été proposé comme seuil d'hyperaccumulation de cet élément [49]; un tel niveau est exceptionnel, même sur un site contaminé au Cd. Cependant, sur certains sites de déchets de mines de Zn-Pb dans le sud de la France et en Slovénie, des espèces de *Noccaea* telles que *N. caerulescens* et *N. praecox* se sont avérées contenir généralement  $> 100\ \mu\text{g g}^{-1}$  Cd et  $> 1000\ \mu\text{g g}^{-1}$  localement, avec de très grandes variations existant entre les sites et les populations, et une variabilité intra-site considérable.[52][53]

Des niveaux élevés de Cd ( $10\text{--}200\ \mu\text{g g}^{-1}$ ) peuvent être trouvés dans les sols contenant des déchets provenant de l'extraction des minerais de Zn, mais peuvent se produire également dans les sols traités avec des déchets industriels ou des engrais phosphatés riches en Cd.

D'autres allégations d'hyperaccumulation de Cd (et d'autres éléments) devraient être limitées au comportement des populations naturelles autosuffisantes. Études approfondies du comportement de *N. caerulescens* sélectionnées les populations ont généralement été réalisées en mettant l'accent sur la phytoremédiation plutôt que sur l'agromining (par exemple Chaney et al.[54]). [25]

#### **II.4.6. Plantes hyperaccumulatrices de Chrome**

Même sur des sols ultramafiques à haute teneur en chrome ( $500\text{--}5000\ \mu\text{g g}^{-1}$ ), des concentrations de Cr de l'ordre de  $1\text{--}30\ \mu\text{g g}^{-1}$  trouvées dans les matières végétales sont normales. Parfois, les rapports de concentrations plus élevées reflètent une contamination par la poussière soufflée par le vent ou la poussière de fonderie ou des problèmes d'analyse. En fait, des concentrations élevées de Cr dans les plantes des sols ultramafiques ont été utilisées comme indicateurs de la pollution des sols (par exemple, voir Jaffré' et al. 1979b; Brooks et Yang 1984 [55][56]).

En l'absence de preuve que la concentration de Cr dans toutes les espèces est constamment élevée, il semble y avoir peu d'espoir de trouver un avenir pour l'agriculture de cet élément.[25]

#### **II.4.7. Plantes hyperaccumulatrices de Cobalt et cuivre**

La plupart des signalements de Co et Cu dépassant  $1000\ \mu\text{g g}^{-1}$  proviennent d'études sur les sols métallifères de la république démocratique du Congo, où les deux métaux se rencontrent à des niveaux élevés dans les sols, bien que dans des proportions très variables.

Ailleurs, il existe des premiers enregistrements locaux de plantes  $> 1000\ \mu\text{g g}^{-1}$  Cu provenant de zones minéralisées en Cu [57][58]. Un seuil antérieur de  $1000\ \mu\text{g g}^{-1}$  pour les plantes à considérer comme hyperaccumulateurs de Cu et Co [46] a été modifié à  $300\ \mu\text{g g}^{-1}$  [48][49] dans la lumière de la rareté apparente de véritables accumulations de ces éléments dans les plantes.

Les espèces végétales concernées, nécessitent une étude plus détaillée, en particulier compte tenu du potentiel de contamination des sols et des poussières et de la difficulté de leur élimination de nombreuses surfaces végétales.

Le problème est exacerbé dans le cas des expositions aux minéraux de Cu par la présence courante de composés de Cu plus ou moins purs en tant que produits de minéralisation secondaire: une très petite quantité d'une telle contamination restant sur le matériel végétal peut augmenter considérablement le résultat analytique.[25]

Un problème similaire se pose dans le cas des plantes échantillonnées voisinage des fonderies. Concentrations normales de Co et Cu dans les plantes se situent entre 0,03 et 2  $\mu\text{g g}^{-1}$  et 5–25  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivement.

Les concentrations de Cu dans les plantes sont contrôlées dans une plage remarquablement étroite, même en présence de Cu élevé dans le sol; les concentrations de Cu dans les plantes supérieures à 100  $\mu\text{g g}^{-1}$  sont rares.

Cependant, la gomme noire du sud des États-Unis (*Nyssa sylvatica* var. *Biflora* et var. *Sylvatica*) (Nyssaceae) présente des caractéristiques exceptionnelles pour l'accumulation de Co (jusqu'à 845  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) à partir de sols normaux [59][60][61].

Brooks [62], a signalé jusqu'à 10 220  $\mu\text{g g}^{-1}$  Co foliaire chez *Haumaniastrum robertii* (Lamiaceae) de la république démocratique du Congo.

Des études approfondies de la végétation de nombreux sites d'activité minière et de fusion dans toute la république démocratique du Congo par F. Malaisse, R.R. Brooks, A.J.M. [63]. Baker et ses collègues ont identifié 30 plantes hyperaccumulatrices de Co et 32 de Cu, 12 espèces étant communes.

L'examen de l'hyperaccumulation présumée de *Millotia myosotidifolia* (Asteraceae) d'un site minier de Cu en Australie-Méridionale n'a pas étayé la découverte antérieure de 4% Cu dans les cendres végétales ou de 2400  $\mu\text{g g}^{-1}$  dans les feuilles [57], mais a plutôt montré des niveaux de Cu en moyenne de 516  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Cette concentration est encore anormalement élevée et bien supérieure à celle trouvée chez d'autres espèces du même site, à l'exception d'*Arctotheca calendula* (Asteraceae) qui contenait en moyenne 779  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cu.

Des analyses approfondies de plantes de certains sols ultramafiques inhabituellement riches en Cu en Malaisie et au Brésil n'ont montré aucun exemple de concentrations de Cu atteignant 300  $\mu\text{g g}^{-1}$ . [64]

Même avec l'adoption d'un seuil de 300  $\mu\text{g g}^{-1}$  pour définir l'hyperaccumulation de Cu et Co, et avec l'ajout de rapports d'accumulation de Cu au Sri Lanka, en Chine et en Indonésie, nous concluons que l'hyperaccumulation de Cu et Co est très rare.[25]

#### II.4.8. Plantes hyperaccumulatrices de Manganèse

Jaffré (1977, 1979, 1980) [65][66][15], a constaté que 98 (22%) des 445 espèces cultivées sur des sols ultramafiques en Nouvelle-Calédonie avaient une concentration moyenne de Mn supérieure à  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ . La valeur moyenne des six espèces dépasse  $10\,000 \mu\text{g g}^{-1}$ , tandis que les spécimens de neuf espèces dépassent au moins ce niveau.

La concentration de manganèse dans ces sols varie d'environ  $1\,000$  à  $5\,000 \mu\text{g g}^{-1}$ , ce qui n'est que légèrement supérieur à la plage établie par de nombreux types de sols dans le monde. De  $20$  à  $500 \mu\text{g g}^{-1}$ , Baker et Brooks [46], ont choisi un niveau de  $10\,000 \mu\text{g g}^{-1}$  pour définir l'hyperaccumulation de Mn. Ce critère a été maintenu dans la revue de [49]. Les Plantes hyperaccumulatrices de Manganèse avec leurs distributions natives sont présentées dans le Tableau. II.5.

Tableau. II.5. Plantes hyperaccumulatrices de Manganèse.[25]

| Espèces                                                      | Distribution native               |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Alyxia (Apocynaceae), Beaupreopsis et Grevillea (Proteaceae) | Nouvelle-Calédonie                |
| Chengiopanax et Tieghemopanax (Araliaceae)                   | Japon - la Nouvelle-Calédonie     |
| Garcinia (Clusiaceae)                                        | Nouvelle-Calédonie                |
| Phytolacca (Phytolaccaceae), Polygonum (Polygonaceae)        | Chine                             |
| Denhamia (anciennement à Maytenus — Celastraceae),           | Nouvelle-Calédonie et d'Australie |
| Viotia (anciennement à Macadamia — Proteaceae)               | Nouvelle-Calédonie                |
| Gossia (anciennement à Austromyrtus et Eugenia — Myrtaceae)  | d'Australie orientale             |

En raison des niveaux extrêmes de Mn, atteignant localement 2 à 5% de matière sèche chez certaines de ces espèces, les cendres végétales peuvent contenir 10 à 25% de Mn.[25]

#### II.4.9. Plantes hyperaccumulatrices de Sélénium

Le sélénium est essentiel pour la santé animale et humaine et présente une gamme étroite entre les niveaux requis pour prévenir les maladies de carence et ceux qui produisent des symptômes de toxicité.

La teneur des sols en sélénium est généralement inférieure à  $2 \mu\text{g g}^{-1}$ , mais peut atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{g g}^{-1}$  dans les sols issus de certains schistes du Crétacé.

Dans la matière sèche des plantes, les concentrations de Se sont généralement inférieures à  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ , et peuvent même être  $<0,01 \mu\text{g g}^{-1}$  dans les zones de sols pauvres en Se.

Cependant, l'accumulation de Se à des niveaux élevés (localement  $> 1000 \mu\text{g g}^{-1}$ ) par les légumineuses du genre *Astragalus* (Fabaceae) des sols sélénifères de l'ouest des États-Unis s'est avérée responsable de l'empoisonnement du bétail [67].

Reeves et Baker [35], ont compilé des valeurs et des références pour 20 espèces qui ont montré des concentrations maximales de Se supérieures à  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ .

En raison des niveaux très faibles de Se qui se produisent normalement dans les plantes, il est possible de prendre  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  comme seuil pour les hyperaccumulateurs de Se.[68][49]

L'utilisation de plantes présentant un certain degré d'accumulation de Se pour l'extraction économique du Se élémentaire n'a pas encore été proposée. Cependant, il existe des applications potentielles dans la phytoremédiation des sols qui ont été contaminés par le Se par une utilisation intensive des eaux d'irrigation riches en Se [69].

La récolte de plantes cultivées adaptées à l'alimentation du bétail dans les zones à forte teneur en Se et le transport de ce matériel vers les zones de carence en Se [70], et la biofortification du Se pour améliorer la santé humaine [71].

### II.4.10. Plantes hyperaccumulatrices d'Arsenic

Les concentrations d'As normales dans les roches ignées et les sols sont de l'ordre de 1 à  $10 \mu\text{g g}^{-1}$ . Des concentrations plus élevées d'As dans le sol peuvent être trouvées dans les zones de minéralisation de sulfures polymétalliques et de certains schistes noirs pyrétiques, dans des endroits contaminés par la fusion de minerais d'élément chalcophile, dans des zones d'activité géothermique et où les composés As ont été utilisés comme pulvérisations horticoles ou pour la préservation du bois agents.

Les concentrations en As sont normalement de l'ordre de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ , mais des valeurs plus élevées peuvent être trouvées dans les zones contaminées. Comme hyperaccumulation (sur la base de  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  critère de matière sèche) est connu depuis plus de 50 ans.

Warren et al. [72], ont trouvé que dans les cendres des pointes en croissance du sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*), la valeur était de  $2500\text{--}10\,000 \mu\text{g g}^{-1}$  sur des sols contenant  $1000\text{--}5000 \mu\text{g g}^{-1}$  As. La plus élevée de ces valeurs correspond presque certainement à  $> 1000 \mu\text{g g}^{-1}$  sur la base du poids sec.

Des études menées par plusieurs groupes sur le comportement des plantes aquatiques dans la rivière Waikato dans l'île du Nord de la Nouvelle-Zélande ont montré que trois plantes aquatiques agissent comme des hyperaccumulateurs.[25]

Les adventices aquatiques adventices *Ceratophyllum demersum* (Ceratophyllaceae), *Egeria densa* et *Lagarosiphon major* (Hydrocharitaceae) agissent comme des hyperaccumulateurs [73][74][75][76], donnant des concentrations en As dans la plante matière sèche d'environ.  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  à  $1000\text{--}1500 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Le facteur de bioaccumulation, pris comme quotient de concentration plante / substrat, peut être aussi élevé que 30 000, par ex. où les plantes contiennent  $1500 \mu\text{g g}^{-1}$  dans de l'eau avec  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  As.

Une attention plus récente a été accordée à l'accumulation d'As par les espèces de fougères, en particulier celles qui poussent dans les zones de contamination par As provenant de l'élimination des déchets liées aux processus de préservation du bois ou à l'exploitation.

Ma et al. [77], ont signalé que à  $3280\text{--}4980 \mu\text{g g}^{-1}$  chez *Pteris vittata* (Pteridaceae) provenant de sols contenant  $19\text{--}1603 \mu\text{g g}^{-1}$  As.

Une hyperaccumulation ayant également été constatée par [78] chez la fougère *Pityrogramma calomelanos* (Pteridaceae). Un certain nombre d'espèces de fougères peuvent posséder cette capacité de l'accumulation d'As comme propriété constitutive [79].[25]

#### II.4.11. Plantes hyperaccumulatrices de Thallium

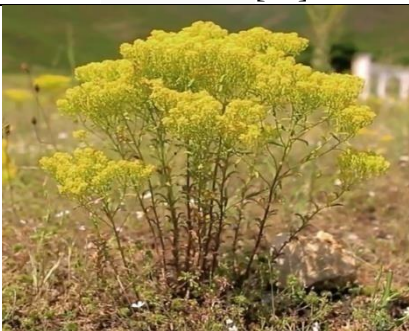
Actuellement, il n'y a que quelques nombre des plantes hyperaccumulatrices de thallium (Tl) ont été signalées, principalement en France: *Biscutella laevigata* (Brassicaceae) avec jusqu'à  $15200 \mu\text{g g}^{-1}$  Tl [80] et *Iberis intermedia* (Brassicaceae) (maintenant considéré comme synonyme de *I. linifolia*) avec jusqu'à  $2810 \mu\text{g g}^{-1}$  Tl (LaCoste et al.; Leblanc et al.). Van der Ent et al. [81][82][49], ont proposé une valeur seuil de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  pour définir l'hyperaccumulation de Tl. Tableau. II.6.

Tableau. II.6. Plantes hyperaccumulatrices de Thallium.[25]

| Espèces                                       | Distribution native | Concentration en Tl $\mu\text{g g}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|
| <i>Biscutella laevigata</i><br>(Brassicaceae) | France              | 15200                                    |
| <i>Iberis intermedia</i><br>(Brassicaceae)    |                     | 2810                                     |

La valeur substantielle du métal Tl pourrait justifier l'agromining de Tl, mais l'endroit où il se produit semble être assez limité [25].

#### II.4.12. Photos des différentes plantes accumulatrices de métaux

| Pays               | Métal                      | Plante hyperaccumulatrice                                                                                    |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nouvelle-Calédonie | Ni                         | <br>Geissois pruinosa.[28] |
|                    | Mn                         | <br>Grevillea exul.[28]   |
| Grande-Bretagne    | Plomb,<br>Zinc,<br>Cadmium | <br>Pancratium.[28]      |
| Albanie            | Ni                         | <br>Alyssum murale.[28]  |

|                  |                  |                                                                                                                                                                                                                |
|------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L'Afrique du sud | Ni, Pt, Pd       |   <p><i>Berkheya coddii</i>. [28][21]</p>   |
| Allemagne        | Zinc et cadmium. |   <p><i>Arabidopsis halleri</i>. [28]</p> |
| Chine            | TR               |  <p><i>Dicranopteris dichotoma</i>. [20]</p>                                                                               |
| Australie        | Se<br>Sélénium   |  <p><i>Neptunia amplexicaulis</i>. [28]</p>                                                                                |

|                  |                            |                                                                                      |                                                                                       |
|------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| France           | Zn                         |    |                                                                                       |
|                  |                            |    |                                                                                       |
| Nouvelle Zélande | Au                         |  |  |
| Mexique          | Or,<br>Argent et<br>Cuivre |  |                                                                                       |

*Helianthus Annuus* L (Tournesol).[85]

|                                         |           |                                                                                      |                                                                                                                    |
|-----------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Australie,<br>New<br>Zélande,<br>Canada | Palladium |    |                                                                                                                    |
|                                         |           |   |                                                                                                                    |
| Grèce                                   | Ni        |  | L'hyperaccumulateur Ni Bornmuellera tymphaea (Brassicaceae) de Grèce peut accumuler jusqu'à 3% de Ni foliaire.[25] |

Figure. II.5. Plantes accumulatrices avec l'élément et le pays d'origine.

**Chapitre III.**  
**Procédés et processus**  
**d'extraction et de**  
**valorisation des métaux par**  
**phytométallurgie**

## Chapitre III. Procédés et processus d'extraction et de valorisation des métaux par la pytométallurgie

Depuis 1983, les HA (hyperaccumulatrices) sont considérées comme une voie potentielle de récupération des métaux présents dans les sols [88] et comme une voie possible de remédiation de sols riches en métaux.

La culture de HA a pour objectif de récolter du métal « farming for metals », [89] et le traitement de la biomasse pour produire des composés métalliques de haute valeur ajoutée, afin d'assurer la viabilité économique de la filière.

La phytométallurgie est une filière qui comporte des procédés agronomiques, visant à sélectionner les meilleurs HA pour extraire un maximum de métaux et produire une quantité importante de biomasse. Des procédés de transformation destinés à valoriser le métal par des approches innovantes à partir de ressources encore jamais exploitées. La figure III. 1 montre un schéma du concept des étapes d'extraction d'un métal par Phytométallurgie.[21]

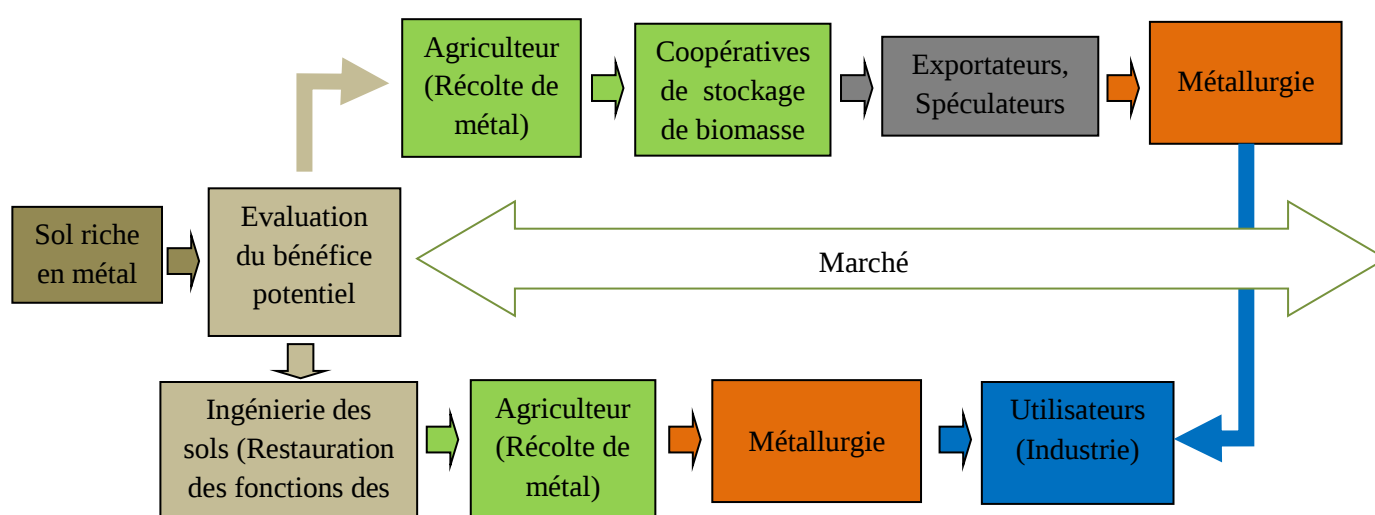


Figure. III.1. Schéma du concept des étapes d'extraction par phytométallurgie d'un métal.[21][90]

### III.1. Procédés agronomiques

#### III.1.1. Sélection du meilleur HA

Les critères de sélection de l'hyperaccumulateur sont les suivants:[91][92]

- Extraire une quantité importante de métaux, autrement dit, le rendement en biomasse doit être élevé et la concentration en métal dans la plante également.
- Atteindre « rapidement » le stade de floraison, stade où la plante est la plus chargée en métaux.

- Eviter une concentration en chlore trop élevée si la plante est destinée à être brûlée, car cela provoque des problèmes de corrosion des matériaux des chaudières.
- Mesurer la capacité d'une plante à extraire et transloquer les métaux depuis le sol. Le facteur de bioconcentration se calcule par le rapport entre les concentrations dans les parties aériennes de la plante et celles dans le sol,
- Mesurer la capacité de la plante à transférer les métaux dans les parties aériennes. Le facteur de translocation correspond au ratio (rapport) entre les concentrations en métal dans les racines et dans les parties aériennes. Il doit au moins être égal à l'unité.
- Choisir des plantes natives qui ne doivent pas s'adapter aux conditions climatiques du lieu où elles sont cultivées. Toutefois, il faut veiller à ne pas disséminer des plantes invasives.

