République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master

En chimie

Spécialité : Normes et contrôle de qualité

Par :

Etudiant 1 : BENMAHIEDDINE Amina
Etudiant 2 :KADDOUR Hafidha

Thème :

Elimination des métaux lourds par de nouvelles formes de biosorbants à base de biopolymères

Soutenue publiquement le :05 /06 /2016., Devant le jury composé de :

Ms.HADIDI	*MCA*	*Université de MEDEA*	*Président*
Mme. KARMET SAID	*MCB*	*Université de MEDEA*	*Examinatrice*
Mme.ZOUAMBIA .Y	*MCB*	*Université de MEDEA*	*Copromotrice*
Mme. ZOUAMBIA.S	*MAA*	*Université de MEDEA*	*Promotrice*

Année universitaire 2015/2016

sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre I : les métaux lourds

I.1.généralité sur les métaux lourds **2**

I.2.définition **2**

I.3.origines des métaux lourds **3**

I.3.1.origine naturel **3**

I.3.2.origine anthropique **3**

I.4.caractères physico-chimiques de quelques métaux **5**

I.5.effets des métaux lourds **5**

I.5.1.sur les écosystèmes **5**

I.5.1.1.contamination de sol **6**

I.5.1.2.contamination de l'air **6**

I.5.1.3.contamination de l'eau **6**

I.5.2.impact sur l'homme **7**

I.6.procédés d'élimination des métaux lourds **8**

I.6.1.introduction **8**

I.6.2.procédés chimique **8**

I.6.2.1.précipitation des hydroxy des métalliques **8**

I.6.2.2.procédés d'oxydation classique **8**

I.6.2.3.procédés d'oxydation avancée électrochimique **8**

I.6.3.procédés physico-chimique **9**

I.6.3.1.extraction liquide-liquide **9**

I.6.3.2.coagulation-floculation **9**

I.6.3.3.technique membranaire **9**

I.6.3.4.échange d'ion **10**

I.6.3.5.adsorption **10**

I.7.Normes et réglementation **10**

Chapitre II : **Biosorption et biopolymère**

II.1.définition de l'adsorption **12**

II.2.nature de l'adsorption **12**

II.2.1.adsorption physique **12**

II.2.2.adsorption chimique **12**

II.3.facteurs influençant l'adsorption **13**

II.3.1.température 13
II.3.2.nature de l'adsorbant 14
II.3.3.nature de l'adsorbat 14
II.3.4.orientation des molécules 14
II.3.5.surface spécifique 14
II.4.propriétées des adsorbants 15
II.5.définiton de la biossorption 16
II.6.classification des biosorbants 16
II.6.1.biossorbant d'origine aquatique 16
II.6.2. biossorbant d'origine agro industrielle 16
II.7.biopolymère 17
II.7.1.définition 17
II.7.2.polysaccharide 18
II.7.2.1.pectine 18
II.7.2.2. Chitine et Chitosane 21
A. Définition et origine 21
B. Propriétés chimiques et biologiques 22
II.8. Différents travaux réalisés sur l'utilisation des pectines et chitosane autant que biosorbants des ions métalliques 23
Chapitre III : Partie expérimentale
III.1. Introduction 24
III.2. Matériels et produits utilisées 24
III.3. Matériels biologiques 24
III.4. Caractérisation de pectine 25
III.4.1. Teneur en humidité 25
III.4.2. Taux de cendres 25
III.4.3. Détermination de degré d'estérification 26
III.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 26
III.5. Déméthylation de pectine de pomme 28
III.5.1. Déméthylation de la pectine par l'ammoniaque 28
III.5.2. Déméthylation de la pectine hydrolyse acide 28
III.5.3. Caractérisation des pectines déméthylées 30
III.5.3.1. Détermination du degré d'estérification 30

III.5.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge. **30**
III.6. Préparation des systèmes de biosorption **31**
III.6.1. Préparation des beads de pectines et du chitosane **31**
A.Beads de pectine **31**
B.Beads du chitosane **32**
III.6.2. Préparation des membranes de pectines et du chitosane **32**
III.6.3.Caractérisation des systèmes de biosorption préparés **33**
III.7. Etude de la cinétique du biosorption **34**
III.7.1. Protocol de la biosorption **34**
III.7.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre **34**
III.7.2.1. Principe de la spectroscopie UV-visible : **35**
III.7.2.2. Protocol expérimental **35**
III.7.3. Résultats de la cinétique de biosorption **36**
III.7.3.1. Pectine **36**
A.Effet de la teneur en biosorbant **36**
B. Effet du PH **39**
C. Effet de la concentration initiale de cuivre **40**
D. Effet de la forme du biosorbant **42**
III.7.3.2. Chitosane **44**
A. Effet de la concentration initiale de cuivre **44**
B. Effet de la forme du biosorbant **45**
Conclusion générale **47**
Références et bibliographie

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : les métaux lourds

Figure I.1 : Classification périodique des éléments **2**

Chapitre II : Biosorption et biopolymères

Figure II.1. Organigramme des différentes familles de biopolymères **17**

Figure II.2. Structure chimique de la pectine **19**

Figure II.3. Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire **20**

Chapitre III : Partie expérimentale

Figure III.1. Spectre FTIR de la pectine de pomme **24**

Figure III.2. Protocol de déméthylation de la pectine par l'ammoniaque **29**

Figure III.3. Protocol de déméthylation de la pectine par hydrolyse acide **29**

Figure III.4.Spectre FTIR de la pectine déméthylée par l'hydrolyse acide **31**

Figure III.5. Spectre FTIR de la pectine déméthylée par l'ammoniaque **32**

Figure III.6. Schéma du dispositif utilisé pour la préparation des beads **32**

Figure III.7. Beads de pectine et du chitosane **33**

Figure III.8. Membranes de pectine et du chitosane **33**

Figure III.9. Courbe d'étalonnage du cuivre **36**

Figure III.10. Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de pectine **38**

Figure III.11. Influence du pH sur la cinétique **39**

Figure III.12. Influence de la concentration du cuivre sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de pectine **41**

Figure III.13. Influence de la forme du biosorbant de pectine sur la cinétique de biosorption du cuivre **43**

Figure III.14. Influence de la concentration initiale de CuSO4sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de pectine **44**

Figure III.15. Influence de la forme du biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre **46**

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : les métaux lourds

Tableau I.1. Flux des métaux lourds dans l'environnement **4**

Tableau I.2 : Caractéristiques physicochimiques de quelques métaux **5**

Tableau I.3 : Effets de certains métaux lourds sur la santé humaine **7**

Tableau I.4.Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie **11**

Chapitre II : Biosorption et biopolymères

Tableau II.1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. **13**

Tableau II.2. Caractéristiques physiques principales des adsorbants **15**

Tableau II.3 : teneur en substances pectiques de quelques végétaux **21**

Chapitre III : Partie expérimentale.

Tableau III. 1 : Produits chimiques utilisés **24**

LISTS DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Symbole	Signification
H(%)	teneur en humidité.
C(%)	taux de cendres.
P_0	Poids initial de la pectine en g.
P_1	Poids de la pectine après séchage en g.
P_2	masse de la pectine après incinération en g.
m	la masse en (g)
M	la masse molaire (g/mol)
C	la concentration molaire (mol/l).
V	le volume (ml)
P	la pureté(%)
ρ	la masse volumique (g/ml).
PH	Concentration molaire d'une solution en ions $H3O^+$
q	capacité de fixation (mg\g)
c_0	Concentration de métal dans la solution à t0
c_e	Concentration de métal dans la solution à l'équilibre
DE(%)	Degré d'estérification
DO	Densité optique
A	Absorbance
I_0	Lumière incidente
I	Lumière transmissent
ε	Coefficient d'extinction ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)
l	Epaisseur de la cuve (cm)
T	Transmittance
PLA	Acide polylactique
PHA	polyhydroxyalkanoates

[1]-BOUGUETTA Nadjet, ECHCHERKI Kenza , élimination des métaux lourds par des écorces d'agrumes, mémoire de master, université Yahia Faress de MEDEA , 2014-2015.

[2]-AZIRI Sabrina, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, mémoire de magistère en chimie, université Mouloud mammeri de Tizi-ouzou,2012.

[3]-www.institul-numérique.org/i2-definition-et-caractéristique-des-métaux-lourds-5306014f2e326.20/02/2014.

[4] www.airbreizh.asso.fr/polluants/les-metaux-lourds/. 31/01/2016 à3 :14

[5] SEDIRA Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister en chimie physique et analytique, université Mohamed chérif massaadia Souk-Ahras.2012-2013.

[6] CHEHAM Naziha.AMAM Chahira. <<biosorption des métaux lourds à partir des solutions aqueuses par les biomasses végétales>>.mémoire de master. université Yahia Faress de MEDEA.2014/2015.

[7] Dietrich, M., Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence. l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.

[8] Tiffreau, C., Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat de l'université Louis pasteur, Strasbourg, Juin 1996.

[9] https://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb. le 22 mars 2015 à 13:30

[10] 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).

[11] M.B. McBride. ''Environmental Chemistry of Soils'', Oxford University Press, pp 416. (1994)

[12]- 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)

[13]GRINI Zineb,BELAZOUZ Nawel, elimination des métaux lourds à l'aide d'un biosorbant d'origine végétale,mémoire de master ,université de yahia faress de medea 2012-2013

[14] 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.

[15] charlot G. chimie analytique et quantitative : Méthodes chimiques et physicochimique. Tome1, Ed. Masson et Cie, paris, 29-40. L'université du Sud Toulon var, 276.

[16] Kongsricharoen N.and Polprasert C(1996).Chronium removale by a bipolar electrochemical precipitation process. Water science and technology.34 , 109-116.

[17] Kabdasli I., Gurel M. and tunay O. (2000). Characterisation and treatement of textile printing waters. Environmental technology. 21. 1147-1155.

[18] 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.

[19]- 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.

[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 Cie, paris, 29-40. L'université du Sud Toulon var, 276.].

[22] www.inp-toulouse.fr/-resources/.../01Extrait-Adsorption-Sechage.pdf

[23]- Bougdah, N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Skikda, 2007.

[24] Weber, W. J., Vanvielt, B. M., Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15, 1980

[25] Tassist A.,« valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds.», Thése de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, 2003.

[26] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions inmulti-component system using carbon aerogel as adsorbent, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 502–507.

[27] http://wikipedia-org/wiki/biopolymére. le 22 juillet 2014, à 17:10.

[28] cerig.pagora.grenoble-inp.fr/mémoire/2009/biopolmére-embalage.htm.

[29] fr.foodlexicar.org/p0000110,ph(polysacharides,glycanes,polyosides sucr com).

[30] ZOUAMBIA Yamina.Extraction,caractérisation et modification des propriétes emulsifiantes d'un biopolymère naturel .mémoire de magister .26.JUIN2006.P[3-11]

[31] Zhang Y, Zhang M. "Synthesis and characterization of macroporous chitosan/calcium phosphate composite scaffolds for tissue engineering". J. Biomed. Mater. Res., Vol. 55 (2001):304–312

[32] Mansat C., "Les glycoaminoglycanes, les molécules du mouvement", La lettre de l'observation du mouvement, N° 7 : 11

[33] Sundararajan V. Madihally, Howard W.T. Matthew, "Porous chitosan scaffolds for tissue engineering", Biomaterials, Vol. 20 (1999): 1133-1142

[34] Simpson B. K., Gagne N., and Simpson M. V., "Bioprocessing of chitin and chitosan", in Fisheries Processing: Biotechnological applications, ed. Martin, A. M., Chapman & Hall, London, (1994): 155-173

[35] Jeanie L. Drury, David J. Mooney, "Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications", Biomaterials, Vol. 24 (2003): 4337–4351.

[36] Kim S. Y., Cho S. M., Lee Y. M., Kim S. J., "Thermo- and pH-Responsive Behaviors of Graft Copolymer and Blend Based on Chitosan and N-Isopropylacrylamide", Korea (February 2000)

[37] Suh J-KF, Matthew HWT. "Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review". Biomaterials, Vol. 21 (2000):2589–98

[38] Sheng L.G., Walls H. J., Kennedy S. B., and Welsh E. R., «Chitosan Hydrogels: Crosslink Kinetics and Gel Properties», Polymeric Materials: Science & Engineering, Vol. 88 (2003): 199.

[39] Chenite A, Chaput C, Wang D, Combes C, Buschmann MD, Hoemann CD, Leroux JC, Atkinson BL, Binette F, Selmani A. «Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ». Biomaterials, Vol.21 (2000):2155–2161.

[40] Park S.Y., Marsh K.S., and Rhim J.W., «Characteristics of Different Molecular Weight Chitosan Films Affected by the Type of Organic Solvents», J. Food Science, Vol. 67, N° 1 (2002): 194- 197.

