REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université YAHIA FARES de MEDEA
Faculté des sciences et de la technologie

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de master en génie des procèdes
Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Elimination des métaux lourds à l'aide d'un biosorbant d'origine végétale

Présentée par :

- Grini zineb

- Belazouz Nawel

proposée et dirigée par :

- Dr . Zouambia yamina

- M^{elle} . Youcef ettoumi khadidja

Promotion : 2012-2013

Résumé

Ce travail cible une valorisation de la biomasse végétale dans le domaine de la biosorption des métaux lourds. Il s'agit des écorces d'agrumes et de la pectine. Le processus la cinétique de biosorption des ions du cuivre Cu (II) par les écorces d'agrumes traités a été réalisé aux différentes conditions en termes de la teneur en biosorbant, de pH, de la température et de la concentration initiale du métal. Des capacités maximales de biosorption allant jusqu'à 7mg/g, ont été obtenues dans les conditions optimisées suivantes : une teneur de 10g/l, un pH=5, une concentration initiale du cuivre de 20 mM et à la température ambiante. Alors qu'une capacité maximale de biosorption de 5mg/g a été obtenue à 7g/l, pH=5 et à la température ambiante en utilisant une pectine hautement méthylée comme biosorbant.

Mots clés : biomasse, pectine, biosorption, cuivre.

Abstract

This work focuses a valuation of plant biomass in the field of biosorption of heavy metals. It is citrus peel and pectin. The biosorption kinetics process of copper ions Cu (II) by treated citrus peel was performed for different conditions in terms of the biosorbent content, pH, temperature and initial concentration of metal. Maximum biosorption capacities of up to 7 mg/g were obtained under the following optimized conditions: biosorbent content of 10g/l, pH=5, an initial copper concentration of 20 mM at room temperature. While a maximum capacity of biosorption 5mg/g was obtained with 7 g/ l, pH = 5 at room temperature using a highly methylated pectin as biosorbent.

Keywords: biomass, pectin, biosorption, copper.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تثمين الكتلة الحيوية النباتية في مجال الامتصاص الحيوي للمعادن الثقيلة.
تم إجراء حركية عملية الامتصاص الحيوي لأيونات النحاس من قبل قشور الحمضيات المعالجة في شروط مختلفة من حيث المحتوى من الممتص الحيوي, درجة الحموضة, درجة الحرارة والتركيز الأولي للمعدن. تم الحصول على قدرات امتصاص تصل إلى 7مغ/غ,في الشروط المثالية التالية :
10غ/ل من محتوى الممتص ,درجة حموضة 5,تركيز أولي للنحاس 20ميلمول/ل وفي درجة حرارة المحيط .
في حين أن أقصى قدرة للامتصاص و هي 5مغ/غ تم الحصول عليها في : 7غ/ل, درجة الحموضة5 , ودرجة حرارة المحيط باستخدام بكتين عالية المثيلية.

كلمات مفاتيح : الكتلة الحيوية, البكتين, الامتصاص الحيوي, النحاس.

التشـــكـــرات

الحمد لله رب العالمين الذي خلقنا من العدم وأسبغ علينا نعمه ظاهرة و باطنـة، اللهم لك الحمـد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا، ولك الحمد كما نقول وخيرا مما نقـول ياذا الفضـل العظيم أن وفقتنا لإنجاز هذا العمل، وأصلي وأسلم على المبعوث رحمة للعالمين السراج المنير سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

يسرنا أن نتقدم بجزيل الشكر إلى:

* والدانا الكريمين حفيضهما الله في الحياة و المماة

* الأستاذة المشرفة الدكتورة "زوامبية يمينة" لموافقتها الإشراف على مذكرتنا وعلى العناية التي أولتها لنا من خلال متابعتها الدقيقة و توجيهاتها القيمة.

* معلمينا الأوائل من تقدم منهم ومن تأخر الذين لهم علينا فضل التعليم والهداية، والذين أناروا لنا طريق العلم والدراسة، فعلموا كل واحد منا حرفا فحق لهم أن يملكوا كل واحد منا عبدا، إقرارا بفضل اسبقوه علينا وطوقوا به أعناقنا إلى يوم الدين.

* كل عمال مكتبة العلوم و التكنولوجيا

*كل عمال الرواق التكنولوجي وعلي رأسهم " السيد المدير".

* أعضاء لجنة المناقشة الذين وافقوا على مناقشة هذا البحث

*كل من ساعدني من قريب أو بعيد في انجاز هذا البحث سواء بدعاء أو كلمة مشجعة أو لفتة طيبة أو ابتسامة مواسية.

جزاكم الله مني خير الجزاء.

الإهـــداء

* إلى كل من نطق بكلمة التوحيد لسانه وصدقها قلبه، إلى كل من صلى على خير البرية محمد صلى الله عليه وسلم.

* إلى أعظم امرأة بين نساء الكون **أمي** الغالية التي حملتني وهنا على وهن جنينا وسقتني لبن التوحيد مع الأخلاق رضيعة وعلمتني صغيرة ورافقتني بدعائها كبيرتا وكانت ولازالت سندي المتين.

*يامن أحمل إسمك بكل فخر يامن افتقدتك منذ الصغر يامن يرتعش قلبي و تدمع عيني لذكرك يامن أودعتني لله أهديك هذا العمل : **أبي عمرو**

*إلى دفء البيت وسعادته إخوتي:**تقي الدين** ,**إسحاق**,**مصطفى** وأختي الغالية **أسماء**.

*إلى كل الأهل والأقارب من قريب أو بعيد وبالخصوص خالي فاروق الذي ساندني وإلا كبار العائلة الجد **محمد** و الجدة **الزهرة** وإلي صغار العائلة **ألاء**،**عبد المعين**، **وائل**،**إياد**.

*إلى كل من جمعني معهم المشوار الدراسي من بدايته إلى اليوم وخاصة طلبة كلية علوم و تكنولوجيا تخصص تلوث كيميائي و تسيير محيطي دفعة 2013، وإلى كل من هم على الدرب سائرون.

* إلى من أحببناهم بإخلاص.

* إلى كل من عرفني وسيعرفني إنشاء الله.

* إلى كل هؤلاء وبكل معاني الحب والوفاء أهدي ثمرة جهدي.



الإهداء

*إلى من كلله الله بالهيبة والوقار إلى من علمني العطاء دون إنتظار إلى من أحمل اسمه بكل إفتخار،أرجو من الله أن يمد في عمرك لتجني ثمارا بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوما أهتدي بها اليوم وغدا وطول الحياة : أبي الغالي

*إلى من أرضعتني الحب والحنان إلى الحضن الدافئ وبلسم الشفاء إلى من كان دعائها سر نجاحي : أمي الحبيبة

*إلى من ربتني إلى القلب الكبير والعطاء الغير متناهي أمي الثانية خداوج .

*إلى من أستمد منهم قوتي وعزتي إخوتي :عمروزوجته ليلى،فاتح وزوجته سميرة، سمير وزوجته حورية.

*إلى من قاسموني أفراحي وأحزاني أخواتي:بستانة وزوجها العيد،عيدة وزوجها محمد،زاهية وزوجها أحمد،حبيبة وزوجها سفيان،و توأمي ليلى وزوجها عزالدين،وإلى آخر العنقود أمال

إلى حاضري ومستقبلي وسندي في الحياة إلى من سكنت روحه روحي خطيبي عبد الكريم

إلى جميع أساتذتي من الأولى إلى المتوسط إلى الثانوي وصولا إلى الجامعة

إلى كل من أعرفه و يعرفني من قريب أو بعيد :زينب،حسيبة،خولة،نوال،غيثة،حفصة،سعاد

عايشة،إيناس،إسلام،وسيم،إشراق،اية،هدى،أحمد،دعاء،شروق،نسمة،أسماء،بشرى،إكرام

صبرين،عزيز،أميرة،وصال،هديل،أسامة.

* إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل الذي هو نتيجة جهد سنوات من السهر والدراسة

نوال



يقول الله سبحانه وتعالى في محكم تنزيله "...يرفع الله الذين امنوا منكم والذين أوتوا العلم درجات والله بما تعملون خبير..."

سورة المجادلة الآية 11

يقول عماد الأصفهاني في بعض ما كتبه "...إني رأيت أنه لا يكتب إنسان كتابا في لوحه إلا قال في غده لو غير هذا لكان أحسن، ولو زيد كذا لكان يستحسن، ولو قدم هذا لكان أفضل، ولو ترك هذا لكان أجمل، وهذا من أعظم العبر، وهو دليل على استيلاء النقص على جملة البشر..."

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I : METAUX LOURDS……3

I.1.Introduction……...3

I.2. Généralites sur les metaux lourds……3

I.3.Definition des metaux lourds……...3

I.4. Spéciation et biodisponibilité des métaux lourds……..5

I.4.1. Le PH……6

I.4.2.Le potentiel redox (Eh) ……...6

I.4.3. La température……6

I.5. Utilité des métaux lourds……7

I.5.1. Arsenic……..7

I.5.2. Cadmium……..7

I.5.3. Chrome……..7

I.5.4. Mercure……8

I.5.5. Cuivre……8

I.5.6. Cobalt……8

I.5.7. Nickel……8

I.5.8. Zinc……...8

I.6.Impact des métaux lourds sur les écosystèmes……9

I.6.1. Contamination des sols…….....9

I.6.2.Contamination de l'air……9

I.6.3.Contamination de l'eau……10

I.7. Impact sur l'homme……...10

I.7.1. Absorption par voie respiratoire……11

I.7.2. Absorption par voie orale……11

I.8.Procédés d'élimination des métaux lourds……12

I.8.1. Introduction……12

I.8.2. Procédés chimique……..12

I.8.2.1. Précipitation des hydroxydes métalliques……..12

I.8.2.2. Procédés d'oxydation classique……..12
I.8.2.3. Procédés d'oxydation avancée électrochimique……..12
I.8.3. Procédés physicochimiques……13
I.8.3.1.Extraction liquide-liquide…….13
I.8.3.2.Coagulation–floculation……13
I.8.3.3.Technique membranaire……..13
I.8.3.4.Echange d'ions……..14
I.8.3.5. Adsorption……14
I.9. Normes et réglementation……..14
CHAPITRE II: ADSORPTION ET BIOSORPTION……16
II.1. Définition de l'adsorption……16
II.2. Propriétés des adsorbants…….16
- ✓ Insolubilité……16
- ✓ Surface spécifique importante…….16
- ✓ Activité……16

II.3. Caractérisation de l'adsorption……17
II.3.1. Adsorption chimique……17
II.3.2. Adsorption physique…….17
II.4. Application de l'adsorption dans le traitement des eaux…….18
II.5. Définition de la biosorption…….18
II.6. Nature et choix des biosorbants……19
II.7. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds……...19
II.7.1 pH initial…….19
II.7.2 Température……20
II.7.3. Temps de contact……...20
II.7.4. Concentration initiale en métal…….20
II.7.5. Rapport solide/liquide……20
II.8. Classification des biosorbants…….21
II.8.1. Biosorbants d'origine aquatique……....21
II.8.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle……21
II.9. Avantages de la biosorption…….21
CHAPITRE III : BIOMASSES POUR LA BIOSORPTION DES METAUX LOURDS…….23
III.1. Introduction…….23

III.2. Généralités sur les biomasses……..23
III.3. Avantages des biomasses……23
III.4. Les substances pectiques…….24
III.4.1. Historique…….24
III.4.2. Définition…….24
III.4.3. Localisation……..25
III.4.4. Structure……...25
III.4.5. Sources…….27
III.4.6. Propriétés générales…….28
III.4.6.1. La masse molaire……...28
III.4.6.2.Solubilité et précipitation……...29
III.4.6.3. La viscosité……...30
III.4.6.4. Propriétés gélifiantes……30
- Gels de pectine hautement méthylées (HM)……30
- Gels de pectines faiblement méthylées (FM)……..30

III.4.7. Applications…….31
III.5. Les agrumes…….31
III.5.1. Généralités……31
III.5.2. Classification……...32
A. Orange……..33
B. Citrange……33
III.6. Différentes études réalisées sur les écorces d'agrumes et les pectines autant que biosorbants des ions métalliques……..34
CHAPETRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE ; RESULTATS ET DISCUSSION…….36
IV.1. Introduction……36
IV.2. Produits chimiques……..36
- Rappel sur le cuivre…….36

IV.3. Matériels utilisés……37
IV.4. Matériels biologique……..37
IV.4.1. Isolement de la matière végétale……37

- Les écorces d'oranges…….37
- Les écorces du citrange……...38
- Les pectines……38

IV.4.2. Caractérisation physicochimique des biosorbants……...38

IV.4.2.1. Les écorce d'agrumes……...38

A. Humidité……...38

B. Densité réelle……38

C. La densité apparente……39

D. La porosité totale……..40

E. Résultat……40

IV.4.2.2. La pectine……..41

A. Teneur en humidité……...41

B. Taux de cendres……41

C. Détermination de degré d'estérification (DE)……..41

D. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR)…..42

E. Résultats……42

IV.5. Biosorption du cuivre par les écorces d'agrumes……...44

IV.5.1. Prétraitements chimique des adsorbants…….44

IV.5.2. Etude de la cinétique de la biosorption……44

IV.5.3. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre……45

IV.5.3.1. Principe de la spectroscopie UV-visible……..45

IV.5.3.2. Protocol expérimental……..45

IV.5.4. Effet de la teneur en biosorbant……..46

IV.5.5. Effet du PH……...49

IV.5.6. Effet de la température……51

IV.5.7. Effet de la concentration initiale du cuivre…….53

IV.6. Biosorption du cuivre par la pectine……..54

IV.7. Comparaison entre les biosorbants……56

CONCLUSION GENERALE……..57

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : METAUX LOURDS

Figure I.1. Classification périodique des éléments : classe des métaux lourds ……4

CHAPITRE III : BIOMASSES POUR LA BIOSORPTION DES METAUX LOURDS

Figure III.1. Schéma représentatif de la localisation de pectine Dans la paroi cellulaire……...25

Figure III.2. Structure chimique de la pectine……26

Figure III.3. Représentation schématique des zones "lisses" et "Chevelues" des pectines…….26

Figure III.4. La chaîne de pectine avec des substitutions des groups OH……..27

Figure III.5. (a) : Oranger **; (b) :** Oranges……..33

Figure III.6. (a) : Arbre **; (b) :** fruits……...34

CHAPETRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE ; RESULTATS ET DISCUSSION

Figure IV.1. Spectre FTIR de la pectine du citron……..43

Figure IV.2. Courbe d'étalonnage du cuivre……..46

Figure IV.3: Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption (écorces d'oranges)……..47

Figure IV.4: Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption (écorces du citranges)……..48

Figure IV.5 : Effet du pH sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces d'oranges…….50

Figure IV.6 : Effet du pH sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces du citrange…….50

Figure IV.7: Effet de la température sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces d'oranges……..52

Figure IV.8: Effet de la température sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces du citrange…….52

Figure IV. 9 : Effet de la concentration du cuivre sur la cinétique de biosorption par les écorces d'oranges……53

Figure IV.10: Effet de la concentration du cuivre sur la cinétique de biosorption par les écorces du citrange……..54

Figure IV.11 : Influence de la teneur en pectine sur la cinétique de biosorption…..55

Figure IV.12: Effet du pH sur la cinétique de biosorption des ions

Cu(II) sur la pectine……55

Figure IV.13 : Capacité de biosorption des ions du cuivre pour les trois biosorbants à pH = 5……..57

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : METAUX LOURDS

Tableau I.1. Production et décharge de certains métaux lourds……...……5

Tableau I.2. Impacts de quelques métaux lourds sur la santé humaine…….11

Tableau I.3. Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie……...15

CHAPITRE II: ADSORPTION ET BIOSORPTION

Tableau II.1. Caractéristiques physiques principales des adsorbants……17

CHAPITRE III BIOMASSES POUR LA BIOSORPTION DES METAUX LOURDS

Tableau III.1. Historique des substances pectiques……..24

Tableau III.2. Teneur en substances pectiques……..28

CHAPETRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE ; RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV. 1 : Produits chimiques utilisés……..36

Tableau IV. 2 : Caractérisation des écorces d'agrumes……40

Tableau IV. 3 : Caractérisation de la pectine……42

LISTS DES SYMBOLES ST DES ABREVIATIONS

Symbole	Signification
ETM	éléments traces métalliques
Pb	plomb
Hg	mercure
Ni	nickel
Cd	cadmium
As	arsenic
Ti	titane
Sn	étain
pH	Concentration molaire d'une solution en ions H3O+
OH^-	anions hydroxydes
Eh	potentiel redox
Na OH	hydroxyde de Sodium
$Ca(OH)_2$	hydroxyde de calcium
$CaCO_3$	carbonate de calcium
$NaHCO_3$	carbonate de hydroxyde de sodium
TMT	trimercapto-s-triazine
Na O Cl	hypochlorite de sodium
O_3	ozone
H_2O_2	peroxyde d'hydrogène
Fe^{3+}	Ion de fer
Al^{3+}	Ion d'Aluminium
SO_2	dioxyde de soufre
NO	oxyde d'azote
Ca	calcium
Ca^{2+}	Ion de calcium
Mg	Magnésium
K	Potassium
Na	Sodium
DM	degré de méthylation
Dac	degré d'acétylation
HM	hautement méthylées
FM	faiblement méthylées
KDa	kilo daltons
DE	Degré d'estérification
Cu	Cuivre
EO	Ecorce d'orange
EC	Ecorce de citrange
d_r	Densité réelle

dapp	densité apparente
ε	porosité
H(%)	teneur en humidité
C(%)	taux de cendres
Cu^{2+}	ions du cuivre
T	température

Introduction Générale

Introduction générale

Le problème des métaux lourds, présents dans des eaux et des sols contaminés, est devenu de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis.