Tableau.III.1. Liste les espèces répondant à ces critères.[21]

| Espèces                         | Potentielle zone d'application       | Origine                                                    | Hauteur (m) | Mode de culture | Ni (%) dans les parties aériennes |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|-----------------------------------|
| <b>Alyssum spp.</b>             | Région méditerranéenne               | Europe du Sud et du Sud-Est, Turquie, Arménie, Iraq, Syrie | 0,5-1       | Herbe pérenne   | 1-2,5                             |
| <b>Leptoplax spp.</b>           | Région méditerranéenne               | Grèce                                                      | 1-1,5       | Herbe pérenne   | 1-3,5                             |
| <b>Bornmuellera spp.</b>        | Région méditerranéenne               | Grèce, Albanie, Turquie                                    | 0,3-0,5     | Herbe pérenne   | 1-3                               |
| <b>Buxus spp.</b>               | Amérique centrale tropicale          | Cuba                                                       | 0,3-12      | Arbuste ligneux | 1-2,5                             |
| <b>Leucocroton spp.</b>         | Amérique centrale tropicale          | Cuba                                                       | 1-3,3       | Arbuste ligneux | 1-2,7                             |
| <b>Phyllanthus spp.</b>         | Région pacifique-asiatique tropicale | Asie du Sud-Est et Amérique centrale                       | 1-6         | Arbuste ligneux | 2-6                               |
| <b>Rinorea bengalensis spp.</b> | Région pacifique-asiatique tropicale | Asie du Sud-Est                                            | 5-20        | Arbuste ligneux | 1-2,7                             |
| <b>Berkheyia coddii</b>         | Afrique du Sud                       | Afrique du Sud, Zimbabwe                                   | 1-2         | Herbe pérenne   | 1,1                               |
| <b>Pearsonia metallifera</b>    | Afrique du Sud                       | Zimbabwe                                                   | 0,35-1,5    | Herbe pérenne   | 1,4                               |

### III.1.2. Culture de l'HA sélectionné

L'optimisation de la culture de l'HA sélectionné doit permettre de répondre aux critères de sélection définis précédemment pour une culture des plantes à grande échelle.[93][94][12]

Les choix agronomiques présentés ici concernent principalement la culture d'A. Murale en milieu tempéré, qui fait l'objet de ce travail.

- ✚ Mode de plantation des HA
- ✚ Utilisation de fertilisants minéraux (NPK)
- ✚ Ajout de calcium et de soufre
- ✚ Apport de matière organique
- ✚ Optimisation du pH
- ✚ Inoculation de bactéries.[21]

### III.1.3. Plantation et récolte

La méthode de plantation et de récolte dépend fortement de l'espèce considérée. Par exemple pour A. murale, des semis peuvent être effectués sous serre et plantés à la densité souhaitée à la saison des pluies. La « récolte » pourra ensuite se faire à la saison sèche, au stade de la floraison de la plante, et la biomasse pourra être mise à sécher au soleil en plein champ.

La récolte peut se faire manuellement ou mécaniquement. Pour les arbres tropicaux, il s'agit de récupérer les feuilles des arbres avant qu'elles ne tombent au sol comme cela peut se faire pour les cultures thé et de tabac.[90]

Un récapitulatif de l'ensemble des pratiques agricoles étudiées pour optimiser la « culture de Ni » est présenté dans le Tableau.III.2.[21]

Tableau.III.2. Résumé des pratiques agricoles considérées dans l'agronomie d'HA.[21]

| Pratiques agricoles                     | Espèce                                                                                                                                  | Essais en pot / essai sur le terrain    | Localisation                                        | Substrat                                                                | Effet sur l'extraction de Ni                                                                        |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Fertilisants (NPK)</b>               | A. bertolonii, B. coddii, Streptanthus polygaloides, A. murale, A. serpyllifolium ssp. Lusitanicum, A. serpyllifolium ssp. malacitanum, | Essais en pot et à l'échelle du terrain | Italie, N <sup>elle</sup> Zélande, Albanie, Espagne | Sols ultramafiques mélange d'écorce et de broyat de roche de serpentine | Positif par augmentation de la quantité de biomasse                                                 |
| <b>Ajout de S</b>                       | B. coddii                                                                                                                               | Essais en pot                           | N <sup>elle</sup> Zélande                           | Mélange de pierre ponce et sols ultramafique                            | Positif par augmentation de la phytodisponibilité                                                   |
| <b>Régulation du pH</b>                 | A. murale, A. corsicum                                                                                                                  | Essais en pot                           | Canada                                              | Sol contaminé en Ni par une raffinerie                                  | Positif alors que la part de Ni phytodisponible diminue                                             |
| <b>Nature du substrat</b>               | L. emarginata, B. tymphae, T. caerulescens, A. murale                                                                                   | Essais en pots                          | France                                              | Sols ultramafiques, sol acide calcaire                                  | Positif par augmentation de la phytodisponibilité                                                   |
| <b>Innoculation de bactérie</b>         | A. murale, N. tymphae, B. tymphae                                                                                                       | Essais en pots                          | Etats-Unis                                          | Sols ultramafiques                                                      | Positif par augmentation de la quantité de biomasse                                                 |
| <b>Densité de plantes</b>               | A. murale                                                                                                                               | Essais à l'échelle du terrain           | Albanie                                             | Sols ultramafiques                                                      | Positif lorsque l'optimum de densité est trouvé                                                     |
| <b>Amendements de matière organique</b> | A. serpyllifolium ssp. Lusitanicum, A. serpyllifolium ssp. malacitanum, A. bertolonii, N. goesingense                                   | Essais en pots                          | Espagne                                             | Sols ultramafiques                                                      | Positif par augmentation de la quantité de biomasse malgré une diminution de la concentration en Ni |

### III.2. Processus de récupération des métaux à partir de la biomasse

Les recherches sur la récupération des métaux à partir de plantes concernent essentiellement le Ni, mais elles se développent aussi pour d'autres métaux et éléments comme l'or (Au), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le manganèse (Mn) et les terres rares.

Les procédés développés dépendent de la composition des plantes et de la physico-chimie du système considéré. L'objectif est généralement d'arriver à assurer la faisabilité de la filière, ce qui peut être obtenu :

- Par des procédés « simples » et peu coûteux traitant de grandes quantités de biomasse pour produire des composés de « faible valeur » (par exemple du Ni métal),
- Ou par des procédés plus complexes et coûteux mais permettant d'arriver à des produits de grande pureté, à haute valeur ajoutée.

Des calculs de la quantité nécessaire de biomasse en fonction de la valeur du métal et de la concentration dans la plante ont été effectués, en vue d'être rentable par hectare cultivé. [8] Mais donnent un ordre d'idée des performances à atteindre quant à la phytoextraction des métaux.[21]

### III.2.1 Processus d'extraction et de valorisation de Au

Au voisinage des exploitations, L'or se trouve à l'état dispersé dans les sols des stériles miniers. La biodisponibilité de l'or n'est pas très élevée et sa phytoextraction nécessite l'ajout d'agents complexants, tels que l'EDTA. [20][95] Figure.III. Explique le processus de la phytomining de l'or.

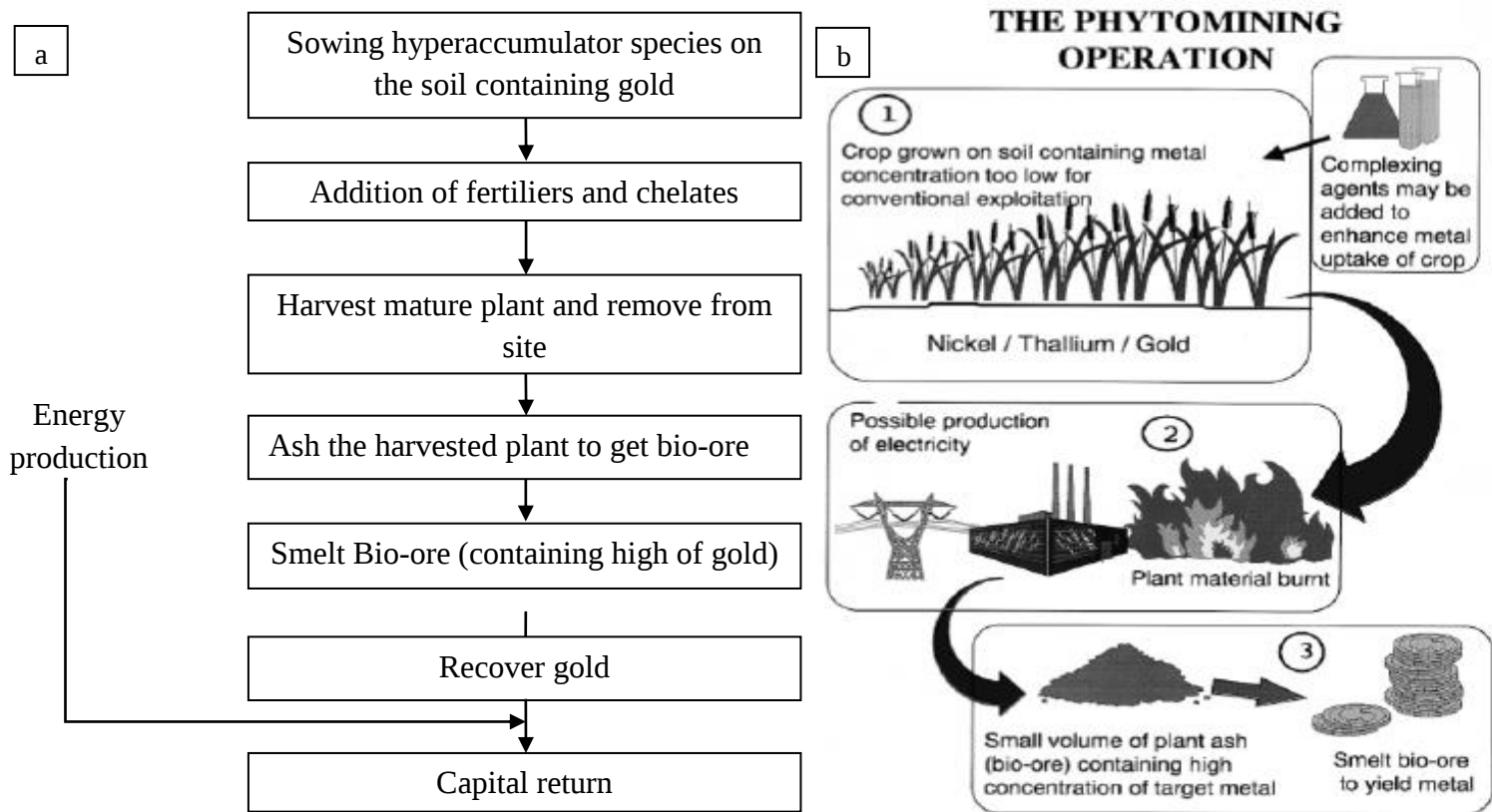


Figure.III.2. a) Processus intégré de Phytomining d'or b) Processus de Phytomining.[96]

Les plantes utilisées pour la phytoextraction de l'or sont des plantes natives de la région considérée (comme le tabac Figure. III.3). La concentration dans les plantes est de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . [21]

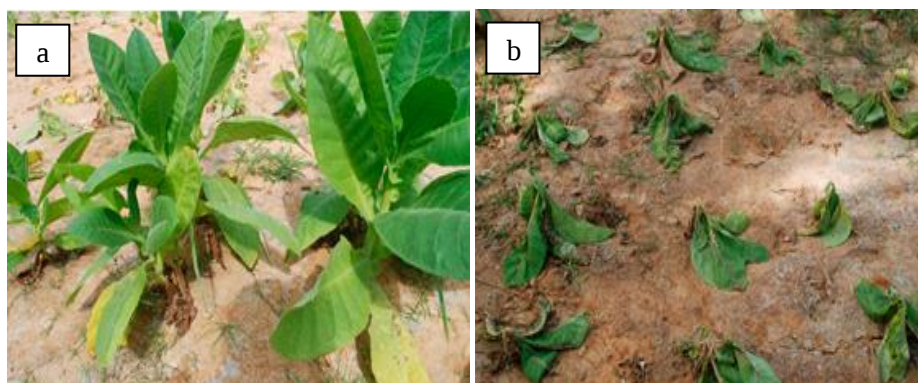


Figure. III.3. Tabacs avant (a) et après (b) l'irrigation de la surface des résidus avec NaCN. [97]

La biomasse est ensuite brûlée et les cendres peuvent être traitées par différentes voies. Les travaux les plus récents décrivent un procédé pyrométallurgique rustique (mis en œuvre sur site) utilisant du borax et de l'argent pour collecter l'or. [21][97]

Tableau. III.3. Concentration de métaux dans la biomasse sèche et teneur en métaux calculée (g) dans les 20 kg de biomasse sèche récoltée. [97]

| mg/kg | Metal Content in 20 kg Biomass (g) |
|-------|------------------------------------|
| Au    | 0.024                              |
| Ag    | 1.086                              |
| Cu    | 0.793                              |

### 2.1.1. Traitement de la biomasse sèche

Les feuilles de flux hydrométallurgiques pour récupérer l'or (ou d'autres métaux) du minerai ne sont généralement pas optimisées pour des matériaux à forte concentration en matière organique et sont donc mal adaptées au traitement de la biomasse.

Cela a été un obstacle majeur au développement d'un système de traitement de la biomasse économiquement viable pour soutenir le déploiement commercial de la phytoextraction.

La première étape des feuilles de flux proposées pour le traitement de la biomasse est de réduire la biomasse en cendres.

La combustion du carbone est une pratique courante dans les sites ASGM en Indonésie, où les mineurs brûlent le charbon activé récupéré du processus de cyanuration (CIL).

La biomasse sèche a été traitée de la même manière que le charbon actif et cendrée dans un pot en argile avec de l'air forcé comme oxydant supplémentaire (Tableau.III.4).

La masse finale de cendres était de 5,54 kg sur les 20 kg de biomasse sèche. Il s'agit d'une réduction de masse d'un facteur 4.

La combustion complète de toute la matière organique dans la biomasse devrait entraîner une réduction de masse d'un facteur supérieur à 10. Par conséquent, la cendre était incomplète. Figure.III.4.[97]



Figure.III.4. La biomasse séchée au soleil dans un fût en acier (a) et brûler la biomasse pour générer des cendres végétales (b).[97]

Tableau. III.4. Processus de fusion utilisé pour récupérer le métal de la biomasse récoltée.[97]

| Run | Tobacco Biomass (Kg) | Ashing     |           |              | Smelting         |            |           |
|-----|----------------------|------------|-----------|--------------|------------------|------------|-----------|
|     |                      | Time (min) | Temp (°C) | Product (Kg) | Borax Added (Kg) | Time (min) | Temp (°C) |
| 1   | 1.031                | 22.3       | 302       | 0.282        | 0.282            | 27.21      | >1000     |
| 2a  | 4.510                | 35.15      | 314       | 1.276        | 1.276            | 32.25      | >1000     |
| 2b  |                      |            |           |              |                  | 34.24      | >1000     |

Le traitement ultérieur des cendres était basé sur la méthode au borax qui est actuellement utilisée dans le nord des Philippines par plus de 15000 mineurs à petite échelle comme alternative sans mercure au traitement de l'or et a été démontrée dans toute la province de Nusa Tenggara Ouest.

La méthode du borax est une technique d'éperlan qui peut être utilisée économiquement pour récupérer l'or des concentrés et pourrait être une méthode viable pour traiter davantage l'or (et d'autres métaux précieux) présents dans les cendres de biomasse.

Du borax a été ajouté aux cendres de tabac et fondu à haute température pendant environ 30 minutes à l'aide d'une torche oxyacétylénique et d'air comprimé (figure III.5). Le produit de cet éperlan était de 1,23 kg de scories.[97]



Figure. III.5. Mélange de cendres végétales et de borax (a) et fusion des cendres de tabac (b).[97]

Il n'y avait pas de séparation visible du produit métallique dans le produit fondu (laitier). Pour poursuivre le traitement du laitier, l'argent (99%), acheté dans une boutique d'or de la ville de Mataram, a été utilisé comme métal collecteur lors d'une deuxième fusion.

Les 1,23 kg de scories ont été broyés à la main puis mélangés à 250 g supplémentaires de borax. Des pièces d'argent (30,97 g) ont ensuite été étalées sur la surface du mélange scories / borax, le pot en argile recouvert, et un deuxième essai d'éperlan pendant 1,5 h (température supérieure à 1000 ° C) à l'aide d'une torche anoxy-acétylène et d'air comprimé (figure III.6).

L'éperlan a fini lorsque le laitier avait complètement fondu et que l'argent avait formé une seule pièce de lingot visible. Le laitier a ensuite été refroidi pendant 2 minutes et versé sur une surface plane et l'argent récupéré (38,74 g).[97]

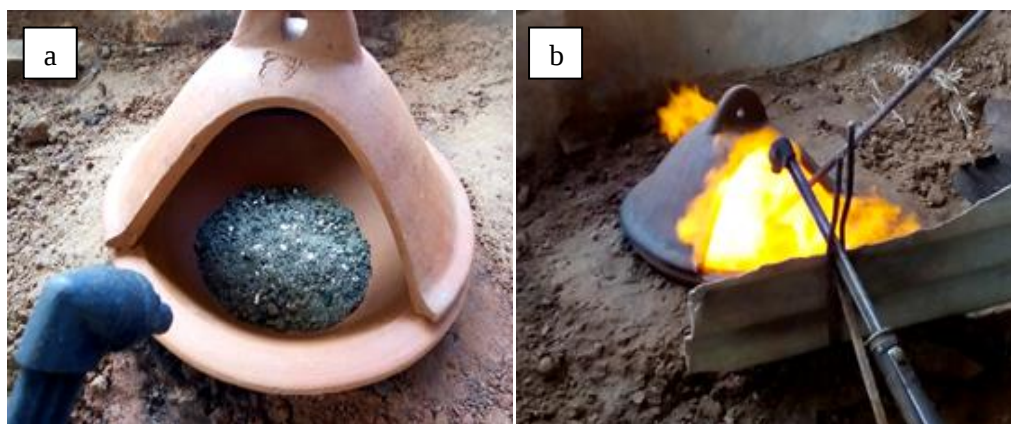


Figure. III.6. Processus d'extraction final utilisant l'argent comme métal collecteur avant (a) et pendant la fusion (b).[97]

Un échantillon de l'argent utilisé comme collecteur et des lingots d'argent produits par l'éperlan a été analysé à l'aide de XRF (Rigaku NEX CG, spectromètre de fluorescence à dispersion d'énergie par géométrie cartésienne) à l'Agence pour l'évaluation et la mise en œuvre de la technologie (BPPT), Serpong, Jakarta.[97]

Le Tableau.III.5 présente la concentration de métal dans l'argent et le lingot, et la masse calculée de métal analysé dans le produit de fusion.

La masse de lingots récupérée de l'éperlan était supérieure à la masse initiale d'argent ajoutée. Une clôture du bilan massique du Tableau.III.5 n'est pas possible en raison de la nature semi-quantitative de la technique XRF utilisée, mais les données du Tableau III.5 indiquent que la teneur en argent de la biomasse (1,086 g; Tableau.III.3) a été récupérée dans les lingots d'argent en raison à l'augmentation sensible de la masse d'argent calculée pour le produit d'éperlan.

La teneur en cuivre des lingots estimée par les résultats XRF est inférieure à celle calculée à partir de la biomasse sèche (0,793 g; Tableau.III.3), ce qui indique une récupération relativement médiocre du cuivre en argent pendant l'éperlan.

Aucune conclusion ne peut être tirée sur la teneur en or des lingots en raison de la très faible valeur XRF et de la faible teneur en or dans les 20 kg de biomasse.[97]

Tableau.III.5. Concentration de métal dans l'argent et les lingots déterminée par XRF et la masse calculée de métal dans le produit final de l'éperlan. Chiffres significatifs utilisés pour la concentration en métal sur la base de la limite de détection XRF pour chaque métal.[97]

| Metal | Concentration in Ag Collector (%) | Bullion Produced During Smelt |          |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------|----------|
|       |                                   | Concentration (%)             | Mass (g) |
| Fe    | 1.01                              | 6.15                          | 2.383    |
| Cu    | 0.079                             | 0.629                         | 0.244    |
| Zn    | -                                 | 0.0469                        | 0.018    |
| Ag    | 98.90                             | 93.1                          | 36.07    |
| Au    | 0.0455                            | 0.0244                        | 0.009    |
| Pb    | -                                 | 0.0234                        | 0.009    |
| Sum   | 100                               | 99.974                        | -        |

### III.2.2. Processus d'extraction et de valorisation Cd et Zn

La valorisation d'autres métaux a été étudiée à l'échelle du laboratoire, comme la séparation et la récupération du Cd et Zn à partir de cendres de *Noccaea caerulescens* par cémentation.[21][98]

Les sols contaminés par des métaux lourds représentent une menace sérieuse pour l'homme et tous les écosystèmes. Dans certains cas, ils peuvent être corrigés par la phytoextraction des métaux, en utilisant des accumulateurs ou des plantes hyperaccumulateurs, mais le sort de la biomasse enrichie en métaux récoltée doit être abordé.

Le cadmium et le zinc sont des contaminants très courants des sols urbains, industriels et agricoles.

Cette contribution présente un nouveau procédé hydrométallurgique conçu pour récupérer le Cd et le Zn de la biomasse d'une plante hyperaccumulatrice Zn / Cd *Noccaea caerulescens*.