[41]Y.N. Mata, M.L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J.A. Mu˜noz <<Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics>> . Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid s/n, Madrid 28040, Spain- Chemical Engineering Journal 150 (2009) 289–301.

[42] 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>> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingenierı´a Metalu´rgica, Facultad de Ciencias Quı´micas, Universidad Complutense de Madrid s/n, Madrid 28040, Spain. Journal of Environmental Management 90 (2009) 1737–1743.

[43] Wong Weng Wai, Abbas F.M. AlKarkhi, Azhar Mat Easa * Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectin. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol. Carbohydrate Polymers 79 (2010) 584–589

[44] Iglesias, M-T., tozano, J-E., Extraction and characterisation of sunflover pectine , Journal of food Engincering, p62,215,223, (2004).

[45]Fernandez Ibonez,Elena,Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous.Thèse de doctorat.INAPL Décembre 2002.

[46]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) pectine», carbohydrate polymers,p58,391-400,(2004).

[47]Kacurakova, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N. and Ebringerova, A., "FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses", Carbohydrates Polymers, V.43, (2000), 195-203.

[48]P. Harel, L. Mignot, J.P. Sauvage, G.-A. Junter, Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin, Ind. Crop. Prod. 7 (1998) 239–247.

[49]U. Einhorn-Stoll, N. Glasenapp and H. Kunzek,Modified pectins in whey protein emulsions ,Nahrung 40, 1996, Nr, 2, S, 60-67.

[50] Jose´ Roberto R. de Souza, Jose´ Ivan X. de Carvalho, Maria Teresa S. Trevisan, Regina C.M. de Paula, Na´ gila M.P.S. Ricardo, Judith P.A. Feitosa*Chitosan-coated pectin beads: Characterization and in vitro release of mangiferin. journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodhyd. Food Hydrocolloids 23 (2009) 2278–2286.

[51]Ghali, S., Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, Les noyaux d'olives. Utilisation dans le le traitement des eaux. Mémoire de Magister, université de Skikda, 2008.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير أشكال جديدة من الممتصات الحيوية استنادا على اثنين من البوليمرات الحيوية وهي البكتين والكيتوزان وتقييمها في مجال الامتصاص الحيوي للمعادن الثقيلة.

و لهذه الدراسة تم اختيار شكلين هما الخرز والأغشية تم إعدادهما بواسطة طريقة دبق. ولقد أجريت هذه الظاهرة من الامتصاص الحيوي لامتصاص أيونات النحاس (II) من محلول اصطناعي لكبريتات لهذا المعدن. وقد نوقشت حركية الامتصاص الحيوي من حيث تأثير متغيرات مختلفة (محتوى الممتص الحيوي، ودرجة الحموضة، تركيز المحلول المعدني وشكل الممتص الحيوي).
السعة القصوى (183.33 ملغ / غ) لتثبيت أيونات النحاس على الممتصات الحيوية للبكتين التي حددها التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية تم الحصول عليها في ظل الظروف الأمثل التالية: التركيز الأولي للمعدن 1275(مغ / لتر)، مع محتوى الممتص الحيوي 2 (غ / لتر)، ودرجة الحموضة = 5 مع شكل الغشاء. وكذلك بالنسبة للكيتوزان، أفضل قدرة 254.12 (مغ/غ) تم تسجيلها في تركيز المحلول المعدني 1275 مغ / لتر ، مع شكل الغشاء.

كلمات البحث: البكتين، الكيتوزان، حبيبات، غشاء، الإمتصاص الحيوي ، النحاس.

Résumé

Ce travail vise l'élaboration de nouvelles formes de biosorbants à base de deux biopolymères à savoir la pectine et le chitosane et de les valoriser dans le domaine de la biosorption des métaux lourds. Les deux formes choisies sont les beads et les membranes qui ont été préparés par la méthode de gélification. Le phénomène de la biosorption a été réalisé pour la fixation des ions de cuivre Cu(II) à partir d'une solution synthétique de sulfate de ce métal. La cinétique de la biosorption a été abordée en termes d'influence de divers paramètres (teneur en biosorbant, pH, concentration de la solution métallique et la forme du biosorbant). La capacité maximale de fixation (183.33 mg/g) des ions de cuivre sur les biosorbants de pectine déterminée par spectroscopie UV-Visible a été obtenue dans les conditions optimisées suivantes : une concentration initiale du métal de 1275mg\l, avec une teneur en biosorbant de 2g/l, un pH=5 et avec une forme de membrane. De même pour le chitosane, la meilleure capacité (254,12mg\g) est enregistrée à une concentration du métal de 1275mg\l, avec la forme membranaire.

Mots clés : Pectine, chitosane, beads, membrane, biosorption, cuivre.

Summary

This work involves the development of new forms of biosorbents based on two biopolymers namely pectin and chitosan and to value them in the field of biosorption of heavy metals. The both chosen forms are beads and membranes that were prepared by gelation method. The biosorption phenomenon was carried out for fixing copper ions Cu (II) from synthetic solution of sulfates of this metal. The kinetics biosorption was discussed in terms of influence of various parameters (biosorbent content, pH, concentration of the metal solution and form of biosorbent). The maximum fixation capacity (183.33 mg / g) of the copper ions on the pectin biosorbents determined by UV-visible spectroscopy was obtained under the following optimized conditions: an initial concentration of metal 1275mg \ l, with a content of biosorbent of 2g / l, pH = 5 and with a membrane form. Similarly to chitosan, better capacity (254,12mg \ g) is stored in a metal concentration of 1275mg \ l, with the membrane form.

Keywords: Pectin, chitosan, beads, membrane, biosorption, copper.

Introduction générale

Les métaux lourds sont des polluants qui ont un fort impact toxicologique. Une quantité importante de ces métaux 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'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. Ils ont des impacts alors sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme**.**

Il existe plusieurs méthodes pour l'élimination de ces métaux tels que (la Technique membranaire, l'extraction, la précipitation….)

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 **[1]**.

Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption d'un métal (le cuivre) par deux biopolymères d'origines végétale et animale à savoir la pectine de pomme et le chitosane.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

- ✓ Le premier chapitre donne des généralités sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme et l'environnement et leurs méthodes d'élimination.
- ✓ Le deuxième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption en particulier la biosorption et des données sur le biopolymère (la pectine de pomme)
- ✓ Le troisième chapitre comporte :
- la liste de tous les réactifs et matériels utilisés pour la conduite de nos expériences sont présentés dans cette partie,
- la description des protocoles expérimentaux de préparation et de caractérisation de biosorbant utilisé ainsi que les procédures expérimentales de la biosorption,
- les résultats de la caractérisation de biosorbant,
- l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du métal par le biosorbant.

Enfin, Le travail se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats pertinents de cette contribution et donne quelques perspectives.

I.1. Généralité sur les métaux lourds

Les métaux sont des composants naturels pouvant être présents dans les trois composantes de l'environnement qui sont l'air, l'eau et le sol, mais en générale en quantités très faibles.

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un 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 éléments 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 bore), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation éléments traces métalliques(ETM) est préférable à celle de métaux lourds **[2]**.

I.2. Définition

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11).Les métaux lourds montrés dans la figure I.1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée **[3]**.

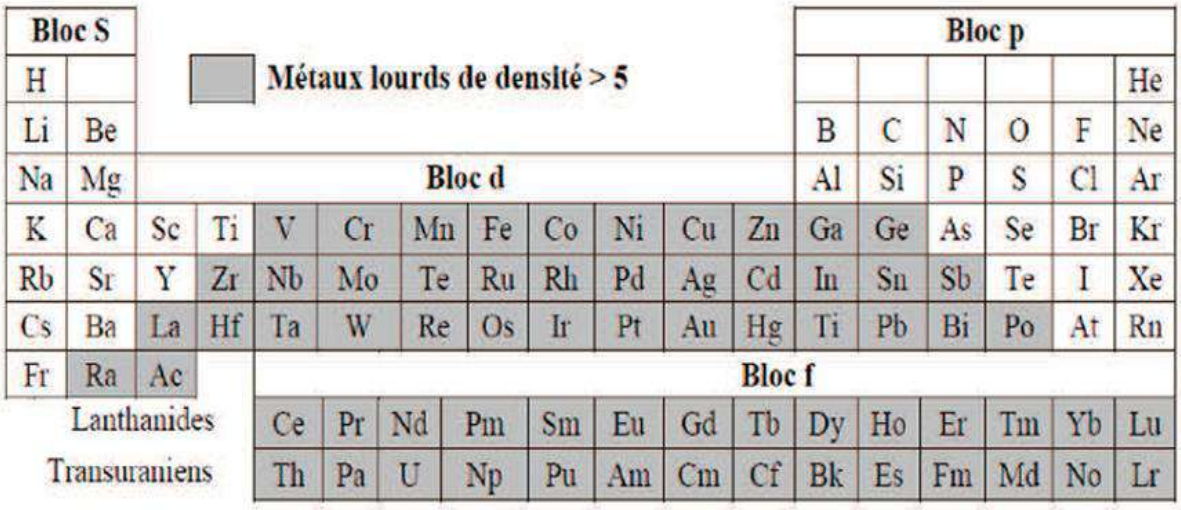


Figure I.1 : Classification périodique des éléments **[3]**

Les métaux lourds sont émis lors de la combustion du charbon et du pétrole, Ils sont également issus de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels. **[4]**

Ils ont un fort caractère bioaccumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants **[5]**.

Quatre de ces métaux lourds sont concernés par la réglementation en raison de leur toxicité : le plomb, l'arsenic, le cadmium et le nickel. Ces composés se retrouvent principalement sous forme particulaire dans l'atmosphère **[4]**.

I.3. Origines des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques **[6]**.

I.3.1.Origine naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.

Les principales origines naturelles des métaux lourds sont :

- ✓ Les roches primaires : roches ignées (magmatiques) et roches sédimentaires et métamorphiques ;
- ✓ Les roches de la zone d'oxydation ;
- ✓ Les sols ;

I.3.2.Origine anthropique

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses **[7]** :

- ✓ L'industrie : Fonderies, peintures, tanneries
- ✓ Les transports ;
- ✓ L'agriculture ;
- ✓ Les décharges de déchets ménagers ;
- ✓ Les exploitations minières ;
- ✓ Corrosion des canalisations ;

Le tableau I.1 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,…) et anthropogénique (lié aux activités humaines) **[8]**.

Tableau I.1. Flux des métaux lourds dans l'environnement **[8]**

Eléments	**Flux anthropogénique (1)**	**Flux naturel (2)**	**Rapport (1)/ (2)**
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	9162	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0.9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

.

I.4. Caractères physico-chimique de quelques métaux

Le tableau I.2 donne les principales caractéristiques physicochimiques de quelques métaux

Tableau I.2 : Caractéristiques physicochimiques de quelques métaux **[9]**

Nom	**Plomb**	**Nickel**	**Arsenic**	**Cadmium**	**Zinc**	**Cuivre**
Symbole	Pb	Ni	As	Cd	Zn	Cu
Numéro atomique	82	28	33	48	30	29
Masse atomique (u)	207.2	58,69	74,92	112,414	65,409	63,546
Masse volumique (g/cm^3)	11,35	8,902	5,72 (gris) 1,97 (jaune)	8,69	7,134	8,96
Couleur	blanc-gri	Blanc argenté	Gris métallique	Gris Argenté métallique	Gris-bleuté	Rouge – brun
Structure cristalline	Cubique à faces centrées	Cubique à faces centrées	Rhomboéd-Rique	hexagonal	Hexagonal compact	Cubique à faces centrées
Point de fusion (°C)	327,46	1 455	817 (28 bar)	321,07	419,527	13,05
Point d'ébullition (°C)	1 749	2 913	613,85	767	907	2 562

I.5. Effets des métaux lourds

I.5.1. Sur les écosystèmes

Une quantité importante des 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 **[10]**.

I.5.1.1. 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 **[11]**.

I.5.1.2. 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 **[12]**.

I.5.1.3.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. **[6].**

En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres **[6] :**

- ✓ 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.5.2. Impact sur l'homme

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires) quant aux particules, celles de diamètre supérieur à 20 µm sédimentent mais celle de diamètre compris entre 10 et 20 µm ont un impact sur le naso-pharynx, celle de diamètre compris entre 1 et 5 µm sédimentent dans la trachée, celles de diamètre inférieur à 1 µm atteignent les bronchioles et la circulation sanguine. Chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement **[13]**.

Le tableau I.3 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé humaine **[13]**.