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines et peuvent s'accumuler à travers la chaîne alimentaire jusqu'à atteindre l'Homme. La liste des effets pathologiques des métaux lourds chez l'homme est impressionnante (cancers, affection du fois et des reins, troubles du système nerveux, troubles dermatologiques…).

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation et la coprécipitation, les procidés membranaire, etc. néanmoins, la plupart de ces technique présentent des couts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en terme de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques des traitements des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement couteux et, par conséquent, peu accessibles à grandes échelle.

Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle nommés biomasses. Il s'agit donc de la biosorption. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles.

Les recherches menées sur la biosorption ont révélé qu'elle était parfois un phénomène complexe où les éléments métalliques pouvaient être déposées sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de biosorption tels l'échange d'ions, la complexation, la chélation, la micro précipitation et les interactions électrostatiques. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales.

Cette étude s'inscrit dans ce contexte. Elle porte sur la valorisation des écorces d'agrumes (oranges et citranges) et un polysaccharide végétale qui est la pectine; dans le domaine

d'élimination des ions de cuivre à partir des solutions synthétiques par le procédé de biosorption.

Ce manuscrit s'articule autour de deux grandes parties :

1. La synthèse bibliographique, agencée en trois chapitres, est consacrée aux métaux lourds (définition, propriétés, procédés d'élimination…etc.) ; à l'adsorption et la biosorption (définition, caractérisation…..etc.) et enfin les biomasses pour la biosorption des métaux lourds (généralités, avantages….etc.).
2. Une étude expérimentale qui rassemble tous les protocoles expérimentaux effectués et les résultats obtenus lors de ce travail. Il s'agit plus particulièrement ; des résultats relatifs à la caractérisation des biosorbants utilisés et les résultats des processus de la biosorption.

CHAPITRE I :
Métaux Lourds

I.1.Introduction

La pollution environnementale par les métaux lourds ne cesse d'augmenter en raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques), en conséquence, qui peuvent s'accumuler dans les tissus vivants causant divers maladies et désordres.

A la différence des polluants organiques, les métaux lourds sont non-biodégradables et donc la réduction de leur teneur dans les effluents pollués est extrémement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux.

Différentes instance internationales chargée de surveiller l'environnement, comme l'agence de proction de l'environnement (aux USA) sonnent l'alarme a l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses **[1]**.

I.2. Généralites sur les metaux lourds

Les métaux sont des composants naturels pouvant être présents dans les trois composante de l'environnement qui sont l'air,l'eau et le sol,mais en général en quantités très faibles.Un métal est une matière, issue le plus souvent d'une minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres élémentes pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (par exemple le boi), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloide).Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloides réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appelation « éléments traces métalliques (ETM) » est préférable à celle de métaux lourds**[2]**.

I.3.Definition des metaux lourds

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

D'un point de vue purement scientifique et technique, le termemétaux lourdsdésigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloides(environ 59

éléments), caractérisés par une masse volumique élevée supérieur a 5g/cm^3, et un numéro atomique élevé, généralement supérieur à celui du sodium (Z=11).

D'un point de vue biologique, les métaux lourds ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule comme le plomb (pb), le mercure(Hg), le nickel(Ni), le cadmium(cd), l'arsenic (As),le titane(ti) et l'étain(Sn)**[2]**.

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieurà 5 g/cm3 (voir figure I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et /ou pour l'homme. Les principaux métaux rejetés par l'industries des traitements de surfaces sont : le nickel , le cobalt , le cuivre , le zinc , le fer et le chrome (Tableau 1)**[3]**.

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

Figure I.1. Classification périodique des éléments : classe des métaux lourds **[4]**

Tableau 1 : Production et décharge de certains métaux lourds **[3]**

Métal	Production mondiale (10^{-3}.M.T/an)*				Quantité déchargée dans l'environnement (10^{-3}.M.T/an)	Grands producteurs	Grands consommateurs
	1930	1960	1980	récemment			
Nickel	22	26	759	800	33-194	Russie, canada Australie, Nile Calédonie, Indonésie	Russie, USA, Japon Et l'Italie
Cuivre	1.611	4.212	7.66	8.5	35-90	Chili, Zambie, USA Russie, Canada.	USA, Russie, Japon, Chine.
Chrome	560	4.4	11.2	10	45-239	Afrique du sud, Albanie, Russie, Turquie	Turquie, Japon, suède, Italie

***M.T : Million tonne**

I.4.Spéciation et biodisponibilité des métaux lourds

La spéciation définit les différentes espèces chimiques, les différentes formes sous lesquelles se trouvent un élément ou la phase à laquelle il est fixé. C'est aussi l'activité analytique qui identifie et/ou quantifie les espèces chimiques individuelles d'un élément dans un échantillon. La connaissance de la spéciation a pour but d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon.

La détermination de la concentration totale d'un élément potentiellement toxique ne donne que peu d'informations sur sa toxicité réelle. En effet, la toxicité d'un élément est directement liée à la forme chimique sous laquelle il est présent (donc à sa spéciation). Le taux d'absorption par le corps humain est souvent directement lié à la forme chimique et

notamment à la solubilité de l'espèce chimique considérée. De ce fait, il est important de connaître la spéciation des métaux lourds dans les milieux aqueux afin de mieux évaluer leur toxicité et leur épuration.

La biodisponibilité désigne la capacité d'un élément présent dans un milieu aqueux à être absorbée par un être vivant. Elle varie selon les formes chimiques de l'élément et dépend aussi des caractéristiques chimiques de l'eau dans laquelle il est déversé telles que la température, le pH et la salinité **[5]**.

I.4.1. Le pH

Le pH joue un rôle important dans la spéciation des métaux lourds. Les variations de pH ont pour effet la modification de la spéciation des éléments métalliques. En effet, l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux et des groupements fonctionnels de surface des phases solides. Du fait de la diminution des quantités de protons, la compétition entre protons et cations métalliques est plus faible et donc les répulsions diminuent, ce qui accélère alors la formation de nouvelles phases.

Dans une solution basique, les cations métalliques se combinent avec les anions hydroxydes (OH^-) pour donner naissance à des hydroxydes métalliques peu ou pas solubles **[6]**.

I.4.2. Le potentiel redox (Eh)

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les faibles valeurs d'Eh favorisent la dissolution des hydroxydes et entraînent une augmentation de la concentration des métaux associés avec des composants. De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds **[7]**.

I.4.3. La température

La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution - précipitation et co-précipitation, et un impact indirect, en modifiant la teneur en eau, le pH ou l'Eh **[8]**.

I.5. Utilité des métaux lourds

La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits et se retrouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, … Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer **[9, 10]**.

I.5.1. Arsenic

L'arsenic a été largement utilisé en agriculture et dans l'industrie pour éliminer une multitude d'organismes ou en réduire le nombre. Les traitements fongicides pour les semences et l'application d'insecticides sur les cultures sont des exemples d'utilisations, dont certaines ont été abandonnées. Aujourd'hui, l'arsenic et ses dérivés sont employés dans les applications suivantes : traitement du bois sous pression, fabrication d'émail et de céramique en verrerie, durcissement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie. Parmi les applications secondaires de l'arsenic, on peut citer les feux d'artifice, les micropuces et les éléments « photoélectriques » dans l'industrie de l'électronique où l'arséniure de gallium représente un nouveau semi-conducteur très prometteur **[11].**

I.5.2. Cadmium

Le cadmium est récupéré lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre. Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion. Il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium. Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction. Absorbant fortement les neutrons lents, le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure. Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, ... Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques, et pigment pour émaux **[12].**

I.5.3. Chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite ($FeOCrO_2$) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie,

ou en cor pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique. **[13]**

I.5.4. Mercure

On obtient le mercure par grillage du cinabre (sulfure de mercure). Il se combine avec d'autres métaux pour former des alliages, appelés amalgames. Il permet d'extraire l'or et l'argent avec lesquels il se combine. On l'emploie dans la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure. Il sert à l'étamage des glaces, à la fabrication de colorants, il entre dans la composition des cosmétiques, des adhésifs, des filtres des systèmes à air conditionné, ... **[14]**

I.5.5. Cuivre

Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la vie, mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. Les sources de cuivre les plus importantes sont les épandages des boues résiduaires, les lisiers, des produits phytosanitaires, … **[15]**

I.5.6. Cobalt

La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont tous des sources naturelles de cobalt. Il est aussi libéré dans les milieux naturels par les fumées de charbon et de pétrole, les gaz d'échappement des véhicules, des avions, et les procédés industriels qui emploient du cobalt ou ses composés. **[15]**

I.5.7. Nickel

Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion, d'enduits, de pièces de monnaie, des catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermophiles, d'accumulateurs Ni-Cd, des matériaux magnétiques, des colorants de céramiques et de verres. **[15]**

I.5.8. Zinc

Le zinc métallique est employé principalement pour la galvanisation du fer et de l'acier afin d'empêcher la corrosion et l'oxydation. Le zinc métallique est également coulé sous

pression pour des composantes de véhicules à moteur, des équipements électriques, des outils, du matériel de quincaillerie, des jouets de d'autres objets de fantaisie. **[15]**

I.6. Impact des métaux lourds sur les écosystèmes

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme. Il est assez difficile de prévoir l'évolution de ces métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, ...), qui dépendent fortement du milieu **[16]**.

I.6.1. Contamination des sols

Les surfaces concernées par la pollution métallique sont estimées long des axes routiers et à proximité des sites industriels. Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles **[17]**.

I.6.2.Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air

ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines **[18]**.

I.6.3.Contamination de l'eau

Les principales sources de contamination de l'eau sont les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, ...etc. **[9]**

En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- ✓ la forme chimique initiale du métal,
- ✓ la perméabilité du sol et du sous-sol,
- ✓ la porosité du sol,
- ✓ le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- ✓ l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes,
- ✓ le potentiel redox du sol,
- ✓ la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- ✓ la teneur en matières organiques du sol:(complexations des métaux par les substances humiques).

I.7. Impact sur l'homme

L'homme qui peut se trouver à tous les échelons du cycle de répartition des métaux lourds dans l'environnement, va en absorber par différentes voies et devenir lui-même réservoir de métaux lourds avec des conséquences probables sur sa santé. C'est ce passage des métaux lourds de l'état de polluants du sol, de l'air et des eaux à celui d'éléments toxiques absorbés en quantité suffisante qui peut nuire à la santé de l'homme (voir Tableau I.2). Ces polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation **[10]**.

Tableau I.2. Impacts de quelques métaux lourds sur la santé humaine

Métaux lourds	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires et troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales et cancers.
Chrome	Cancers, troubles dermatologues et anémies.

I.7.1. Absorption par voie respiratoire

Les métaux dans l'air (gaz ou fines particules) peuvent pénétrer dans les voies respiratoires lors d'une inhalation normale et, si la taille des particules le permet, atteindre les alvéoles pulmonaires, véritables échangeurs air/sang, d'où ils diffusent (gradient de concentration) dans la voie circulatoire et sont solubilisés dans le sang de la personne exposée. Présents dans la circulation sanguine, les métaux peuvent alors atteindre tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination de premier ordre **[19]**.

I.7.2. Absorption par voie orale

La bioaccumulation qui se transmet tout au long de la chaîne alimentaire, contribue à l'exposition de l'homme à des quantités dangereuses de métaux lourds par son alimentation. Pour tous les métaux lourds, il est possible de trouver une plante ou un animal appartenant à la chaîne alimentaire de l'homme qui sert d'accumulateur de ces métaux. A l'inverse, il existe très peu d'espèces capables de détoxiquer ou d'éliminer efficacement ces métaux lourds de la chaîne alimentaire. Par conséquent, lorsqu'un bioaccumulateur de métaux lourds apparaît dans la chaîne alimentaire, ses effets sur la teneur finale des aliments se poursuivent jusqu'à l'homme. Si on ajoute à cela que l'homme lui-même ne possède pas de métabolisme efficace des métaux lourds susceptible de les éliminer, on comprend comment peut survenir la toxicité chez l'homme par voie orale **[19]**.

I.8.Procédés d'élimination des métaux lourds

I.8.1. Introduction

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide-liquide et l'absorption…etc. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des ions métallique dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable **[20]**.

I.8.2. Procédés chimique

I.8.2.1. Précipitation des hydroxydes métalliques

Cette méthode est appliquée pour le traitement des effluents fortement chargés en polluants métalliques, ceux-ci se précipitent sous forme d'hydroxydes par augmentation du pH selon les procédés employés, la précipitation à lieu sous forme **[21]** :

- Hydroxydes, par ajout de Na OH ou $Ca(OH)_2$;
- Carbonates, par ajout de $CaCO_3$ ou de $NaHCO_3$;
- Rarement sous forme de sulfures ;
- Existence également de précipitant organiques comme la TMT (trimercapto-s-triazine).

I.8.2.2. Procédés d'oxydation classique

Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).Ces procédés ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles moins toxiques **[6]**.

I.8.2.3. Procédés d'oxydation avancés électrochimique

Ces procédés consistent à éliminer les ions métalliques sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu de réactifs chimiques. Elles ont l'avantage de récupérer les métaux pièges. Les coûts d'exploitation varient en fonction de la taille de l'installation, et la mise en œuvre ne présente un intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2 g/L**[22]**.

I.8.3. Procédés physicochimiques

I.8.3.1.Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (extraction par solvant) permet de séparer un composé d'un mélange ou d'une solution, elle consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique. La prise en compte des propriétés des solutés permet des séparations extrêmement sélectives. C'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de nombreuses substances. Ce procédé peut être utilisé pour l'isolement de quantités faibles ou importantes de substances. Il est utilisé pour l'extraction de nombreux métaux lourds notamment sous forme de dithizonates, pour l'extraction du zinc et du cuivre par le tétrachlorure de carbone, l'extraction du cadmium par le chloroforme …. **[6]**

I.8.3.2. Coagulation–floculation

Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation – floculation -décantation grâce à l'ajout des cations trivalents, tels que Fe^{3+} ou Al^{3+}**[23]**.Cette méthode consiste à l'ajout d'un réactif chimique dans le but d'annuler le potentiel zêta (coagulation), ce qui entraine la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux décantables. Les floculants peuvent être des macromolécules ioniques ou neutres, non ioniques, anioniques, cationiques ou encore des adjuvants naturels. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydine diméthylamine**[6]**.

I.8.3.3. Technique membranaire

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de concentration ou de pression. La séparation dépend de plusieurs paramètres tels que la taille moléculaire des composés, leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse, la dialyse, etc. Les cations métalliques ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration. La nano filtration permet d'obtenir de meilleurs rendements. L'osmose inverse est le procédé membranaire le

plus efficace. Elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est réservé à la potabilisation **[6]**.

I.8.3.4. Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des ions métalliques **[24].**Les résines (matériaux solides naturels ou synthétiques) sont placées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles (<500 mg/L).

I.8.3.5. Adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions **[6]**.

I.9. Normes et réglementation

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs tels que le dioxyde de soufre (SO_2), l'oxyde d'azote (NO) et les poussières, les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

Pour chaque pays, des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies donnant la concentration maximale que pourrait contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement. Ainsi pour qu'une eau soit potable, elle doit répondre à des normes rigoureuses et respecter les principaux caractères de qualité des eaux destinées à la consommation humaine **[25]**.

Le Tableau I.3 résume les normes de rejets des eaux résiduaires (effluents industriels) en Algérie et dans les pays industrialisés **[26, 27]**.

Tableau I.3. Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie **[26, 27]**

Paramètre de pollution	**Concentration (mg /l)**					
	France	**Allemagne**	**Suisse**	**USA**	**Japon**	**Algérie**
Aluminium	5,0		10			3,0 – 5,0
Cadmium	0,2	3,0	0,2	1,2	0,1	0,2 – 0,25
Chrome	0,1	0,5	0,1		0,5	0,1 – 0,5
Cuivre	0,5 – 0,2	1,0	0,1	4,5	3,0	0,5 – 1,0
Fer	5,0	2,0	1,0			3,0 – 5,0
Plomb	1,0		1,0	0,6	1,0	0,5 – 0,75
Zinc	5,0	3,0	2,0	4,2	5,0	3,0 – 5,0

CHAPITREII:

Adsorption etBiosorption

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption à l'interface adsorbat/adsorbant est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules (appelées adsorbats), présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (dits adsorbant). C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores **[6]**.