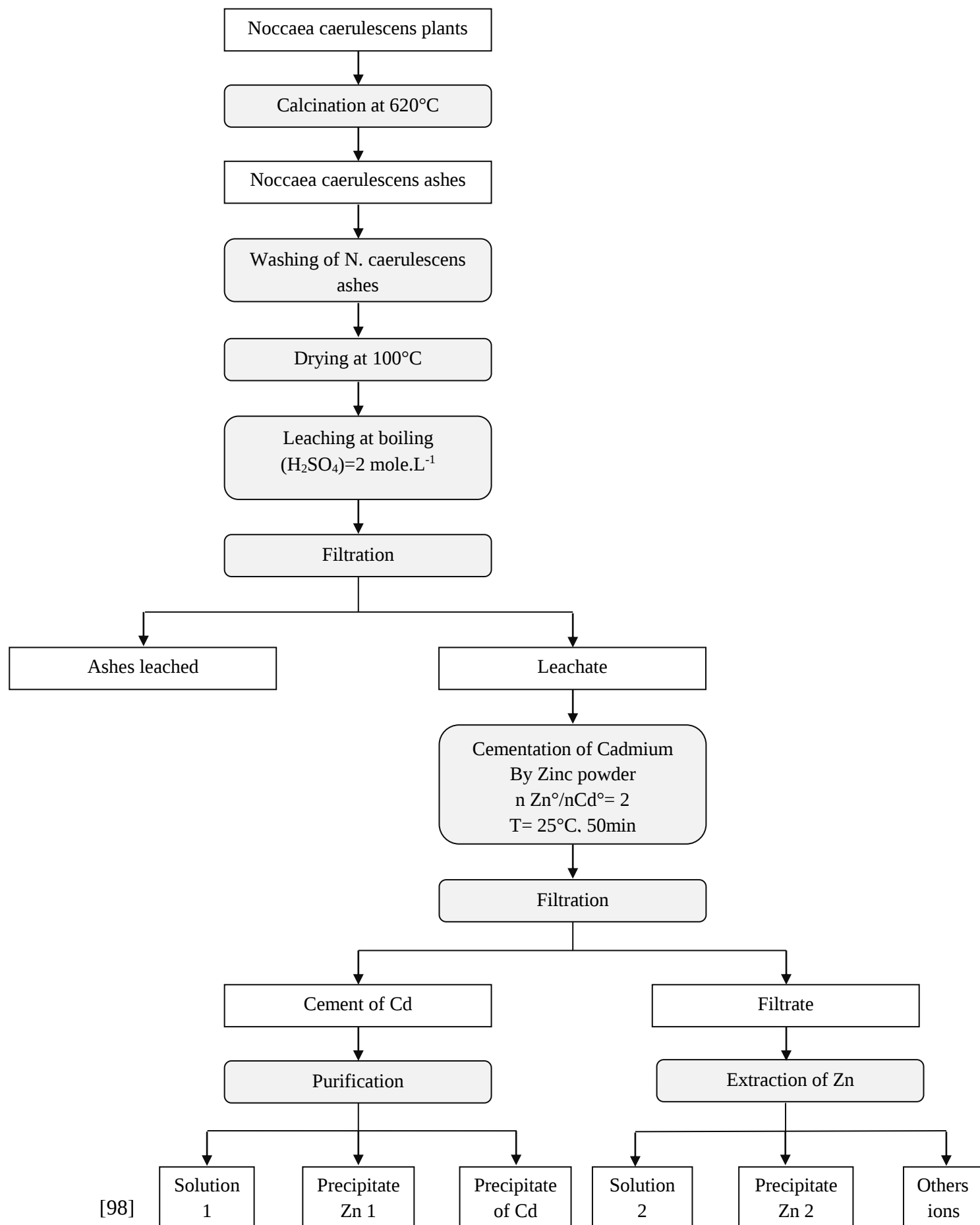
Les plantes séchées sont d'abord cendrées à 620 ° C, un processus qui a été soigneusement étudié pour éviter la perte de métal, puis les cendres sont lessivées à l'acide. Ensuite, le processus comprend deux étapes principales:

L'une pour extraire le Cd et le Zn et l'autre pour la cémentation du Cd à l'aide de poudre de Zn et la précipitation sélective du Zn.

Les conditions optimales de cimentation ont été déterminées avec des solutions synthétiques en utilisant une conception expérimentale de Box-Behnken.

Dans ce contexte, un rapport molaire Zn: Cd de 2: 1, une température de 25 ° C et une durée de 50 min se sont révélés optimaux.

Le processus complet a été testé sur un échantillon de biomasse végétale. Il a démontré que la récupération du Cd et du Zn était possible par cémentation et précipitation. Ce nouveau processus doit encore être optimisé et mis à l'échelle, mais il ouvre la voie à la récupération du Cd et du Zn à partir de divers types de sols, et même à la «culture des métaux», une phytotechnologie émergente.[98]



[98]

### III.2.3. Processus d'extraction et de valorisation des terres rares

La récupération de terres rares à partir de *Dicranopteris dichotoma* par lixiviation de la plante, suivie d'une purification. La figure III.7. Présente une aperçu générale sur les étapes à suivre pour élaborer les terres rares par le principe de la phytométallurgie.[21]



Figure. III.7. Schéma du procédé de transformation pour produire des métaux.[20]

Dans un premier temps, ce procédé consiste à élaborer de nouvelles pratiques agronomiques pour sélectionner les meilleures plantes hyperaccumulatrices permettant d'optimiser les rendements d'extraction des métaux valorisables du sol et de maximiser les revenus économiques.

Dans un second temps, des procédés hydrométallurgiques sont développés et optimisés pour transformer la biomasse en composés métalliques commercialisables. L'efficacité de l'agromine dépend, en fin de compte, de la quantité de métaux qui s'accumulent dans la biomasse récoltée ainsi que du taux de biomasse qui peut être cultivé par an (ou par saison).

Les hyperaccumulateurs de métaux lourds tels que Ni, Zn, ou Cd ont fait l'objet d'études intensives, mais une attention moindre a été accordée à l'étude des mécanismes d'accumulation des terres rares et du potentiel de l'agromine de ces éléments.

Pourtant, des études montrent la capacité de certaines plantes à accumuler les TR à des teneurs élevées notamment *D. dichotoma* Figure.III.8 avec des avantages très importants au niveau de sa résistance aux éléments toxiques et sa capacité de se propager asexuellement et de disperser sa population horizontalement par le stolon dans le sol riche en TR.



Figure. III.8. *D. dichotoma* prise dans les zones minières de Jiangxi (Chine).[20]

La caractérisation de la plante conduit à réfléchir à d'autres voies d'extraction des éléments de la biomasse par rapport à celle qui est classiquement utilisée, à savoir, une lixiviation acide à partir des cendres de plante.

Cette technique s'est avérée très efficace dans le cas de l'extraction de nickel à partir des cendres de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale*. Cependant, elle n'est pas forcément optimale pour l'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*, à cause de la teneur élevée en silicium de cette fougère qui, en effet, rend l'extraction difficile lorsque l'incinération est suivie d'une digestion acide.

Ces observations conduisent à envisager d'autres voies d'extraction, notamment des extractions directement à partir de la biomasse, sans combustion préalable. Une synthèse de ces différentes voies est présentée sur la figure.III.9.[20]

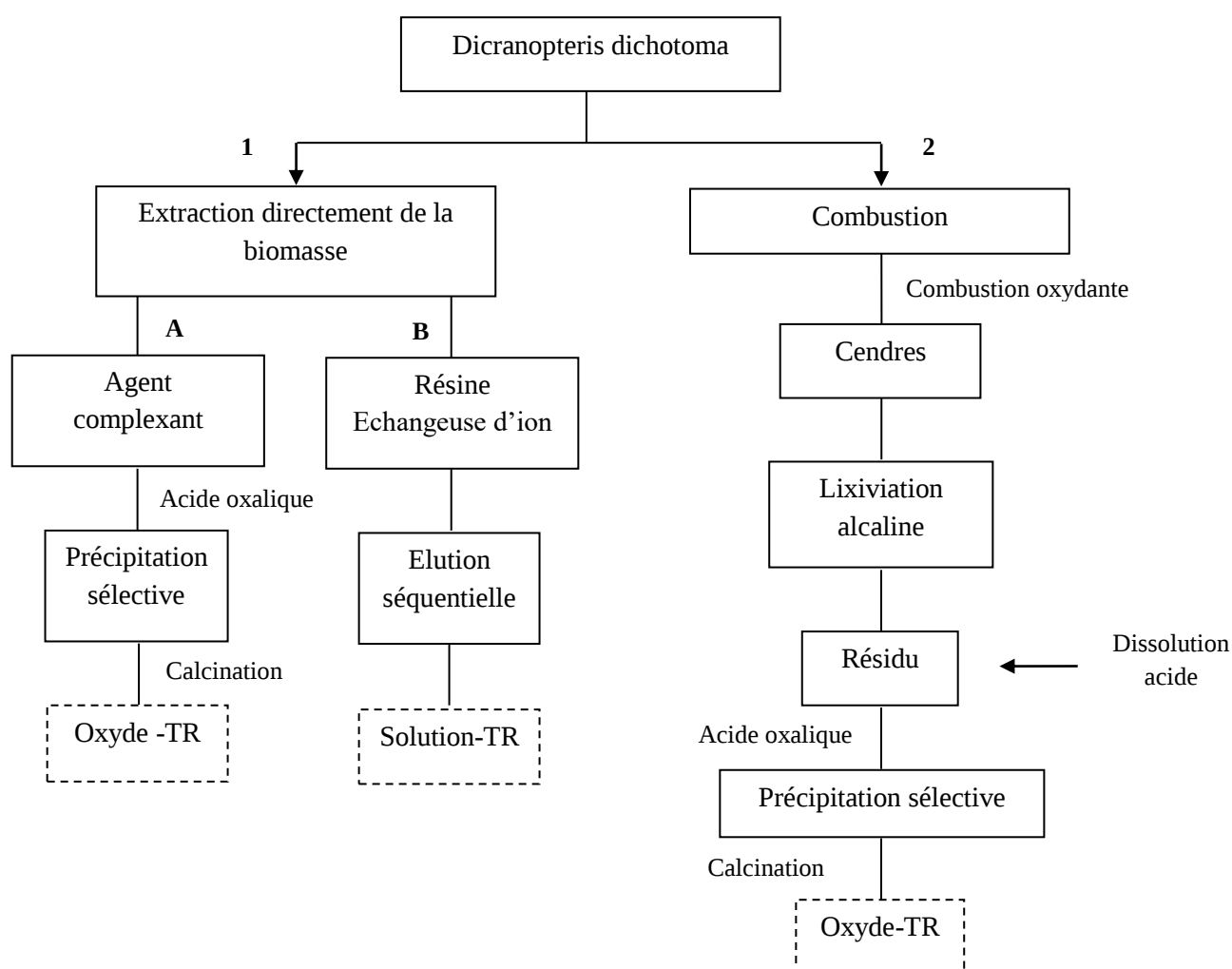


Figure.III.9. Voies d'extraction et de valorisation des TR.[20]

### 2.3.1. Extraction directement à partir de la biomasse

La première problématique liée à ces voies est la présence de la matière organique (MO). Une teneur élevée en MO peut avoir un impact sur la spéciation des éléments extraits. Elle peut par exemple conduire à la complexation de certains éléments. Les ligands présents dans la plante peuvent en effet à nouveau jouer ce rôle en solution.

#### a) Utilisation des agents de complexation

Une première voie d'extraction directe sera réalisée en utilisant différents agents d'extraction permettant la libération des TR en solution de lixiviation. Le choix de ces agents repose notamment sur leur capacité à complexer les TR. Après l'extraction, une précipitation sélective sera faite permettant la séparation des TR sous forme solide des autres éléments qui restent solubles dans le milieu. Une modélisation des équilibres aqueux se révèle nécessaire pour mieux comprendre la compétition de complexation des différents agents utilisés et ainsi

choisir les meilleures conditions de séparation des TR des autres éléments. Une dernière étape de calcination du précipité obtenu sera réalisée afin d'obtenir les TR sous forme oxydes.

### b) Utilisation d'une résine échangeuse d'ion

Pour éviter le problème que la MO peut entraîner, une autre voie d'extraction reposant sur l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion est imaginée. Cette dernière doit permettre à la fois la fixation des cations présents dans le lixiviat de la biomasse (notamment les TR), mais aussi de se débarrasser de la matière organique qui reste en solution. Suite à cette fixation, une étape de lavage suivie d'une étape d'élution séquentielle à l'acide sera effectuée. Elle doit permettre la séparation des TR des autres éléments, conduisant à une solution de mélange de TR de pureté relativement importante. Figure.III.10. [20]

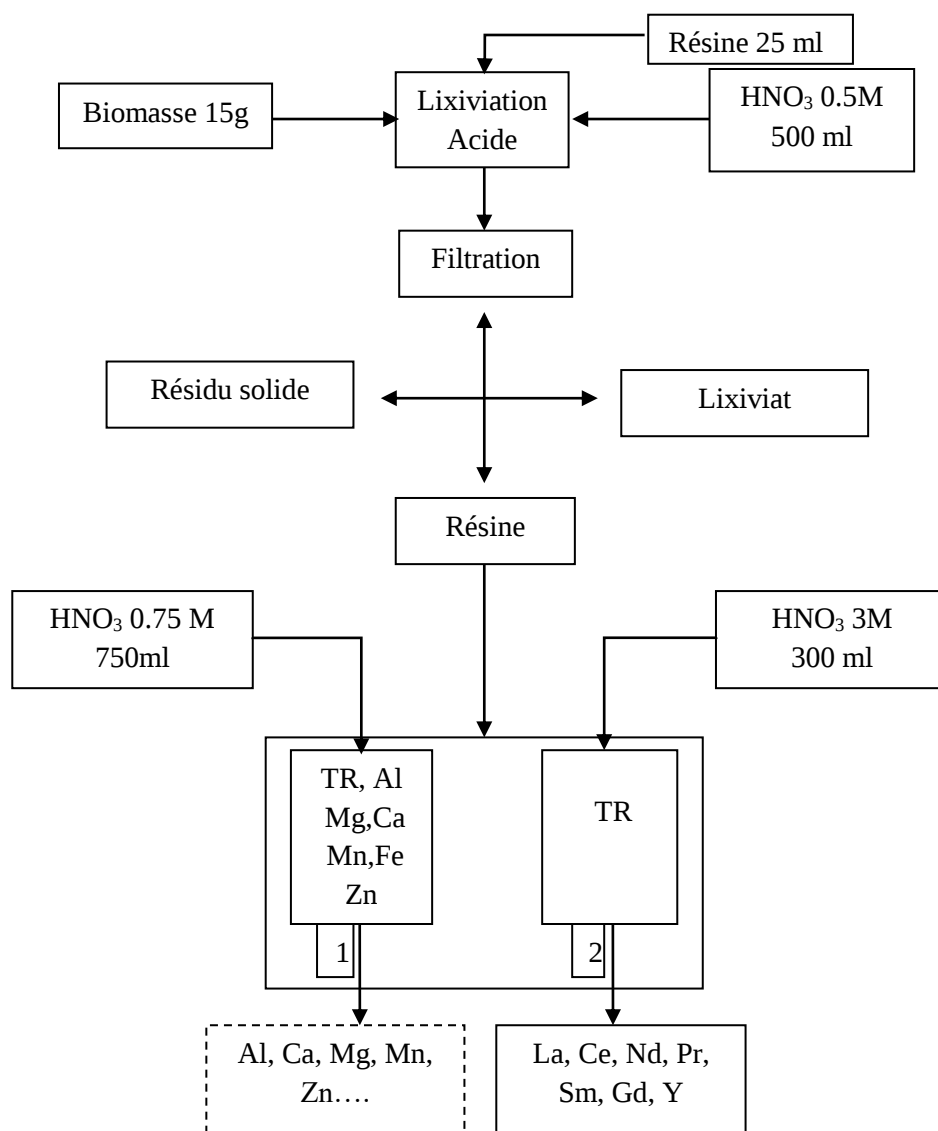


Figure.III.10. Procédé d'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*, intensifié par une résine cationique.[20]

### 2.3.2. Extraction par combustion

La résolution du problème d'analyse des cendres grâce à la fusion alcaline permet de développer un procédé d'extraction en utilisant les cendres de la plante. Cette voie reposera sur une étape essentielle qui est la lixiviation alcaline des cendres. L'idée est d'appliquer le procédé Bayer qui, en général, est utilisé pour récupérer l'aluminium à partir des bauxites. Cette lixiviation doit également permettre la libération de la silice en solution. Cette attaque basique permettra aussi de conserver les TR dans le résidu et ce dernier sera ensuite dissout en milieu acide. Une précipitation à l'acide oxalique sera alors réalisée pour obtenir les oxalates de TR en solide. Figure.III.11.

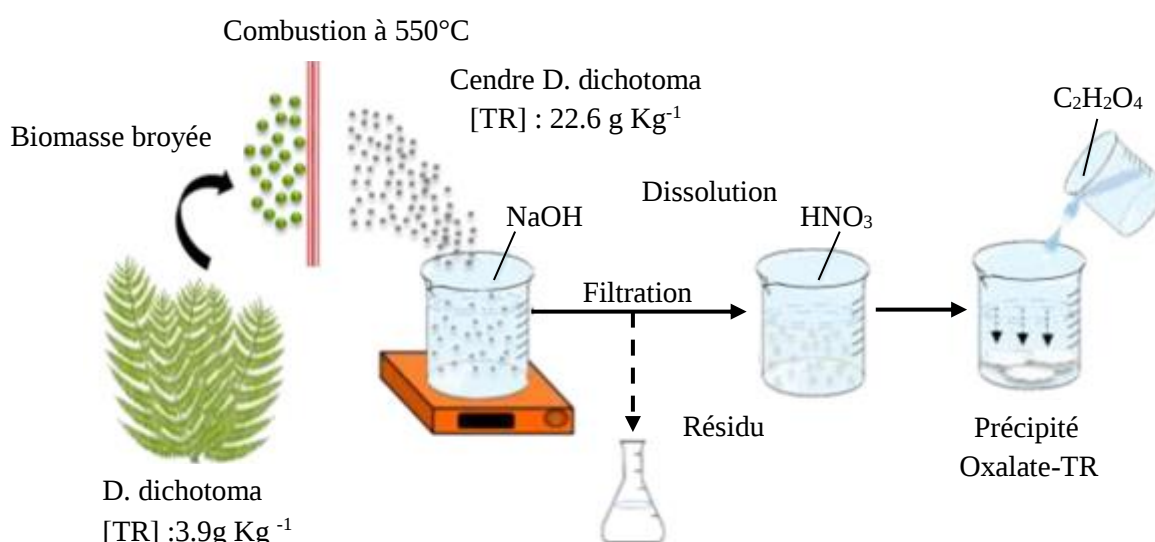


Figure. III.11. Procédé d'extraction des TR (terres rares) à partir des cendres de *D. dichotoma*. [20]

Pour chacune de ces voies, après la séparation des TR des autres éléments, des études pourraient être développées pour la valorisation des éléments relativement importants autres que les TR, et en particulier l'aluminium.

Les résultats montrent que cette plante peut accumuler jusqu'à 3,9 g de TR par kg de biomasse sèche. Une teneur élevée en aluminium est aussi identifiée de 2,5 g par kg de plante. En plus d'être un hyperaccumulateur de terres rares légères, *D. dichotoma* peut être considérée également comme plante hyperaccumulatrice d'aluminium. La variabilité en concentration élémentaire dans les différents lots de plantes est très grande, et il sera très important d'en tenir compte.

La combustion de la biomasse donne des cendres dont 30 % de la masse est insoluble par la minéralisation acide. L'analyse DRX des cendres montre une morphologie amorphe de l'échantillon.

Les analyses EDX et ICP-AES indiquent une teneur élevée en silicium ce qui justifie l'insolubilité partielle de l'échantillon après la minéralisation acide. Pour cette raison, une autre technique de digestion est mise en place. Il s'agit de la fusion alcaline. Cette technique permet de digérer la totalité du solide riche en silicium et par conséquent, d'identifier la totalité des éléments présents dans les cendres par ICP-AES.

Les résultats montrent que la combustion de la biomasse permet de concentrer la teneur en TR mais aussi les autres éléments notamment l'aluminium (jusqu'à 22,6 et 44,8 g kg<sup>-1</sup> de cendre respectivement). La teneur en silicium était très élevée et occupe entre 17 et 20 % de la masse des cendres.

Les différentes voies d'extraction des TR envisagées sont développées, basées sur les caractéristiques de la plante déjà étudiées. Ces voies sont principalement divisées en deux ; extraction directement à partir de la biomasse et extraction à partir des cendres en milieu alcalin suite à une combustion oxydante. [20]

#### **III.2.4. Processus d'extraction et de valorisation du Nickel**

C'est pour ce métal que les recherches sur la récupération et la valorisation sont les plus avancées. La plante la plus étudiée jusqu'à présent est *A. murale* dont les concentrations en Ni sont comprises entre 0,5 à 2 % de Ni. [99][100][101][102] La plante est cultivée en Albanie à Progradec, près du lac Ohrid, récoltée au stade de la floraison et séchée au champ. [94]

Les parties aériennes de la plantes sont la tige (50 à 65 % massique), les feuilles (12 à 40 % massique), les fleurs (5 à 22 % massique) et potentiellement les graines, en fonction du moment de la récolte (10 % massique).[101]

Les feuilles sont les organes où la concentration en Ni est la plus élevée entre 8 et 15 mg Ni (g plantes sèches)<sup>-1</sup>. Les fleurs sont le deuxième réservoir de Ni, avec entre 7 et 11 mg Ni (g plantes sèches)<sup>-1</sup> et les tiges sont les parties les moins concentrées avec une teneur en Ni comprise entre 2 et 5 mg Ni (g plantes sèches)<sup>-1</sup>. [101]

Lorsqu'elles sont présentes, les graines contiennent aussi une quantité importante de Ni, environ 10 mg Ni (g plantes sèches)<sup>-1</sup>. [103]

Il peut paraître plus intéressant de ne travailler qu'avec les organes les plus concentrés (feuilles et fleurs) mais les tiges représentent une fraction significative de la masse et la séparation des différentes parties de la plante serait difficile à grande échelle. Aussi a-t-il été choisi de travailler avec la totalité des parties aériennes.

Trois voies distinctes existent pour valoriser le métal : par pyrométallurgie, par hydrométallurgie à partir des cendres et par hydrométallurgie à partir de la plante directement.

#### 4.1. Valorisation de Nickel par Pyrométallurgie

La valorisation de Nickel par la voie Pyrométallurgie a été peu étudiée, elle a fait l'objet d'une démonstration non quantitative: [93][21]

Les plantes séchées ont été directement traitées à haute température dans un four produisant du ferronickel (32 % de Ni). Ce procédé n'a pas été optimisé car la plante contient beaucoup d'impuretés, différentes de celle d'un minerai, et il est difficile d'obtenir un ferronickel de bonne qualité.