Tableau I.3 : Effets de certains métaux lourds sur la santé humaine **[13]**

Métal	**Effet sur la santé**
Plomb	-Entraine l'anémie forte dose. - Perturbe le système nerveux et les reins. - Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Arsenic	- Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau…) - Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Nickel	- Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible. - Composés du nickel sont cancérigènes pour le nez, poumon.
Cadmium	- Potentiel toxique élevé. - Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose. - Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes
Zinc	- Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation. - Mais, le chromate de zinc est cancérigène.
Cuivre	-Effet irritant par inhalation, allergie par contact. - Lésion du foie par voie orale sur une longue période.

I.6. Procédés d'élimination des métaux lourds

I.6.1. Introduction

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées depuis plusieurs 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. **[14]**.

I.6.2. Procédés chimiques

I.6.2.1. 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 **[15] :**

- Hydroxydes, par ajout de NaOH 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.6.2.2. 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.

I.6.2.3. Procédés d'oxydation avancée 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 **[16]**.

I.6.3. Procédés physicochimiques

I.6.3.1. 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.

I.6.3.2. Coagulation–floculation

Cette technique permet l'élimination des colorants (polluant organique) et des ions métalliques par coagulation – floculation – décantation grâce à l'ajout des cations trivalents, tels que Fe^{3+} ou Al^{3+} **[17]**. 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 floculant 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.

I.6.3.3. 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.

I.6.3.4. 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 **[18]**. 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.6.3.5. 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.

Dans le cas d'utilisation des adsorbants d'origine naturelle, le phénomène est appelé biosorption **[2]**.

I.7. 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.

L'arrêté du premier mars 1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Cet arrêté s'applique à toutes les installations classées pour la protection de l'environnement, dont font partie la plupart des activités très polluantes (usines de traitement de surface, incinérateurs...). Notons que cet arrêté a

récemment été cassé par une décision de justice, notamment en raison de ses normes trop restrictives en matière de métaux lourds.

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. **[19]**

Le Tableau I.4 résume les normes des rejets des eaux résiduaires (effluents industriels) en Algérie et dans les pays industrialisés. **[20,21]**

Tableau I.4. Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie. **[20-21]**

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

II.1. Définition de l'Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur une surface solide **[1]**. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant **[22]**.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type VANDER Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide **[23**].

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces **[5]**.

II.2. Nature de l'adsorption

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature **[22]** :

- ✓ Adsorption physique ou adsorption de Van der Waals ;
- ✓ Adsorption chimique ou chimiesorption ou encore adsorption activée**.**

II.2.1.Adsorption physique

C'est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface **[22]**. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/mol **[13]**.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices.

II.2.2.Adsorption chimique

C'est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Elle résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y alors

formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée **[22]** approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/mol **[24].**

Le tableau II.1 donne les différences entre les deux types d'adsorption **[23]**.

Tableau II.1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **[23]**

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 k cal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

II.3. Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont cités dans ce qui suit **[23]**.

II.3.1. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température **[23]**.

II.3.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé **[23]**.

II.3.3. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue **[23]**.

II.3.4. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale CH_3-$(CH_2)_n$-COOH dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 A°² par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 A°² **[23]**.

II.3.5. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant **[23]**.

II.4.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.2 résume les adsorbants les plus utilisés ainsi que leurs principales propriétés **[25]**.

Tableau II.2. 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.5. Définition de la biosorption

Le terme général Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs **[26]**.

La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable **[5]**.

II.6. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel **[13]**.

II.6.1. 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 **[13]**.

II.6.2. 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 **[13]**.

Dans cette présente étude nous nous intéressons à des biosorbants d'origine végétale et animal appelés communément des polysaccharides.

II.7.Biopolymères

II.7.1. Définition

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algaux, animaux, fongiques, etc.) **[27]**. On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes **(Figure II.1) :**

- **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Bio-based polymères**: ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes :
  - **Biopolymères issus de la faune et de la flore** : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose qui sont des polysaccharides et les protéines, etc.
  - **Biopolymères produits par polymérisation chimique**: cette famille est essentiellement constituée des PLA (acide polylactique).
  - **Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHV, PHBV) [28]**.

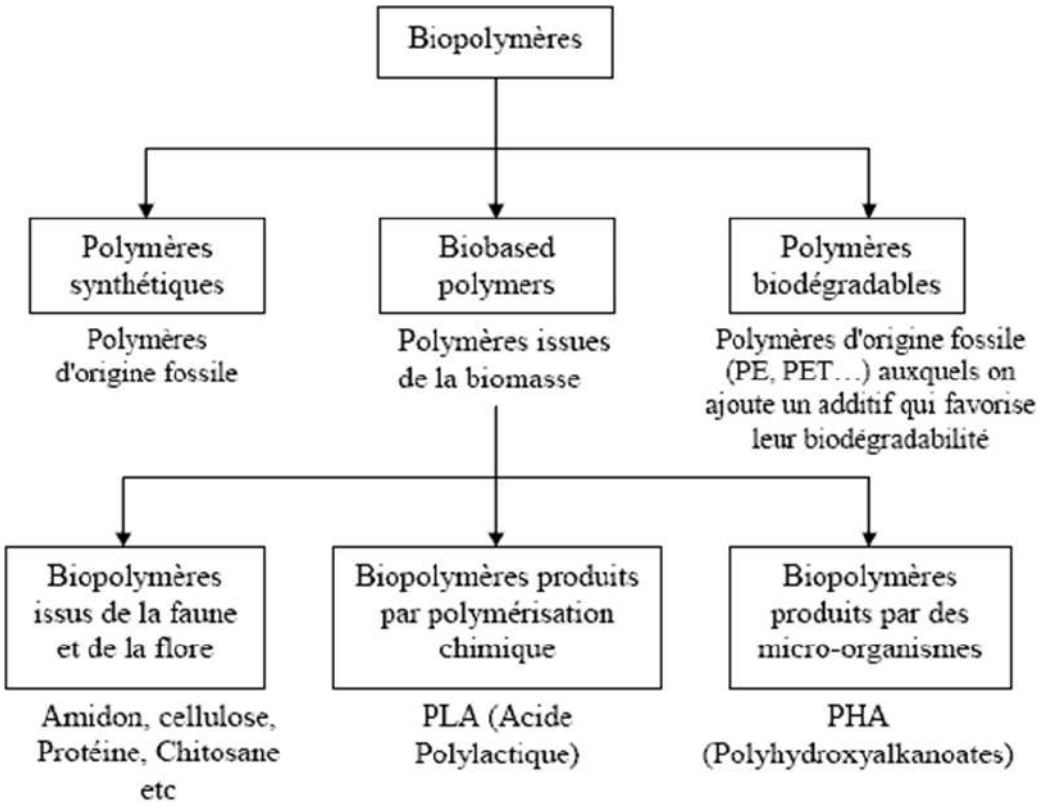


Figure II.1. Organigramme des différentes familles de biopolymères **[28]**

II.7.2. Polysaccharides

Les polysaccharides font partie de la famille des glucides ou en langage courant des sucres. Ce sont des sucres complexes, polymères formés d'un grand nombre (jusqu'à 500) de molécules simples, soit d'un seul type, soit de plusieurs types de sucres simples. Contrairement aux monosaccharides et aux disaccharides, ils ne sont pas solubles dans l'eau et dépourvus de saveur sucrée. Trop gros, ils ne sont pas directement assimilables par l'organisme humain, qui doit d'abord les fractionner en molécules simples faciles à dissoudre, les monosaccharides. Ceux-ci peuvent passer dans le sang peut être amenés aux différents organes et muscles.

On distingue deux types de polysaccharides : les polysaccharides de structure et les polysaccharides de réserve.

- **Les polysaccharides de structure** constituent la paroi des cellules végétales, sont très stables et très rigides et ne sont pas assimilables par l'être humain. Ils jouent cependant un rôle important dans l'alimentation humaine : ce sont les fibres alimentaires, dont les plus connues sont la cellulose et la pectine.
- **Les polysaccharides de réserve** sont des ressources caloriques. Le plus connu d'entre eux est l'amidon (aussi appelé dans certains cas fécule), qui n'est synthétisé que par les plantes, puis stocké, souvent dans des tubercules, rhizomes mais aussi dans des graines, comme réserve d'énergie. Si on le chauffe (sans ajout d'eau), on obtient de la dextrine, plus facile à digérer que l'amidon **[29]**.

Dans cette présente étude nous nous intéressons principalement à deux polysaccharides ; un d'origine végétale qui est la pectine et l'autre d'origine marine c'est le chitosane.

II.7.2.1. Pectines

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'autre terme de signification structurale plus précise, il s'agit en fait d'un ensemble de polysaccharide dont les éléments distinctifs sont la présence d'acides galacturoniques partiellement méthyl-estérifiés et la présence de faible quantité de rhamonose **[13]**.

Ces pectines jouent un rôle structural important dans le maintien de l'architecture cellulaire et participe également dans le métabolisme végétal, notamment au niveau de l'expansion et de

la défense cellulaire, plusieurs aspects de la physiologie des plantes, la pathologie des plantes et la texture des fruits et des légumes sont liés aux substances pectiques, dont les propriétés de gélification remarquables leur font un additif principal dans les industries alimentaires.

La structure chimique des pectines est variable selon la source, la localisation et la méthode d'extraction.Le modèle communément admis présente la pectine comme une chaîne principale d'acide galacturonique (voir figure II. 2) **[13]** (un enchainement linéaire d'unités acides D-galacturonique ou Homogalacturonane (HG) reliées entre eux par des liaisons glycosidiques α(1-4),plus ou moins estérifiés(méthylés) et/ou partiellement acétylés en O-2 ou O-3.

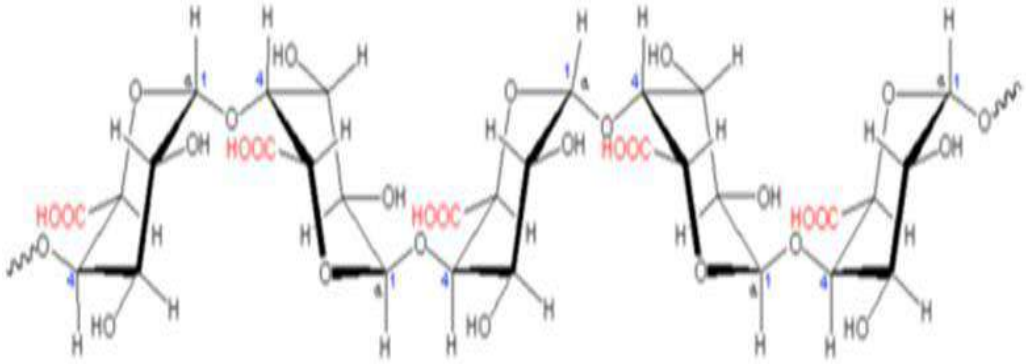


Figure II.2. Structure chimique de la pectine **[13]**

Les substances pectiques sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire comme le montre la figure II.3. 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 **[13]**.

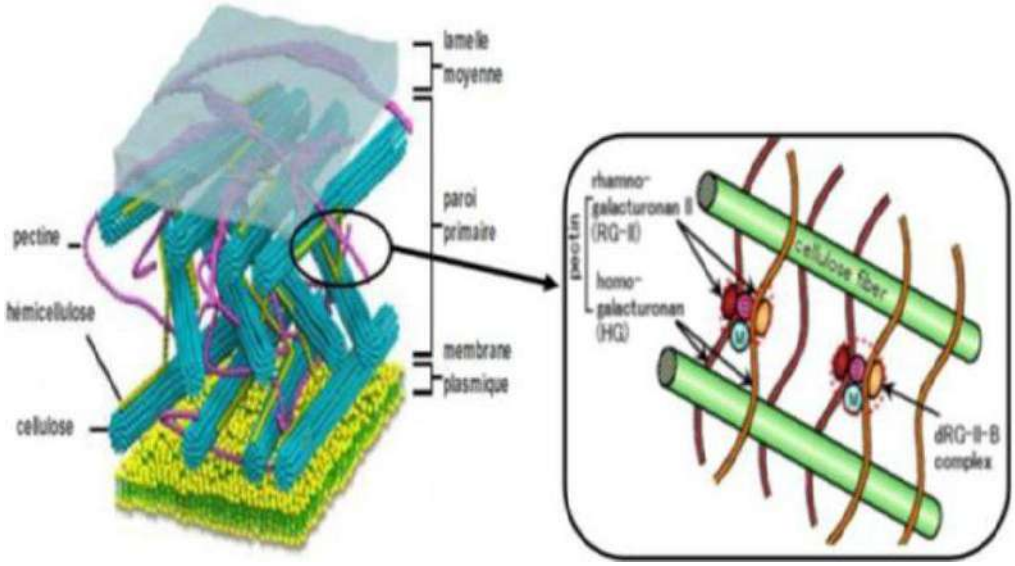


Figure II.3. Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire **[13]**

Selon leur degré de méthylation, les pectines sont classées en pectines hautement méthylées (HM) avec un degré de méthylation supérieur à 50% (DM>50%) **[30]** majoritairement présentes dans la nature [13].Et les pectines "faiblement méthylées" (FM) avec un degré de méthylation inférieur à 50% (DM<50%) **[30]** obtenues à partir des pectines HM par différentes réactions chimiques **[13]**.