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution.

II.2. Propriétés des adsorbants

Beaucoup de substances chimiques de nature différente peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter certaines propriétés **[25]**:

- **Insolubilité** : les adsorbants doivent avoir une inertie chimique vis-à-vis d'eux et des substances à adsorber.
- **Surface spécifique importante :** la surface spécifique des adsorbants est leur surface par unité de masse. Elle est liée à leur granulométrie et à leur porosité. Une grande surface spécifique est en général souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures capacités d'adsorptions. La surface spécifique dépend de la nature de l'adsorbant et de sa préparation ; elle est ainsi très grande pour les poudres de charbon végétal ou animal dont le pouvoir adsorbant est considérable (1000 m^2/g), mais se situe pour la majeure partie des adsorbants couramment utilisés entre 50 et 500 m^2/g.
- **Activité :** l'activité des adsorbants est très variable, elle dépend de leur nature, de leur préparation mais surtout de leur teneur en eau. La majorité d'entre eux possèdent des groupements polaires qui ont tendance à fixer des molécules d'eau. Certains sites sont alors saturés et la capacité d'adsorption est modifiée ce qui nécessite de réactiver les adsorbants à des moments de leurs utilisations. Cette

opération est réalisée en portant l'adsorbant à des températures élevées afin de provoquer l'élimination des molécules d'eau fixées à la surface. Le Tableau II.1 résume les adsorbants les plus utilisés ainsi que leurs principales propriétés.

Tableau II.1. Caractéristiques physiques principales des adsorbants **[25]**

Adsorbant	**Surface spécifique (m^2/g)**	**Taille des pores (nm)**	**Porosité interne**	**Masse volumique apparente (kg/m^3)**
Charbon actif	200 à 400	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gel de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activés	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Polymère	100 à 700	4 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

II.3. Caractérisation de l'adsorption

II.3.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption **[6]**.

II.3.2. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). La fixation de l'adsorbat sur la surface du solide se fait essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Waal **[28].** Elle est réversible et se produit sans modification significative des molécules adsorbées.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux.

II.4. Application de l'adsorption dans le traitement des eaux

Parmi les matériaux adsorbants, le charbon actif est actuellement le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux grâce à sa surface développée. Ce procédé est appliqué dans l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tels que les phénols, les pesticides, les détergents et même certains métaux lourds ainsi que pour l'amélioration de la qualité organoleptique de l'eau en éliminant les matières organiques responsables du goût, des odeurs et des couleurs. Vu son caractère hydrophobe et hydrophile, il est surtout utilisé pour l'élimination de la matière organique réfractaire (DCO résiduelle), c'est-à-dire le « talon dur » de la pollution organique.

Les adsorbants minéraux : les argiles (bentonites, montmorillonite, kaolin), les zéolites naturels et synthétiques, l'alumine et le gel de silice sont à caractère hydrophile. Ils interagissent donc avec les molécules polaires (comme les ions métalliques) **[29, 30]**.

II.5. Définition de la biosorption

La biosorption est la propriété de certains types de biomasse microbienne, vivante, inactive ou morte, à lier et concentrer les métaux lourds contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. Les recherches menées sur la biosorption ont révélé qu'elle était parfois un phénomène complexe où les éléments métalliques pouvaient être déposées sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de biosorption tels l'échange d'ions, la complexation, la chélation, la micro précipitation et les interactions électrostatiques. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydo-réduction de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés.

Les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour absorber les cations métalliques **[31]**.

II.6. Nature et choix des biosorbants

Les biosorbants sont des biomasses mortes ou vivantes (algues, moisissures, levures, bactéries, résidus de végétaux, coquilles de crabes, biopolymères) qui sont **[25]**:

- des organismes abondants dans la nature,
- des déchets ou des résidus industriels dépourvus de leurs charges,
- organismes à croissance rapide cultivés pour cet objet,

Les conditions principales pour le choix de ces biosorbants sont :

- facilité de leur obtention et de leur préparation,
- le coût faible de leur obtention et de leur préparation,
- leur efficacité à accumuler les polluants.

Les biomatériaux à base de cellulose sont très utilisés pour leurs capacités importantes de fixer les métaux lourds. Les bactéries, les algues et les champignons sont aussi très sollicités pour le traitement des eaux polluées par les métaux. Cette propriété est due à leurs parois riches en groupements : hydroxyle, carbonyle, carboxyle, sulfhydryle, Thioether, sulfonate, amine, imine, imidazole, phosphonate, et phosphodiester. L'efficacité d'un biosorbant dépend de plusieurs facteurs tels que **[25]** :

- ✓ le nombre de sites dans la matière du biosorbant,
- ✓ l'accessibilité des sites,
- ✓ l'état chimique du site (c-à-d sa disponibilité),
- ✓ l'affinité entre le site et le métal.

II.7. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds

Les facteurs intervenant dans l'adsorption des métaux lourds sur des biosorbants sont très nombreux. Dans le cas d'une adsorption en batch, on peut citer : pH, température, temps de contact, rapport solide/liquide, degré d'agitation, force ionique et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et du métal. On s'intéressera, dans ce qui suit, aux paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial, température, temps de contact, rapport solide/liquide et concentration initiale en métal.

II.7.1. pH initial

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus de biosorption des métaux lourds en raison de son influence à la fois sur la structure de

l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption **[6].**

II.7.2. Température

La température est aussi une variable majeure dans les processus d'adsorption. L'étude de ce paramètre, en gardant les autres constants, permet d'identifier la nature du mécanisme de l'adsorption. Le taux de métal adsorbé est contrôlé par la nature exothermique ou endothermique de la réaction. Si le processus est exothermique, une augmentation de la température entraînera une diminution du rendement d'adsorption. S'il est par contre endothermique, le rendement sera favorisé par une hausse de la température **[6]**.

II.7.3. Temps de contact

La durée du contact entre le métal et le biosorbant détermine le taux d'élément adsorbé. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la sur face de l'adsorbant. Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court **[32, 33**]. En général, la vitesse désorption est rapide au début du processus et devient ensuite beaucoup plus lente. Le temps d'équilibre varie d'un système à un autre et dépend de la nature du biosorbant, du métal et des conditions du milieu **[34, 35**].

II.7.4. Concentration initiale en métal

La concentration initiale de l'ion métallique est l'un des paramètres qui conditionne la capacité d'un métal à se fixer. L'influence de ce facteur sur la biosorption des métaux a été aussi largement étudiée **[36]**. Toutes ces études s'accordent pour dire qu'une augmentation de la concentration initiale en métal diminue le rendement d'adsorption.

II.7.5. Rapport solide/liquide

La masse de l'adsorbant est aussi une variable principale dans le processus de biosorption. La capacité d'adsorption est d'autant plus élevée que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de fixation avec la quantité d'adsorbant dans la solution **[37].**

II.8. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel **[38]**.

II.8.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture.

II.8.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines.

Dans cette présente étude, on s'intéressera à deux types de biomasses d'origine végétale et qui sont : les pectines et les écorces d'agrumes (voir chapitre III).

II.9. Avantages de la biosorption

Les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption présentent un certain nombre d'avantages qu'on ne retrouve pas systématiquement dans les autres procédés classiques **[25]**:

1- La capacité d'adsorber et de concentrer les métaux présents en très faibles concentrations (<1 mg/l) dans les solutions.

2- La sélectivité : la capacité d'adsorber sélectivement un soluté métallique tout en laissant les autres en solution.

3- La capacité d'éliminer les métaux en solution en présence de contaminants organiques ou de concentration élevées en sels de Ca, Mg, de K ou de Na.
4- Récupération aisée des espèces adsorbées et possibilité de recycler le biosorbant.
5- C'est un procédé peu coûteux vu qu'il utilise des biomatériaux rejetés par les diverses industries. Dans ce cas le phénomène de biosorption ne dépend pas de la variabilité de la biomasse.

CHAPITRE III :

Biomasses pour la Biosorption des Métaux Lourds

II.1. Introduction

La contamination accrue de l'environnement en général et des milieux aquatiques en particulier soulève le besoin de développer et d'introduire des techniques et de méthodes de traitement qui soient à même capables de protéger l'équilibre de l'écosystème. Ces préoccupations ont incité les chercheurs depuis les années 1990 à considérer les potentiels non négligeables des biomasses, vivantes ou mortes, à l'épuration et la détoxification des effluents d'origines diverses. En effet, c'est de l'opération de biosorption qu'il s'agit là. Ce procédé est basé sur l'utilisation souvent très économique de matériaux biologiques très abondants pour l'élimination d'agents polluants toxiques tels que les métaux lourds se trouvant dans les milieux aqueux à faibles concentrations **[39]**.

III.2. Généralités sur les biomasses

Plusieurs travaux ont fait l'usage de plusieurs biomasses dans le but d'éliminer ou de récupérer les métaux lourds contenus dans les eaux de rejets industriels. En effet, un grand nombre de biomasses présentait des capacités variables d'accumulation de métaux lourds.

Les résultats encourageants obtenus avec diverses biomasses telles que les algues marines et aquatiques, levures, déchets des plantes…etc. démontrent l'efficacité de ces biomasses dans l'élimination ou la réduction des taux des éléments néfastes pour l'environnement contenus dans les effluents industriels et les eaux usées. Ces biomasses peuvent jouer le rôle de biosorbants pour la remédiation et l'accumulation des métaux. Certains de ces biosorbants peuvent être spécifiques ou non vis-à-vis des différents métaux présents dans les effluents **[40]**.

III.3. Avantages des biomasses

Différents auteurs ont révélé que les biomasses présentent certains avantages suivants **[41]** :

- Une grande porosité, la surface spécifique peut atteindre 256 m^2 par gramme ;
- Présentent une haute capacité de rétention pour les métaux contenus en trace dans les eaux ;
- Peuvent être utilisées à des températures de 30 à 45°C et un pH de 2 à 8 avec une légère variation de rétention ;
- Le métal retenu par la biomasse peut être récupéré par désorption ;
- La biomasse peut être réutilisée après régénération ;

- Présentent des bonnes caractéristiques de manutention, elles peuvent être utilisées dans différents cas de configurations de réacteurs (réacteur agité, lits fixes ou autres) ;
- Moins chères et relativement simple à préparer.

III.4. Les substances pectiques

III.4.1. Historique

L'historique des substances pectiques est résumé sur le Tableau III.1.

Tableau III.1. Historique des substances pectiques **[42]**

Date	Évènement
1790	La découverte d'un composé chimique appelé « Pectine » a été faite par **Vauquelin**,
1824	**Braconnot,** le premier qui a caractérisé la pectine comme composant actif de fruits responsable de la formation de gel, et celui qui a suggéré le nom « Pectine » provient de grec « Pectos », signifiant le « coagulât ».
1848	**Frémy,** découvrait la protopectine chez les végétaux jeunes.
1922	**Ghrre et Hammes,** ont mis au point une méthode d'estimation des pectines basée sur l'insolubilité des pectates de calcium.
1923	**Smolenski,** le premier qui a suggéré la pectine comme un polymère complexe en comparant sa structure par celle de l'amidon.
1930	**Meyer et Mark** ont découvert que l'acide pectinique contenants essentiellement des groupes méthyl-esters
1937	**Schneider et Bock,** ont établi la formule chimique de la pectine.
1951	**Kertesz,** à étudié en détailla chaîne, l'état naturel et l'emploi des substances pectiques.
1965	La pectine a été utilisée dans l'industrie en tant qu'agent gélifiant dans les confitures ou les gelées

III.4.2. Définition

Les pectines constituent une famille de polysaccharides branchés et hétérogènes présents dans les parois cellulaires primaires et les régions intercellulaires des végétaux supérieurs. Ce sont des macromolécules de nature glucidique, composées essentiellement d'acides galacturoniques. Le terme "pectines" ou substances pectiques est le terme générique qui recouvre d'autres termes de signification structurale plus précise, il s'agit en

fait d'un ensemble de polysaccharides dont les éléments distinctifs sont la présence d'acides galacturoniques partiellement méthyl-estérifiés et la présence de faible quantité de rhamonose **[43]**.

III.4.3. Localisation

Les substances pectiques sont une grande famille des éléments structuraux des parois cellulaires primaires et des régions intercellulaires des plantes supérieures où elles fonctionnent comme agents d'hydratation et matières de cimentage du réseau cellulosique. Elles sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire comme le montre la figure III.1. Elles sont généralement produites pendant les étapes initiales de la croissance des cellules primaires et constituent d'environ un tiers des substances sèches des parois de la cellule. La concentration la plus élevée des pectines dans la paroi des cellules est trouvée dans la lamelle moyenne, avec une diminution progressive de la paroi primaire des cellules vers la membrane plasmique **[44]**.

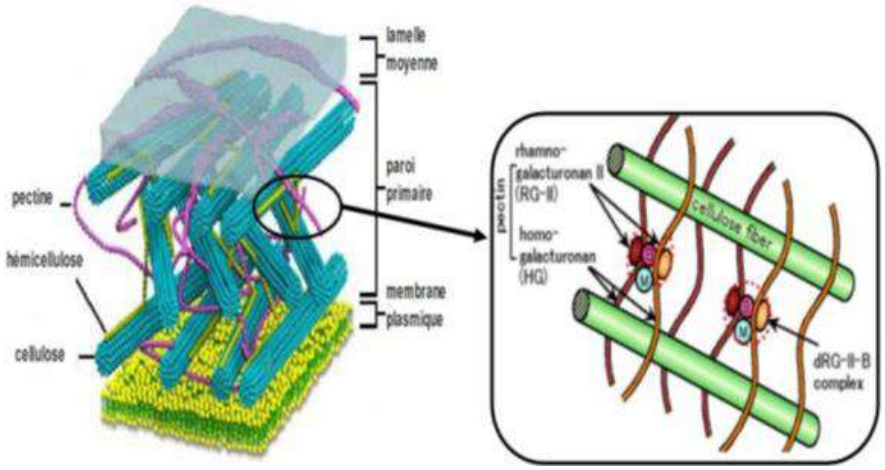


Figure III.1. Schéma représentatif de la localisation de pectine
Dans la paroi cellulaire

III.4.4. Structure

La structure chimique des pectines est variable selon la source, la localisation et la méthode d'extraction. Une composition chimique et une structure génériques de la pectine ont toutefois été établies dans la littérature. Le modèle communément admis présente la pectine comme une chaîne principale d'acide galacturonique (voir figure III.2) insérée par

des résidus rhamnosyls auxquels se lies les chaînes latérales. L'insertion des unités rhamnose sur la chaîne principale forme les «coudes» pectiques [**45**].

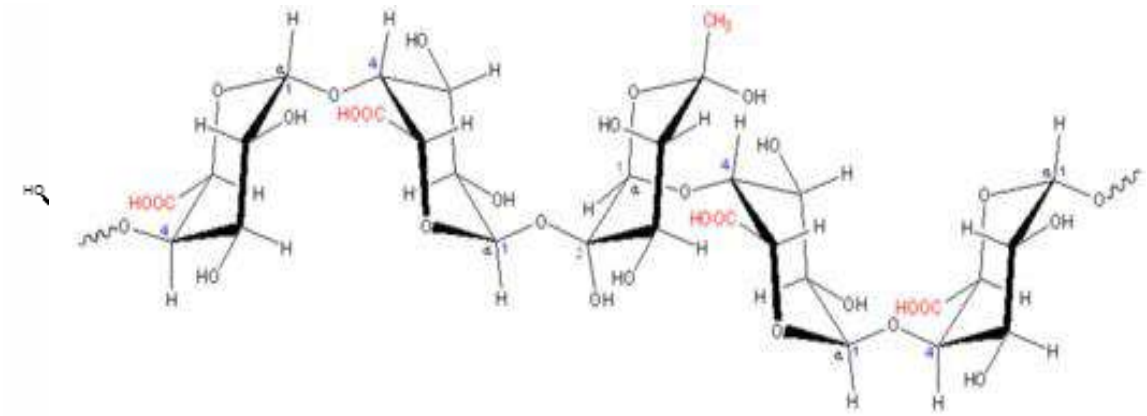
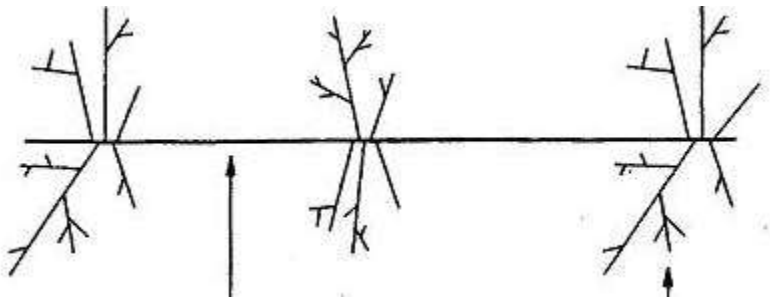


Figure III.2. Structure chimique de la pectine [**46**]

Donc la macromolécule de pectine ressemble à un Zig-Zag, cet agencement donne des propriétés particulières aux pectines. Une représentation schématique de la structure globale des pectines résume celles-ci en une région dite «lisse» homogalacturonique et des régions dites «chevelues» (Figure III.3) constituées par des régions rhamnogalacturoniques **[43].**



Régions « lisses » **Régions « chevelues »**

Figure III.3. Représentation schématique des zones "lisses" et "Chevelues" des pectines [**43**].