De plus, en raison des cycles de récoltes des plantes, il est difficile d'assurer un approvisionnement continu du four ce qui met en déficit économique.[8]

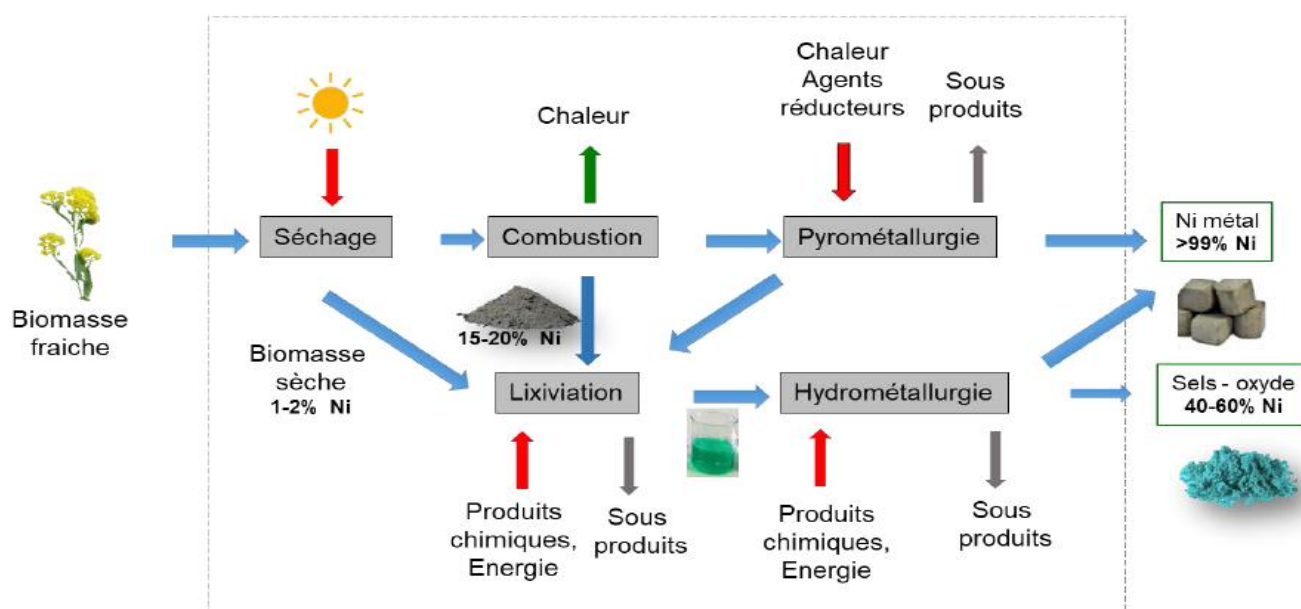


Figure. III.12. Schéma présentant les trois voies pour valoriser le métal depuis la plante.[21][104]

Le processus d'obtention de Nickel commence par les plantes cultivé en Albanie est le suivant :

1. Dans un sac on a une plante Alyssum murale qui à été séché au champ comme du fion et qui une fois arrivé au lorraine est broyer. Cultiver en Albanie.
2. Pour récupérer le Ni, cette biomasse doit être transformé on cendre dans une chaudière. 15Kg de cendre équivalente de 15 sacs de plantes.
3. Après avoir lavé les cendres on est ajouté l'acide sulfurique, sa va permettre de ronger la cendre et de faire sortir le Ni de cette cendre la.

4. Peu à peu le Ni apparaît en suspension dans le liquide il n'y a plus qu'à se solidifier.

5. La dernière étape c'est la formation des cristaux on va mettre une solution de soude  $\text{Na}_2\text{OH}$  concentrée à l'intérieur et on va voir apparaître ces cristaux de Ni.

6. Une fois filtré on obtient le sel de Ni et l'oxyde de Ni cette technique de production de métaux à partir des plantes s'appelle agromin.[105] Figure.III.13.

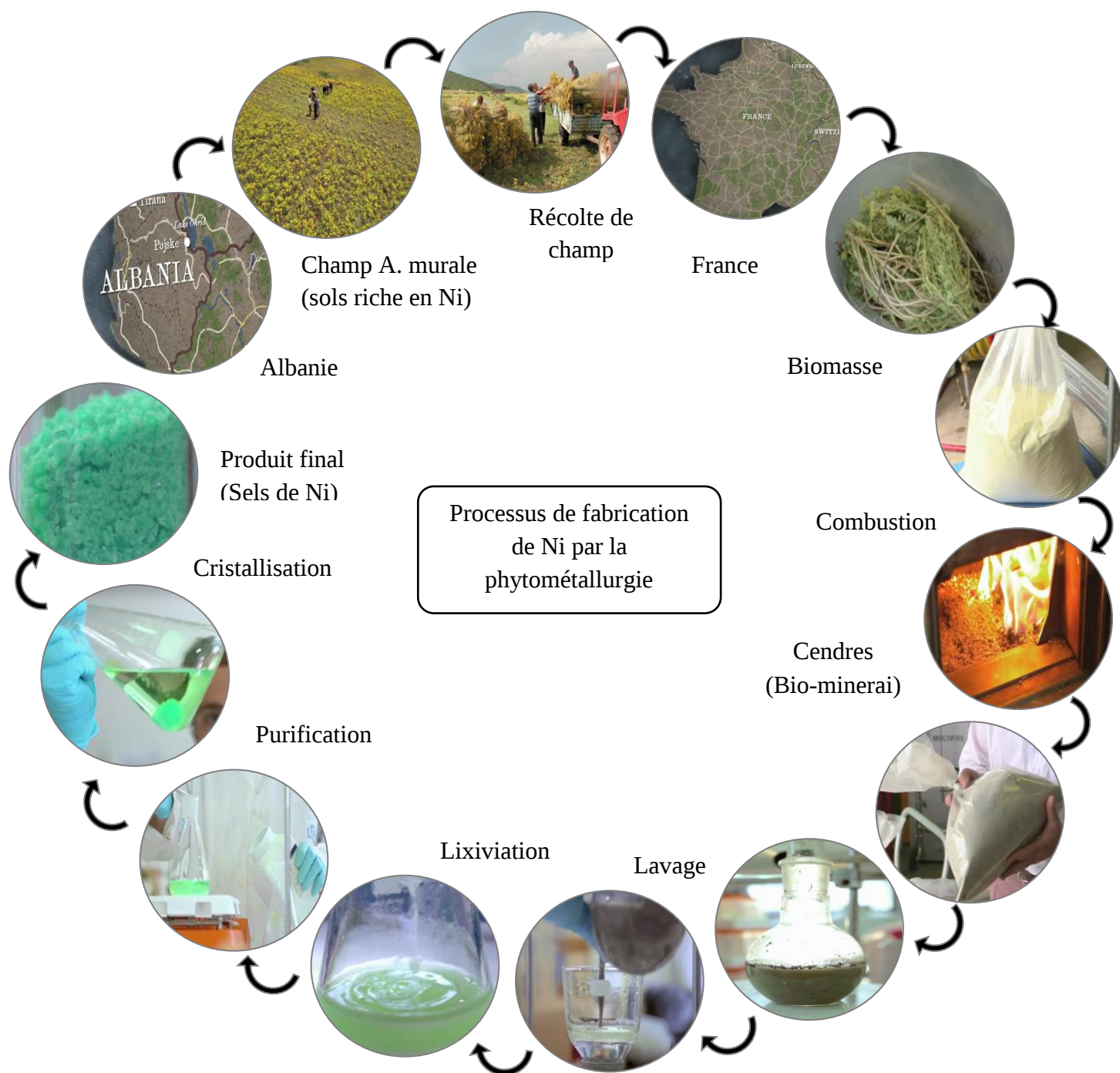


Figure. III.13. Les différentes étapes menées pour l'obtention des sels de Nickel.[28]

## **4.2. Valorisation de Ni par Hydrométallurgique**

### **4.2.1. A partir des cendres d'A. Murale**

#### **a) Combustion**

Une fois sèche, la totalité de la plante est broyée puis brûlée. L'étape de combustion a été largement étudiée à l'échelle du laboratoire.[93][106][107][100][101]

Les enjeux sont tout d'abord de diminuer le volume de matière à transporter. Le facteur de perte de masse est d'environ 15, ce qui permet de concentrer le Ni de 1-2 % à 10-20 %.

Les cendres contiennent aussi d'autres métaux comme du K ( $126\text{-}128\text{ g (kg cendres)}^{-1}$ ), du Ca ( $131\text{-}172\text{ g (kg cendres)}^{-1}$ ), du Mg ( $42\text{-}71\text{ g (kg cendres)}^{-1}$ ) et du Fe ( $1\text{-}3\text{ g (kg cendres)}^{-1}$ ).[101]

Les formes minéralogiques majoritaires sont des oxydes (NiO, MgO) et des carbonates ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ).[104]

La température et la durée de la combustion sont des paramètres à optimiser. Elles doivent être suffisantes pour dégrader toute la matière organique mais pas trop élevées pour éviter la volatilisation des métaux. Zhang et al [108], ont établi qu'une température de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 h permettait d'obtenir une bonne qualité de cendres.

La production de cendres a aussi été étudiée à l'échelle pilote [109][110]. A cette échelle, l'énergie dégagée par la chaleur de combustion doit être récupérée. C'est pourquoi les plantes sont brûlées dans une chaudière avec une alimentation en continu permettant de brûler  $7\text{ kg plante h}^{-1}$ .

Le but d'une chaudière est de produire de la chaleur et non des cendres. La chaudière utilisée pour ce travail (KWB), installée sur la station expérimentale du GISFI à Homécourt ([www.gisfi.univ-lorraine.fr](http://www.gisfi.univ-lorraine.fr)) se régule par rapport au taux d'oxygène dans les fumées de sortie et non par une température de consigne, ce qui a un impact sur la composition des cendres. Cependant, avec une température moyenne mesurée de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , une qualité satisfaisante de cendres a été obtenue.[110]

#### **b) Lixiviation des cendres**

Le procédé commence par le lavage des cendres avec de l'eau pour éliminer K et limiter la surconsommation d'acide lors du transfert du Ni, et des autres métaux, de la phase solide vers la phase liquide.

La lixiviation peut être effectuée à l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ce dernier présentant les avantages d'être moins cher, moins corrosif et moins volatil [100][111].

Le transfert presque complet de Ni a été obtenu avec les paramètres suivants :

Lixiviation à 95 °C avec une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 2M pendant 2h.[112] Le lixiviat est ensuite purifié pour obtenir le produit ciblé. Dans l'exemple de la synthèse d'un sel double d'ammonium et de sulfate de Ni (ANSH), il est neutralisé par ajout de Ca(OH)<sub>2</sub> ce qui permet d'éliminer le Fe en solution sous forme d'hydroxyde. Mg est précipité sous forme de MgF<sub>2</sub> par ajout de NaF.

Enfin, ANSH est précipité avec une pureté supérieure à 99 % par ajout de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. [100][112]

#### **4.2.2. A partir de la plante directement**

##### **a) Extraction à l'acide sulfurique**

Il est possible d'extraire directement Ni à partir d'A. Murale.[103][113] Ont lixiviées des graines d'A. Murale (taux de solide 15 %) avec une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M à 90°C pendant 2 h.

Le procédé a permis d'extraire 99 % du Ni présent dans les graines [103], mais des difficultés lors des étapes de purification ont été rencontrées. En effet, la forte présence de matière organique (MO) ([Corg] = 16 g L<sup>-1</sup> pour une concentration en Ni de 1 g L<sup>-1</sup>) inhibe la récupération de Ni par des procédés classiques comme de la précipitation sélective ou l'électrodéposition.

Les auteurs se sont donc orientés vers une extraction liquide, comme c'est souvent le cas en hydrométallurgie [114], en utilisant du CYANEX 272. L'extraction a été efficace et le Ni a été récupéré sous la forme de métal par électrodéposition [113]. Ce procédé permet donc une valorisation du Ni extrait directement de la plante mais ne permet pas d'aboutir à un composé à haute valeur ajoutée.

Le procédé est trop coûteux par rapport à la valeur du Ni métal, de plus, l'utilisation d'acide et de solvant organique lui confère un impact environnemental significatif.

##### **b) Extraction à l'eau**

Zhang [101], s'est ensuite orientée vers une voie d'extraction plus douce en cherchant à extraire le Ni avec de l'eau à ébullition. Différentes méthodes de chauffage ont été testées : ébullition simple, avec utilisation d'ultrasons et en autoclave.

L'utilisation de l'autoclave (3 bar à 143 °C) a permis d'extraire 91 % du Ni mais aussi les autres métaux (Ca, Fe, K et Mg) et, là encore, une grande quantité de MO (Matière organique). Une partie de cette MO a été identifiée par la présence d'acides carboxyliques à faible poids moléculaire dont les majeurs étaient le malate, l'acétate et le citrate qui sont connus comme chélateurs du Ni dans A. murale.[115]

Une étape de purification a été envisagée sous la forme de NiS par ajout de Na<sub>2</sub>S car cet intermédiaire peut intégrer le procédé de synthèse de l'ANSH [101] Figure.III.14. La précipitation de NiS a eu lieu mais le précipité n'a pas pu être isolé car les particules formées étaient trop petites pour être récupérées par filtration ou centrifugation [101].

Deonarine et al. [116], ont étudiés l'impact de la présence et de la nature de la MO sur la précipitation de particule de ZnS. La croissance des particules diminue d'un facteur 2, lorsque la concentration en MO augmente. La nature de la MO a une influence : si elle contient un plus grand nombre de groupements aromatiques, elle a un impact plus important sur la croissance des particules à cause de l'encombrement stérique occasionné.

Les mécanismes responsables sont une adsorption de la MO à la surface des particules rendant leur surface négative et favorisant la répulsion plutôt que l'aggrégation. Le même effet, et pour les mêmes raisons, a été observé lors de la précipitation de HgS en présence de matière organique.[117][118][119][120]

L'ACV de la filière agromine a été effectué, dans le cas où la plante A. murale est cultivée en Albanie, traitée sur place (combustion et traitement des cendres) avec récupération de l'énergie.[121][122]

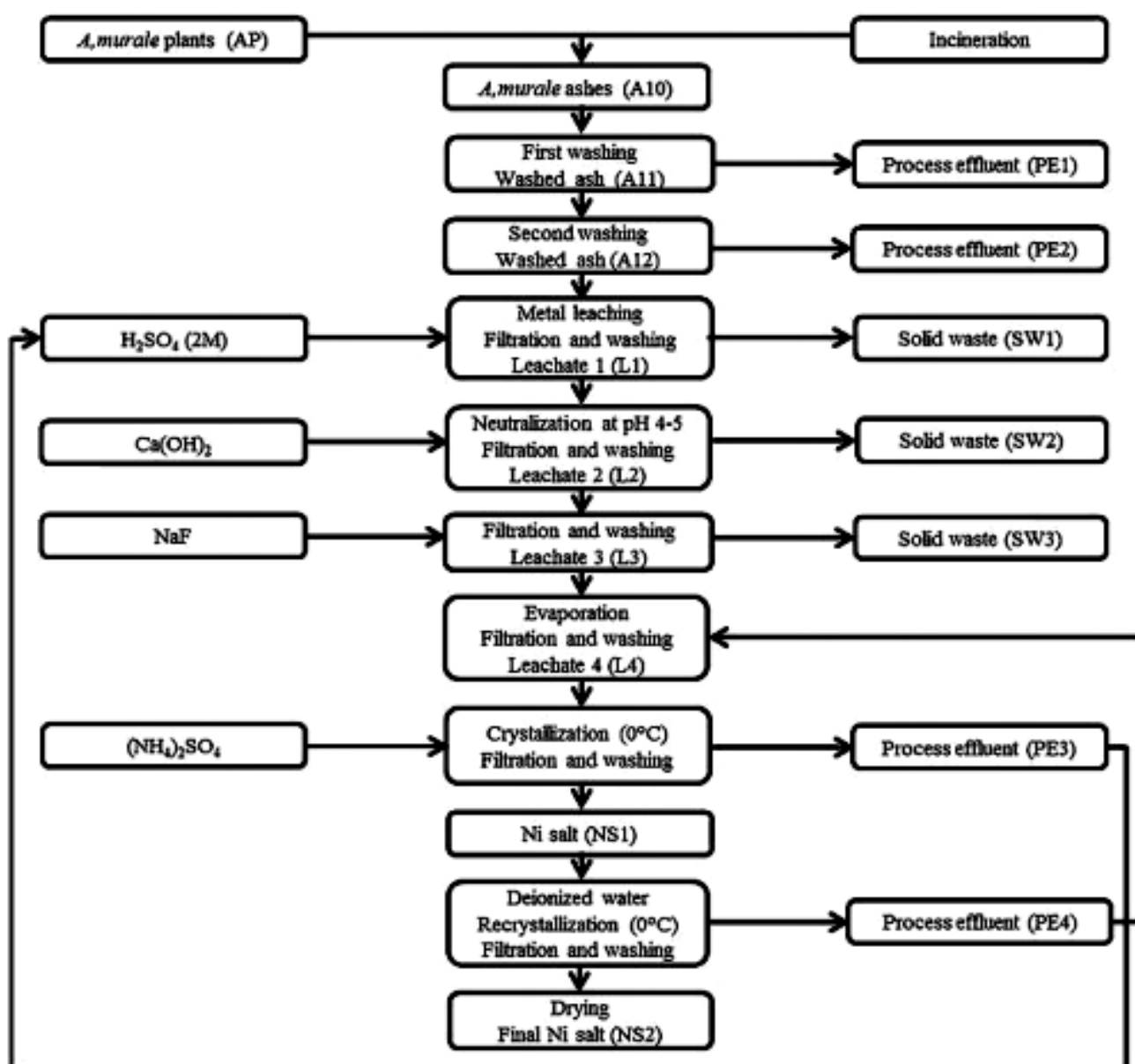


Figure. III.14. Procédé de production du sel ANSH à partir de cendres d'A. murale.[20]

L'utilisation de plantes hyperaccumulatrices permet d'extraire les métaux depuis ces sols et de les concentrer avant qu'ils ne soient récoltés. Les procédés agronomiques optimisés ont permis de produire une culture de plus de 100 kg Ni ha<sup>-1</sup> avec l'HA A. murale.

La plante est ensuite considérée comme une ressource à partir de laquelle le Ni doit être extrait. Un procédé hydrométallurgique a été développé, de l'échelle du laboratoire à celle du pilote, à partir des cendres de la plante pour produire des sels de Ni.

Cette combustion permet d'éliminer la matière organique et de concentrer le métal mais soulève des verrous quant à la stabilité des cendres produites à cause du contrôle de la

température, de la nature des gaz émis et de la nécessité de récupérer l'énergie dégagée. Il s'agit d'étudier l'extraction et la valorisation du Ni de la plante, sans l'étape de combustion.

Les résultats préliminaires obtenus sur la lixiviation du Ni à partir de la biomasse d'A. Murale montrent que cette étape n'est pas limitant, puisque de très bons rendements ont déjà été obtenus. Toutefois la présence de matière organique à forte concentration rend la séparation difficile.[21]

#### **III.4. Ecocatalyse : phytoextraction et rhizofiltration**

Les deux stratégies de recyclage les plus importantes des plantes hyperaccumulatrices des ETM reposent sur deux filières classiques et indépendantes:

- filière inspirés par le traitement de la biomasse: Bioénergie et notamment la filière bois-énergie ;
- la filière inspirée du traitement du minerai : l'hydrométallurgie adaptée aux métaux d'origine végétale ou phytométallurgie minière (phytomining).

En ce qui concerne la filière de la bois-énergie, deux problèmes immédiats encore non résolus concernent le devenir des résidus des plantes hyperaccumulatrices (et leur toxicité possible) et à la volatilité des substances métalliques dans le processus de combustion, qui posent des problèmes de sécurité environnementale immédiate. Par conséquent, de nombreuses questions restent sans réponse.

Dans le cas de la phytométallurgie minière, le procédé nécessite la séparation des éléments métalliques, la réduction de l'élément phytoextraits au degré zéro et la production massive de biomasse pour atteindre des quantités exploitables de métal.

Grâce à un traitement soigneux et coûteux de la biomasse, le coût total du processus peut être équilibré, ce qui est inhérent à l'application cible (en utilisant des sels de nickel pour former un métal pur avec un degré d'oxydation nul, les particules doivent être de taille et de morphologie précises).

Par conséquent, la rentabilité du procédé est encore fragile et elle est facilement affectée par les fluctuations des prix des métaux cibles.

Le Laboratoire de Bio-inspiration Chimie et Eco-Innovation (Université de Montpellier, UMR 5021 Université Chim-Eco CNRS) a proposé une méthode sans précédent de la phytoextraction et de la rhizofiltration, à valeur ajoutée, à savoir la méthode d'écocatalyse. [123]

Les déchets végétaux générés sont valorisés grâce à un concept de recyclage écologique innovant. Profitant des puissantes capacités des ETM bio-enrichis de certaines plantes, l'écocatalyse est basée sur l'utilisation sans précédent d'espèces métalliques d'origine végétale comme réactifs et catalyseurs de réactions de chimie organiques fine. Elle permet la préparation de biomolécules selon une approche éco-responsable et bio-inspirée.

Grâce à l'écocatalyse, la biomasse issue de la phytoextraction et de la rhizofiltration n'est plus un déchet contaminé mais un système de récupération naturelle à haute valeur ajoutée. Cette biomasse constitue un réservoir naturel de métaux de transition précieux en synthèse organique. En d'autres termes, des déchets indésirables sont devenus des objets chimiques utiles, innovants et motivants.

Les objectifs de valorisation de la phytométallurgie par écocatalyse se démarquent clairement des rares essais de valorisation précédemment décrits dans la littérature.