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**] [30].** Environ 80% de la production mondiale de pectines HM est employée dans la fabrication de confitures et des gelées, mais les pectines trouvent de nombreuses d'autres applications en dehors de l'industrie alimentaire principalement pour des buts pharmaceutiques (agent stabilisant).

La pectine est un carbohydrate structural présent dans toutes les plantes .seule les céréales n'en comportent pas. Le tableau II.3 donne la teneur en substances pectiques de quelques végétaux **[30]**.

Tableau II.3 : Teneur en substances pectiques de quelques végétaux **[30]**

L'origine	**Teneur en pectines (%)**
Pomme	4.5
Carotte	10
Raifort	15
Tomate	03
Marc de pomme	15-20
Capitules de tournesol	25
Marc de betterave	15-20
Albédo des agrumes	30-35

II.7.2.2. Chitine et Chitosane

A. Définition et origine

La chitine est le deuxième polymère le plus abondant après la cellulose. La chitine est trouvée dans les coquilles des crustacés, les exosquelettes des insectes et les parois cellulaires des mycètes où elle fournit la résistance et la stabilité **[31]**.

Elle est constituée d'unités de répétitions N- acétyl –D-glucosamine et de D- glucosamine. Les unités monosaccharides constitutives de la chitine sont liées entre elles par des ponts de β (1-4) glucosidiques **[32]**.

La chitine est insoluble dans l'eau, mais l'élimination des groupes acétyle crée un dérivé hydrosoluble appelé chitosane.

Le chitosane, dérivé de la chitine, partage beaucoup de propriétés similaires à celle-ci. Comme la chitine, le chitosane dispose d'une configuration rigide, facilement transformable en film, et est insoluble dans les solutions aqueuses (à pH > 7) **[33]**, les bases et les solvants organiques. Quoique la différence principale entre la chitine et le chitosane réside en la solubilité de celui-ci dans les acides dilués (pH < 6), en l'occurrence l'acide acétique et l'acide formique, et son sel est soluble dans l'eau. C'est pourquoi le chitosane trouve dans l'industrie des applications beaucoup plus larges que la chitine [34].

Le chitosane est un polysaccharide linéaire des résidus D-glucosamine et N- acétyle D-glucosamine liés par les liaisons β (1→4). Le degré de N-deacétylation change habituellement de 50% à 90% **[35]** et détermine la cristallinité.

Le chitosane a des groupements amines ($–NH_2$) et hydroxyles (-OH) réactifs qui peuvent être employés pour modifier chimiquement ses propriétés dans des conditions de réaction douces **[36]**.

Le chitosane est soluble dans les acides organiques et minéraux dilués qui protonisent les groupements animes libres. Une fois dissout, le chitosane peut être gélifié par augmentation du pH ou en expulsant la solution dans un non solvant **[37]**. Les dérivés et les mélanges (composites) de chitosane ont été également gélifiés par l'intermédiaire de la réticulation par le glutaraldéhyde, diisocyanate **[38]**, irradiation par UV **[35]** et variations thermiques **[39]**.

B. Propriétés chimiques et biologiques

La chitine et le chitosane possèdent des propriétés chimiques et biologiques distinctes qui les rendent appropriées à de nombreuses applications industrielles. Parmi ces propriétés l'on citera celles qui permettent à la chitine et à ses dérivés de concurrencer productivement d'autres biomatériaux existants **[40]** :

- Biocompatibilité : La chitine et le chitosane sont des polysaccharides naturels qui sont non-toxiques, les rendant compatibles avec le tissu vivant, et fortement appropriés pour l'usage biomédical et alimentaire.
- **Antimicrobien** : La chitine et le chitosane sont des combattants efficaces des bactéries dues à leurs résidus cationiques. Les applications potentielles incluent des produits de consommation, tels que des éponges de ménage, couches de bébé aussi bien que les pansements, les fils chirurgicaux et dans des applications de l'industrie alimentaire.
- **Chélation** : Le chitosane, capable de porter un nombre important de groupes amine sur sa chaîne, donc peut former des complexes multiples. Aux pH acides, sous sa forme protonée ($-NH_3^+$), il peut s'associer à des polyanions pour former des complexes polyanions-polycations. Aux pH plus élevés (supérieur à 6,5) il peut former des complexes avec des colorants et des métaux lourds. La présence de doublets libres de la fonction amine est supposée être à l'origine de liaisons datives, idée confortée par le fait qu'une fixation beaucoup plus faible est observée sur la chitine. Cependant il peut également y avoir interaction par simple phénomène d'absorption, d'attractions électrostatiques ou échange d'ions.
- **Cicatrisant** : le chitosane peut former des films perméables qui sont utiles dans la peau artificielle et dans d'autres produits où la flexibilité et la protection sont essentielles.

- **Biodégradabilité** : qui leur permet de se décomposer lentement en se transformant en éléments inoffensifs suivants : hydrate de carbone, dioxyde de carbone et l'eau.
- **Reproductibilité** : ils sont biologiquement reproductibles puisque ils représentent le composant important de la biomasse.
- **Stabilité** : la chitine et le chitosane sont remarquablement stables dans les solutions alcalines concentrées même à températures élevées.
- Indépendamment de son caractère biodégradable dans des conditions physiologiques, le chitosane possède des groupements amine latéraux réactifs, qui offrent des possibilités de modifications, des réactions de greffage et d'interactions ioniques. Les chaînes latérales pourraient agréger et former une réticulation physique, qui a comme conséquence des hydrogels de chitosane pH-sensitifs.
- Ils peuvent être transformés en gels, perles, poudre, fibres, films et membranes.

II.8. Différents travaux réalisés sur l'utilisation des pectines autant que biosorbant des ions métalliques

Les polysaccharides 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- 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 **[41]**.

2- 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 **[42]**.

3- L'absorption de métaux lourds par la pectine est dépendante de la structure chimique de cette dernière principalement de son DE% et de sa teneur dans le milieu réactionnel comme le suggère MANOVA **[43]**.

III.1. Introduction

Cette étude expérimentale porte sur la formulation de nouvelles formes de biosorbants à base de deux biopolymères pour l'élimination des ions de cuivre Cu(II) à partir d'une solution aqueuse.

Donc, dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude et nous décrirons également les protocoles et les techniques expérimentaux utilisés avec les résultats obtenus et les interprétations.

III.2. Matériels et produits utilisées

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

Tableau III. 1 : Matériels et produits chimiques utilisés

Matériels	**Produits**		
	Réactifs et solvants	**Pureté (%)**	**M (g/mol)**
UV-visible FTIR Four à moufle Agitateurs Plaque chauffante Etuve Balance	hydroxyde de sodium (NaOH)	97	40.00
	Ethanol (C_2H_6O)	96	46.07
	Acétone (C_3H_5O)	99.5	58.08
	Chlorure de calcium ($CaCl_2$)	99	147.02
	Sulfate de cuivre hydraté ($CuSO_4$ $5H_2O$)	99	249.69
	Acide chlorhydrique (HCl)	38	36.5
	Ammoniaque (NH_3)	33	17.03
	Acide acétique (CH_3COOH)	99.5	60

III.3. Matériels biologiques

Le matériel biologique utilisé dans cette étude est représenté par un biopolymère d'origine végétale (pectine) et un biopolymère d'origine animale (chitosane).

Les deux biopolymères sont fournies par Sigma Aldrich, dont la pectine est une poudre très fine de couleur marron pâle, alors que le chitosane est une poudre de couleur jaune pâle.

III.4. Caractérisation de la pectine

Avant de l'utiliser comme biosorbant, la pectine a subis une caractérisation physicochimique appropriée.

III.4.1. Teneur en humidité

La teneur en humidité a été déterminée selon la méthode décrite par Mc Cready **[44]**. Un échantillon 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 III.1.

$$\mathbf{H}\ (\%) = \frac{\mathbf{P_0 - P_1}}{\mathbf{P_0}} \qquad (\mathbf{III.1})$$

Avec :

P_0 : Poids initial de la pectine en g

P_1 : Poids de la pectine après séchage en g

Résultat

La pectine de pomme utilisée possède un taux d'humidité de l'ordre de 17.28%. Ce résultat nous a permis de conclure que la pectine est légèrement hygroscopique (car 17.28% est<50%). Il faut noter ici que, le mode de stockage a aussi une influence sur la teneur en humidité. De ce fait, il faut stocker la pectine dans des flacons hermétiquement fermées et dans des endroits secs.

III.4.2. Taux de cendres

Un échantillon de pectine (1g) a été incinéré dans un four à moufle à 600°C pendant 4h **[45],** puis refroidi et stocké dans un dessiccateur. Le taux de cendres (C) est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule III.2.

$$\mathbf{C(\%) = (P_2/P_1) \times 100} \qquad \mathbf{(III.2)}$$

Avec :

$\mathbf{P_1}$: masse initial de la pectine en g ;

$\mathbf{P_2}$: masse de la pectine après incinération en g ;

Résultat

Le résultat obtenu montre que la pectine de pomme est riche en minéraux avec une teneur de l'ordre de 8.22%<50%.

III.4.3. Détermination de degré d'estérification

La détermination du degré d'estérification a été faite par la méthode titrimétrique. La Un échantillon de pectine (1g) est transféré dans un erlenmeyer de 250 ml, humidifier par 4 ml d'éthanol, l'ensemble est dissous dans 100 ml d'eau distillée. Après la dissolution complète, la solution et titrée avec NaOH (0.1M) en présence de phénophtaléine. Le résultat enregistré comme titre initial. A la solution précédente 10 ml de NaOH (0.1M) a été ajoutée, et le mélange est agité rigoureusement et laissé reposer 15 min à la température ambiante, puis 10 ml d'HCl (0.1M) a été ajoutée puis agité jusqu'à la disparation de la couleur rose. La solution ainsi obtenue est titré avec NaOH (0.1M) jusqu'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 III.3 **[46]** :

$$\mathbf{DE}(\%) = \frac{\textbf{titre final}}{\textbf{titre initial}+\textbf{titre final}} \times 100 \qquad \textbf{(III.3)}$$

Résultat

La détermination du degré d'estérification, montre que la pectine de pomme utilisée est dite hautement méthylée avec un degré d'estérification supérieur à 50% et qui est de l'ordre de 63.63%. Il est à noter que le DE est un paramètre d'intérêt qui influence fortement le phénomène de la biosorption des métaux lourds.

III.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode d'analyse physique rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de quantité de matière à analyser. Basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule, elle peut être employée tout aussi facilement sur des échantillons bruts ou purifiés. Certains groupements ou liaisons, considérés comme marqueurs et notamment les fonctions acides carboxyliques des acides galacturoniques, peuvent révéler la présence des pectines **[47]**.

La pectine de pomme sous forme de poudre fine est mélangée au bromure de potassium KBr (à raison de 1%) qui a la particularité d'être transparent à l'infrarouge dans le domaine exploré. Ce mélange solide (1 mg de produit pour 100 mg de KBr) sert à la réalisation d'une

pastille translucide par compression qui sera placée délicatement sur un support spécifique et analysée par transmission.

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 128.

Résultat

L'analyse du spectre FTIR de la pectine de pomme étudiée (Figure III.1) permet de tirer les points suivants :

- Les fortes bandes se produisant entre 1730-1760 et 1600-1635 cm-1 correspondent aux groupements carbonyles esters ($COOCH_3$) et aux ions carboxyles (COO-) respectivement. Ces deux bandes représentent une empreinte spécifique aux substances pectiques.
- 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 de pomme à la classe des pectines hautement méthylées (DE > 50%).