La fonction carboxylique en position O-6 peut être estérifiée par le méthanol, ou suite à une réaction chimique, par des groupements amides. Les fonctions hydroxyde secondaires (en position O-2 et O-3) peuvent être estérifiées par l'acide acétique(figure III.4).

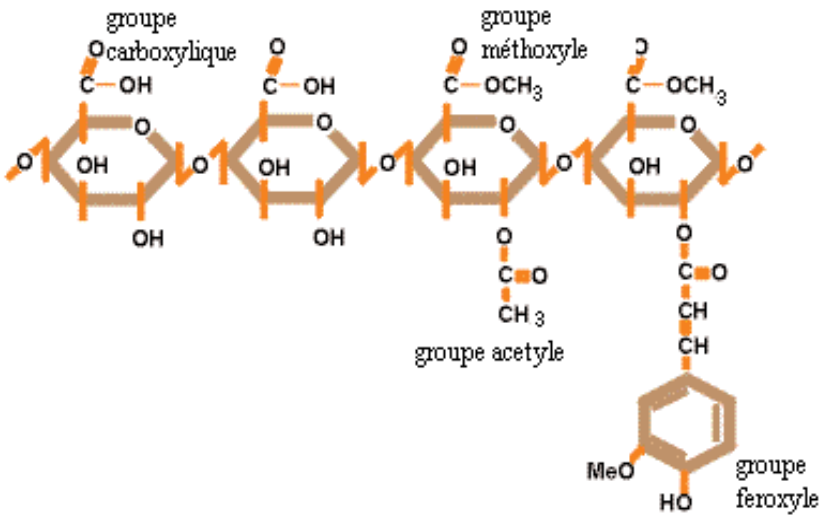


Figure III.4. La chaîne de pectine avec des substitutions des groups OH **[47]**.

Le degré de méthylation (DM) est défini comme le rapport du nombre de carboxylases méthyles sur le nombre total de carboxyles présents dans toute la chaîne pectique. De même, le degré d'acétylation (DAc) est connu comme le pourcentage de résidus galacturosyles estérifiés par un groupement acétyle.

Le substituant méthanol joue un rôle majeur dans les propriétés des pectines. On distingue ainsi deux grandes catégories.

- les pectines "hautement méthylées" (HM) ayant un DM>50 %, majoritairement présentes dans la nature **[43]**.
- les pectines "faiblement méthylées" (LM) ayant un DM<50 % obtenues à partir des pectines HM par différentes réactions chimiques [**48**].

III.4.5. Sources

Bien que les pectines soient présentes dans la majorité des tissus végétaux, le nombre de sources qui peuvent être utilisées pour une fabrication commerciale est très limité. Les caractéristiques gélifiantes des pectines dépendent de leur masse molaire et du degré de méthylation. C'est pour ceci que la pectine qui provient de différentes sources n'a pas la

même capacité de gélification à cause des variations sur ces paramètres. En conséquence, seulement une teneur élevé en pectines dans un fruit ne justifie pas seule son utilisation comme source de pectines commerciales. Actuellement, les marcs de pomme et les pulpes ou écorces de citrus sont les deux sources principales de pectines commerciales. Néanmoins, ces deux types de sources produisent des pectines avec des caractéristiques légèrement différentes. Il y a d'autres sources de pectines qui ont été considérées comme la pulpe de betterave, la pulpe de pomme de terre, ou les coques de tournesol.

Le Tableau III.2, précise la teneur en substances pectiques de quelques végétaux **[42]**

Tableau III.2. Teneur en substances pectiques **[42]**

Fruits	**% de pectines (% massique)**	**Teneur en pectines (% de la matière sèche)**
Pomme (*Malus spp*.)	0.5-1.6	4-7
Marc de pommes	1.5-2.5	15-20
Banane	0.7-1.2	-
Pulpe de betterave	1.0	-
Marc de betterave	-	15-20
Mangue	0.26-0.42	-
Carotte (*Daucus carota*L.)	0.2-0.5	10
Zeste d'orange	3.5-5.5	-
Albédos des agrumes	-	30-35
Pulpe de citron	2.5-4.0	25
Fruit de la passion	0.5	-
Pêches (*Prunus persica*)	0.1-0.9	-
Fraise	0.6-0.7	-
Tomate	0.2-0.6	3

III.4.6. Propriétés générales

III.4.6.1. La masse molaire

La masse moléculaire et par voie de conséquence le degré de polymérisation d'un polysaccharide est une caractéristique physico-chimique importante. La masse moléculaire de la pectine est nettement moins élevée que celle de la cellulose ou de l'amidon **[49]**. Les mesures de la masse molaire sont difficiles en raison de l'hétérogénéité, l'insolubilité dans

l'eau, et l'agrégation de la pectine, le caractère polyélectrolyte de la pectine doit également être pris en considération. La valeur de la masse molaire, qui s'étend de quelque dizaine à plusieurs centaines de kilo daltons (KDa), dépendant non seulement de la méthode employée, mais également de l'origine de la pectine et des moyens de l'extraction. Basé sur le viscosimètre, la masse molaire moyenne de la pectine commerciale varie entre 50,000 et 150,000 daltons **[50]**.

III.4.6.2. Solubilité et précipitation

Solubilité des substances pectines dépend **[51]** :

- Du poids moléculaire.
- Des coudes pectiques.
- Du degré d'estérification.
- Du mode de distribution des groupes méthyles sur la chaîne pectique.

Les pectines hautement méthylées sont très solubles dans l'eau **[51].**

D'une façon générale, un polyholoside constitué de monomères identiques non substitués liés entre eux par des liaisons (1-4) est insoluble dans l'eau par ce que les molécules, du fait de cette régularité structurale, peuvent facilement s'associer entre elles par de très nombreuses liaisons hydrogènes **[52].**

Tout facteur tendant à diminuer les possibilités d'association intermoléculaires contribue donc à augmenter la solubilité des macromoléculaires. Ces dernières peuvent être d'ordre stérique (présence de substituant) ou chimique (présence de groupes de liaisons ionisés) **[52].**

L'hydrosolubilité des substances pectiques croit avec le DM (degré de méthylation) ; elles sont également solubles dans le formanide, le diméthyle-formanide, et le diméthyl sulfoxyde **[53].**

Les substances pectiques d'un DM supérieur à 50 % ne sont pas précipitées par les cations polyvalents, qu'une pectine dont les fonctions acides libres sont regroupées dans une partie de la macromolécule se montrera sensible à la présence de cations**.** Elles sont précipitées par les solvants organiques (isopropanol, éthanol, acétone…), par les cations (Na, Ca, Cu, Al...), NH_4 quaternaire et par les polymères basiques **[52].**

III.4.6.3. La viscosité

Comme pour toutes les macromolécules, la viscosité des substances pectiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire, la mesure de la viscosité est utile pour étudier leur dégradation ou pour évaluer leur masse moléculaire **[52].**

Dans l'eau, les substances pectique forment des solutions visqueuses, les solutions diluées (C<0,5%) ont un comportement newtonien, les solutions plus concentrées sont rhéofluidifiantes**.** La viscosité des pectines dépend de leur masse moléculaire, du DM, de la présence d'électrolytes et du pH **[54].**

La viscosité des pectines diminue avec le degré d'estérification, tandis qu'elle augmente rapidement avec la concentration en pectine de la solution **[35].** La viscosité des solutions des pectines totalement méthylées est indépendante du pH au contraire des solutions de pectines comportant des fonctions carboxyliques libres. En effet, ces groupes acides peuvent s'ioniser par élévation du pH provoquant une répulsion électrostatique et une augmentation de volume hydrodynamique de la macromolécule, ce qui entraîne un accroissement de la viscosité **[54].**

III.4.6.4. Propriétés gélifiantes

Les substances pectiques peuvent former des gels qui sont des réseaux macromoléculaires tridimensionnels **[55].** Les substances pectiques hautement méthylées (HM) et faiblement méthylées (FM) donnent des gels dans des conditions différentes :

- **Gels de pectine hautement méthylées (HM)**

Ces pectines (DE = 60-75%) forment des gels non thermoréversibles à texture courte et cohérente, dans des milieux dont l'extrait sec est supérieur à 60% et le pH compris entre 2.5 et 4. L'addition de sucre permet une diminution de l'hydratation par fixation de l'eau, quant à la baisse du pH, elle a pour rôle un déplacement de l'équilibre de dissociation de la fonction acide et donc une diminution de la charge (diminution de la répulsion entre les groupes **[55]**.

- **Gels de pectines faiblement méthylées (FM)**

Les pectines faiblement méthylées (FM), forment des gels thermoréversibles par interaction avec le calcium présent dans le milieu, le pH et la teneur en sucre sont des

facteurs secondaires, influençant la vitesse et la température de gélification. L'ion Ca^{2+} prendrait par à neuf liaison de coordinence avec deux oxygènes des liaisons glucosidiques, deux oxygènes des cycles, deux fonctions acides et trois fonctions alcools formant ainsi le modèle de la **boite à œuf [56].**

III.4.7. Applications

Les applications plus traditionnelles des pectines ont été dans le domaine alimentaire. En fait les pectines ont été toujours un constituant naturel de l'alimentation humaine. Les pectines sont utilisées dans différents aliments comme gélifiant, épaississant, texturant, émulsifiant et stabilisant. Dans les années récentes les pectines ont été utilisées comme substitut de la graisse ou du sucre dans les aliments à faible teneur en calories. Les arabinogalactanes ont des applications en minéralurgie (pour le traitement des minerais) ou dans l'industrie pharmaceutique (comme liant dans les comprimés ou émulsifiants).

Dans les applications non-alimentaires, la filière principale est l'industrie pharmaceutique. Dans ce domaine, les pectines contribuent aux activités anti-métastasique, immunostimulante, antiulcère, antinéphrétique, antityphoïde, antidiarrhée, anticholestérol et pour la délibération contrôlée de médicaments. Il existe d'autres applications comme stabilisants d'émulsions d'huile et eau, films biodégradables, agent d'apprêtage pour papier et textiles, préparation de membranes d'ultrafiltration et d'électrodialyse ou comme solution sulfurique dans les accumulateurs de plomb **[57]**.

III.5. Les agrumes

III.5.1. Généralités

Les agrumes (nom masculin, de l'italien *agrumi*, de l'ancien français "aigruns" signifiant "fruits aigres") sont les fruits des végétaux des genres *Citrus*, *Fortunella*, *Microcitrus*, *Eremocitrus* et *Poncirus* (famille des *Rutaceae*), parmi lesquels on trouve les citrons, les clémentines, les kumquats, les bergamotes, les limes, les limettes, les mandarines, les oranges, les pamplemousses, les cédrats….etc **[58].**

Les agrumes sont originaires du Sud-Est asiatique (Chine, Nord-Est de l'Inde, Malaisie, Océanie). À partir de cette zone, la dispersion se serait effectuée vers l'Est de l'Inde, l'archipel Malais, la Chine du Sud **[58]**.

Les agrumes sont des petits arbres ou arbustes, dont la taille peut varier de 2 à 10 mètres de haut suivant les espèces. Leur frondaison est généralement dense et leurs feuilles sont persistantes, à l'exception des *Poncirus* **[59]**.

Les agrumes sont des fruits acides, riches en vitamine C. La peau du fruit est une écorce (péricarpe) composée de deux couches concentriques. La couche superficielle, rugueuse et résistante, de couleur vive souvent jaune orangé sous l'action des flavonoïdes, est nommée épicarpe ou flavedo ou encore zeste en cuisine, elle contient aussi les glandes à huiles essentielles. La couche interne, blanche et spongieuse, est le mésocarpe ou albédo, riche en pectines **[58].**

Ce sont des fruits non-climactériques qui doivent être récoltés à maturité. Ils sont résistants au transport et à la conservation.

III.5.2. Classification

Le terme d'agrumes correspond à 3 genres botaniques : *Citrus*, *Fortunella* et *Poncirus*. Le genre *Citrus* renferme la plupart des agrumes cultivés pour leurs fruits ou leurs huiles essentielles **[59].**

Deux grandes classifications existent pour le genre Citrus. Celle du japonaisTyozaburo Tanaka (1961) comprend 156 espèces tandis que Walter T. Swingle et Reece (1967) n'en distinguent que 16. Cette contradiction s'explique par les larges possibilités d'hybridations interspécifiques ainsi que par la polyembryonie qui fixe ces structures hybrides : Tanaka élève ainsi au rang d'espèce de nombreux hybrides intra ou interspécifiques.

Certains auteurs ne retiennent que quatre espèces sauvages dont dériveraient les espèces et variétés cultivées actuelles **[58]**.

- *Citrus medica* (à l'origine des citrons)
- *Citrus grandis* (à l'origine des pamplemousses)
- *Citrus reticulata* (à l'origine des mandarines)
- *Citrus aurantiifolia* (à l'origine des limes)

Quelques hybrides:

- Citrumelo (Poncirus et *Citrus* ×*paradisi*)
- Calamondin (mandarine et kumquat)
- Tangelo (mandarine et *Citrus* ×*paradisi*)
- Tangor (mandarine et orange)
- Citrandarin (mandarine et Poncirus)
- Citrange (Poncirus et orange)
- Clémentine (mandarine et orange)

Dans ce qui suit, l'accent sera plus particulièrement mis sur les oranges et les citranges qui ont été utilisés dans la partie pratique de cette présente étude.

A. Orange

L'orange est un agrume, fruit des orangers (Figure III.5 (a)), des arbres de différentes espèces de la famille des Rutacées ou d'hybrides de ceux-ci poussant sous les climats méditerranéens ou chauds. C'est un fruit généralement rond et de couleur orangée, à la peau plutôt épaisse et granuleuse (Figure III.5 (b)). Elle fait partie des agrumes, comme la clémentine, le pamplemousse ou le citron.

Il en existe donc plusieurs types, principalement issus de l'espèce *Citrus sinensis* comme les oranges sanguines, et les oranges amères produites par le bigaradier **[58].**

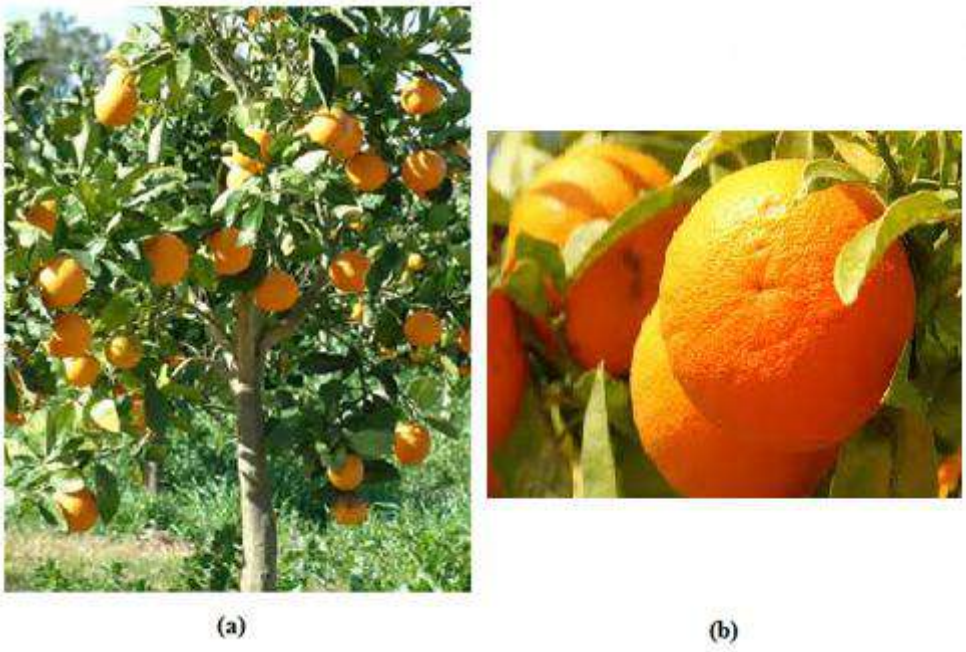


Figure III.5. (a) : Oranger **; (b) :** Oranges

B. Citrange

Le citrange est un des hybrides les plus connus de Poncirus, et qui donne souvent d'ailleurs son nom à l'ensemble de ces hybrides de Poncirus. C'est un croisement entre citrus sinensis et Poncirus-Trifoliata c'est-à-dire un croisement d'orange douce avec un Poncirus-trifoliata, ce croisement était une tentative pour créer un citrus vigoureux et résistant au froid donnant des fruits délicieux. Cependant, la plupart des citranges sont amers [60]. Les citranges possèdent

d'abord une rusticité intermédiaire, ils ont tous de même une résistance au froid très intéressante, de l'ordre de -10°C à -12°C, sont également très utilisés en tant que porte-greffe, donnant notamment une vigueur plus importante à l'arbre que Poncirus-trifoliata. Les citranges sont des arbustes très intéressants et décoratifs, encore rares à la vente **[61]**. La figure III.6 représente l'arbre et les fruits du Citrange.