La catalyse en chimie organique est un exemple démonstratif de chimie durable en ce sens où elle peut devenir le moteur d'une industrie chimique nouvelle. Peu consommatrice en matière première métallique, elle est adaptée au procédé de valorisation par catalyse, car elle ne nécessite pas de gros rendements de phytoextraction ; 0,1 à 2 % en espèces métalliques  $MX_n$  sont généralement suffisants pour catalyser une réaction de synthèse ; si le catalyseur est supporté sur un solide, les espèces métalliques deviennent recyclables et utilisables en continu.

En outre, la nature chimique de l'espèce métallique phytoextraite correspond au degré d'oxydation directement utilisable en synthèse organique. Aucune phase de réduction du cation métallique n'est nécessaire. Le procédé est nécessairement sobre et peu onéreux.

L'écocatalyse permet le recyclage de ressources minérales très variées telles que  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  par les plantes métallobytophytes. Les feuilles ou les racines des plantes gorgées de métaux sont traitées thermiquement afin d'éliminer une partie de la matière organique et de concentrer la partie minérale. La poudre minérale obtenue est ensuite activée pour augmenter son activité catalytique.

L'écocatalyseur brut possède une structure polymétallique, résultant de la combinaison du métal phyto-extrait (par exemple  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ou  $Pd^{2+}$ ) avec des cations physiologiques, c'est-à-dire avec des éléments classiques généralement nécessaires au développement des plantes (par exemple  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). La composition et la structure de cet écocatalyseur brut sont complexes et originales. Elles reflètent la physiologie de la plante dont elles sont issues ; on parle d'empreinte végétale.

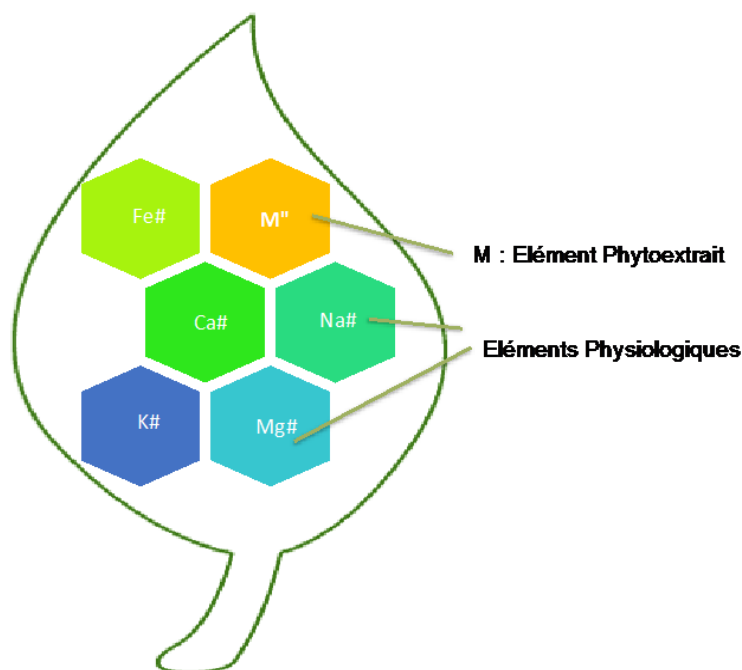


Figure. III.15. Représentation schématique d'un éco-catalyseur.[123]

Les extraits multimétalliques obtenus offrent une opportunité unique d'exploitation de la catalyse coopérative dans laquelle la synergie et la sélectivité sont prometteuses. En effet, la présence simultanée d'une combinaison de sites actifs bien définis résulte de cette variété d'espèces métalliques. Dès lors, des séquences d'étapes réactionnelles originales permettent d'aboutir à des sélectivités uniques.

Les écocatalyseurs peuvent servir de catalyseurs hétérogènes ou homogènes dans des transformations synthétiques permettant l'accès à des molécules ayant une haute valeur ajoutée pour la chimie fine et industrielle (arômes et cosmétiques ayant le label « naturel », médicaments, oligomères d'intérêt biologique, hétérocycles aromatiques fonctionnalisés, agents bio-répulsifs d'insectes nuisibles, intermédiaires-clés de procédés chimiques industriels variés et matériaux organiques).[123]

[21] Différents métaux peuvent être récupérés pour fabriquer des catalyseurs, souvent multimétalliques. Par exemple, des catalyseurs au Ni ont été produits à partir de deux HA différents *Psychotria douarrei* et *Geissois pruinosa*. Figure. III.16.

Les plantes sont incinérées et les cendres obtenues sont lixiviées avec HCl.

Le lixiviat obtenu est ensuite déposé sur de la montmorillonite K10 pour produire des acides de Lewis catalyseurs.

Leurs propriétés de catalyseurs ont été comparées à celle de  $\text{NiCl}_2$  et le catalyseur valorisé à partir de *Psychotria douarrei* montre des résultats très proches et très encourageants. [111][124]

Ce procédé a été transposé à deux hyperaccumulateurs de Zn, *Noccaea caerulescens* et *Anthyllis vulneraria*. [125] Figure. III.16.

Ainsi qu'à un hyperaccumulateur de Mn *Grevillea exul* ssp *rubiginosa* [126] et a donné de très bons résultats.

Ces catalyseurs permettent de mettre en œuvre des réactions en chimie organique dans des conditions plus « vertes ».

| Eco-Métal | Plantes Hyperaccumulatrices                                                         |                                                                                      |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Eco-Zn    |   |   |
|           | <i>Anthyllis vulneraria</i>                                                         | <i>Noccaea caerulescens</i>                                                          |
| Eco-Ni    |  |  |
|           | <i>Geissois pruinosa</i>                                                            | <i>Psychotria douarrei</i>                                                           |

Figure. III.16. Plantes hyperaccumulatrices permettant d'obtenir des écocatalyseurs à base de Zinc ou de Nickel. [83]

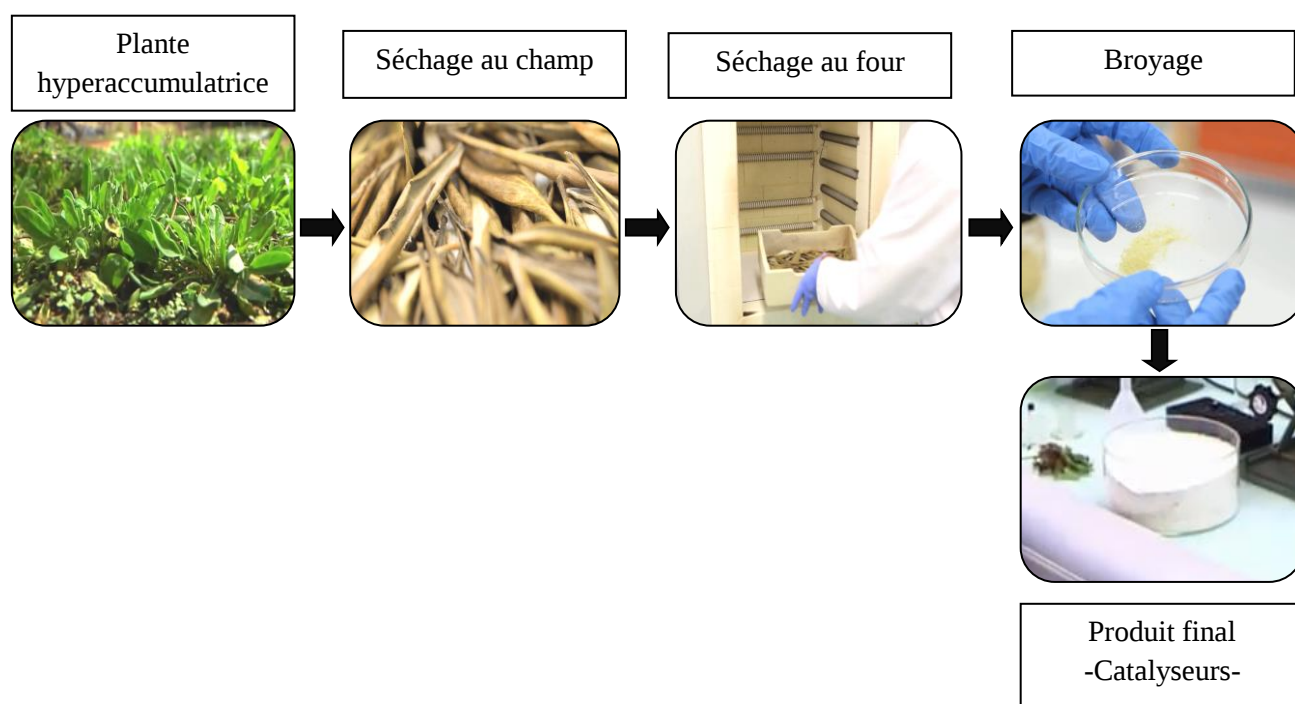


Figure. III.17. Processus de fabrication d'écocatalyse à partir des plantes hyperaccumulatrices.[127]

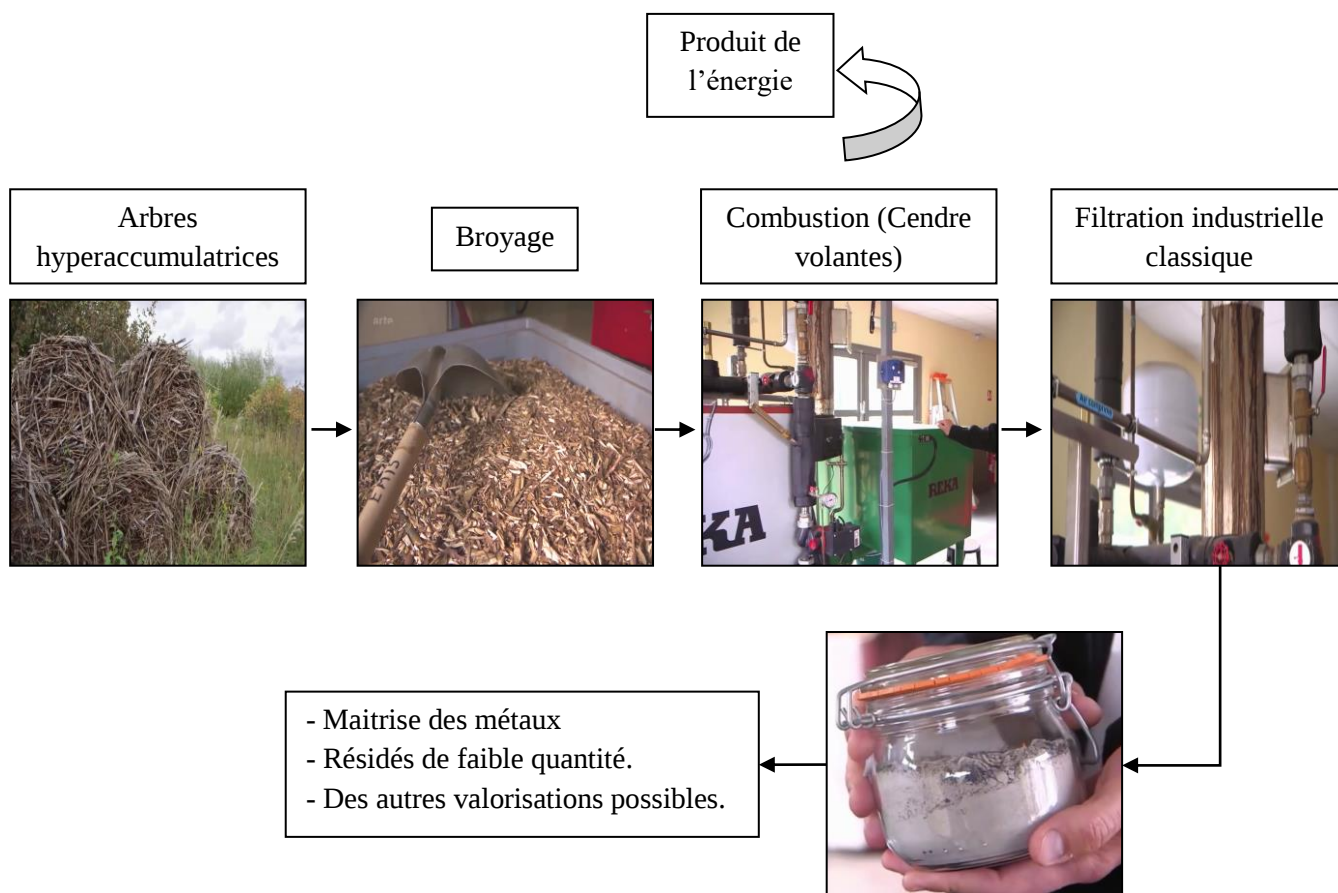


Figure. III.18. Filière inspirés par le traitement de la biomasse, Filière bois-énergie. [128]

Tableau. III.6. Association des polluants avec des plantes pour la phytoextraction et leurs valorisations potentielles.[4]

| <b>Polluant</b> | <b>Espèces préconisées</b>                                       | <b>Noms latins</b>                                       | <b>Filières de valorisation</b>                                                                 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Cadmium</b>  | Hyperaccumulateurs                                               | Thlapi (Noccea)<br>caerulescens,<br>Arabidopsis halleri  | Co-combustion,<br>gazéification,<br>hydrométallurgie                                            |
|                 | Arbres et arbustes à<br>croissance rapide<br>et à forte biomasse | Salix sp, Populus sp                                     | Bois-énergie,<br>gazéification                                                                  |
| <b>Zinc</b>     | Hyperaccumulateurs                                               | Thlapi (Noccea)<br>caerulescens,<br>Arabidopsis halleri  | Co-combustion,<br>gazéification,<br>écomatériaux<br>catalytiques et synthèse<br>de biomolécules |
|                 | Arbres et arbustes<br>à croissance rapide<br>et à forte biomasse | Salix sp., Populus sp.                                   | Bois-énergie,<br>gazéification                                                                  |
|                 | Herbacées à forte<br>biomasse                                    | Zea maïs, Heliantus annus,<br>Brassica napus             | Bioraffineries<br>(biocarburants, etc.)                                                         |
| <b>Arsenic</b>  | Hyperaccumulateurs                                               | Pteris vittata                                           | Solvolyse                                                                                       |
| <b>Nickel</b>   | Hyperaccumulateurs                                               | Alyssum murale,<br>Alyssum corsicum                      | Hydro-métallurgie,<br>écomatériaux et<br>synthèses<br>d'agents thérapeutiques                   |
| <b>Cuivre</b>   | Herbacées à forte<br>biomasse                                    | Nicotiana tabacum,<br>Heliantus annus,<br>Brassica napus | Hydro-métallurgie,<br>solvolyse                                                                 |
| <b>Cobalt</b>   | Hyperaccumulateurs                                               | Alyssum murale                                           | -                                                                                               |



Figure. III.19. Représente deux méthodes de production de nickel par phytomining et par agromining.

[129]

### III.3. Etudes et résultats de l'extraction des métaux par la pytométallurgie

#### III.3.1. Phytométallurgie de Nickel

| Pays           | Métal | Plante         | Projet                                                                                 | Objectif                                                                                                                                         | Méthode                                                              | Quantité de plantes  | Quantité du métal obtenu                          | Résultat                                                                                                                                                            | Réf  |
|----------------|-------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| France (Nancy) | Ni    | Alyssum murale | <b>Econick</b> : est une start-up qui fabrique et commercialise le sel de Nickel vert. | Produire du Nickel par l'agromine, la biomasse chargée en Nickel est en suite transformer pour produire des sels qui seront qualifié biosourcés. | Cultiver les plantes au champ dans des sols ultramafique en Albanie. | Hectare des plantes. | On peut extrait plus de 100Kg de Nickel /hectare. | Les sels de Nickel econick sont totalement innovant on effet c'est la première fois que des sels de Nickel produite par des plantes sont disponibles sur le marché. | [27] |

#### III.3.2. Phytométallurgie de Zn et Cd

| Pays   | Localisation                                                                                                                                                           | Métaux   | Plante              | Méthode                                                                                                                                                                                             | Quantité du métal obtenu                                                                                                         | Réf   |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| France | Dans la partie du Nord de la France à environ 30 km au sud de Lille<br>Cette région compte parmi les secteurs industriels les plus vieux et les plus grands en Europe. | Zn et Cd | Arabidopsis halleri | Dans cette étude, une expérience de 5 mois de culture en pot d'Arabidopsis. halleri de deux origines (métallicole et non-métallicole) est conduite sur un sédiment de curage contaminé en Zn et Cd. | Les plantes accumulent 100 mg Cd par kg de matière sèche dans les parties aériennes de la plante dès le premier mois de culture. | [130] |

#### Phytométallurgie du zinc et du cadmium

| Pays    | Localisation           | Métal    | Plante                           | Objectif                                                                                                                                                                                      | Méthode                                                                                                                                              | Quantité des plantes                                         | Quantité du métal obtenu                                            | Résultat                                                                                                                      | Réf   |
|---------|------------------------|----------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Tunisie | la région de Monastir. | Zn et Cd | Le kenaf (Hibiscus cannabinus L) | L'objectif de ce travail est d'évaluer la capacité du kenaf à extraire et à accumuler le Cd et le Zn à partir d'un sol pollué par des ETM suite à son irrigation par des eaux usées traitées. | Une culture du kenaf a été menée dans la région de Monastir sur un sol contaminé en Zn et Cd suite à son irrigation pendant 20 ans par une eau usée. | L'essai a été conduit selon un dispositif en bloc aléatoire. | La quantité de matière sèche produite a été voisine de 55 g/plante. | Les résultats montrent la possibilité d'utilisation du kenaf dans la dépollution des sols contaminés par ces éléments traces. | [131] |

### III.3.3. Phytométallurgie de l'or, d'argent et de cuivre

| Pays    | Métaux       | Plante              | Quantité du métal obtenu                                                                                                                                                                                                 | Réf   |
|---------|--------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Mexique | Au, Ag et Cu | Brassica juncea (L) | En 1998, il a été signalé que les plantes de Brassica juncea (L) Czern. pourrait être forcé d'accumuler Au à des concentrations aussi élevées que 57 mg / kg de matière sèche après un traitement approprié du substrat. | [132] |

### III.3.4. Phytométallurgie de l'or

| Pays             | Métal | Plantes                                       | Méthodes                                                                                                                                                                                                                                                                       | Quantités                        | Résultats                                                                                                                                                  | Réf  |
|------------------|-------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Nouvelle Zélande | Au    | La moutarde indienne (Brassica juncea Czern.) | -                                                                                                                                                                                                                                                                              | 57 mg d'or/ kg de matière.       | Dans cette œuvre, la moutarde indienne a été amenée à accumuler des concentrations d'or dans les tissus foliaires pouvant atteindre 57 mg / kg de matière. | [25] |
|                  |       | Medicago sativa L                             | Expériences d'extraction d'or à partir des solutions hydroponiques La thiourée a été utilisée pour induire hyperaccumulation de l'or.                                                                                                                                          | -                                | Les données ont montré que l'espèce pouvait être utilisée pour la phytoextraction des particules d'or dissous dans des solutions hydroponiques.            |      |
|                  |       | le radis, oignons, betteraves, carottes.      | Dans des études ultérieures, des tests de laboratoire utilisant des plantes cultivées le radis ( Raphanus sativus L.), oignons ( Alluim cepa L.), betteraves ( Beta vulgaris L.) et carottes ( Daucus carota L.) cultivées dans un sable de silice contenant 3,8 mg / kg d'or. | 200 mg / kg des tissus végétaux. | Des concentrations d'or supérieures à 200 mg / kg des tissus végétaux pourraient être atteints.                                                            | [25] |