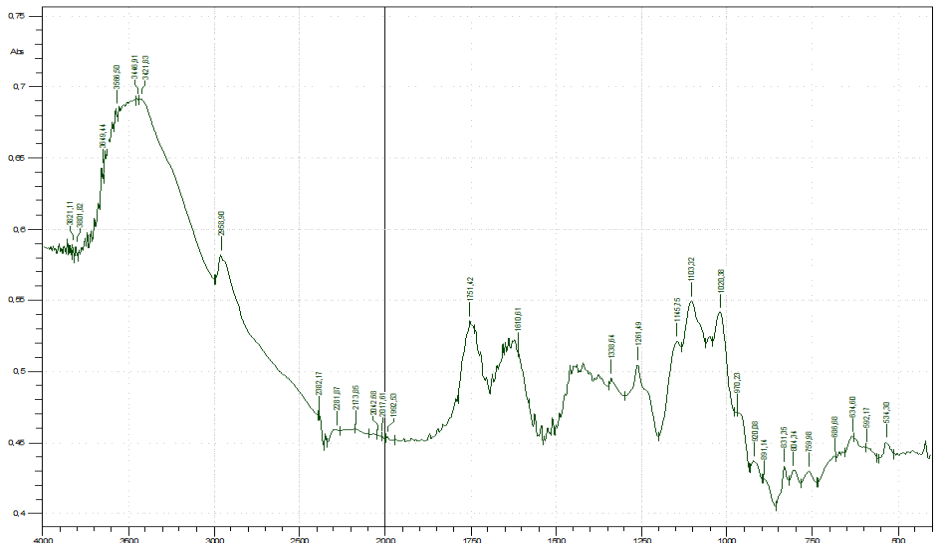


Figure III.1. Spectre FTIR de la pectine de pomme

III.5. Déméthylation de pectine de pomme

La détermination du degré d'estérification a révélé que la pectine utilisée est riche en groupements méthyles et cette propriété ne convient pas avec la gélification en présence du calcium. Alors que la pectine dont le DE est inférieure à 50% est recherchée pour une telle gélification. Donc afin d'être utilisée pour la formulation des systèmes de biosorption par la méthode de gélification en présence du calcium, la pectine a subis une déméthylation par deux méthodes. Il s'agit d'une déméthylation par l'ammoniaque et une déméthylation par une hydrolyse acide.

III.5.1. Déméthylation de la pectine par l'ammoniaque

La méthode de déméthylation utilisée a été proposée par Harel et al. **[48].** Une solution de pectine (2%) dans l'eau distillée est mis sous agitation pendant deux heures. Puis la pectine a été précipitée par l'éthanol 95% et filtré par une compresse. La pectine obtenue est ensuite refroidie à 4°C et une solution d'ammoniaque (1M) à la même température a été ajoutée à la pectine de raison à obtenir une solution à 2%. Cette solution est mis sous agitation continue jusqu'à homogénéisation puis stocké à 4°C sans agitation pendant 12h. Par la suite, la pectine est précipitée par l'éthanol 70%, filtrée et lavée deux fois avec l'éthanol. Après la filtration, la pectine est suspendue pour la troisième fois dans l'éthanol sous agitation pendant 6h. Puis, la pectine est resuspendue dans l'éthanol à 85% et 95% successivement. Après filtration, la pectine obtenue sous forme solide est séchée à 35°C, broyée et stockée jusqu'à utilisation.

Le protocole de la déméthylation par l'ammoniaque est résumé sur la figure III.2. **[41].**

III.5.2. Déméthylation de la pectine par l'hydrolyse acide

Dans ce cas, la pectine faiblement methylée a été obtenue par la méthode d'hydrolyse acide en présence de l'acide chlorhydrique. Une solution de pectine dans HCl (3M) est mis sous agitation continue pendant 3jours, puis précipiter la pectine avec le même volume d'étahnol 60%, Cette solution est mis sous agitation pendant 30 min puis filtrée et lavée avec l'éthanol puis l'acétone. Après filtration, la pectine obtenue sous forme solide est séchée à 40°C, broyée et stockée jusqu'à utilisation.

Les principales étapes de cette méthode sont résumées sur la figure III.3 **[49].**



Figure III.2. Protocol de déméthylation de la pectine par l'ammoniaque

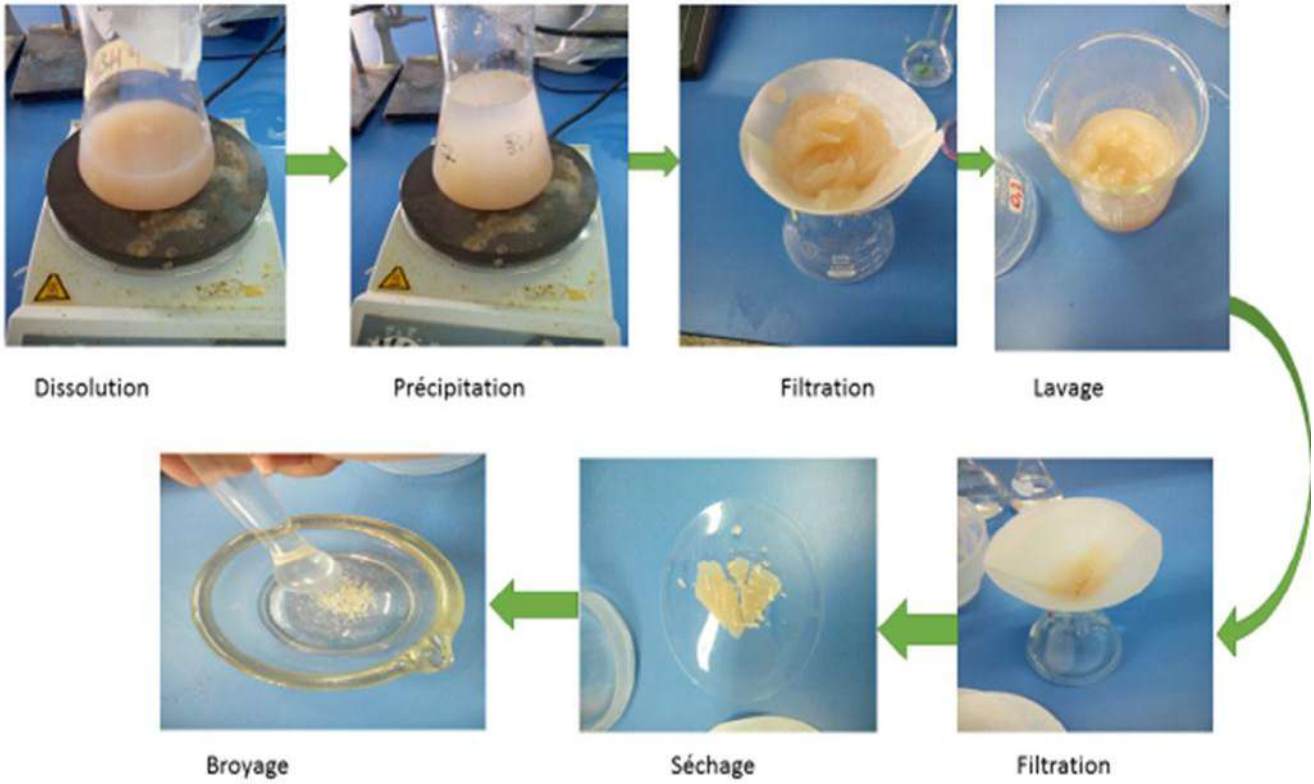


Figure III.3. Protocol de déméthylation de la pectine par hydrolyse acide

III.5.3. Caractérisation des pectines déméthylées

III.5.3.1. Détermination du degré d'estérification

Le degré d'estérification des pectines déméthylées a été déterminé de la même méthode décrite dans la section III.4.3.

Les résultats obtenus révèlent que le processus de déméthylation est effectivement réussi où la pectine de pomme est devenue faiblement méthylée. Le degré de déméthylation est trouvé de l'ordre de 33.33% et 13.58% pour la pectine obtenue par déméthylation par l'ammoniaque et par l'hydrolyse acide respectivement.

III.5.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse des spectres FTIR des pectines déméthylées (Figures III.4 et III.5) montre que l'intensité du pic à 1700 cm^{-1} a diminué par rapport à celle de la pectine native. De plus, nous remarquons que l'intensité de ce pic (1700 cm^{-1}) est inférieure à celle du pic à 1600cm^{-1}. Ceci indique que la cette pectine est riche en groupements COOH comparé aux groupements $COOCH_3$. Ce résultat confirme l'appartenance de la pectine de pomme déméthylée à la classe des pectines faiblement méthylée (DE < 50%). Ce résultat confirme bien le processus de déméthylation de la pectine de pomme par les deux méthodes.



Figure III.4. Spectre FTIR de la pectine déméthylée par l'hydrolyse acide



Figure III.5. Spectre FTIR de la pectine déméthylée par l'ammoniaque

III.6. Préparation des systèmes de biosorption

L'objectif de cette partie est la préparation de nouvelles formes de biosorbants à base des pectines déméthylées et du chitosane pour l'élimination des ions métalliques (Cu II) à partir des solutions aqueuses. Les formes de biosorbants choisies sont les beads et les membranes.

Il faut noter ici, que malheureusement les pectines déméthylées n'ont pas données des résultats fiables lors du phénomène de gélification de gouttes, c'est pour cette raison nous avons utilisé une pectine industrielle faiblement méthylée (DE = 47%) pour la suite du travail.

III.6.1. Préparation des beads de pectines et du chitosane

A. Beads de pectine

Les beads ont été préparés par la méthode de gélification des gouttes**.** Une solution aqueuse de pectine (5% en poids) dans l'eau distillée a été égouttée, à l'aide d'une aiguille d'une seringue de diamètre de 0,5 mm dans une solution de $CaCl_2$ (1M) sous faible comme l'illustre la figure III.6. Les beads obtenus ont été laissés dans la solution de $CaCl_2$ pendant 20min. Après la filtration, les beads ont été lavés plusieurs fois par l'eau distillée et enfin laissés sécher à l'air libre **[41]**.

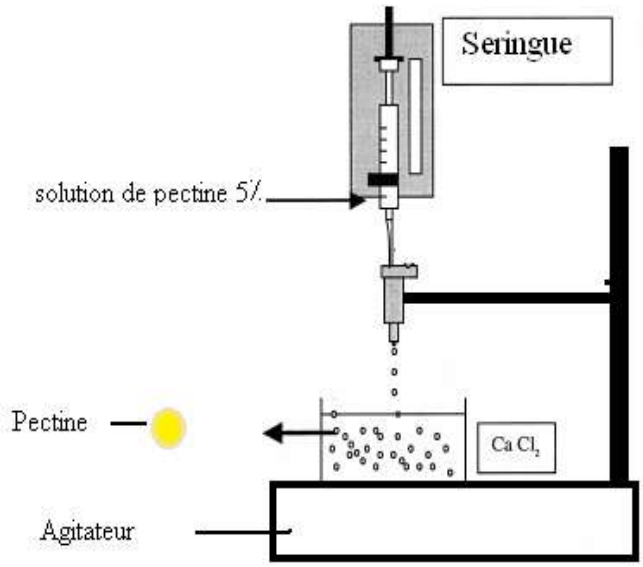


Figure III.6. Schéma du dispositif utilisé pour la préparation des beads

B. Beads du chitosane

Les beads du chitosane ont été préparées de la même méthode utilisée pour la préparation des beads de pectine avec quelques modifications. Brièvement, une solution acide du chitosane (1%) dans l'acide acétique (1%) a été égouttée, à l'aide d'une aiguille d'une seringue de diamètre de 0,5 mm dans une solution de NaOH (5%) sous faible agitation. Les beads obtenus ont été laissés dans la solution de NaOH pendant 20min. Après la filtration, les beads ont été lavés plusieurs fois par l'eau distillée et enfin laissés sécher à l'air libre **[50]**.

III.6.2. Préparation des membranes de pectines et du chitosane

La préparation des membranes a été également effectuée par la méthode de gélification. Un volume de 16 ml d'une solution aqueuse à 5% de pectine est coulé dans une boite pétri. Puis les échantillons sont séchés dans l'étuve à 40°C jusqu'à l'obtention d'un film continu. Par la suite une solution de $CaCl_2$ (1M) est ajoutée le long de la surface de la membrane. Après 20 min de contact, l'excès de $CaCl_2$ est éliminé et les membranes obtenues sont lavées à l'eau distillée puis laissées sécher à l'aire libre.

Quant au chitosane, la même procédure a été utilisée avec les conditions suivantes : 1% de chitosane dans NaOH (5%) **[50]**.

III.6.3.Caractérisation des systèmes de biosorption préparés

L'examen morphologique effectué à l'œil nu montre que les beads obtenues par la pectine et le chitosane ont dans l'ensemble une forme sphérique avec une certaine hétérogénéité de taille comme le montre la figure III.7. Les beads préparées ont une couleur allant de la transparence au jaune pâle pour la pectine et de couleur blanche pour le chitosane.

En ce qui concerne les membranes, ces dernières sont sous forme de réseau polymérique continu (film lisse). La figure III.8 représente les membranes de pectine et du chitosane préparées.