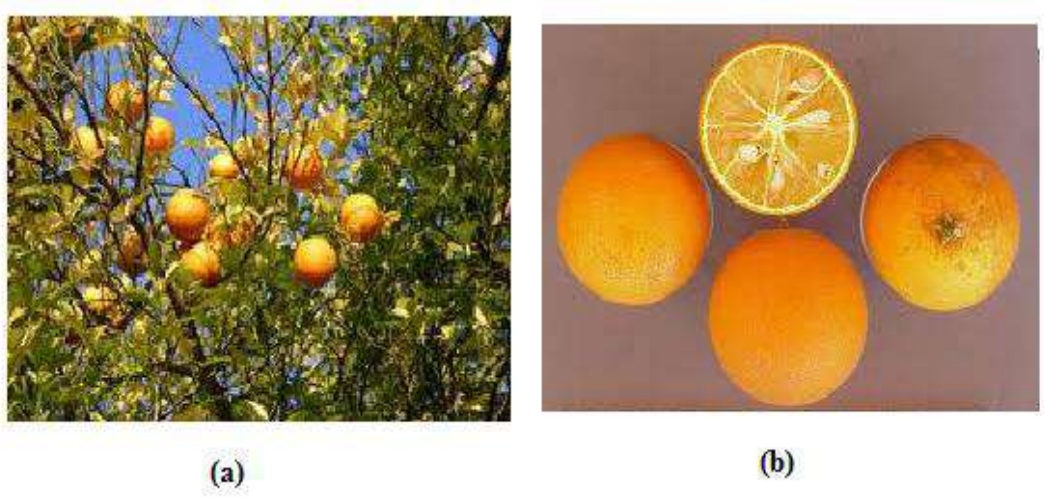


Figure III.6. (a) : Arbre **; (b) :** fruits

III.6. Différentes études réalisées sur les écorces d'agrumes et les pectines autant que biosorbants des ions métalliques

Les écorces d'agrumes et éventuellement les substances pectiques, ont pris une place importante dans le monde des biosorbants des métaux lourds comme le prouve le nombre croissant des études citées dans la littérature. On cite à titre d'exemple les travaux suivants :

1- Les travaux Ankit Balaria et Silke Schiewer, montre que la biosorption du plomb (Pb) à l'aide des écorces d'agrumes peut fournir une solution efficace et rentable pour l'élimination du plomb à partir des eaux usées industrielles. Ces écorces contiennent la pectine de biopolymère qui possède une forte affinité pour les ions métalliques **[62]**.

2- Des xérogels de pectine de betterave sont un matériau adéquat pour la récupération des métaux lourds (cuivre par exemple) dans les effluents industriels comme le montre les travaux de Mata, Y.N., et al **[63]**.

3- De plus, la possibilité d'utiliser des gels de pectine de betterave pour l'élimination des métaux lourds à partir de solutions aqueuses a été évaluée. Les hydro et xérogels de pectine ont été testés dans la biosorption et la désorption en batch de cadmium, de plomb et de cuivre. La stabilité de l'hydro et xérogel de pectine fait que ces derniers sont aptes à la biosorption de métaux lourds dans des conditions différentes **[64]**.

4- Plus récemment, Ningchuan Feng et al. ont étudiés la biosorption des métaux lourds des solutions aqueuses par des écorces d'orange modifiées chimiquement. Les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge à Transformer de Fourier (FTIR), montrent que les groupes carboxyle et hydroxyle des polysaccharides constitutifs des écorces d'oranges, sont responsables de la biosorption des ions métalliques **[65**].

CHAPETRE IV :

Etude experimentale; Resultats et Discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les protocoles et les techniques expérimentales utilisés pour :

- La caractérisation des biosorbants utilisés : les écorces d'oranges, les écorces de citranges et les pectines ;
- La cinétique de biosorption du cuivre par les biosorbants ;
- Le dosage du cuivre adsorbé;

IV.2. Produits chimiques

Pour préparer les solutions aqueuses utilisées dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques reportés avec leurs différentes propriétés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1 : Produits chimiques utilisés

Réactifs et solvants	Pureté (%)	M (g/mol)	fournisseurs
Sulfate de cuivre($CuSO_4$)	99%	249.5	Reidel-de Haën
hydroxyde de sodium (NaOH)	99%	40	Reidel-de Haen
Chlorer de calcium($CaCl_{2)}$	99%	147.02	Reidel-de Haen
Acide chlorhydrique(HCl)	37%	36.46	Reidel-de Haen
Ethanol(C_2H_6O)	96%	46.07	Reidel-de Haen
Méthanol(CH_4O)	99.7	32.04	Reidel-de Haen

❖ Rappel sur le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. C'est l'un des rares métaux qui existent à l'état natif. Naturellement présent dans la croute terrestre sous forme de sulfures (CuFeS2), (CuS) de carbonates $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ et d'oxyde Cu2O. Il est appelé le métal rouge et c'est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement (+2), par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent. Le cuivre est beaucoup utilisé dans l'industrie et dans l'agriculture ce qui a augmenté sa production lors de ces dernières décennies et de ce fait les

quantités de cuivre présentes dans l'environnement ont augmentées surtout dans les eaux de surface. C'est un oligoélément vital pour toute les plantes, les animaux et naturellement présent dans le corps humain. Il est indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, croissance osseuse, régulation du cholestérol. Mais des quantités de cuivre excessives supérieures à 5mg/l considérée comme norme, peuvent causer des problèmes de santé graves. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement d'où la nécessité de son élimination **[66]**.

IV.3. Matériels utilisés

- **Bain-marie** : un bain électrique qui fonctionne sous agitation continue avec une température 100°C.
- **Etuve** : appareil de séchage d'une température maximale de 220°C.
- **pH-mètre** : de type Jenway muni d'une cellule qui peut mesurer le pH de 0 à 14 à une température de 0 °C à 80°C.
- **Spectrophotomètre FTIR**: un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'absorptions entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}.
- **Four à moufle** : type LM312.06, DB005001, Nertz : 230V/50HZ-2.8KW
- **UV-Visible** : de type UV 1240(Shumadzu).
- **Agitateur** à multipostions.
- **Plaque chauffante**.
- **Tamis** de différents diamètres.
- **Thermomètre**.
- **La balance.**

IV.4. Matériels biologique

IV.4.1. Isolement de la matière végétale

Les biosorbants utilisés dans cette présente étude sont : les écorces d'oranges et du citrange et les substances pectiques.

- **Les écorces d'oranges** : les oranges utilisées dans cette étude ont été achetés du marché au niveau de la wilaya de Médéa. Elles ont été soigneusement sélectionnées de façon à choisir que les bons oranges. Les fruits ont été lavés à l'eau de robinet et

épluchés à la main afin de récupérer les écorces (albédo et flavedo). Ces derniers ont été coupées en petits morceaux à la main avant d'être séchés dans l'étuve à 50°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Après le séchage, succède le broyage mécanique et le tamisage. Les gammes de granulométries de travail sont les suivantes : $0.6<\phi<2$ mm

- **Les écorces du citrange :** les fruits du citrange ont été récoltés à partir des arbres du citrange cultivés dans la région de Ain D'Heb située dans la wilaya de Médéa. Ces fruits ont été récoltés en fin de maturité et ils ont été sélectionnés de façon à ne retenir que les fruits sains. Le citrange, dont le poids oscille entre 100 et 150 g ont été épluchés à la main afin de récupérer les écorces qui ont subis les mêmes étapes suivies pour les oranges.

- **Les pectines** : la pectine utilisée dans cette étude est une pectine industrielle fournie par Sigma Aldrich. Elle est extraite à partie des écorces du citron. Il s'agit d'une poudre très fine de couleur jaune pâle.

IV.4.2. Caractérisation physicochimique des biosorbants

IV.4.2.1. Les écorce d'agrumes

Avant d'entamer l'étude de la biosorption, les écorces d'agrumes ont subis des tests de caractérisation appropriés.

A. Humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau, au poids du solide humide. Le biosorbant de masse m_0 est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C, jusqu'à masse constante (m_1). L'humidité est calculée par la relation suivante **[25]:**

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \qquad \textbf{(IV.1)}$$

m_0 : la masse du biosorbant avant séchage (g),

m_1 : la masse du bisorbant après séchage (g).

B. Densité réelle

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau **[25]:**

$$d_r = \frac{\rho_r}{\rho_{eau}} \qquad (IV.2)$$

La masse volumique dite réelle est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume « réel » en éliminant le volume entre les particules.

Expérimentalement, la densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110 C° pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans un pycnomètre taré .Ce dernier est rempli de méthanol puis pesé une seconde fois. Le volume réel du biosorbant correspond au volume du méthanol déplacé par le biosorbant. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante **[25]** :

$$d_r = \frac{m_{bio}\,\rho_m}{[m_{met} - (m_{(met+bio)} - m_{bio})]\rho_{eau}} \qquad (IV.3)$$

Où :

d_r : la densité réelle,

m_{bio} : la masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage du pycnomètre (g),

$(m_{(met+bio)}-m_{(bio)})$: la masse du méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre en présence du biosorbant (g),

$m_{(met)}$: la masse du méthanol seul remplissant un pycnomètre de 10mL,

$[m_{(met)-(m(met+bio)} - m_{(bio)}]$: la masse du méthanol déplacé par la biomasse(g),

ρ_m : la masse volumique du méthanol =0,792 $g.cm^{-3}$,

ρ_{eau}: la masse volumique de l'eau = 1 $g.cm^{-3}$.

Calcule la densité réelle

C. La densité apparente

La densité apparente est de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau **[25]:**

$$d_{app} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{eau}} \qquad (IV.4)$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter-particulaire).

La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V(Vapp) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. A partir de la relation (IV.4), nous avons **[25]:**

$$d_{app} = \frac{m}{V \rho \square \square} \qquad (IV.5)$$

Où :

d_{app} : la densité apparente,

m : la masse de l'échantillon (g),

ρ : la masse volumique de l'eau = 1 $g.cm^{3-}$.

D. La porosité totale

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale m_1, nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_t de 4 ml soit alors la masse m_2. La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_{app}} = \frac{\left[\frac{m_2 - m_1}{\rho_{met}}\right] - V_2}{V_1} \qquad (IV.6)$$

E.Résultats

Les résultats de la caractérisation physiques des écorces d'agrumes utilisés sont regroupés sur le tableau IV.2. Il faut noter que la granulométrie choisie dans cette étude est de l'ordre de 1.5 mm

Tableau IV.2. Caractérisation des écorces d'agrumes

Paramètre	Eo	Ec
H (%)	8.86	9.7
d_r	0.951	0.908
d_{app}	0.45	0.45
Porosité	0.525	0.393
Taux de cendres	0.4	0.7

Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ les écorces d'agrumes sont faiblement hygroscopiques ;
- ✓ les écorces de citranges sont riche en minéraux par rapport aux écorces d'oranges ;
- ✓ ils ont des densités réelles de l'ordre de 0.9,
- ✓ possèdent des densités apparentes inférieures à 0.5.

IV.4.2.2. La pectine

De même que pour les écorces d'agrumes, la pectine et avant de l'utiliser comme biosorbant, elle a été soumise à des tests physicochimiques appropriés.

A. Teneur en humidité

La teneur en humidité a été calculée selon la méthode proposée Mc Cready**[67]**. Unéchantillon de pectine (1g) est chauffé dans l'étuve à 105°C pendant 5h, (l'échantillon est gardé pour la détermination de taux de cendre).

La teneur en humidité (H) est exprimée en pourcentage et elle est donnée par la formule suivant :

$$H\ (\%) = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \qquad \text{(IV.7)}$$

Avec:

P_0 : Poids initial de la pectine en g;

P_1 : Poids de la pectine après séchage en g;

B. Taux de cendres

Un échantillon de pectine (1g) a été incinéré dans un four à moufle à 600°C pendant 4h, puis refroidie et stocké dans un dessiccateur. Le taux de cendre (C%) est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule suivant **[68]**:

$$C(\%) = \frac{P_2}{P_1} \times 100 \qquad \text{(IV. 8)}$$

Avec :

P_1 : masse initial de la pectine en g ;

P_2 : masse de la pectine après incinération en g ;

C. Détermination de degré d'estérification (DE)

La détermination du degré d'estérification a été faite par la méthode titrimétrique. Un échantillon de pectine (500mg) est transféré dans un erlenmeyer de 250ml, humidifié par 2ml d'éthanol, l'ensemble est dissous dans 100ml d'eau distillée. Après la dissolution complète, la solution est titrée avec NaOH (0.5M) en présence de phénophtaléine. Le résultat est enregistré comme **titre initial**. A la solution précédente, 10ml de Na OH (0.5M) a été ajoutée, et le mélange est agité rigoureusement et laissé reposer 15min à la température ambiante, puis 10ml d'HCl (0.5M) a été ajoutée puis agité jusqu'à la disparition de la couleur rose. La solution ainsi obtenue est titré avec NaOH (0.5M) j us qu'au changement de la couleur (apparition d'une couleur rose) ce volume de titrage est enregistré comme le **titre final.** Le degré d'estérification, exprimé en pourcentage, est calculé par la formule suivante **[69]** :

$$DE(\%) = \frac{\text{titre final}}{\text{titre initial+titre final}} \times 100 \qquad \text{(IV.9)}$$

D. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR ont été obtenus pour des pastilles de pectine/KBr, la proportion de pectine étant de 1%. Pour fabriquer les pastilles, la pectine est broyée en présence du KBr, le mélange est ensuite comprimé sous une presse. Nous avons obtenus des pastilles translucides. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000cm^{-1}, avec une résolution de 8cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 128.

E. Résultats

Les résultats de la caractérisation de la pectine sont regroupés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Caractérisation de la pectine

Paramètre	Pectine
H (%)	9.09
C (%)	5.88
DE (%)	68.75

Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ La pectine du citron a une teneur en humidité inférieur à 9%. Donc la pectine est faiblement hygroscopique. Ce niveau de perméabilité permet une bonne conservation des pectines. Néanmoins, il faut stocker les pectines dans des flacons hermétiquement fermés et dans des endroits secs.
- ✓ Les cendres sont souvent les oxydes des métaux restés après calcination de toute la matière organique. Donc, la pectine du citron est riche en minéraux avec une teneur en cendres de l'ordre de 5.88%.
- ✓ La détermination du degré d'estérification, montre que la pectine du citron est dite hautement méthylée avec un degré d'estérification supérieur à 50% et qui est de l'ordre de 68.75%. Il est à noter que le DE est un paramètre d'intérêt qui influence fortement le phénomène de la biosorption des métaux lourds.
- ✓ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

  L'analyse du spectre FTIR de la pectine du citron (Figure IV.1), montre que l'intensité du pic à 1700 cm^{-1} est supérieure à celle du pic à 1600cm^{-1}. Ceci indique que cette pectine est riche en groupements $COOCH_3$ comparé aux groupements COOH. Ce résultat confirme l'appartenance de la pectine du citron à la classe des pectines hautement méthylées (DE > 50%).