### Phytométallurgie de l'or

| Pays    | Localisation                  | Métal | Plante                           | Méthode                                                                                                                                                                                                             | Résultats                                                                                                                                                                   | Réf  |
|---------|-------------------------------|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Mexique | Dans les déserts de Chihuahua | Au    | l'espèce Chilopsis linearis Cav. | En 2005, une étude a été publiée dans laquelle l'espèce Chilopsis linearis Cav. Qui pousse dans les déserts de Chihuahua, au Mexique, a été utilisée pour extraire les particules d'or des solutions hydroponiques. | Les résultats ont montré la viabilité de cette espèce à utiliser dans l'absorption d'or à l'aide de thiocyanate d'ammonium pour augmenter la solubilité de l'or métallique. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                        |                                                                                                                                                                         |                              |      |
|--------------------------|-------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plante                 | Méthode                                                                                                                                                                 | Quantité du métal obtenu     | Réf  |
| Australie                | Au    | Trifolium repens L. cv | Des concentrations d'or supérieures à 27 mg / kg, lorsqu'elle est cultivée sur des résidus miniers et lorsque le cyanure de sodium a été utilisé comme agent inducteur. | 27 mg / kg de matière sèche. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                              |      |
|--------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plantes                                                                                                                                                                                                                                        | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Résultats                                                                                                                    | Réf  |
| Mexique                  | Au    | Amaranthus spp (amarante), Sorghum halepense L. Pers. (Herbe Johnson), Helianthus annuus L. (tournesol), Sesamum indicum L.(sésame), Gossypium hirsutum Tod. (Coton), Brassica campestris L. (moutarde indienne) et Amoreuxia palmatifida Moc. | Essai en serre pour la phytoextraction de l'or. | En 2006, des études ont été menées au Mexique, où des plantes ont été testées pour leur capacité à extraire l'or de sable à pointes. Campestris poussant dans du sable de silice enrichi en or et utilisant du thiocyanate d'ammonium comme agent inducteur de l'hyperaccumulation d'or. | Les résultats ont montré qu'il est possible d'induire de l'or des concentrations supérieures à 304 mg / kg de matière sèche. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                          |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                       |      |
|--------------------------|-------|--------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plante                   | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Résultats                                                                                                                             | Réf  |
| Mexique                  | Au    | Sorghum halepense L Pers | Essai en serre pour la phytoextraction de l'or. | Début 2008, un essai a été réalisé afin d'évaluer le potentiel d'extraction d'or de Sorghum halepense L. Pers. cultivée sur des résidus miniers en serre. Cyanure de sodium, thiourée, thiocyanate d'ammonium et du thiosulfate d'ammonium a été utilisé pour induire une hyperaccumulation d'or. | Ces essais ont révélé que le cyanure de sodium pourrait induire des concentrations d'or allant jusqu'à 23,9 mg / kg de matière sèche. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                                      |                                                 |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                      |      |
|--------------------------|-------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plantes                              | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                            | Résultats                                                                                                                                                                                            | Réf  |
| Mexique                  | Au    | Kalanchoe serrata Mannoni et Boiteau | Essai en serre pour la phytoextraction de l'or. | En 2009, un test a été mené dans lequel l'espèce a été cultivée. Cette espèce peut croître à des températures élevées et dans des conditions d'eau rares qui peuvent prévaloir dans les déserts. | Cette étude a révélé que, grâce à l'application de cyanure de sodium au milieu de culture, il est possible d'induire une concentration d'or supérieure à 9 mg / kg de matière sèche dans cet espèce. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                                                                  |                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |      |
|--------------------------|-------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plantes                                                          | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Résultats                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Réf  |
| Mexique                  | Au    | Brassica juncea Czern. (Moutarde indienne) et Zea mays L. (maïs) | Essai au champ pour la phytoextraction de l'or. | En 2003, le premier essai sur le terrain pour la phytoextraction de l'or à partir des résidus miniers a été mené à l'aide de cyanure de sodium et le thiocyanate d'ammonium comme produits chimiques pour induire l'hyperaccumulation d'or. Dans cet ouvrage Brassicajuncea Czern. (Moutarde indienne) et Zea mays L. (maïs) ont été utilisés pour récupérer l'or de roche avec une concentration en or de 0,6 mg / kg. | Les résultats ont montré qu'il est possible d'obtenir une concentration d'or allant jusqu'à 39 mg / kg de matière sèche dans la moutarde indienne dans des conditions de terrain. Cet essai a montré que potentiellement entre 10 et 20% de l'or présent dans le substrat peut être retiré dans n'importe quelle culture. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                       |                                                 |                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                               |      |
|--------------------------|-------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plante                | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                                                       | Résultats                                                                                                                                     | Réf  |
| Mexique                  | Au    | Brassica juncea Czern | Essai au champ pour la phytoextraction de l'or. | Vers la fin de 2006, des chercheurs du Centro de Innovation y Desarrollo Educativo (CIDE AC) mené des essais sur le terrain au Mexique où des plantes de Brassica juncea Czern. Ont été cultivées dans des résidus miniers. | Les résultats ont montré qu'il était possible d'obtenir des rendements en biomasse supérieurs à 8 tonnes / ha dans des conditions de terrain. | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                     |                                                 |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                           |      |
|--------------------------|-------|---------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Pays                     | Métal | Plante              | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                                   | Résultats                                                                                                                                                                                                 | Réf  |
| Mexique                  | Au    | Helianthus annuus L | Essai au champ pour la phytoextraction de l'or. | Enfin, en 2009, un essai sur le terrain a été mené pour établir le potentiel de l'espèce Helianthus annuus L. pour récupérer l'or des résidus miniers. Un terrain de 50 m <sup>2</sup> a été construit. | Les concentrations moyen de l'or dans les feuilles, tiges et les racines étaient de 16, 21 et 15 mg / kg de matière sèche, respectivement après traitement au cyanure de la biomasse mature (non publié). | [25] |

| Phytométallurgie de l'or |       |                                           |                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                               |       |
|--------------------------|-------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Pays                     | Métal | Plantes                                   | Objectif                                                                                                                                                                    | Etude                                                                                                                                                                                                              | Résultats                                                                                                                                                                                                     | Réf   |
| Colombie                 | Au    | Helianthus annuus et Brachiaria decumbens | Le but de cette recherche était de déterminer si Brachiaria decumbens a le potentiel d'améliorer les propriétés physiques du sol tout en ayant réalisé une extraction d'or. | Helianthus annuus et Brachiaria decumbens ont été utilisés dans un plan complètement aléatoire avec quatre répétitions. Pour induire l'absorption d'or, du thiocyanate d'ammonium a été appliquée sur les plantes. | Brachiaria decumbens est une usine d'extraction d'or, qui améliore également les qualités physiques du sol par rapport à H. annuus et présente des concentrations d'or plus élevées que ce dernier (P <0,05). | [133] |

### III.3.5. Phytométallurgie du palladium et de l'or

| Pays                                 | Métal          | Plantes                            | Projet                                                                                                                                                                   | Les collaborateurs                                                                                                                                                                  | Objectif                                                                                                                            | Etude                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Réf   |
|--------------------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Australie, Nouvelle Zélande, Canada. | Palladium (Pd) | Brassica juncea et Cannabis sativa | <b>Phytocat Projet :</b><br>Le projet est démarré depuis 2012 et financé par les Conseils de recherche du G8 Initiative sur le financement multilatéral de la recherche. | Les collaborateurs de ce projet sont : Université de York (UoY), Université de la Colombie-Britannique (UBC) et Université School d'études forestières et environnementales (Yale). | l'objectif du programme de recherche est d'atteindre une concentration cible de 1000 ppm de palladium dans les plantes (poids sec). | Pour aider à atteindre les objectifs de Phytocat, un échantillon global de Gossan riche en métaux du groupe du platine ( MGP c'est un groupe de six métaux rares qui possèdent des caractéristiques chimiques et physiques similaires le palladium (Pd), le platine (Pt), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), iridium (Ir) et osmium (Os) ) du complexe minéral de Broken Hill en Australie a été collecté en juillet 2014 et transporté à Massey. Trois projets ont été menés à Massey qui a contribué au projet Phytocat<br>1. Analyse des roches par microsonde et SEM techniques pour découvrir la distribution et la forme des métaux dans la roche ;<br>2. Analyse géochimique pour explorer la disponibilité potentielle de cuivre, de nickel, d'or et de palladium pour l'absorption des plantes dans la roche en fonction des amendements chimiques, et ;<br>3. Essais d'accumulation avec Brassica juncea et Cannabis sativa pour induire du palladium et d'autres métaux dans la biomasse. | [134] |

### III.3.6. Phytométallurgie des métaux du groupe du platine (MGP)

| Pays              | Métaux                             | Plantes | Méthode                                         | Etude                                                                                                                                                                                            | Résultats                                                                                                                                                                                                 | Réf   |
|-------------------|------------------------------------|---------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Canada, Australie | Métaux du groupe du platine (MGP). | -       | Essai au champ pour la phytoextraction de l'or. | En 2009, un essai sur le terrain a été mené pour établir le potentiel de l'espèce Helianthus annuus L. pour récupérer l'or des résidus miniers. Un terrain de 50 m <sup>2</sup> a été construit. | Les concentrations moyen de l'or dans les feuilles, tiges et les racines étaient de 16, 21 et 15 mg / kg de matière sèche, respectivement après traitement au cyanure de la biomasse mature (non publié). | [135] |

**III.3.7. Phytométallurgie du cuivre**

| <b>Pays</b> | <b>Localisation</b> | <b>Métal</b> | <b>Plante</b>               | <b>Objectif</b>                                                                                                                    | <b>Etude</b>                                                                                                                                                                                                             | <b>Résultats</b>                                                                                                                                                                                         | <b>Réf</b> |
|-------------|---------------------|--------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Algérie     | Mostaganem          | Cu           | Le radis (Raphanus sativus) | L'objectif de ce travail est d'étudier les capacités du radis (Raphanus sativus) » de dépolluer les sols contaminés par le cuivre. | L'étude porte sur l'exposition des plantes du radis (Raphanus sativus) au cuivre à des différents doses (0, 400, 800, 1000 ppm) pendant deux semaines juste après une semaine de germination et cinq semaine de culture. | Les résultats ont montré la viabilité de cette espèce à utiliser dans l'extraction de cuivre, par ce que le radis possède des mécanismes de protection qui lui permettra de tolérer cet excès en cuivre. | [136]      |

| III.3.8. Phytométallurgie de As, Cu, Mo, Ni, Zn, Re |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |        |                                          |                |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------|----------------|
| Pays                                                | Iran                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |        |                                          |                |
| Localisation                                        | Le site de résidus de la mine de cuivre de Sarcheshmeh au sud de l'Iran.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |        |                                          |                |
| Métaux                                              | As, Cu, Mo, Ni, Zn et Re.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |        |                                          |                |
| Plantes                                             | Tableau.III.7. Composition des familles et des espèces d'échantillons végétaux dans le parc à résidus miniers de la mine Sarcheshmeh.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |        |                                          |                |
|                                                     | N°                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Espèce | Nom scientifique                         | Famille        |
|                                                     | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Arundo donax L. - Giant reed             | Poaceae        |
|                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Tamarix ramosissima L. - Saltcedar       | Tamaricaceae   |
|                                                     | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Salsola kali L. Russian thistle          | Chenopodiaceae |
|                                                     | 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Cynodon dactylon (L) Pers.- Bermudagrass | Poaceae        |
|                                                     | 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Chenopodium album L. - Lambsquarters     | Chenopodiaceae |
|                                                     | 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Atriplex leucoclada Boiss.               | Chenopodiaceae |
|                                                     | 7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        | Zygophyllum fabago L. - Syrian beancaper | Zygophyllaceae |
| Objectifs                                           | Le but de ce travail est :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |        |                                          |                |
|                                                     | 1. démontrer les concentrations de Re, Cu, Mo, Ni, Zn et As dans les espèces végétales poussant spontanément sur un site contaminé et ;<br>2. déterminer la faisabilité de l'utilisation de ces espèces végétales pour la phytoextraction et la phytomining.                                                                                                                                                                                           |        |                                          |                |
| Méthode                                             | Caractérisation et identification des espèces végétales tolérantes aux métaux à partir des plantes naturelles sur le terrain qui est contaminées par divers métaux lourds.                                                                                                                                                                                                                                                                             |        |                                          |                |
|                                                     | C'est la mine de cuivre de Sarcheshmeh est la plus grande mine de métaux d'Iran située au sud de l'Iran.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |        |                                          |                |
| Essais                                              | ▪ Matériel et méthode                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |        |                                          |                |
|                                                     | - Localisation et description de mine                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |        |                                          |                |
|                                                     | Le gisement de cuivre porphyrique de Sarcheshmeh, la plus importante mine de cuivre à ciel ouvert d'Iran, est situé dans la ceinture de cuivre plutonique du volcan central iranien, à environ 160 km au sud-ouest de Kerman, au sud- de l'Iran. Ce gisement a été reconnu comme la quatrième mine de cuivre porphyrique le plus grande au monde, et il a été évalué à 1 milliard de tonnes de cuivre (0,9%) et environ 30 fois moins pour Mo (0,03%). |        |                                          |                |
|                                                     | - Site étudié                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |        |                                          |                |
|                                                     | Plus de 20 Mt de résidus ont été produits et déposés dans les vallées naturelles à environ 25 km au nord de la mine dans une zone montagneuse à 2300 m d'altitude. Le                                                                                                                                                                                                                                                                                  |        |                                          |                |

site de résidus occupe une superficie d'environ 11 km<sup>2</sup> et sa profondeur moyenne était d'environ 60 m en 2015.

#### - Espèces étudiées

Comprenaient 4 familles, dont 3 espèces appartenaient aux Chenopodiaceae, formant l'ingrédient prédominant sur ce site, et 2 espèces appartenaient aux Poaceae (Tableau III.7). Au moins, trois échantillons de chaque espèce étudiée ont été préparés au hasard dans la zone d'échantillonnage.

Les échantillons de plantes ont été conservés dans des sacs en papier, tandis que les échantillons de sol ont été stockés dans des sacs en plastique pour le transport vers le laboratoire. Tableau.III.7.

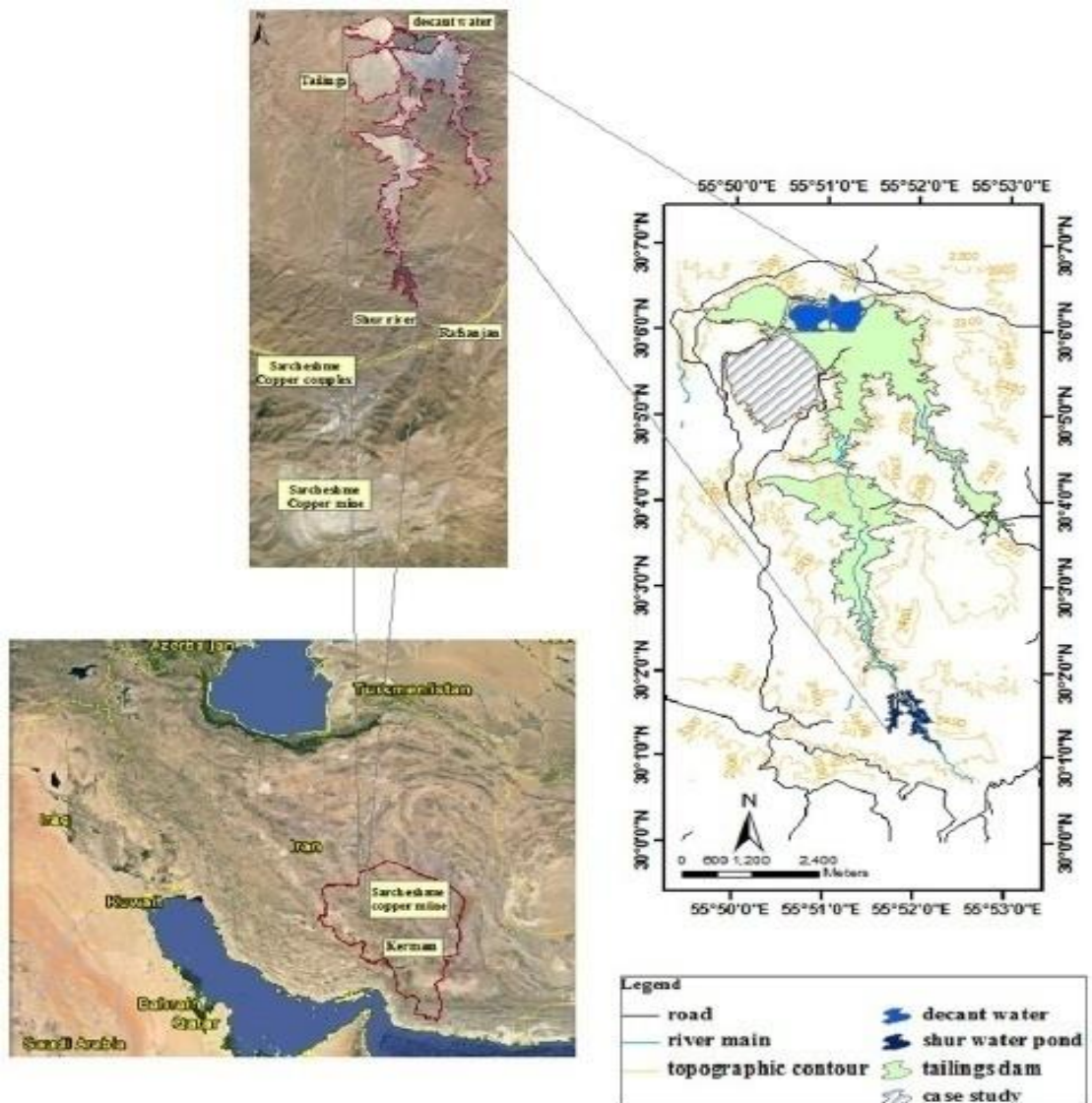


Figure.III.20. Image satellite et carte topographique de la mine de cuivre et du site de résidus de Sarcheshmeh.

#### - Analyse des sols et des plantes

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Résultats</b> | <p>Selon ce travail, la plupart des espèces plantées dans les résidus de la mine de cuivre de Sarcheshmeh ont une excellente capacité à transférer les métaux et les métalloïdes des racines aux germes, en particulier pour Re.</p> <p>Dans ce site, <i>T. ramosissima</i>, <i>C. dactylon</i>, <i>A. leucoclada</i> et <i>Z. fabago</i> peuvent fortement tolérer et accumuler une grande variété de métaux. Sur la base de ces caractéristiques, ces plantes peuvent être considérées comme des plantes candidatent pour la phytoextraction des multi-métaux dans des zones contaminées.</p> <p>On pourrait suggérer que <i>T. ramosissima</i> pourrait convenir à la phytoextraction de Cu en raison de sa capacité à accumuler plus de 300 mg kg<sup>-1</sup> de Cu dans le dans les pousses, avec TF supérieur à un. Il semble que le BCF ne soit pas un indice fiable lorsque la concentration du sol en métal est extrêmement élevée.</p> <p>De plus, <i>Salsola kali</i>, <i>C. dactylon</i>, <i>A. leucoclada</i> et <i>Z. fabago</i> peuvent être considérées comme les espèces les plus prometteuses pour phytoextraction de Re dans ce site. Ces espèces doivent être citées comme les hyperaccumulateurs possibles de Re avec les valeurs TF et BCF supérieures à un et dix, respectivement.</p> <p>D'après les résultats de ces travaux, la concentration de rhénium accumulée par ces plantes était si élevée qu'il était possible de conclure que la phytomining des résidus de Sarcheshmeh serait une opération économiquement viable.</p> <p>Afin d'étudier pleinement le potentiel de la phyto-extraction et de la phytomining, il est nécessaire de mener des recherches supplémentaires (dans les serres et les terrains) pour confirmer le potentiel actuel de phyto-extraction et de phytomining, et pour déterminer leurs besoins agricoles et les meilleures pratiques de gestion. [137]</p> |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| III.3.9. Phytométallurgie des nanoparticules métallique de cuivre CuO [138] |                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Pays</b>                                                                 | Algérie, El Oued                                                                                                                   |
| <b>Plante</b>                                                               |  <p>Figure.III.21. Moringa Oleifera. [139]</p> |

|                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Moringa Oleifera a été utilisé comme un bio-réducteur</li> <li>✓ Les feuilles de Moringa Oleifera ont été collectées auprès l'université hamma lakhdar d'El Oued.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Synthèse des NPs par chimie verte</b> | <p>Pour un meilleur développement environnemental, il est nécessaire d'utiliser des ressources naturelles pour produire des nanoparticules afin de réduire l'utilisation de réactifs toxiques.</p> <p>Dans ce travail, nous proposons une méthode de synthèse de nanoparticules de cuivre à l'aide d'extrait de feuilles de Moringa Oleifera.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Procédé</b>                           | <p>Dans ce travail, ils sont synthétisé les NPs de cuivre à l'aide de l'extrait des feuilles de Moringa Oleifera, c'est une extraction par solvant organique. Suivant les protocoles d'extraction et synthèse des NPs. Figure.III.22. et Figure.III.23.</p> <div data-bbox="438 862 1324 1187" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;"> <math>\text{CuSO}_4 + \text{Plant Extract} \xrightarrow[\text{R.T.}]{70^\circ} \text{CuONPs}</math> </p> </div> <p style="text-align: center;">Figure. III.22. Synthèse Nanoparticule de Cuivre.</p> <div data-bbox="319 1254 1452 1915" data-label="Diagram"> <p style="text-align: center;">     Feuilles de <i>Moringa oleifera</i> → Poudre de <i>M- Oleifera</i> → Extrait aqueux (solution eau/éthanol + poudre de MO) + <math>\text{CuSO}_4</math> → <math>T=70^\circ\text{C}</math>, <math>t=1\text{h}</math> → CuO-NPs (NPs de oxide de cuivre)   </p> </div> <p style="text-align: center;">Figure. III.23. Mécanisme de formation des nanoparticules CuO par l'extrait des Feuilles de Moringa Oleifera.[138]</p> |

**Chapitre IV.**  
**Domaine d'utilisation des**  
**métaux extraits par la**  
**phytométallurgie**

## Chapitre IV. Domaine d'utilisation des métaux extraits par la phytométallurgie

L'utilisation du métal dans la biomasse pour une gamme d'applications potentielles est également montrée, ainsi que des suggestions pour d'autres applications futures potentielles. Les utilisations éprouvées et potentielles de ces matériaux sont représentées dans la figure ci-dessous.[2]