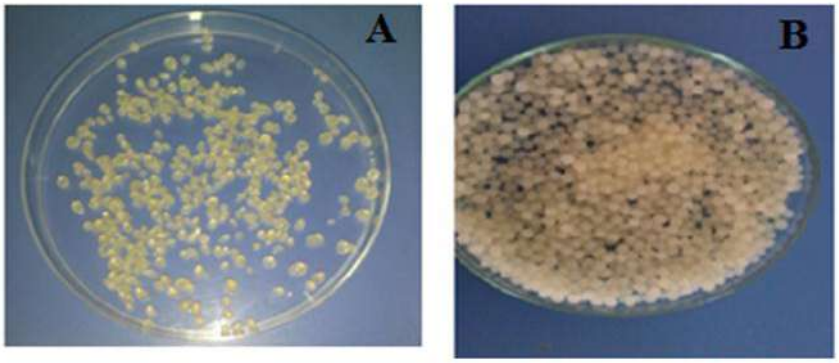


Figure III.7. Beads de pectine (A) et du chitosane (B)

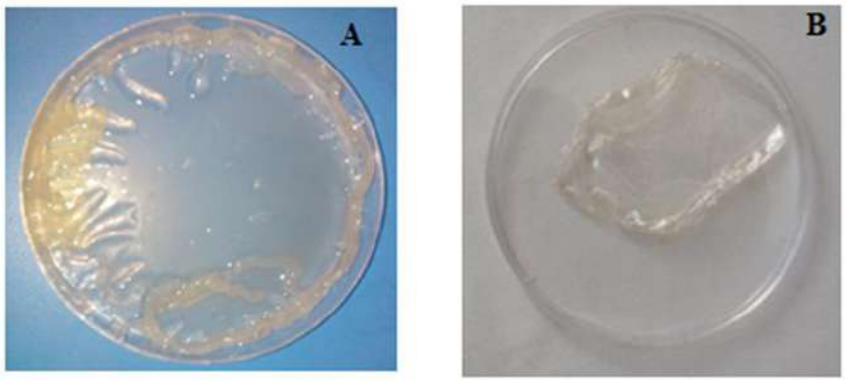


Figure III.8. Membranes de pectine (A) et du chitosane (B)

III.7. Etude de la cinétique du biosorption

Dans cette partie, nous avons procédé à l'utilisation des systèmes de biosorption (beads et membranes) pour l'élimination des ions de cuivre Cu(II) à partir des solutions aqueuses synthétiques.

III.7.1. Protocol 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 bien déterminé.

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 III.4 **[51]** :

$$\mathbf{q} = \frac{[(\mathbf{C_0} - \mathbf{C_e})\mathbf{V}]}{\mathbf{m}} \qquad (\mathbf{III.4})$$

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).

La cinétique de la biosorption des ions métallique du cuivre Cu^{+2} par les beads et membranes a été étudiée sous l'influence de divers paramètres physicochimiques qui sont :

- pH : libre, 3 et 5 ;
- Concentration de la solution de cuivre : [254-508-1017-1275] mg/l ;
- Teneur en biosorbant : [0.5, 1, 2] g/l ;

III.7.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre

L'étude de la cinétique de la biosorption des ions du cuivre par beads et les membranes 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.

III.7.2.1. Principe de la spectroscopie UV-visible

La substance à analyser est exposée à une radiation (rayonnement) électromagnétique lumineuse de longueur d'onde (λ) déterminé ou variable. Une partie de cette lumière incidente (I_0) absorbée par cette substance provoque des changements dans la molécule ; l'autre partie de la lumière est transmisse (I) lorsque un atome est chauffé ou qu'il subit une décharge électrique ; un de ses électrons de sa couche externe passe de niveau fondamentale à un niveau d'énergie supérieur (état existé) ce phénomène s'appelle adsorption. Lorsque l'électron redescend il réémit de l'énergie sous forme de lumière (photon) c'est l'émission. Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l. Cette technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert (équation III.5) :

$$\mathbf{A\ (DO) = -\log\ (T)} \qquad \mathbf{(III.5)}$$

Avec

$$\mathbf{T = \frac{I_0}{I} = e^{\varepsilon c l}} \qquad \mathbf{(III.6)}$$

Où :

I_0/I : est la transmittance de la solution (sans unité),

A : est l'absorbance ou densité optique (DO) à une longueur d'onde λ (sans unité),

ε: est le coefficient d'extinction molaire (en $l.mol^{-1}\cdot cm^{-1}$).

III.7.2.2. Protocol expérimental

Les solutions de sels cuivriques possèdent leur propre couleur bleu pâle. Mais à de faibles concentrations, cette couleur devient de plus en plus pâle et par conséquent devient non mesurable par la spectrophotométrie UV-Visible. Donc nous pouvons provoquer cette coloration en faisant agir NH_4OH sur l'ion Cu^{+2} ce qui donne un complexe $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ dont la couleur est bleu azur.

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé des solutions du sulfate de cuivre par dilution de la solution mère de concentration de 0,02 mol/l jusqu'à une concentration de 0.002 mol/l. A chaque dilution un volume bien déterminé d'une solution d'ammoniaque 1M est ajouté.

La densité optique a été mesurée pour chaque concentration à une longueur d'onde λ=800nm. La courbe d'étalonnage représentant l'évolution de la DO en fonction de la concentration est donnée par la figure III.9.

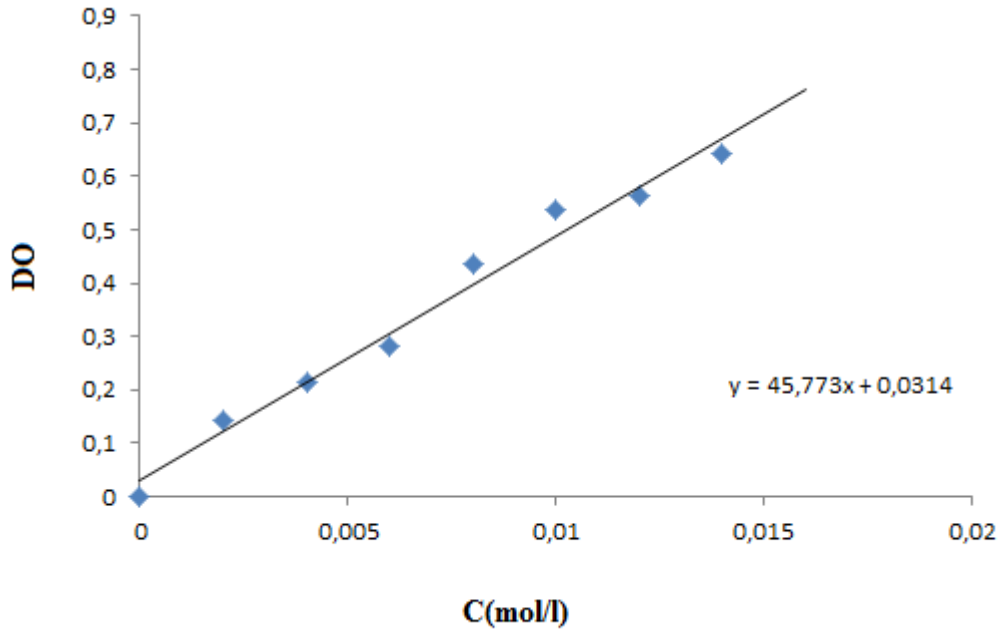


Figure III.9. Courbe d'étalonnage du cuivre

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,98$

III.7.3. Résultats de la cinétique de biosorption

III.7.3.1. Pectine

A. Effet de la teneur en biosorbant

L'analyse des résultats représentés sur la figure III.10 a permis de tirer les points suivants :

- Pour toutes les teneurs étudiées, l'équilibre d'adsorption est observé dès les 30 premières minutes (Figure III.12.a). Ce temps correspond au temps nécessaire pour fixer les ions métalliques Cu(II) sur les sites de la surface des beads de pectine impliqués dans le phénomène de la biosorption.

- L'évolution du taux d'élimination obtenu après 180 min de contact (figure III.10.b) pour les différentes teneurs en biosorbant montre une légère amélioration de ce dernier en fonction d'augmentation de la teneur en biosorbant. Ceci peut être dû à la faible concentration de la solution du cuivre utilisée. Comme nous pouvons l'attribuer à l'état sec des beads utilisés pour les deux teneurs 1g/l et 2g/l.
- 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 fixée par gramme de biomasse comme le montre la figure III.10.b.

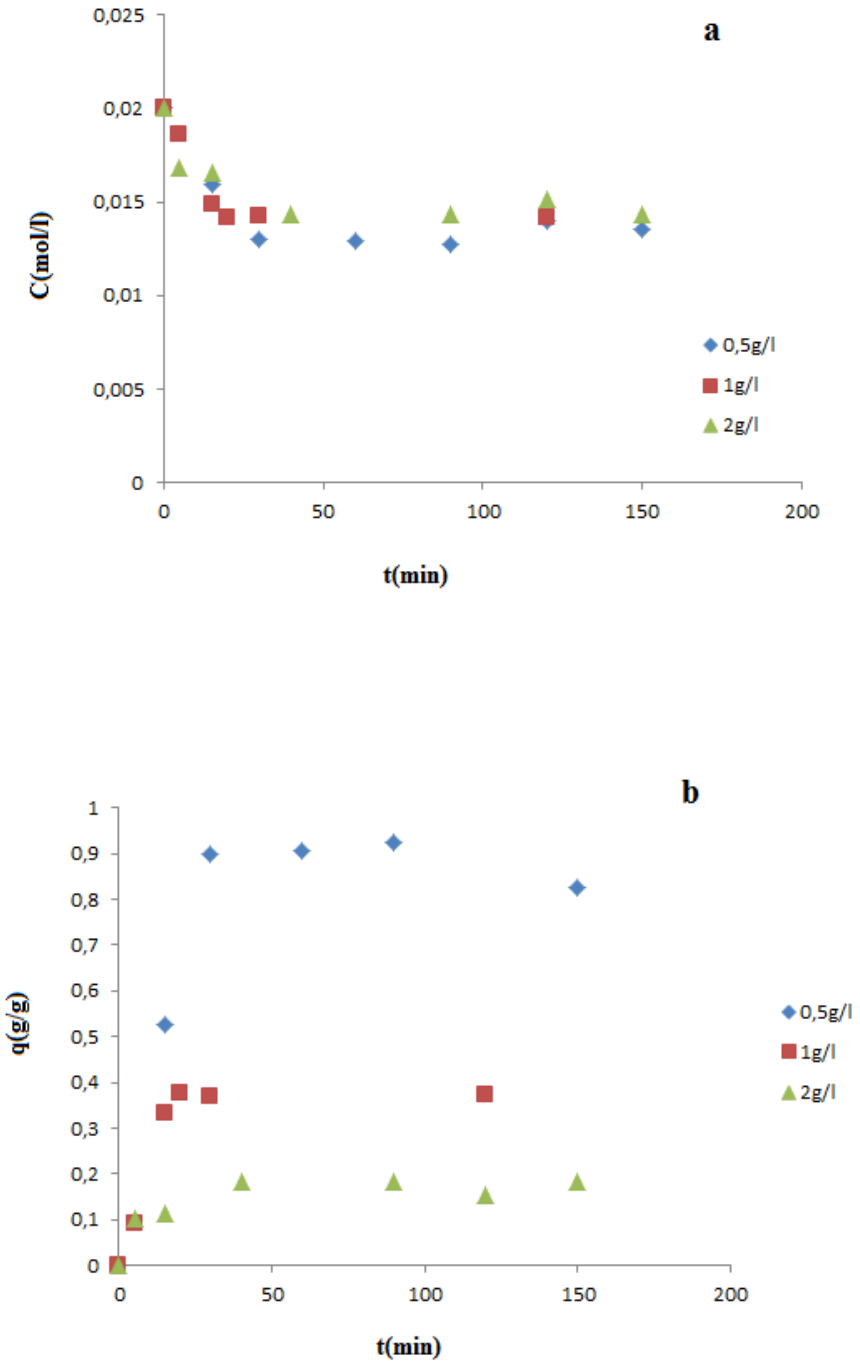


Figure III.10. Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de pectine

(a) *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*

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

B. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de la biosorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation du biosorbant. La cinétique de la biosorption a été réalisée dans les conditions suivantes : teneur en biosorbant 3g/l et la concentration du cuivre est 1275mg/l. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.11.