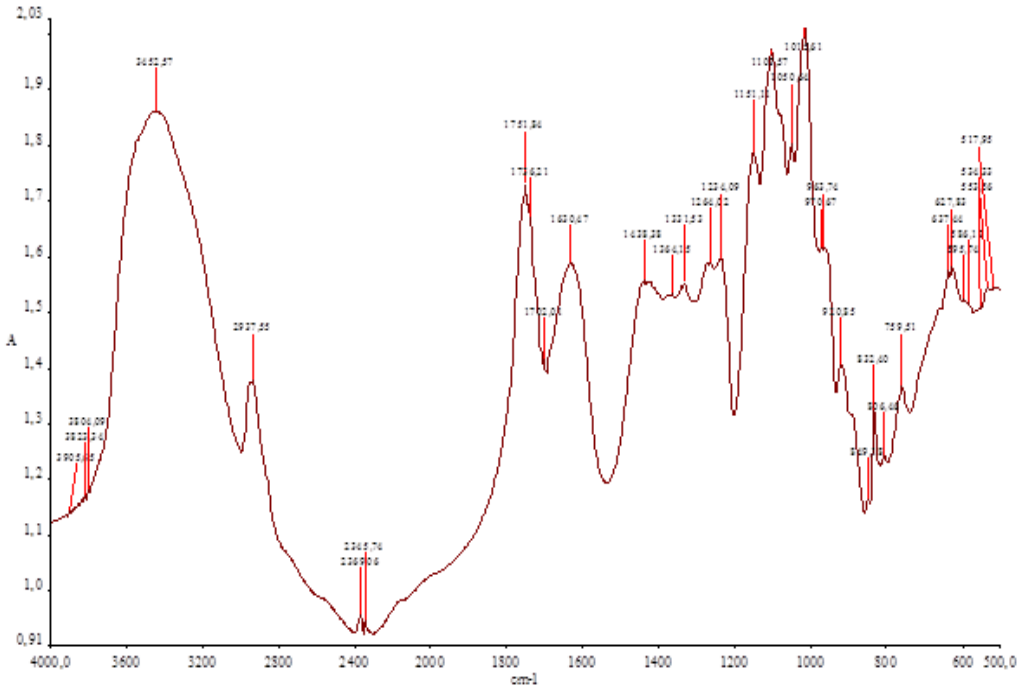


Figure IV.1. Spectre FTIR de la pectine du citron

IV.5. Biosorption du cuivre par les écorces d'agrumes

L'objectif de cette partie est l'étude de la possibilité d'utiliser les écorces d'agrumes comme biosorbants des ions métallique du cuivre (Cu^{2+}).

IV.5.1. Prétraitements chimique des adsorbants

Au début on a utilisé des écorces d'agrumes à l'état natif telles quelles sont, mais malheureusement, les résultats obtenus étaient contradictoires. Donc, après les essais de plusieurs solutions proposées afin de résoudre les problèmes confrontés, on était dans l'obligation de penser à faire un traitement chimique des adsorbants.

Le traitement chimique, consiste à mettre en contact, 100g d'adsorbants avec une solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de 0.5 M. La suspension est maintenue sous agitation continue pendant 10 min à la température ambiante. Après une décantation suivie d'une filtration, les absorbants traités ont été lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH égale à 7. Les adsorbants ont été séchés dans l'étuve à 50°C **[70]**.

IV.5.2. Etude de la cinétique de la biosorption

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté de mettre en contact dans un erlenmeyer, sous agitation continue, à température ambiante et pH indiqué, une quantité précise de biosorbant avec une solution synthétique de cuivre ($CuSO_4$, $5H_2O$) de volume et de concentration connus.

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle de l'ion métallique Cu(II) à différents intervalles de temps en utilisant la spectroscopie UV-visible. La capacité de fixation, exprimée en mg d'ion métallique par gramme de biosorbant, est calculée par la formule suivante **[71]**:

$$q = \frac{[(C_0 - C_e)V]}{m} \qquad (IV.10)$$

Où :

C_0 : concentration du métal dans la solution à t = 0 (mg/l),

C_e : concentration du métal dans la solution à l'équilibre (mg/l),

V : volume de la solution du biosorbant (l),

m : masse du biosorbant introduite (g).

IV.5.3. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre

L'étude de la cinétique de la biosorption des ions du cuivre par les écorces d'agrumes a été effectuée au moyen du dosage par spectroscopie UV-visible.

La spectroscopie UV-visible est basée sur la capacité des molécules d'absorber une radiation électromagnétique. En pratique, la spectroscopie UV-visible est largement utilisée pour diverses applications dont la détermination des concentrations par utilisation d'une courbe d'étalonnage est la plus connue.

IV.5.3.1. Principe de la spectroscopie UV-visible

La substance à analyser est exposée à une radiation lumineuse de longueur d'onde « λ » déterminée ou variable. Une partie de cette lumière (I0) est absorbée par cette substance, provoquant de ce fait des changements dans la molécule, l'autre partie de la lumière est transmise (I). L'absorption de cette radiation est déterminée par la loi de Beer-Lambert donnée par la relation suivant:

$$T = \frac{I_0}{I} = e^{\varepsilon Cl} \qquad \textbf{II.11}$$

Avec

I_0 : Intensité de la lumière incidente ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

ε: Coefficient d'extinction dépendant de la nature de la substance et de la longueur d'onde de la radiation ;

C : Concentration de la substance analysée(en mol/l) ;

l : Epaisseur traversée(en cm) ;

T : Transmittance.

L'absorbance (ou densité optique) est donnée par la relation suivante :

$$A\ (DO) = -\log T \qquad \textbf{II.12}$$

IV.5.3.2. Protocol expérimental

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, nous avons préparés des solutions du cuivre par dilution de la solution mère dont les concentrations obtenues varient entre 0,1à10mM. La densité optique (DO) a été mesurée pour chaque concentration à une longueur d'onde λ=808nm. Enfin nous avons tracé la courbe d'étalonnage représentant l'évolution de la DO en fonction de la concentration (DO= f (C)).

Il faut noter ici que la longueur d'onde a été déterminée expérimentalement et ceci en effectuant un balayage des longueurs d'ondes pour une solution à une concentration donnée. La longueur d'onde correspondante à l'absorbance la plus élevée est notée comme λ adéquate pour ce métal.

La courbe d'étalonnage obtenue pour le cuivre est donnée sur la figure IV.2.

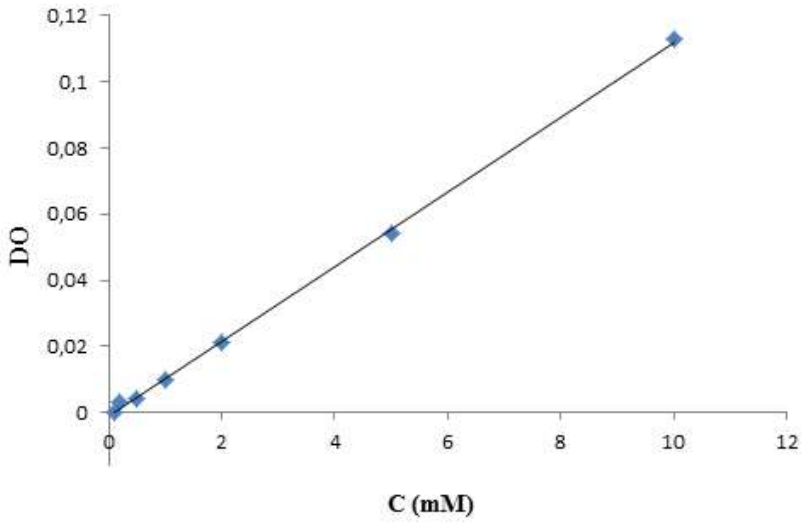


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage du cuivre

La courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$.

IV.5.4. Effet de la teneur en biosorbant

Afin d'optimiser la quantité du biosorbant requise pour une fixation maximale d'ions métalliques, nous avons étudié l'influence du rapport : masse du biosorbant/ volume de la solution. Les rapports testés dans cette présente étude sont les suivants : 1, 3, 5, 7 et 10 g/l. Il faut noter qu'une concentration de 10 mM en cuivre a été utilisée.

Les résultats de l'étude cinétique de la biosorption des ions du cuivre par les écorces d'oranges ainsi que les écorces du citrange pour les différentes teneurs en biosorbants sont représentés sur les figures IV.3 et IV.4 respectivement

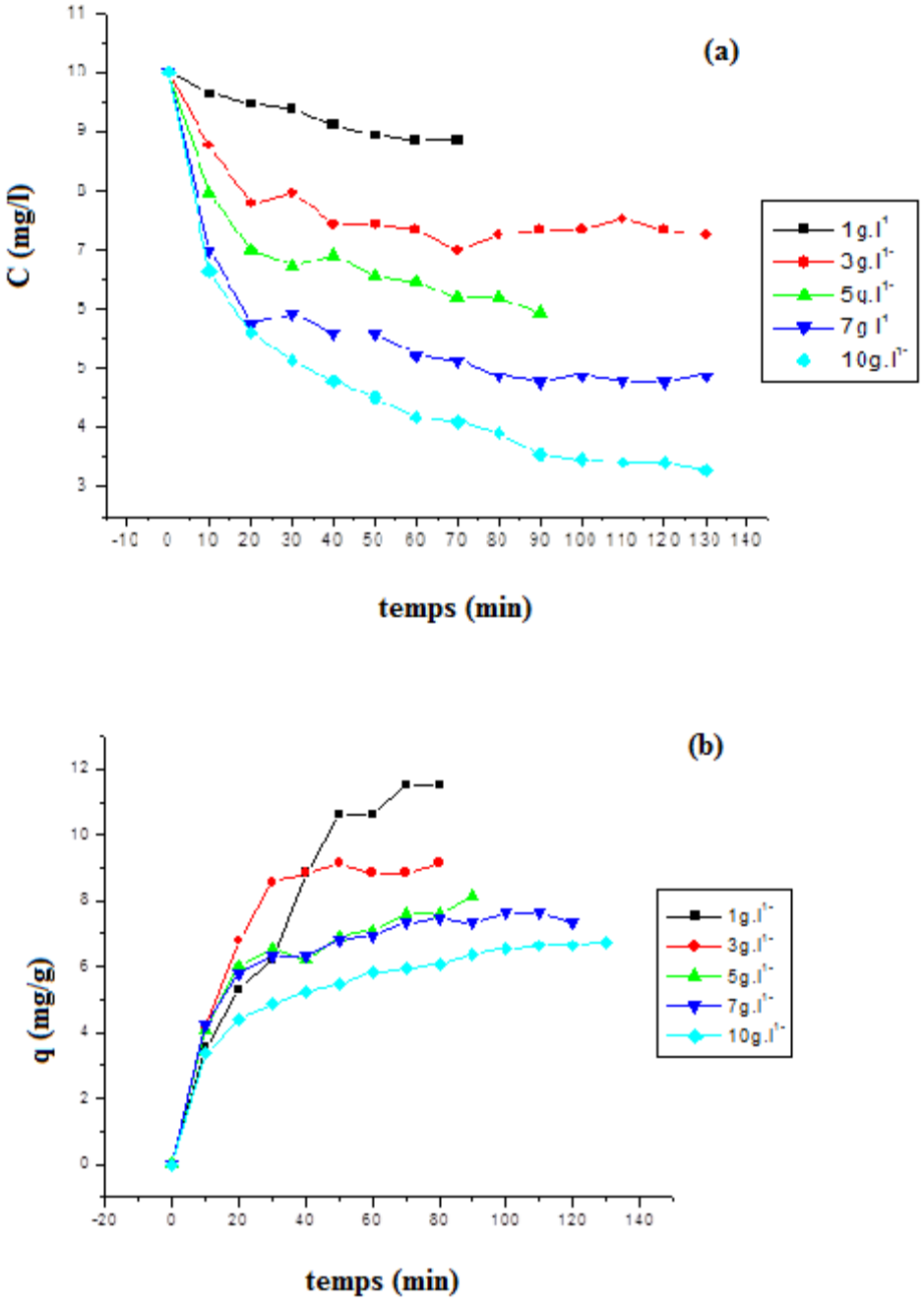


Figure IV.3: Influence de la teneur en biosorbant sur

la cinétique de biosorption (écorces d'oranges)

(a) évolution de la concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps

(b) Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps

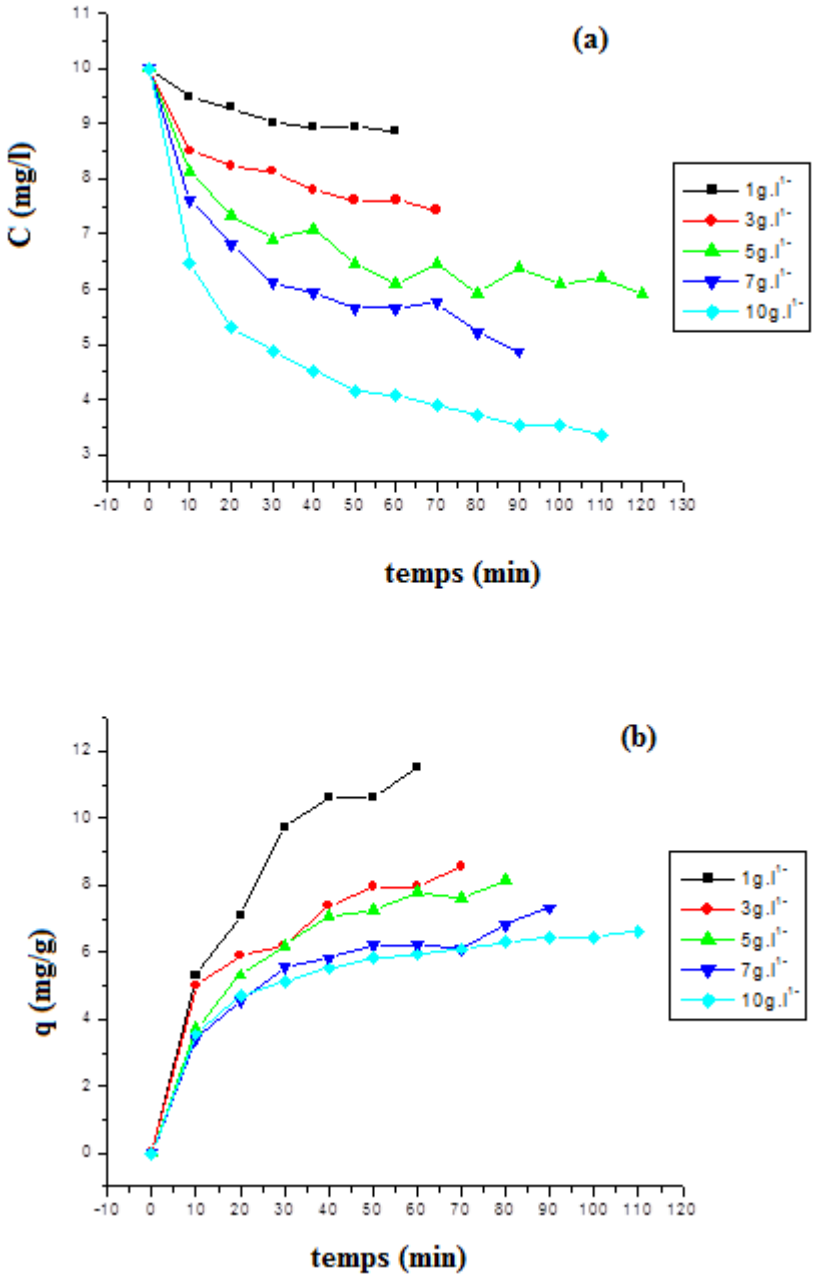


Figure IV.4: Influence de la teneur en biosorbant sur

la cinétique de biosorption (écorces du citranges)

(c) évolution de la concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps

(d) Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps

L'évolution du taux d'élimination (obtenu après 120 min de contact) pour les différentes teneurs en biosorbant montre une fixation dépendante de la quantité de ce dernier. Autrement dit, plus la teneur en biosorbant augmente plus la quantité du cuivre éliminée est importante. Ceci nous a permis de conclure que, une plus grande teneur en biosorbant offre une surface de contact plus grande.

La quantité du cuivre fixée par gramme de biosorbant en fonction du temps diminue pour des teneurs croissantes en biomasse. L'augmentation de la teneur en biomasse dans la suspension diminue le rapport de la quantité de métal fixé par gramme de biomasse.

Il faut signaler ici, que ces résultats sont valables pour les deux biosorbants étudies.

De plus, les cinétiques d'élimination des cations Cu(II) pour les deux teneurs 7g/l et 10g/l, sont presque identiques aboutissant à des capacités semblables (Figure IV.3.b et IV.4.b). Par conséquent, nous avons choisis la teneur 10g/l comme optimale.

IV.5.5. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel dans le processus de biosorption. Il affecte la solubilité en métal, sa forme ionique et l'ionisation des groupements du biosorbant **[71]**. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la cinétique de biosorption aux différents pH.

Afin d'étudier alors l'effet de ce paramètre sur l'aptitude de biosorption à retenir une quantité maximale de métal, nous avons réalisé le même protocole de la biosorption utilisé précédemment dans les conditions suivantes : 10g/l, la concentration de $CuSO_4$ est (10Mm), aux pH suivants : 2, 3, 4 et 5.

Les résultats obtenus sont donnés sur les figures IV.5 et IV.6.