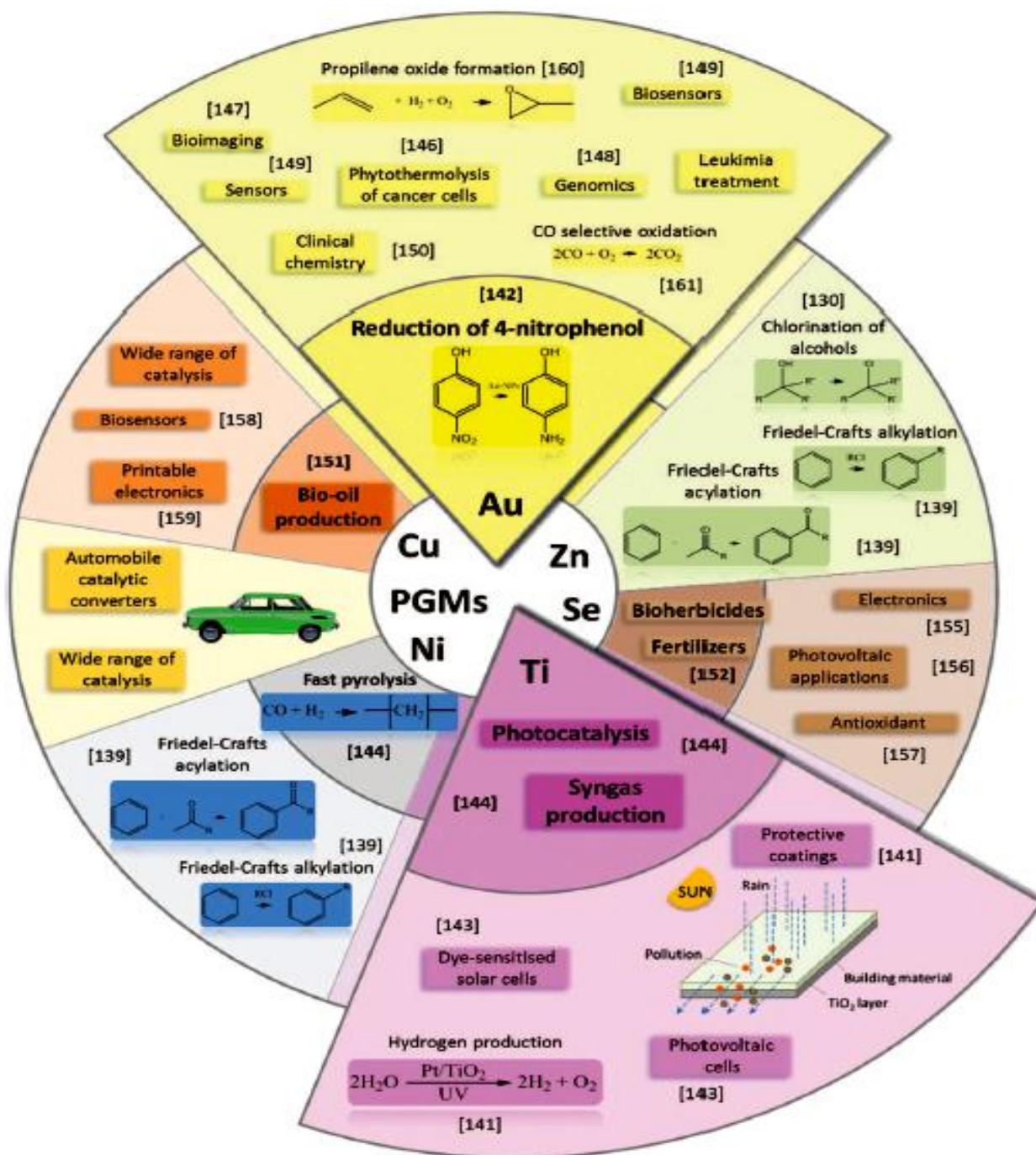


Figure.VI.1. Applications potentielles des matières végétales et des métaux phyto-extraits.[2]

#### **IV.1. Utilisation des sels et des oxydes de Ni dans les traitements de surface**

Les oxydes de Nickel sont destinés au traitement de surface, protègent l'acier contre la corrosion ; dans l'industrie automobile, ou encore dans l'industrie aéronautique mais ils peuvent aussi être utilisés dans les industries de décoration de luxe, par des industries de peinture ou encore dans l'élaboration des objets d'art.[140]

#### **IV.2. Utilisation des nanoparticules de Zn, Ni, Au et TiO<sub>2</sub> comme catalyseurs écologiques**

La catalyse est le domaine central de la nanoscience et de la nanotechnologie. L'activité des nanoparticules métalliques de l'ensemble du tableau périodique a été testée avec succès dans une gamme de réactions chimiques. [2]

- **Utilisation des nanoparticules de Zn et Ni synthétisées par les plantes** comme catalyseurs pour la chloration des alcools et la chimie de Friedel-Crafts. Dans ces études, le matériel végétal a d'abord été cendré et le métal extrait avant d'être utilisé comme catalyseur. Bien que l'activité soit apparente, le processus d'incinération pourrait entraîner une agglomération de nanoparticules et une réduction de l'activité par rapport au plein potentiel.

L'application de nanoparticules synthétisées par des plantes à des réactions catalytiques pertinentes pour l'environnement pourrait être une application intéressante et à valeur ajoutée pour les métaux «phyto-extraits».

Dans ce domaine, les propriétés uniques des nanoparticules permettent des réactions qui n'étaient pas possibles ou à faible rendement lors de l'utilisation des catalyseurs classiques.

- **Utilisation des nanoparticules de Au synthétisées par les plantes** ont offert des possibilités intéressantes en catalyse pour la réduction de la pollution. Par exemple Sharma et al. [140], ont réalisé une étude sur l'absorption d'Au par les semis de *Sesbania drummondii*. Les nanoparticules Au se sont révélées être des catalyseurs efficaces pour la réduction du polluant 4-nitrophénol sans extraction des nanoparticules de la plante.

- **Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)** sont un autre matériau important pour la catalyse respectueuse de l'environnement.

Les travaux ont démontré que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont d'excellents catalyseurs pour des applications telles que la photocatalyse, les cellules solaires sensibilisées aux colorants et les cellules photovoltaïques.[141]

Alors que le  $\text{TiO}_2$  en vrac est relativement non conducteur et donc inefficace dans ces processus, un transport d'électrons efficace est obtenu à travers la grande surface des nanoparticules.

Mahmood et al. [142], ont montré le potentiel d'utilisation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées par des plantes, formées par phytoextraction à l'aide de jacinthe d'eau, comme photocatalyseurs efficaces pour la production de gaz de synthèse. Ces travaux pourraient déboucher sur d'autres applications des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées par les plantes, par exemple dans la production d'hydrogène par dissociation photolytique de l'eau, où le  $\text{TiO}_2$  continue d'être le matériau le plus prometteur à utiliser dans ce domaine.

#### **IV.3. Utilisation des nanoparticules de Pt, Pd et Rh dans les convertisseurs catalytiques automobiles**

L'utilisation la plus connue des nanoparticules pour la catalyse environnementale est l'utilisation des nanoparticules de Pt, Pd ou Rh (ou leurs mélanges) dans les convertisseurs catalytiques automobiles.

Les convertisseurs catalytiques sous diverses formes sont utilisés depuis près de 40 ans pour l'épuration des gaz d'échappement et font aujourd'hui partie intégrante du contrôle des poussières routières; en plus de l'existence de ces métaux dans les déchets miniers ou dans les petits gisements de roche minéralisée, tous représentent des ressources potentielles qui pourraient être exploitables par phytométaballurgie.

La conversion de plantes contenant des métaux en catalyseurs hétérogènes pourrait conduire à conserver l'activité des nanoparticules, fournissant ainsi une méthode verte pour l'utilisation de ces matériaux de haute valeur.[2]

#### **IV.4. Utilisation des nanoparticules pour des applications biomédicales**

L'utilisation des nanoparticules pour des applications biomédicales est un domaine très recherché. Cela est particulièrement vrai dans le cas des nanoparticules d'Au, où la diversité toujours croissante des applications publiées comprend les biocapteurs, la génomique, la chimie clinique, la photothermolyse des cellules cancéreuses et des tumeurs, l'administration ciblée de médicaments et la bio-imagerie optique des cellules et des tissus.

Bien qu'aucun exemple des nanoparticules synthétisées par les plantes utilisées dans des applications biomédicales ne soit actuellement rapporté, une voie plus verte pour leur synthèse pourrait potentiellement augmenter la sécurité de la fabrication de nanoparticules.

Une sécurité accrue pourrait être assurée par l'élimination des produits chimiques toxiques souvent utilisés dans les techniques classiques de synthèse des nanoparticules.[2]

#### **IV.5 Utilisations du Cu, Se dans d'autres domaines**

D'autres utilisations de moindre valeur de la biomasse contenant des métaux phyto-extraits ont été proposées. Par exemple, la biomasse contenant du Cu (en tant que catalyseur) s'est avérée utile dans l'amélioration de la qualité de la bio-huile produite par pyrolyse rapide de la biomasse. Le Cu dans la biomasse enrichie en Cu a efficacement catalysé la thermo-décomposition de la biomasse et a entraîné une amélioration du rendement et du pouvoir calorifique de la bio-huile par rapport à la biomasse ne contenant pas de Cu.

Le Cu ne s'est pas volatilisé pendant le traitement, ce qui a empêché la contamination par les métaux de la bio-huile.

Par exemple, dans une étude de Banuelos et Hanson [143], les rendements de fraises ont augmenté lorsque des farines de graines enrichies en Se produites à partir de canola (*Brassica napus*) et de moutarde (*Sinapis alba*) étaient incorporé dans le sol comme engrais. La teneur en éléments nutritifs du fruit a augmenté en fonction du traitement du sol et l'amendement enrichi en Se a été efficace pour réduire l'émergence des mauvaises herbes annuelles d'hiver en germination et résidentes.[2]

Bien que des essais à grande échelle soient nécessaires, ce travail indique que les plantes contenant du Se sont susceptibles d'avoir une application en agriculture biologique.

En plus du grand potentiel démontré dans la formation et l'utilisation de nanoparticules à partir de biomasse phytoextraite, le développement de matériaux nanostructures intéressants pourrait élargir la gamme d'applications de plus grande valeur, cependant, des recherches supplémentaires en chimie verte sont nécessaires pour réaliser ce potentiel.[2]

# **Chapitre V.**

## **Partie expérimentale**

## Chapitre V. Partie expérimentale

### V.1. Introduction

La flore d'Algérie est particulièrement riche en plantes utiles. La diversité de son climat et de ses sols lui donne une place privilégiée pour la culture et l'exploitation des plantes.

L'Algérie est aussi un pays riche en métaux non seulement dans les mines, mais aussi autour des sites miniers, autour des zones de fusion de minerais, à proximité des fonderies et dans les déchets industriels.

Ceci nous a mène à penser sur une partie expérimentale concerne la phytométallurgie. Mais, en raison de la situation sanitaire du pays causée par le virus Corona (COVID-19), nous n'avons pas été en mesure de mener une expérience au niveau du laboratoire.

### V.2. Plan de la partie expérimentale

Nous proposons un plan de travail pour la partie expérimentale, comme indiqué ci-dessous :

Tableau. V.1. Plan de travail de la partie expérimentale.

|                                              |                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Localisation</b>                          | Sites riche en métaux.                                                                                                                       |
| <b>Métaux</b>                                | Argent (Ag), Or (Au), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Cobalt (Co).                                                                                 |
| <b>Plantes</b>                               | Plantes locales Helianthus Annuus L (Tournesol) et Alyssum murale.                                                                           |
| <b>Méthode</b>                               | Prélèvement aléatoire des échantillons de ces deux plantes cultivé sur des sols riche en métaux cible.                                       |
| <b>Objectif</b>                              | 1. Montrer la possibilité d'appliquer cette technologie sur le terrain et ;<br>2. Déterminer la viabilité économique de la phytométallurgie. |
| <b>Procédés et Processus de valorisation</b> | La récupération des métaux a partir des plantes se fait par des procédés classiques d'hydrométallurgie et pyrométallurgie.                   |
| <b>Essais</b>                                | <b>Matériels et méthodes</b><br>Analyse DRX<br>Analyse MEB<br><b>Résultats et discussion</b>                                                 |

Le schéma suivant résume les étapes à suivre pour mettre en œuvre le plan.

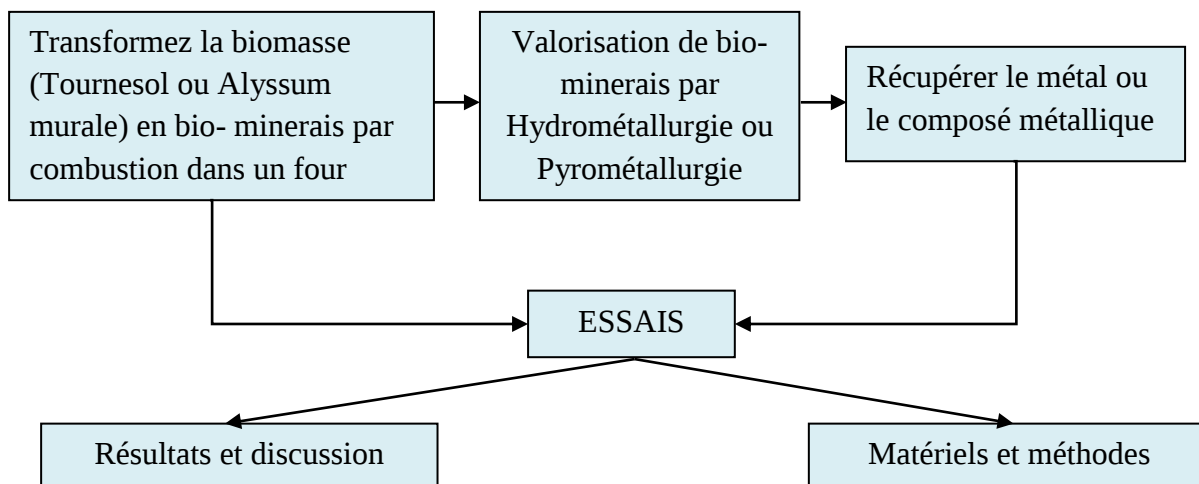


Figure. V.1. Les étapes à suivre pour mettre en œuvre la partie expérimentale.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

La phytométallurgie dépend des caractéristiques du sol et de l'environnement avec certaines limitations, telles qu'une faible biomasse et une croissance lente des hyperaccumulateurs. Mais tout de même, progressif par rapport aux méthodes conventionnelles, car il est solaire, faible pollution secondaire, les hyperaccumulateurs utilisés comme carburant et maintiennent la verdure de l'environnement.

La phytométallurgie génère non seulement des revenus pour les producteurs, mais fournit également une supplémentation en minéraux et des biocarburants, améliorant la santé des sols et atténuant les changements climatiques.

La grande pureté des métaux biosourcés les rend particulièrement adaptés aux applications dans l'industrie électrochimique, comme la production de batteries rechargeables.

D'après notre recherche bibliographique on peut dire que l'utilisation de la phytométallurgie comme nouveau procédé d'extraction des métaux, est intéressant et déjà utilisée dans plusieurs pays. Car cette nouvelle technologie nous permet non seulement de récupérer des métaux de la biomasse, mais aussi en utilisant la biomasse pour la production d'énergie et les cendres comme source de carbone et de potassium ainsi qu'en tirant des avantages de la vente de crédits de dioxyde de carbone.

Grâce à nos recherches modérées, on peut proposer cette nouvelle méthode, pour exploiter des mines riches en métaux ou à proximité des mines ou des mines stériles que nous ne pouvons pas exploiter de manière traditionnelle.

Cette technologie peut être utilisée à nettoyer les sites contaminés par des minéraux près des usines sidérurgiques comme le complexe sidérurgique Sider El Hadjar –Annaba-. Afin de protéger l'écosystème tout en développant le secteur minier, ainsi le développement durable du pays.

Des efforts intensifs de dépistage dans les herbiers Algériens par des universitaires pourront conduire à la découverte de plusieurs plantes hyperaccumulatrices pour promouvoir la Phytométallurgie en Algérie.

# **Références bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] <https://www.viedoc.fr/fr/viedoc-intervient-dans-tous-les-domaines-y-compris-environnement-et-developpement-durable/>.
  - [2] A.J. Hunt et al ; Phytoextraction as a tool for green chemistry ; University of york, 2014.
  - [3] Amjad Ali, Di Guo, Amanullah Mahara, Wang Ping, Fazli Wahid, Feng Shena, Ronghua Li, Zengqiang Zhanga. Phytoextraction and the economic perspective of phytomining of heavy metals, 2017.
  - [4] Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués, Etat de l'art et guide de mise en œuvre ; coordonné par Valérie Bert. France, 2013.
  - [5] Prasad, M. N. V.: Phytoremediation of Metal-Polluted Ecosystems: Hype for Commercialization, Russian Journal of Plant Physiology, 50, 686-701, 2003.
  - [6] Rosenfeld, P. E. and Henry, C. L.: Activated carbon and wood ash sorption of wastewater, compost, and biosolids odorants, Water Environment Research, 73, 388-393, 2001.
  - [7] Sheoran, V., Sheoran, A. S., and Poonia, P.: Phytomining: A review, Minerals Engineering, 22, 1007-1019, 2009.
  - [8] Brooks, R. R. and B. H. Robinson. The potential use of hyperaccumulators and other plants for phytomining. Plants that hyperaccumulate heavy metals: 327-356, 1998.
  - [9] Thangavel, P. and Subbhuraam, C. V.: Phytoextraction: Role of hyperaccumulators 1 in metal contaminated soils, Proceedings Indian Natural Science Academy. Part B, 70, 109-130, 2004.
  - [10] Evangelou, M. W. H. and Deram, A.: Phytomanagement: A realistic approach to soil remediating phytotechnologies with new challenges for plant science, 2, 2014.
  - [11] Harris, A. T., Naidoo, K., Nokes, J., Walker, T., and Orton, F.: Indicative assessment of the feasibility of Ni and Au phytomining in Australia, Journal of Cleaner Production, 17, 194-200, 2009.
  - [12] Nkrumah, P. N., A. J. Baker, R. L. Chaney, P. D. Erskine, G. Echevarria, J. L. Morel and A. Van Der Ent. "Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective." Plant and Soil 406(1-2): 55-69, 2016.
  - [13] APA citation: Australian plants extracting high-value metals from mining wastes (2019, July 16) retrieved 21 May 2020 from <https://phys.org/news/2019-07-australian-high-value-metals.html>.
-

- [14] Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M. K., Lahori, A. H., Wang, Q., Li, R., and Zhang, Z.: Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126, 111-121, 2016.
- [15] Jaffré, T.: Etude écologique du peuplement végétal des sols dérivés de roches ultrabasiques en Nouvelle Calédonie, 1980.
- [16] Ali, H., Khan, E., and Sajad, M. A.: Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications, *Chemosphere*, 91, 869-881, 2013.
- [17] Saifullah, Zia, M. H., Meers, E., Ghafoor, A., Murtaza, G., Sabir, M., Zia-Ur-Rehman, M., and Tack, F. M.: Chemically enhanced phytoextraction of Pb by wheat in texturally different soils, *Chemosphere*, 79, 652-658, 2010.
- [18] Meers, E., Vandecasteele, B., Ruttens, A., Vangronsveld, J., and Tack, F. M. G.: Potential of five willow species (*Salix* spp.) for phytoextraction of heavy metals, *Environmental & Experimental Botany*, 60, 57-68, 2007.
- [19] Kirkham, M. B.: Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments, *Geoderma*, 137, 19-32, 2006.
- [20] Zeinab CHOUR, Valorisation de terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices; Thèse Présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Energie Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Soutenue publiquement le 16 octobre 2018.
- [21] Mathilde Guilpain, Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices, Thèse Présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules, Soutenance publique prévue le 29 novembre 2018.
- [22] Jaffré, T., R. Brooks, J. Lee and R. Reeves. "Sebertia acuminata: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia." *Science* 193(4253): 579-580, 1976.
- [23] Sels et oxydes de Nickel bio-sourcés. [Vidéo en ligne] < <https://www.youtube.com/watch?v=Fa8YIlhMn38> >.
- [24] Baker, A., J. Proctor, M. Van Balgooy and R. Reeves. "Hyperaccumulation of nickel by the flora of the ultramafics of Palawan, Republic of the Philippines." *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*'.(Eds AJM Baker, J Proctor, RD Reeves) pp: 291-304, 1992.
- [25] Roger D. Reeves, Antony van der Ent, and Alan A.J.M. Baker. Global Distribution and Ecology of Hyperaccumulator Plants, School of BioSciences, The University of Melbourne, Australia; Centre for Mined Land Rehabilitation, Sustainable Minerals Institute, The University of Queensland, Brisbane, Australia, Laboratoire Sols et Environnement, UMR 1120, Université de Lorraine-INRA, Vandoeuvre-le`s-Nancy, France 2018.
-

- [26] Victor Wilson-Corral, Mayra Rodriguez-Lopez, Joel Lopez-Perez, Miguel Arenas-Vargas and Christopher Anderson, Gold phytomining in arid and semiarid soils ; Environmental Science, 2010.
- [27] Baker, A. J. M. "Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals." Journal of Plant Nutrition 3(1-4): 643-654, 1981.
- [28] SUPERPLANTS Arte English Version ECONICK, Superplants - How to make money by saving the environment, 2017. [Vidéo en ligne] < [https://www.youtube.com/watch?v=\\_C9Ee578frk](https://www.youtube.com/watch?v=_C9Ee578frk) >.
- [29] « Aluminium in the plant world », Kew Bull., p. 463–473, 1949.
- [30] Malfy Benitez, E. Rengifo, « Aluminum accumulation and its relationship with mineral plant nutrients in 12 pteridophytes from Venezuela », Environ. Exp. Bot., vol. 65, no 1, p. 132–141, 2009.
- [31] K. C. Chau et W. K. Lo, « The Pinus scrub community as an indicator of soils in Hong Kong », Plant Soil, vol. 56, no 2, p. 243–254, 1980.
- [32] T. Jaffré et M. Schmid, « Accumulation du nickel par une Rubiacée de Nouvelle-Calédonie, Psychotria douarrei (G. Beauvisage) Däniker », Comptes Rendus Académie Sci. Sér. Sci. Nat., vol. 278, no 13, p. 1727–1730, 1974.
- [33] R. R. Brooks, M. F. Chambers, L. J. Nicks, et B. H. Robinson, « Phytomining », Trends Plant Sci., vol. 3, no 9, p. 359–362, 1998.
- [34] Baker AJM, Reeves RD, Hajar ASM. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl (Brassicaceae). New Phytol 127:61–68, 1994.
- [35] Reeves RD, Baker AJM. Metal accumulating plants. In: Raskin I, Ensley B (eds) Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment. Wiley, New York, pp 193–229, 2000.
- [36] Reeves, R. D., Schwartz, C., Morel, J. L., and Edmondson, J.: Distribution and Metal-Accumulating Behavior of *Thlaspi caerulescens* and Associated Metallophytes in France, International journal of phytoremediation, 3, 145-172., 2001.
- [37] Meyer FK. Conspectus der “*Thlaspi*”-Arten Europas, Afrikas und Vorderasiens. Feddes Rep 84:449–470, 1973.
- [38] Koch M, Mummenhoff K. *Thlaspi* s.str. (Brassicaceae) versus *Thlaspi* s.l. morphological and anatomical characters in the light of ITS and nrDNA sequence data. Plant Syst Evol 227:209–225, 2001.
-