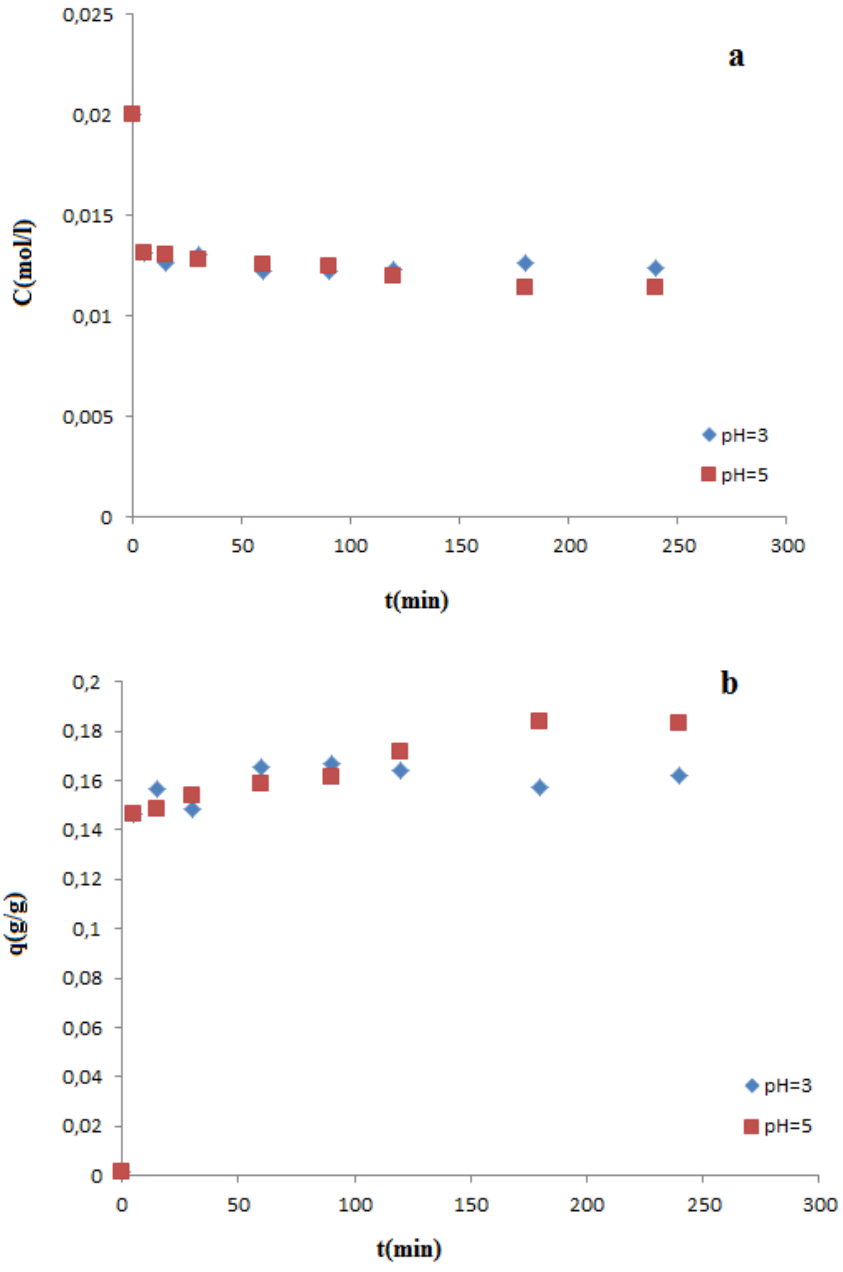


Figure III.11. Influence du pH sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de pectine

(a) *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*

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

Les cinétiques de la biosorption enregistrées pour les deux pH étudiés sont identiques (Figure III.11.a). Cependant les capacités obtenues à l'équilibre sont différentes comme le montre la figure III.11.b. Nous avons une meilleure capacité de biosorption enregistrée à pH=5 avec une moyenne de 183.43mg/g, par rapport à celle enregistrée à pH=3 avec une capacité de l'ordre de 165.67.

Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition entre les ions de H^+ et de Cu (II). Les protons en milieu plus acide (pH=3) transforment les sites actifs sous forme protonée (COOH), ayant pour résultat une diminution de la capacité des beads de fixer les ions du cuivre. Par contre, en milieu moins acide (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.

C. Effet de la concentration initiale de cuivre

Dans cette partie, nous avons procédé à l'étude de la cinétique de la biosorption à différentes concentrations de solutions métallique $CuSO_4$. Les concentrations testées sont 254mg/l, 508mg/l, 1017mg/l et 1275mg/l avec une teneur en biosorbant de 3g/l et un pH=5.

Les résultats obtenus sont données sur la figure III.12.

L'analyse de la figure III.12 montre que la concentration initiale de la solution métallique influe sur la cinétique de fixation des cations Cu(II). En effet, plus la concentration de $CuSO_4$ augmente, plus la concentration résiduelle diminue (Figure III.12.a). De plus, la capacité d'élimination des cations Cu(II) enregistrée pour une concentration de 1275mg/l de $CuSO_4$ (183.62 mg/g) est presque identique à celle enregistrée pour une concentration de 1017mg/l de $CuSO_4$ (194.49mg/g). Ces deux capacités sont meilleures par rapport aux celles enregistrées pour les concentrations 508 mg/l et 254 mg/l et qui sont de l'ordre de 92 mg/g et 52.27 mg/g respectivement.

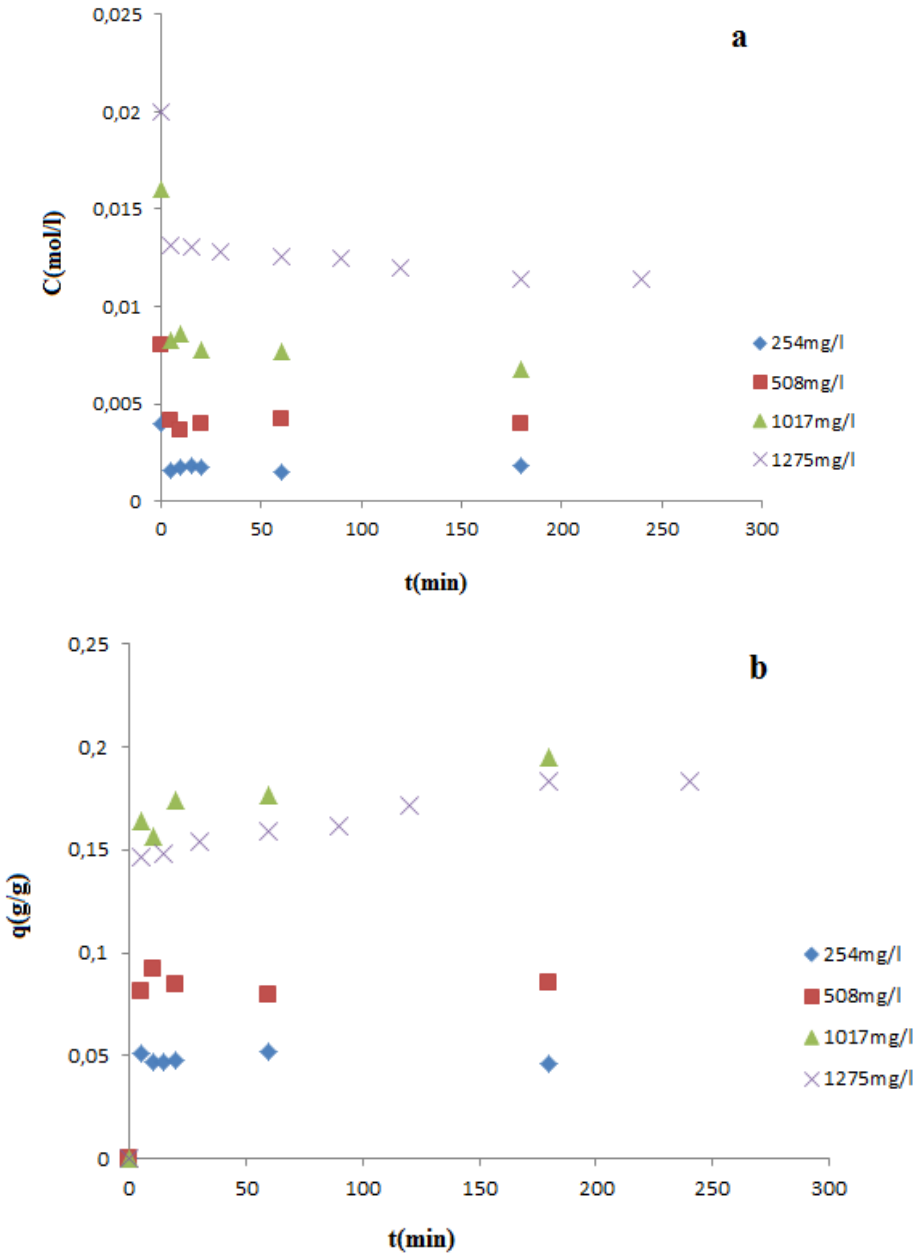


Figure III.12. Influence de la concentration du cuivre sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de pectine

(a) *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*

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

D. Effet de la forme du biosorbant

Dans ce cas, nous avons procédé à l'étude de la cinétique de la biosorption en utilisant deux formes différentes de biosorbant à savoir les beads et la forme membrane. La cinétique de la biorption a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires en termes de concentration initiale de la solution de cuivre (1275mg/l), de teneur en biosorbant (2g/l) et du pH (pH libre ≈4.8).

Les principaux résultats obtenus sont représentés sur la figure III.13.

La forme du biosorbant (Beads ou membrane) influe sur la cinétique de fixation des cations Cu(II) comme le montre la figure III.13. Nous remarquons clairement que la forme membranaire donne une meilleure fixation des cations Cu(II) comparée à la forme beads où nous avons enregistré une capacité de l'ordre de 254.12 mg/g pour la membrane contre une capacité de l'ordre de 182.07 mg/m enregistrée pour la forme beads. Cette différence peut être justifiée par la surface de contact qui est plus grande dans le cas des membranes comparées aux beads.

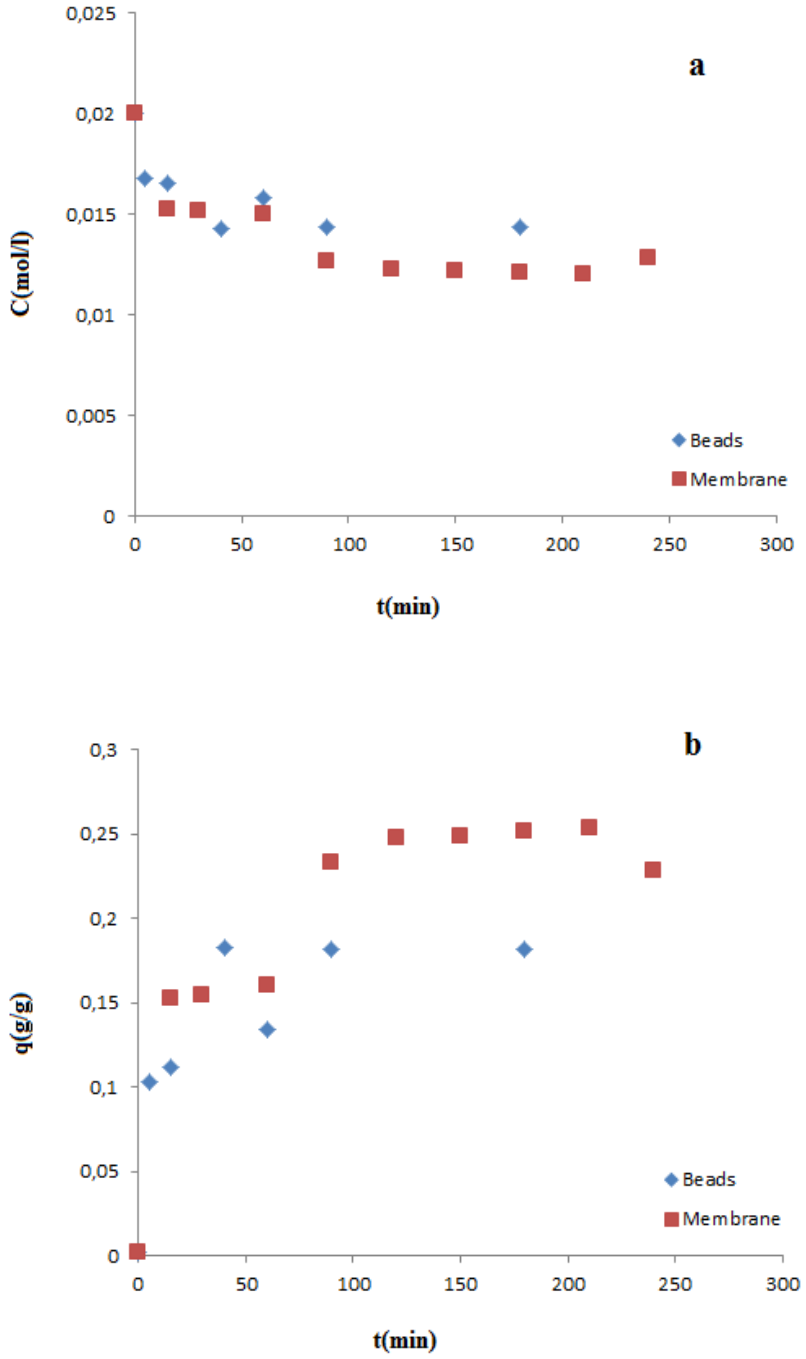


Figure III.13. Influence de la forme du biosorbant de pectine sur la cinétique de biosorption du cuivre

(a) *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*

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

III.7.3.2. Chitosane

A. Effet de la concentration initiale de cuivre

Dans cette partie, nous avons procédé à l'étude de la cinétique de la biosorption des ions de cuivre Cu(II) sur les beads du chitosane à différentes concentrations de solutions métallique $CuSO_4$. Les concentrations testées sont 254 mg/l, 508mg/l, 1017 mg/l et 1275 mg/l. La cinétique de la biosorption a été étudiée pour une teneur en biosorbant de 1g/l et au pH libre (≈5.5).