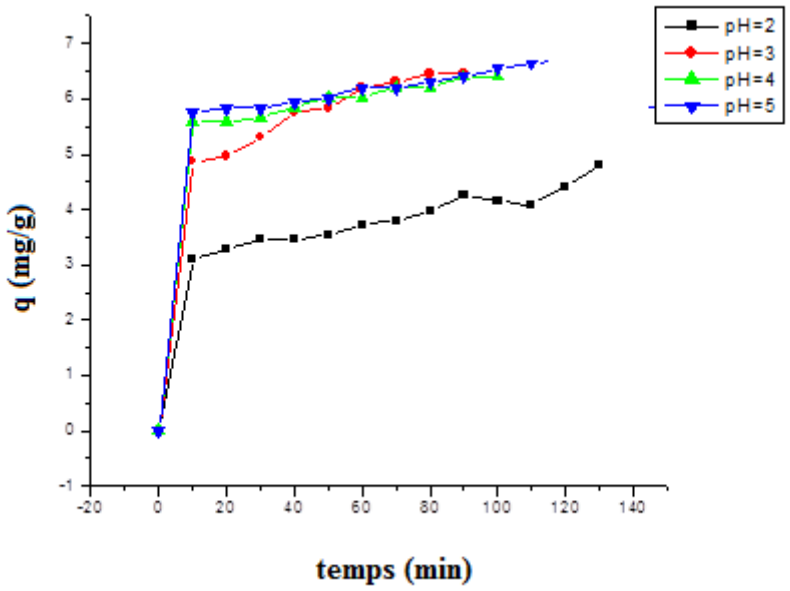


Figure IV.5 : Effet du pH sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces d'oranges

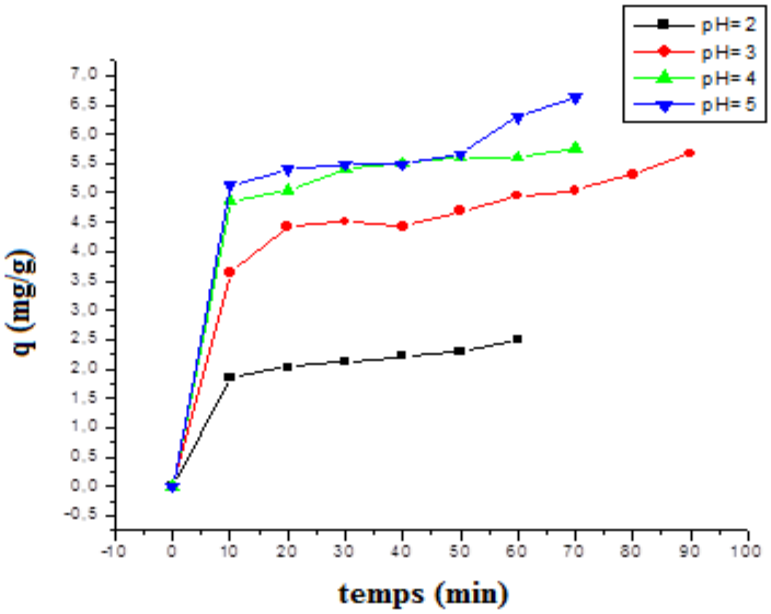


Figure IV.5 : Effet du pH sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces du citrange

Les résultats représentés sur les figures IV.5 et IV.6, indiquent une même cinétique enregistrée pour les quatre pH étudiés. Cependant les capacités obtenues à l'équilibre sont différentes. Nous avons une meilleure capacité de biosorption enregistrée à pH=5 avec une moyenne de 5.73 mg/g, par rapport à celle enregistrée à pH=2, 3 et 4 avec des capacités de l'ordre de 2.16, 4.73, 5.39 mg /g respectivement.

Sachant que les écorces d'agrumes sont riches en polysaccharides, donc de groupements carboxyles surtout, ces résultats peuvent être expliqués par la concurrence entre les ions de H^+ et de Cu (II). Les protons à une concentration plus élevée (pH=2 et 3) transforment les sites actifs sous forme protonées (COOH), ayant pour résultat une diminution de la capacité des écorces de lier les ions du cuivre. Par contre, à un plus élevé (pH=5), une concurrence entre H^+et Cu (II) est produite. Les groupements carboxyliques commencent à libérer leurs protons et capter les Cu (II). Le nombre des sites anioniques alors est important et la capacité de biosorption est améliorée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par tassist et al. pour la biosorption de l'aluminium par une biomasse mycelliaire.[**71**]

IV.5.6. Effet de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de la biosorption des ions métalliques en fonction du temps pour des températures de 10°C, 23°C, 50°C et 80°C maintenues constantes durant toute l'expérimentation.

Pour obtenir une température de 10°C, il suffit d'exercer notre agitation dans une enceinte réfrigérée. La température de 23°C ne nécessite aucun ajustement (température ambiante), par contre, le maintien de la température 50°C et 80°C est obtenu dans des bains maries au moyen des agitateurs à plaque chauffante. Le contrôle et le suivi de la température a été réalisé à un thermomètre.

Les résultats de l'étude de la biosorption à différentes températures sont regroupés sur les figures IV.6 et IV.7.

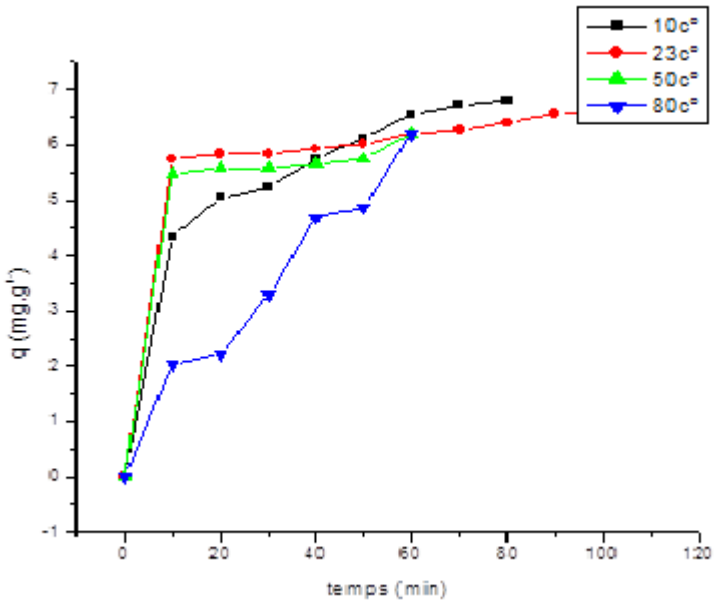


Figure IV.6: Effet de la température sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces d'oranges

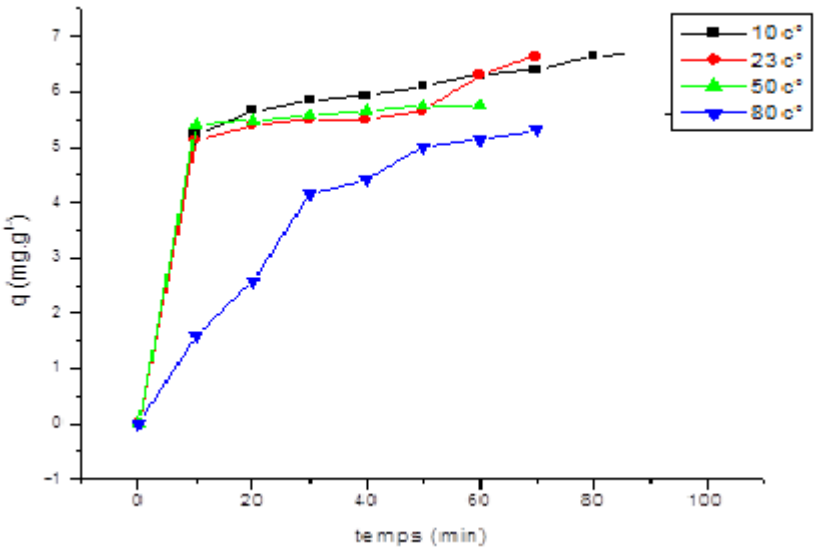


Figure IV.7: Effet de la température sur la cinétique de biosorption des ions Cu(II) sur les écorces du citrange

La température influe sur la cinétique de fixation des cations du cuivre (figure IV.6 et IV.7). En effet, plus la température augmente, plus temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est réduit. Cette influence claire entre les trois températures 10°C, 23°C et 50°C. Cependant pour la température de 80°C, nous avons enregistré les plus faibles capacités de biosorption. Ceci peut être, vraisemblablement, justifie par une altération des biosorbants (riches en polysaccharides) à cette gamme de température.

Après presque 100 min de contact, les capacités d'adsorption enregistrées sont proches pour les trois températures 10°C, 23°C et 50°C. La température de 23°C est donc retenue comme température optimale. Des observations similaires ont été enregistrées par Tassist et al. qui signalent qu'une meilleure fixation est enregistrée à la température ambiante.

IV.5.7. Effet de la concentration initiale du cuivre

Dans cette partie, nous avons procédé à l'étude de la cinétique de la biosorption à différentes concentrations des solutions du cuivre. Les concentrations testées sont 10mM et 20 mM.

Les résultats obtenus sont données sur les figures IV.8 et IV.9.

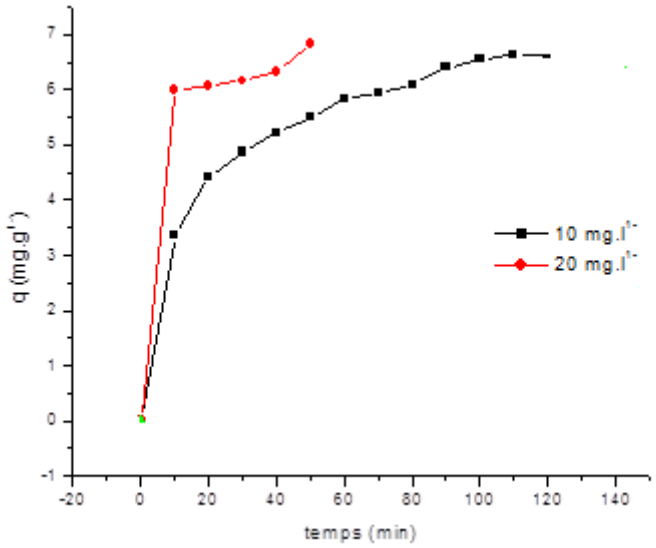


Figure IV. 8 : Effet de la concentration du cuivre sur la cinétique de biosorption par les écorces d'oranges

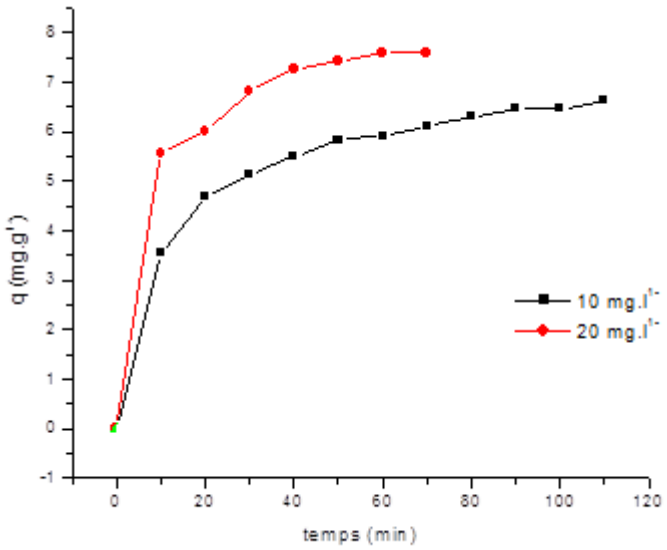


Figure IV.9: Effet de la concentration du cuivre sur la cinétique de biosorption par les écorces du citrange

L'analyse des graphes obtenus pour l'étude de la cinétique de la biosorption des ions du cuivre par les écorces d'agrumes, montre que la capacité de la biosorption est directement proportionnelle à la concentration initiale du cuivre. D'où, on remarque dès les 10 premières minutes de la cinétique, la capacité de la biosorption pour une concentration de 20 mM est presque le double de à celle d'une concentration de 10 mM.

IV.6. Biosorption du cuivre par la pectine

De la littérature, les écorces d'agrumes sont riches en substances pectiques avec des teneurs allant jusqu'à 30-35 % **[42]**. Partant de cette information, nous avons pensés à l'étude de la possibilité d'utilisation des pectines natives dans le domaine de la biosorption des ions de cuivre Cu(II).

Pour ce faire, nous avons réalisés l'étude de la cinétique de la biosorption des ions du cuivre par une pectine hautement méthylée.

De même que pour les écorces d'agrumes, la cinétique de la biosorption a été évaluée en étudiant l'effet des paramètres suivants :

1- La teneur en biosorbant : 3, 5 et 7 g/l de pectine ;
2- Le pH : 2, 3, 4 et 5 ;

Les résultats obtenus sont donnés sur les figures IV.10 et IV.11

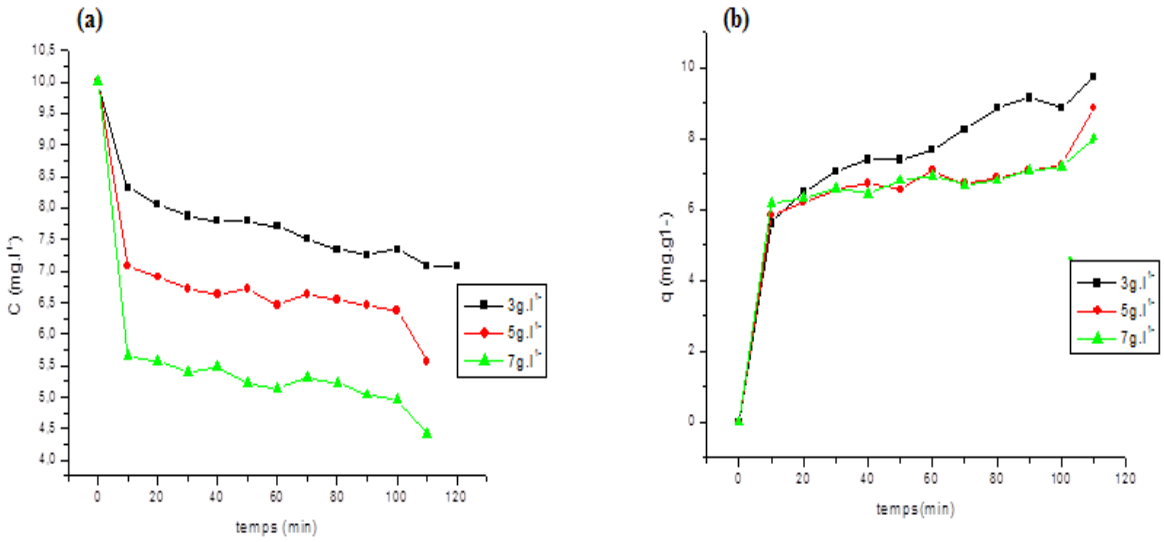


Figure IV.10 : Influence de la teneur en pectine sur

la cinétique de biosorption

(a) évolution de la concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps

(b) Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps

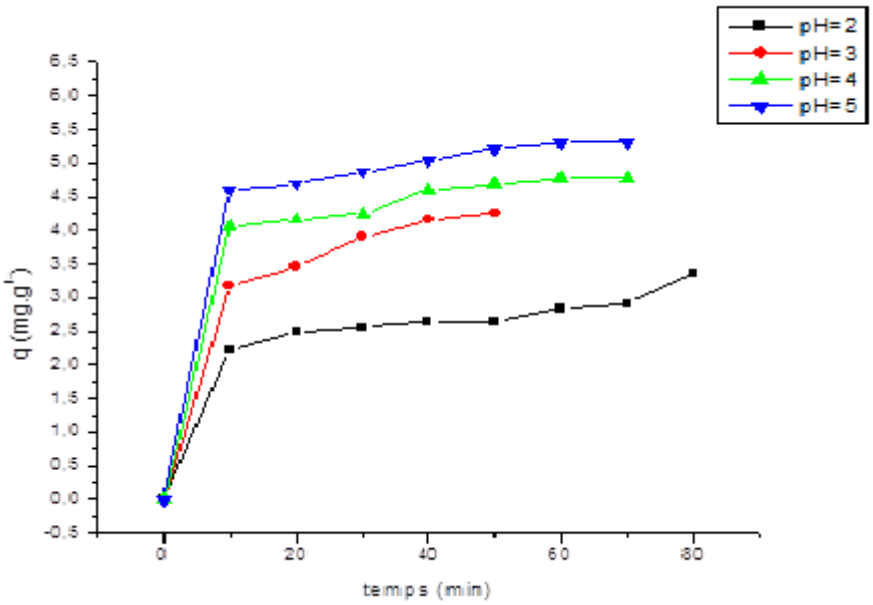


Figure IV.11: Effet du pH sur la cinétique de biosorption des ions

Cu(II) sur la pectine

A partir des résultats obtenus, nous pouvons tirer les points suivants :

- ✓ Plus la teneur en pectine augmente, plus la capacité de fixation des ions du cuivre augmente ;
- ✓ Les cinétiques d'élimination des cations Cu(II) pour les deux teneurs 5g/l et 7g/l sont presque identiques ;
- ✓ La teneur 7g/l est choisie comme optimale pour la biosorption du cuivre par cette pectine ;
- ✓ La meilleur capacité de fixation des ions du cuivre par la pectine est enregistrée pour un pH =5 ;
- ✓ Le pH =5 représente le pH optimum pour la fixation des ions du cuivre.