- [39] Al-Shehbaz IA. A synopsis of the genus *Noccaea* (Coluteocarpeae, Brassicaceae). *Harv Pap Bot* 19:25–51, 2014.
  - [40] Rascio N. Metal accumulation by some plants growing on zinc-mine deposits. *Oikos* 29:250–253, 1977.
  - [41] Reeves RD, Brooks RR (1983a) European species of *Thlaspi* L. (Cruciferae) as indicators of nickel and zinc. *J Geochem Explor* 18:275–283.
  - [42] Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from a mining area in central Europe. *Environ Pollut* 31:277–287.
  - [43] Reeves RD. Nickel and zinc accumulation by species of *Thlaspi* L., *Cochlearia* L., and other genera of the Brassicaceae. *Taxon* 37:309–318, 1988.
  - [44] Reeves RD, Baker AJM. Studies on metal uptake by plants from serpentine and non-serpentine populations of *Thlaspi goesingense* Hala'csy (Cruciferae). *New Phytol* 98:191–204, 1984.
  - [45] Baker AJM, Reeves RD, Hajar ASM. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl (Brassicaceae). *New Phytol* 127:61–68, 1994.
  - [46] Baker AJM, Brooks RR. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1(2):81–126, 1989.
  - [47] Broadley MR, White PJ, Hammond JP, Zelko I, Lux A. Zinc in plants. *New Phytol* 173(4):677–702, 2007.
  - [48] Krämer U. Metal hyperaccumulation in plants. *Annu Rev Plant Biol* 61(1):517–534, 2010.
  - [49] Van der Ent A, Baker AJM, Reeves RD, Pollard AJ, Schat H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. *Plant Soil* 362:319–334, 2013.
  - [50] Ernst WHO. Das *Violetum calaminariae westfalicum*, eine Schwermetallpflanzengesellschaften Südfrankreichs und des östlichen Harzvorlandes. *Mitteil. Floristisch. Arbeit* 13:263–268, 1968.
  - [51] Raskin I, Ensley BD (eds). *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*. Wiley, New York, 2000.
  - [52] Robinson BH, Leblanc M, Petit D, Brooks RR, Kirkman JH, Gregg PEH. The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant Soil* 203:47–56, 1998.
-

- [53] J, Lefe`bvre C, Gruber W, Leblanc M, Lepart J, Rivie`re Y, Delay B. Zinc and cadmium accumulation by *Thlaspi caerulescens* from metalliferous and nonmetalliferous sites in the Mediterranean area: implications for phytoremediation. *New Phytol* 145:429–437, 2000.
  - [54] Chaney RL, Angle JS, McIntosh MS, Reeves RD, Li Y-M, Brewer EP, Chen K-Y, Roseberg RJ, Perner H, Synkowski EC, Broadhurst CL, Wang A, Baker AJM. Using hyperaccumulator plants to phytoextract soil Ni and Cd. *Z Naturforsch C* 60c:190–198, 2005.
  - [55] Jaffre´ T, Kersten WJ, Brooks RR, Reeves RD (1979b) Nickel uptake by the Flacourtiaceae of New Caledonia. *Proc R Soc Lond B* 205:385–394.
  - [56] Brooks RR, Yang XH. Elemental levels and relationships in the endemic serpentine flora of the Great Dyke, Zimbabwe, and their significance as controlling factors for the flora. *Taxon* 33:392–399, 1984.
  - [57] Blissett AH. Copper tolerant plants from the Ukaparinga copper mine, Williamstown. *Quart Geol Notes Geol Surv S Aust* 18:1–3, 1966.
  - [58] Dykeman WR, De Sousa AS. Natural mechanisms of copper tolerance in a copper swamp. *Can J Bot* 44:871–878, 1966.
  - [59] Beeson KC, Lazar VA, Boyce SG. Some plant accumulators of the micronutrient elements. *Ecology* 36:155–156, 1955.
  - [60] Kubota J, Lazar VA, Beeson KC. The study of cobalt status of soils in Arkansas and Louisiana using the black gum as the indicator plant. *Soil Sci Proc* 24:527–528, 1960.
  - [61] Brooks RR, McCleave JA, Schofield EK (1977c) Cobalt and nickel uptake by the Nyssaceae. *Taxon* 26:197–201.
  - [62] Brooks RR. Copper and cobalt uptake by *Haumaniastrum* species. *Plant Soil* 48(2):541–544, 1977.
  - [63] BakerMalaisse F, Brooks RR, Baker AJM. Diversity of vegetation communities in relation to soil heavy metal content at the Shinkolobwe copper/cobalt/uranium mineralization, Upper Shaba, Zai`re. *Belg J Bot* 127:3–16, 1994.
  - [64] Van der Ent A, Reeves RD. Foliar metal accumulation in plants from copper-rich ultramafic outcrops: case studies from Malaysia and Brazil. *Plant Soil* 389:401–418, 2015.
  - [65] Lee J, Reeves RD, Brooks RR, Jaffre´ T. Isolation and identification of a citrato-complex of nickel from -nickel-accumulating plants. *Phytochemistry* 16:1503–1505, 1977.
  - [66] Accumulation du manganè`se par les Proteacées de Nouvelle Calédonie. *Compt Rend Acad Sci Paris Se`r D* 289:425–428.
-

- [67] Byers HG, Miller JT, Williams KT, Lakin HW. Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics. III. US Dept Agric Tech Bull 601:1–74, 1938.
- [68] Reeves RD. (2005) Hyperaccumulation of trace elements by plants. In: Morel JL, Echevarria G, Goncharova N(eds) NATO science series: IV: Earth and environmental sciences, vol 68, 360 p. Springer, Berlin, pp25–52; online as pp 1–25 in Phytoremediation of metal-contaminated soils. NATO Advanced Study Institute, Tr̃es̃t̃ Castle, 18–30 Aug 2002.
- [69] Parker DR, Feist LJ, Varvel TW, Thomason DN, Zhang Y. Selenium phytoremediation potential of *Stanleya pinnata*. Plant Soil 249:157–165, 2003.
- [70] Bañuelos GS, Mayland HF. Absorption and distribution of selenium in animals consuming canola grown for selenium phytoremediation. Ecotoxicol Environ Safety 46:322–328, 2000.
- [71] Bañuelos GS, Lin Z-Q, Yin X. Selenium in the environment and human health. CRC, Boca Raton, FL. 2014.
- [72] Warren HV, Delavault RE, Barakso J. The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting. Econ Geol 59:1381–1389, 1964.
- [73] Lancaster RJ, Coup MR, Hughes JW. Toxicity of arsenic present in lakeweed. NZ Vet J 19:141–145, 1971.
- [74] Aggett J, Aspell AC. Arsenic from geothermal sources in the Waikato catchment. NZ J Sci 23:77–82, 1980.
- [75] Reeves et Liddle JR. Arsenic and other elements of geothermal origin in the Taupo volcanic zone. PhD Thesis, Massey University, Palmerston North, New Zealand, 1982.
- [76] Reeves RD, Liddle JR. Dispersal of arsenic from geothermal sources of the central North Island. In: Baker MJ (ed) Trace elements in the eighties. NZ Trace Element Group, Palmerston North, pp 31–34, 1986.
- [77] Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang WH, Cai Y, Kennelley ED. A fern that hyperaccumulates arsenic. Nature 409:579, 2001. doi:10.1038/35054664.
- [78] Vittoottiviseth P, Francesconi K, Sridokchan W. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. Environ Pollut 118:453–461, 2002.
- [79] Meharg A. Arsenic and old plants. New Phyto 1156:1–4, 2002.
- [80] Anderson C, Brooks R, Chiarucci A, LaCoste C, Leblanc M, Robinson B, Simcock R, Stewart R. Phytomining for nickel, thallium and gold. J Geochem Explor 67:407–415, 1999.
-

- [81] LaCoste C, Robinson BH, Brooks RR, Anderson CWN, Chiarucci A, Leblanc M. The phytoremediation potential of thallium-contaminated soils using *Iberis* and *Biscutella* species. *Int J Phytoremediation* 1:327–338, 1999.
  - [82] Leblanc M, Petit D, Deram A, Robinson BH, Brooks RR. The phytomining and environmental significance of hyperaccumulation of thallium by *Iberis intermedia* from southern France. *Econ Geol* 94:109–113, 1999.
  - [83] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/ecologie-et-chimie-une-combinaison-gagnante-2/2>, 2018.
  - [84] <https://www.aujardin.info/plantes/sinapis-alba.php>.
  - [85] <https://www.shutterstock.com/fr/video/clip-5097275-sunflower-field-helianthus-annuus-l-seasonal-attractions>.
  - [86] [http://www.omafra.gov.on.ca/CropOp/fr/spec\\_veg/brassicac/leafhm.html](http://www.omafra.gov.on.ca/CropOp/fr/spec_veg/brassicac/leafhm.html).
  - [87] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Cannabis\\_sativa\\_plant\\_\(4\).JPG](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Cannabis_sativa_plant_(4).JPG).
  - [88] Chaney, R. L. "Plant uptake of inorganic waste." *Land Treatment of Hazardous Wastes*, 1983.
  - [89] van der Ent, A., A. J. M. Baker, R. D. Reeves, R. L. Chaney, C. W. N. Anderson, J. A. Meech, P. D. Erskine, M.-O. Simonnot, J. Vaughan, J. L. Morel, G. Echevarria, B. Fogliani, Q. Rongliang and D. R. Mulligan (2015a). "Agromining: Farming for Metals in the Future?" *Environmental Science & Technology* 49(8): 4773-4780.
  - [90] Nkrumah, P. N., R. L. Chaney and J. L. Morel. *Agronomy of 'Metal Crops' Used in Agromining. Agromining: Farming for Metals*, Springer: 19-38, 2018.
  - [91] Chaney, R. L., J. S. Angle, C. L. Broadhurst, C. A. Peters, R. V. Tappero and D. L. Sparks. "Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies." *Journal of Environmental Quality* 36(5): 1429-1443, 2007.
  - [92] van der Ent, A., A. J. Baker, R. D. Reeves, A. J. Pollard and H. Schat (2013a). "Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction." *Plant and Soil* 362(1-2): 319-334.
  - [93] Li, Y.-M., R. Chaney, E. Brewer, R. Roseberg, J. S. Angle, A. Baker, R. Reeves and J. Nelkin. "Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations." *Plant and Soil* 249(1): 107-115, 2003.
  - [94] Bani, A., G. Echevarria, S. Sulçe, J. L. Morel and A. Mullai. "In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania)." *Plant and Soil* 293(1): 79-89, 2007.
-

- [95] Anderson, C. W. N., R. R. Brooks, R. B. Stewart and R. Simcock. "Harvesting a crop of gold in plants." *Nature* 395: 553-554, 1998.
- [96] ERICSON, PHYTOMININGMETHOD APPLICATION IN GOLD MINING, western australian school of mines (wasm), curtin university Bentley, 12 May 2017.
- [97] Krisnayanti, DB., Anderson, WC., Sukartono, S., Afandi, Y., Suheri, H., Ekawanti, A. "Phytomining for artisanal gold mine tailings management." *Minerals*, 2016.
- [98] Claire Hazotte, Baptiste Laubie, Frédéric Rees , Jean Louis Morel, Marie-Odile Simonnot. A novel process to recover cadmium and zinc from the hyperaccumulator plant *Noccaea caerulea*, 2017.
- [99] Reeves, R. D., R. R. Brooks and T. R. Dudley. "Uptake of nickel by species of *Alyssum*, *Bornmuellera*, and other genera of old world tribus *Alysseae*." *Taxon*: 184-192, 1983.
- [100] Barbaroux, R., E. Plasari, G. Mercier, M. O. Simonnot, J. L. Morel and J. F. Blais. "A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*." *Science of The Total Environment* 423: 111-119, 2012.
- [101] Zhang, X. "Procédé hydrométallurgique pour la valorisation du nickel contenu dans les plantes hyperaccumulatrices." Thèse de doctorat Génie des procédés et des produits Université de Lorraine: 154p, 2014.
- [102] Guilpain, M., B. Laubie, X. Zhang, J. L. Morel and M.-O. Simonnot. "Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching." *Hydrometallurgy* 180: 192-200, 2018.
- [103] Barbaroux, R., N. Meunier, G. Mercier, V. Taillard, J. L. Morel, M. O. Simonnot and J. F. Blais. "Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*." *Hydrometallurgy* 100(1): 10-14, 2009.
- [104] Simonnot, M.-O., J. Vaughan and B. Laubie. Processing of Bio-ore to Products. Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants. A. Van der Ent, G. Echevarria, A. J. M. Baker and J. L. Morel, Springer International Publishing: 39-51, 2018.
- [105] Extraire des Métaux des plantes C'est possible ! [Vidéo en ligne] < <https://www.youtube.com/watch?v=bsEqfYmre9g>>.
- [106] Sas-Nowosielska, A., R. Kucharski, E. Małkowski, M. Pogrzeba, J. Kuperberg and K. Kryński. "Phytoextraction crop disposal—an unsolved problem." *Environmental pollution* 128(3): 373-379, 2004.
- [107] Keller, C., C. Ludwig, F. Davoli and J. Wochele. "Thermal Treatment of Metal-Enriched Biomass Produced from Heavy Metal Phytoextraction." *Environmental Science & Technology* 39(9): 3359-3367, 2005.
-

- [108] Zhang, X., V. Houzelot, A. Bani, J. L. Morel, G. Echevarria and M.-O. Simonnot. "Selection and Combustion of Ni-Hyperaccumulators for the Phytomining Process." *International Journal of Phytoremediation* 16(10): 1058-1072, 2014.
  - [109] Koppolu, L., R. Prasad and L. Davis Clements. "Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part III: pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass." *Biomass and Bioenergy* 26(5): 463-472, 2004.
  - [110] Houzelot, V., B. Laubie, S. Pontvianne and M.-O. Simonnot. "Effect of up-scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agromining." *Chemical Engineering Research and Design* 120: 26-33, 2017.
  - [111] Losfeld, G., V. Escande, P. V. de La Blache, L. L'Huillier and C. Grison. "Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for Friedel–Crafts alkylation and acylation." *Catalysis today* 189(1): 111-116, 2012.
  - [112] Zhang, X., B. Laubie, V. Houzelot, E. Plasari, G. Echevarria and M.-O. Simonnot. "Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process." *Chemical Engineering Research and Design* 106: 26-32, 2016.
  - [113] Barbaroux, R., G. Mercier, J. F. Blais, J. L. Morel and M. O. Simonnot. "A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*." *Separation and purification technology* 83: 57-65, 2011.
  - [114] Cote, G. "Hydrometallurgy of strategic metals." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 18(4): 703-727, 2000.
  - [115] Montargès-Pelletier, E., V. Chardot, G. Echevarria, L. J. Michot, A. Bauer and J.-L. Morel. "Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: An X-ray spectroscopic study." *Phytochemistry* 69(8): 1695-1709, 2008.
  - [116] Deonaraine, A., B. L. T. Lau, G. R. Aiken, J. N. Ryan and H. Hsu-Kim. "Effects of Humic Substances on Precipitation and Aggregation of Zinc Sulfide Nanoparticles." *Environmental Science & Technology* 45(8): 3217-3223, 2011.
  - [117] Ravichandran, M., G. R. Aiken, J. N. Ryan and M. M. Reddy. "Inhibition of Precipitation and Aggregation of Metacinnabar (Mercuric Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades." *Environmental Science & Technology* 33(9): 1418-1423, 1999.
  - [118] Waples, J. S., K. L. Nagy, G. R. Aiken and J. N. Ryan. "Dissolution of cinnabar (HgS) in the presence of natural organic matter." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(6): 1575-1588, 2005.
-

- [119] Slowey, A. J. "Rate of formation and dissolution of mercury sulfide nanoparticles: The dual role of natural organic matter." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(16): 4693-4708, 2010.
- [120] Aiken, G. R., H. Hsu-Kim and J. N. Ryan. "Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids." *Environment Science & Technology* 45(8): 3196-3201, 2011.
- [121] Rodrigues, J., V. Houzelot, F. Ferrari, G. Echevarria, B. Laubie, J.-L. Morel, M.-O. Simonnot and M.-N. Pons. "Life cycle assessment of agromining chain highlights role of erosion control and bioenergy." *Journal of cleaner production* 139: 770-778, 2016.
- [122] Pons, M.-N., J. Rodrigues and M.-O. Simonnot. *Life Cycle Assessment and Ecosystem Services of Agromining. Agromining: Farming for Metals*, Springer: 53-73, 2018.
- [123] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/ecologie-et-chimie-une-combinaison-gagnante-2/2/>, 2018.
- [124] Grison, C., V. Escande, E. Petit, L. Garoux, C. Boulanger and C. Grison. "Psychotria douarrei and Geissois pruinosa, novel resources for the plant-based catalytic chemistry." *RSC Advances* 3(44): 22340-22345, 2013.
- [125] Escande, V., T. K. Olszewski and C. Grison. "Preparation of ecological catalysts derived from Zn hyperaccumulating plants and their catalytic activity in Diels–Alder reaction." *Comptes Rendus Chimie* 17(7-8): 731-737, 2014.
- [126] Escande, V., E. Petit, L. Garoux, C. Boulanger and C. Grison. "Switchable Alkene Epoxidation/Oxidative Cleavage with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaHCO<sub>3</sub>: Efficient Heterogeneous Catalysis Derived from Biosourced Eco-Mn." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3(11): 2704-2715, 2015.
- [127] Des plantes pour la chimie verte. [Vidéo en ligne] < <https://www.youtube.com/watch?v=PsqZsA7vgYM> >.
- [128] Dépolluer les sols avec des plantes - future arte -. [Vidéo en ligne] < <https://www.youtube.com/watch?v=s2023I5Gl58> >.
- [129] T. Sinkala, Integrated phytomining and ethanol production in the Zambian Copperbelt to minimize mine decontamination costs and environmental and social impacts: Mining Engineering Department, School of Mines, University of Zambia, vol 118, p822.2016.
- [130] Stéphanie HUGUET, Géraldine SARRET, Valérie BERT, Marie-Pierre ISAURE, Olivier PROUX, Anne-Marie FLANK, Vasilica HAMMADE, David BULTEEL, Agnès LABOUDIGUE ; La phytoextraction est-elle un traitement "vert" approprié pour les sédiments contaminés en métaux ? *Revue Paralia – Vol. 3*, 2010.
-

- [131] Sarra Arbaoui, Roger Paul, Taoufik Bettaieb; Phytoextraction du zinc et du cadmium par le kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) cultivé sur un sol pollué par des métaux traces, Département Agronomie et Biotechnologies Végétales, Institut National Agronomique de Tunisie, 12/ Janvier 2015.
- [132] Victor Wilson-Corral, Erick Wilson-Perea, Hector J. Gamboa Báez, Juan I. Sarmiento-Sanchez, Christopher W. N. Anderson, Leopoldo Partida-Ruvalcaba Mayra C. Rodriguez-Lopez, Jeiry Toribio-Jimenez, Werner Rubio Carrasco, Gold, silver, and copper phytoextraction by *Helianthus annuus* L. (sunflower) grown on mine tailings amended with plant growth regulators and cyanide, Mexico, 2014.
- [133] Ramiro Ramirez Pisco, Juan Pablo, Gómez Yarcé, Juan José, Guáqueta Restrepo and Daniel, Gaviria Palacio ; Gold phytoextraction and mining-degraded soil reclamation, Colombia, 2017.
- [134] Michael Aquan, Phytoextraction of Palladium and Gold from Broken Hill Gossan A thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Environmental Management at Massey University Manawatū, New Zealand Hendra, 2015.
- [135] Geochemical assessment of platinum group metals for phytomining, Metallurgy and materials Peipei Shi Marcello Veiga Christopher Anderson University of British Columbia, Mining Engineering, Vancouver - British Columbia - Canada. 2 Massey University, School of Agriculture and Environment, Palmerston North, Manawatu-Wanganui - New Zealand. EM, Int. Eng. J., Ouro Preto, 73(1), 85-91, jan. mar. March 2020.
- [136] HAMAD Hanane, Phytoextraction du cuivre par le radis (*Raphanus sativus*) En vue de l'obtention du Diplôme de master En Phytotechnologies Appliquées aux Sols Pollués Université de Mostaganem 2017.
- [137] S. Tabasi, H. Hassani and A.R. Azadmehr, Field study on Re and heavy metal phytoextraction and phytomining potentials by native plant species growing at Sarcheshmeh copper mine tailings, SE Iran ; Mining and Metallurgical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, (Tehran Polytechnic), Tehran, 2017.
- [138] GUERRICHA Maroua ; SELMANE Sassia ; la synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l'extrait Moringa, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, Domaine: Sciences et Technologies Filière: Génie des Procédés Spécialité: Génie Chimique, 2018.
- [139] <https://pierre-fraser.com/moringa-oleifera/>.
- [140] Econick - La dépollution des sols et production de sels métalliques grâce aux plantes. [Vidéo en ligne] < <https://www.youtube.com/watch?v=CRlsTF2c88k> >.
- [141] Sharma NC, Sahi SV, Nath S, Parsons J, Gardea-Torresdey J, Pal T. Environ. Sci. Technol., 41, 5137–5142, 2007.
-

- [142] Kandiel TA, Feldhoff A, Robben L, Dillert R, Bahnemann DW. *Chem. Mater.* 22, 2050–2060, 2012.
- [143] Mahmood T, Hussain ST, Malik SA. *African J. Biotech.* 9, 2381–2391, 2010.
- [144] Banuelos GS, Hanson BD. *HortScience*, 45, 1567–1572, 2010.
-