Les résultats obtenus sont données sur la figure III.14.

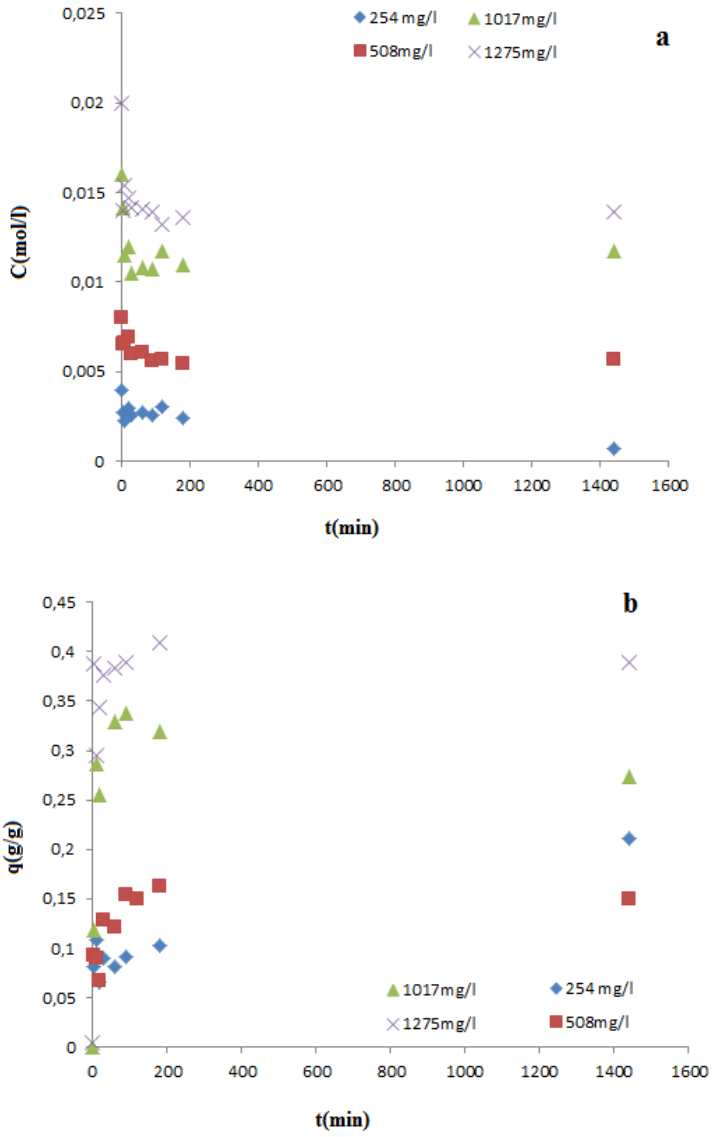


Figure III.14. Influence de la concentration initiale de $CuSO_4$ sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les beads de chitosane

(a) *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*

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

L'analyse de la figure III.14 montre également que dans le cas du chitosane, la concentration initiale de la solution métallique influe sur la cinétique de fixation des cations Cu(II). La capacité d'élimination des cations Cu(II) enregistrée pour une concentration de 1275 mg/l de $CuSO_4$ (409.68 mg/g) est meilleure par rapport aux celles enregistrées pour les concentrations 1017mg/l, 508 mg/l et 254 mg/l et qui sont de l'ordre de 337.29 mg/g, 163.29mg/g et 211.1 mg/g respectivement.

B. Effet de la forme du biosorbant

Les principaux résultats relatifs à l'étude de la cinétique de la biosorption des cations de cuivre Cu(II) sur des beads ou des membranes de chitosane sous les mêmes conditions opératoires (concentration de cuivre de 1017mg/l, teneur en biosorbant 3g/l et pH libre) sont donnés sur la figure III.15.

L'analyse des résultats obtenus confirme ceux trouvés dans le cas de pectine. D'après la figure III.15.b, nous remarquons clairement que la forme membrane mène à une meilleure fixation des cations de cuivre Cu(II). La capacité de fixation enregistrée pour la forme membrane est de l'ordre de 190.63 mg/g qui est meilleure à celle enregistrée pour la forme des beads et qui est de l'ordre de 165.59 mg/g. Donc, nous pouvons conclure que une grande surface de contact donne une meilleure fixation.

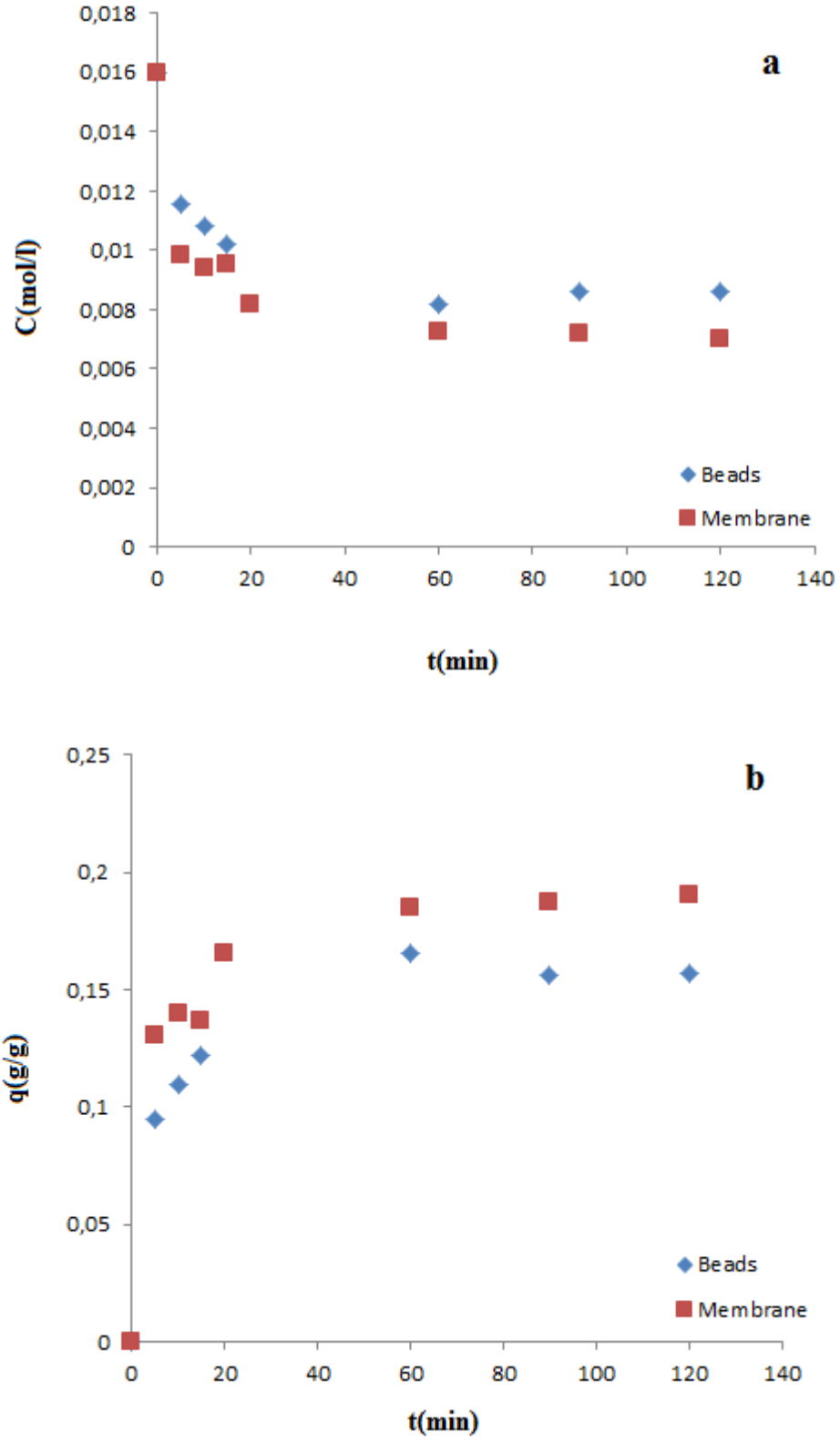


Figure III.15. Influence de la forme du biosorbant de chitosane sur la cinétique de biosorption du cuivre

(a) Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps

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

Conclusion générale

La pollution par les métaux lourds est de plus en plus préoccupante et leur élimination en utilisant des supports naturels semble constituer un moyen très efficace dans le cas des eaux contaminées par les ions métalliques. Donc, cette étude est une contribution à la valorisation de deux biopolymères à savoir : la pectine et le chitosane dans le domaine de la biosorption des ions de cuivre contenus dans des solutions synthétiques.

Pour ce faire, la première partie de cette étude a été consacré à :

1- La caractérisation physicochimique de la pectine de pomme. Les résultats obtenus révèlent qu'on dispose d'une pectine hautement méthylée avec un DE de l'ordre de 63.63% (DE >50%), faiblement hygroscopique ayant un taux d'humidité de l'ordre de 17.28% et ayant un taux de cendres de l'ordre de 8.22% ce qui la rend riche en minéraux.

2- La démethylation de la pectine de pomme par deux méthodes à savoir la démethylation par l'ammoniaque et la démethylation par une hydrolyse acide dans HCl. La caractérisation par la spectroscopie FTIR des pectines démethylèes confirme que les nouvelles pectines font partie des pectines faiblement methylées avec des DE inférieures à 50% et qui sont de l'ordre de 33.33% pour la méthode d'ammoniaque et de l'ordre de 13.58% pour l'hydrolyse acide.

Dans la deuxième partie de cette présente étude, nous avons procédé à la préparation de nouvelles formes de biosorbants à base de la pectine faiblement méthylée et du chitosane. Les deux formes choisies sont les beads et les membranes qui ont été préparés par la méthode de gélification. La caractérisation morphologique des beads et des membranes préparés montre que les beads ont dans l'ensemble une forme sphérique avec une certaine polydisersité de la taille et que les membranes sont des films lisses continus.

Dans la troisième partie, qui a été consacré à la biosorption proprement dite, nous avons procédé à l'étude du phénomène de la biosorption des cations de cuivre Cu(II) par les deux nouvelles formes de biosorbants sous l'influence de divers paramètres sur la cinétique et la capacité de fixation de ces biosorbants. Les divers paramètres étudiés sont : la teneur en biosorbant, le pH, la concentration de la solution métallique et la forme de biosorbant.

L'étude de la cinétique de la biorsorption de cuivre sur les biosorbants de la pectine de pomme a permis de mettre au point les conditions opératoires optimales suivantes : une teneur

en biosorbant de 2 g/l, pH = 5 et une concentration initiale de cuivre de 1275mg\l. Ces conditions ont permis l'obtention d'une capacité maximale de 183.33 mg/g.

De plus, l'utilisation des biosorbants de pectine sous deux formes différentes (beads et membranes), montre clairement que la forme membranaire donne une meilleure fixation des cations où la capacité enregistrée est de l'ordre 254,12mg\g contre une capacité de 182.07 enregistrée pour la forme beads.

Concernant les biosorbants à base du chitosane, la capacité de fixation maximale est également enregistrée pour la plus grande concentration en solution cuivrique (1275mg/l) et qui est de l'ordre de 409.68 mg/g. De plus la membrane représente la forme de choix comme biosorbants. La capacité de fixation enregistrée pour la forme membrane est de l'ordre de 190.63 mg/g qui est meilleure par rapport à celle enregistrée pour la forme des beads et qui est de l'ordre de 165.59 mg/g.

Enfin et comme perspectives, il faut signaler que ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant de poursuivre cette étude en testant d'autres métaux (Nickel, Chrome, Zinc…..) et surtout utilisé le moyen le plus adéquat pour leur caractérisation c'est bien la spectroscopie d'absorption atomique.