IV.7. Comparaison entre les biosorbants

Dans cette partie, nous avons procédé à une étude comparative entre les trois biosorbants utilisés pour la fixation des ions du cuivre Cu(II). Pour ce faire, nous avons réalisé une biosorption des ions du cuivre par les trois biosorbants : écorces d'oranges, écorces du citrange et la pectine du citron dans les conditions optimales préalablement choisies et qui sont :

- pH = 5 ;
- T : température ambiante ≈ 23°C ;
- Teneur en biosorbant = 7g/l ;
- Concentration initiale du cuivre = 10mM.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV.12

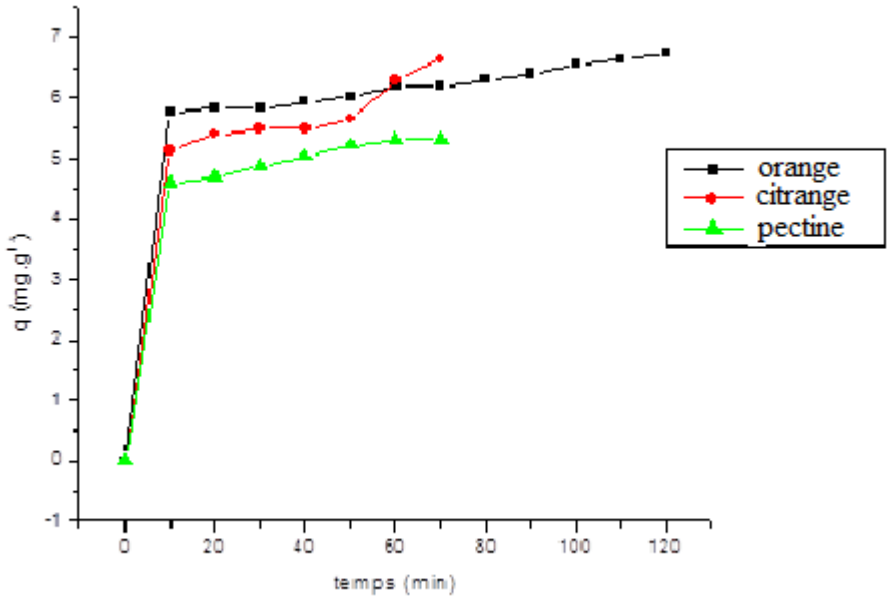


Figure IV.12 : Capacité de biosorption des ions du cuivre pour les trois biosorbants à pH = 5

L'analyse des graphes donnés sur la figure IV.12, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les cinétiques d'élimination des ions du cuivre sont semblables ;
- ✓ La cinétique de la biosorption est rapide dès les 20 premières minutes, et ceci pour les trois biosorbants ;
- ✓ L'origine de la matière première ne marque pas une différence significative sur la capacité de fixation des ions du cuivre. Les capacités pour les deux types d'écorces sont presque identiques avec des moyennes de l'ordre de 6.2, 5.73, 5 mg/g.
- ✓ Les meilleures capacités de biosorption sont enregistrées pour les écorces d'agrumes comparées à celles obtenues par la pectine.

Conclusion générale

Conclusion générale

La pollution par les métaux lourds est devenue de plus en plus une préoccupation et leur élimination en utilisant des supports naturels semble constituer un moyen très efficace dans le cas des eaux contaminées par les ions métalliques. Le traitement des rejets industriels chargés en métaux lourds par biosorption, constitue une technique prometteuse et peu couteuse, du fait qu'elle récupère des déchets de biomasses rejetés par diverses industries : alimentaire, pharmaceutique…..

Cette étude est une contribution à la valorisation de la pectine et de deux types d'écorces d'agrumes : l'orange et le citrange. Elle porte sur leur utilisation pour l'élimination des ions du cuivre contenus dans des solutions synthétiques par le procédé de biosorption.

Le procédé de biosorption est rendue délicat par le nombre de paramètre pouvant intervenir. Ainsi les quatre paramètres étudiés :

- pH = 2, 3, 4 et 5 ;
- T= 10°C, 23°C, 50°C et 80°C ;
- la teneur en adsorbant = 1, 3, 5, 7 et 10 g/l ;
- et la concentration initiale du métal = 10 mM et 20 mM,

Montrent une influence significative sur la capacité d'élimination du métal.

L'étude de la cinétique de la biosorption des ions du cuivre par les écorces d'agrumes montrent que les meilleures capacités (7mg/g) sont enregistrées dans les conditions optimisées suivantes : pH=5, une teneur de 10g/l, avec une concentration initiale du métal de 20 mM et à la température de 23°C.

En ce qui concerne la pectine, une capacité maximale de biosorption de l'odre de 5mg/g a été obtenue dans un milieu acide avec un pH =5 à la température ambiante (T=23°C), avec une teneur en biosorbant de l'ordre de 7g/l et avec concentration initial du cuivre de 10mM.

Les résultats obtenus révèlent également que les écorces d'agrumes semblent être de meilleurs biosorbants comparés aux substances pectiques.

A l'issus de ces résultats, il faut signaler que ce travail est loin d'être achevé, et les résultats obtenus restent à affiner en utilisant d'autres moyens surtout en ce qui concerne le dosage du métal par exemple l'utilisation de l'absorption atomique.

Références bibliographiques

References Bibliographie

[1] : Bouras O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles :synthèse et caractérisation.thèse de doctorat, Université de Limoges.

[2] : Blais J.F. , Dufresne S.,and Mercier G.(2000). Etat de développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau, 12(4), 687-711.

[3]: Moore J.W. (1991). Inorganic Contaminats of surface water. Research and Monitoring priorities. Springer-verlag, New YOK.

[4]: Fourest E. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.

[5] : Casas S. (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule Mytilus galloprovencialis, en milieu méditerranéen. Thèse de Doctorat de l'université du Sud Toulon Var, 276.

[6] : aziri sabrina, etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, mémoire de magister en chimie option : chimie de l'environnement, universite mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2012.

[7] : esteban remon, Tolérance et accumulation des métaux lourds par lavégétation spontanée des friches métallurgiques : vers denouvelles méthodes de bio-dépollution, thèse de doctorat, université jean monnet, 2006.

[8] : esteban remon, Tolérance et accumulation des métaux lourds par lavégétation spontanée des friches métallurgiques : vers denouvelles méthodes de bio-dépollution, thèse de doctorat, université jean monnet, 2006.

[9]: H.T. Odum. ''Heavy Metals In The Environment'', Lewis Publishers London, pp 304. (2000)

[10]: L.K. Wang. ''Heavy Metals In The Environment'', CRC Press Taylor & Francis Group, pp 490. (2009)

[11]: R. Zhao, M. Zhao, H. Wang, Y. Taneike, X. Zhang. ‘’Arsenic speciation in moso bamboo shoot — A terrestrial plant that contains organoarsenic species’’, Science of The Total Environment, Vol 371, pp 293-30. (2006)

[12] : M.S. Safarzadeh, M.S. Bafghi, D. Moradkhani, M.O. Ilkhchi. ‘’A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources’’, Minerals Engineering, Vol 20, pp 211-220. (2007)

[13]: H. Ksheminska, D. Fedorovych, L. Babyak, D. Yanovych, P. Kaszycki, H. Koloczek. ‘’Chromium(III) and (VI) tolerance and bioaccumulation in yeast: a survey of cellular chromium content in selected strains of representative genera’’, Process Biochemistry, Vol 40, pp 1565-1572. (2005)

[14]: J.J. Rytuba. ‘’Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact’’, The Science of The Total Environment, Vol 260, pp 57-71. (2000)

[15]: M.E. López-Mosquera, C. Moirón, E. Carral. ‘’Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in northwest Spain: heavy metal levels in the soil and plants’’, Resources, Conservation and Recycling, Vol 30, pp 95-109. (2000)

[16]: M. He, Z. Wang, H. Tang. ‘’Modeling the ecological impact of heavy metals on aquatic ecosystems: a framework for the development of an ecological model’’, The Science of The Total Environment, Vol 266, pp 291-298.(2001)

[17]: M.B. McBride. ‘’Environmental Chemistry of Soils’’, Oxford University Press, pp 416. (1994)

[18]: E.G. Knox, E.A. Gilman.‘’Hazard proximities of childhood cancers in Great Britain from 1953-80’’, Journal of Epidemiology Community Health, Vol 51, pp 151-159. (1997)

[19] : Doctorat Discipline : Chimie. Spécialité : Chimie Analytique. Par Mr Ainane Tarik Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*

[20]: Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A. and Gomez Pineda E. A. (1999).Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic sugar cane bagasse. Bioresource Technology, 68, 95-100.

[21] : charlot G. chimie analytique et quantitative : Méthodes chimiques et physicochimique. Tome1, Ed. Masson et C^{ie}, paris, 29-40.
L'université du Sud Toulon var, 276.
[22]: Kongsricharoern N. and polprasert C. (1996). Chronium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. Water science and technology, 34,109-116.
[23]: Kabdasli I., Gurel M. and tunay O. (2000). Characterisation and treatement of textile printing waters. Environmental technology. 21. 1147-1155.
[24]: Chuah T. G., Jumasiah A., AZni I., Katayon S. and thomas. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbant. For heavy metal and dye removal : an overview. Desalination, 175, 305-316.
[25] : Tassist Amina, Valorisation des rejets de l'industrie pharmaceutique dans le traitement des eaux chargées en métaux, thèse doctorat, Génie de l'environnement, ENP, Algérie, 2011
[26] : J.C. Boeglin, Pollution industrielle de l'eau. Caractérisation, Classification, mesure, techniques de l'ingénieur G1210, 1990.
[27] : Journal officiel de la republique algérienne N° 26, Décret exécutif n° 06-141, 23 avril 2006.
[28]: Khan S.U. (1980). Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Elsevier, New York.

[29] : P. Mouchet, Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. Techniques de l'Ingénieur. G1171, 2000.
[30] : L. Rober, Opération unitaire (adsorption), techniques de l'Ingénieur. J2. J2730, 2003.

[31]: Liu H., Fang HHP, 2002; Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data; Biotechnology and Bioengineering, 80,806-11.

[32]: Barka N., Abdennouri M., Boussaoud A. and EL Makhfouk M. (2010). Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto Scolymus hispanicus L. as low-cost natural biosorbent. Desalination, 258, 66–71.

[33]: Reddy D. H. K., Seshaiah K., Reddy A.V.R., Madhava Rao M. and Wang M.C. (2010). Biosorption of Pb2+ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, 174, 831–838.

[34]: Vinod V.T.P., Sashidhar R.B. and Sreedhar B. (2010). Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (Cochlospermum gossypium): A carbohydrate biopolymer. Journal of Hazardous Materials, 178, 851–860.

[35]: Salim R., Al-Subu M. and Dawod E. (2008). Efficiency of removal of cadmium from aqueous solutions by plant leaves and the effects of interaction of combinations of leaves on their removal efficiency. Journal of Environmental Management, 87, 521–532.

[36]: Malkoc E., Nuhoglu Y. and Dundar M. (2006). Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials, B138, 142–151.

[37]: Ertugay N., and Bayhan Y.K. (2008). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of Agaricus bisporus». Journal of Hazardous Materials, 154, 432–439.

[38]: Elmyre .CLERVIL, «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux » Diplôme d'Ingénieur Civil , 2007, Université Quisqueya

[39]: holan. Z. R., Volesky, B . and Prasetyo, I, «Biosorption of cadmium by biomass of marine algae». Biotechnol bioeng ., Vol. 33(1990),221-225

[40]: Kratochvil D, Pimentel P, Volesky B. «Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent» Environ. Sci. technol. Vol. 32 (1998), 2693-2698

[41]: Volesky B. Schiewer S. «biosorption of metals in: Flickinger M, Drew SW (eds) Eneyelopedia of bioprocess technology»: Wiley& sons, New York (1999), 433-453

[42] : mémoire magister «Extraction des pectines en utilisant le procédé de chauffage par inducation électromagnétique». youcef ettoumi khadidja.(2010-2011).

[43]: Fr.wikipedia.org/wiki/Pectine . 48k.

[44] : Zouambia .Y, « fonctionnalisation des polysaccharides en vue de la preparation des derives amphiphiles associatifs etude comparative des proprietes physicochimiques » Thèse doctorat, 2012, univ Blida

[45]:http/www.boulangerienet.com/PatBN/Recettepat/technologiedebase/lespectines.html- 9k-

[46] : Donaton, L (gélification et séparation des phase dans les mélanges protéines Globulaires/pectines faiblement méthylée selon les condition ionique) thèse doctorat canada

[47] : William G.T Willats,J.paulkno Xb and jorn dalgaard Mikkelsen" pectin : new insights into an old polymer are starting to gel"/trends in food science andtechnology 17(2006)

[48] : Kjoniksen,A-L,Hiorth,M.,Nytrom,B.,"temperature-induced association and gelation of aqueous solutions of pectin .A.dynamic light scattering study" European polymer journal(2004),2427-2435.

[49] : Thibault, J-F. « les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés », ed. Gauthier-Villars, Bordas, Paris, (1980), 232-251.

[50]: Steen Hojgaard Christensen, « Pectins in Food Hydrocolloids Vol. III, », Martin Glicksman, Chap 12, 205-229.

[51] : Petit, R. « Les matières pectiques », AFINIDAD, (1975), Vol:7, P 8.

[52] : Zouambia yamina. (2006)- «extraction, caractérisation des propriétés émulsifiantes d.unBiopolymere naturel» thèse magister. CU de média.

[53] : http://fr.wikipedia.org/wiki/polysaccharide «article de wikipedia l.encyclopédia libre»

[54]: william G.Twillats J.paulknoXb and Jorn dalgaard Mikkelsen)) pectin: new insightsinto an old polymer are starting to gel../tends in food science andtechnology 17(2006)

[55]: Donaton, L (gélification et séparation des phase dans les mélanges protéines Globulaires/pectines faiblement méthylée selon les condition ionique) thèse doctorat canada

[56]: Céline Gémeau «procédé d.élaboration d.agromatériaux composite naturel par extrusion bivis et injection Moulage de tourteau de tournesol »thèse doctorat

[57]: Jordi Reguant & Marguerite Rinaudo Etude bibliographique sur les matériaux

issus de la biomasse végétale, CERMAV-CNRS, BP 53 , 38041 Grenoble Cedex 9, France ; 1999

[58]: *fr.**wikipedia**.org/**wiki/Oranger***

[59] : Institut national de la recherche agronomique, C o n n a î t r e l e s a g r u m e s www.editions-ulmer.fr/img/doc/1302189641.pdf

[60] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Citrange,« citrange » article de wikipedia, l'encyclopedie libre (2008).

[61] : http://www.isolotto-pepiniere-agrumes-citrus-corse, (2001).

[62]: Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin Ankit Balaria1, Silke Schiewer ∗ Separation and Purification Technology 63(2008) 577–581

[63] : Y.N. Mata, M.L. Bla´zquez*, A. Ballester, F. Gonza´ lez, J.A. Mun˜oz, Optimization of the continuous biosorption of copper with sugar-beet pectin gels, Journal of Environmental Management 90 (2009) 1737–1743

[64]: Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics Y.N. Mata, M.L. Blázquez∗, A. Ballester, F. González, J.A. Mu˜noz, Chemical Engineering Journal 150 (2009) 289–301

[65]: Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel , Ningchuan Fengb, Xueyi Guoa,∗, Sha Lianga, Yanshu Zhub, Jianping Liu, Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 49–54

[66]: mr ait khaldoun ibrahim, optimisation du transport des cations cu(ii), zn(ii) et cd(ii) par le tri-n-butylphosphate (tbp) a travers les membranes d'affinite, memoire de magister Spécialité : CHIMIE Option : Chimie de l'Environnement, 2011

[67]: Iglesias, M-T.,tozano, J-E.«Extraction and characterization of sunflover pectin », Journal of food Engincering, (2004),62,215-223

[68] : kar, F., Arslan, N.« CHARACTERI zation of orange peel and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate,salts on viscosity of orange peel pectin solutions », carbohydrate polymers, (1999), 40, 285-291.

[69]: Singthonga, J., cuib, S.W., Ningsanonda, S.,Goff, H.D.«structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of krueo Ma Noy (cissampelos pareira) pectin », carbohydrate polymers, (2004), 58, 391-400.

[70]: Sha Liang, Xueyi Guo, Qinghua Tian, Adsorption of Pb2+ and Zn2+ from aqueous solutions by sulfured orange peel, Desalination, (2011).

[71]: Tassist, A., Lounici, H., Abdi,N., Mameri,N., «Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (Streptomyces rimosus) »,Journal of Hazardous Materials, (2010),p37,35-43.