République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire de fin d'étude

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

Option: Normes et contrôle de qualité

BIOSORPTION DES METAUX LOURDS A PARTIR DES SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES BIOMASSES VEGETALES

Présenté par :

CHEHAM Naziha

AMAM Chahira

Proposé et dirigé par :

Dr. *ZOUAMBIA Yamina.*

Promotion 2014-2015

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تعزيز اثنتان من الكتل الحيوية النباتية للامتصاص الحيوي للمعادن الثقيلة. يتعلق الأمر بقشور الحمضيات و البيكتين(متعدد سكريات نباتي). وقد أجريت ظاهرة الامتصاص الحيوي لتثبيت أيونات النحاس والزنك من محاليل اصطناعية للكبريتات لهذين المعدنين. وقد درست حركية الامتصاص من حيث تأثير متغيرات مختلفة (حجم الممتص الحيوي، المحتوى من الممتص الحيوي ، درجة الحموضة ،درجة الحرارة وتركيز محلول المعدن). وقد تم الحصول على أقصى سعة تثبيت أيونات النحاس لقشور الحمضيات بطريقة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية-الاشعة الطيفية في ظل الظروف المثلى التالية: التركيز الأولي للمعدن 20 ميليمول، مع محتوى 10 غ \ لدرجة الحموضة = 4، و درجة حرارة 37° للقشور و بالنسبة للبكتين أقصى سعة سجلت بدرجة حموضة = 5 مع المحتوى 7 غ\ل، ودرجة الحرارة 25°.

الكلمات المفتاحية: قشور الحمضيات, البيكتين, الامتصاص الحيوي والمعادن الثقيلة.

Résumé

Ce travail vise à valoriser deux biomasses végétales dans la biosorption des métaux lourds. Il s'agit des écorces du citrange et de pectine (polysaccharide végétale). Le phénomène de la biosorption a été réalisé pour la fixation des ions de cuivre Cu(II) et de zinc Zn(II) à partir des solutions synthétiques des sulfates de ces deux métaux. La cinétique de la biosorption a été abordée en termes d'influence de divers paramètres (granulométrie du biosorbant, teneur en biosorbant, pH, température et concentration de la solution métallique).La capacité maximale de fixation des ions de cuivre sur les écorces du citrange déterminée par spectroscopie UV-Visible a été obtenue dans les conditions optimisées suivantes : une concentration initiale du métal de 20mM, avec une teneur en biosorbant de 10g/l, un pH=4 et à une température 37°C. Alors que pour la pectine, la meilleure capacité est enregistrée à pH=5, avec une teneur en biosorbant de 7g/l, et à la température 25°C.

Mots clés : écorces du citrange, pectine, biosorption, métaux lourds.

Abstract

This work aims to value tow plant biomasses in the biosorption of heavy metals. It is citrange peel and pectin (plant polysaccharide). The biosorption phenomenon was carried out for fixing copper ions Cu (II) and zinc Zn (II) from synthetic sulfates solutions of these two metals. The biosorption kinetics was discussed in terms of influence of various parameters (size of biosorbent, biosorbent content, pH, temperature and concentration of the metal solution). The maximum fixation capacity of the copper ions on citrange peel determined by UV-Visible spectroscopy was obtained under the following optimized conditions: an initial concentration of metal of 20 mM, with a biosorbent content of 10g/l, pH = 4 and a temperature of 37 °C. While for the pectin, the best capacity is recorded at pH = 5 with a biosorbant content of 7 g/l, and temperature of 25 °C.

Keywords: Citrange peel, pectin, biosorption, heavy metals.

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire, Nous remercions Allah tout puissant pour nous avoir donné la force pour survivre et achevé ce travail, ainsi que le courage pour dépasser toutes les difficultés;

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui nous ont apporté conseils, aide et encouragements.

En particulier notre promotrice Dr ZOUAMBIA Yamina, pour l'aide compétente qu'elle nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et son œil critique qui nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, nous la remercions vivement.

Nous exprimons également nos grands remerciements à Monsieur NEDJOUI Mohamed, d'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous voudrons remercier très sincèrement Madame kermet Said Hadjira, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département de Génie de procédés et environnement, qui ont contribué à notre formation.

Nous exprimons nos grands remerciements à Melle YOUCEF ETTOUMI Khadidja, pour nous avoir guidés et conseillés au niveau du laboratoire de recherche matériaux et environnement (LME) de l'université de Médéa.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Cheham Naziha & Amam Chahira

DEDICACES

Pour l'affection dont vous me combler, Pour vos patiences,
Votre optimisme, votre tolérance, votre présence régulière
Et constante à tout instant
À vous mes très Chers parents.
Ainsi que mes très chers grands parents.

A qui je souhaite une longue vie.
A mes très chers frères : BELKACEM, DJALEL.
A mes très chères sœurs : CHAIMA, MEBARKA, FATIHA, SABIHA.
A mes très chers tants:
Zohra,Yamena,Rkaia,Yamina,Sakhria,Fatiha,Nacira,Bakhta,Yamina,
Khdidja,Fatma,Saliha,Soumia,Asia,Linda.

Sans oublier les très chers :
Yasmine, Ipticem, Djiahad, Amina, Aicha, Anisa, Alia, Fatima, Siham, Fathia, Zohra,
Nadjia, Souhir, Ilham, Iman, Faiza, Khadidja, Sadjia.
Mohamed,Yahia, Abd El Wahab,Ismail, Sofian, Zahr Eldin, Abdo, Imad,Taher, Sifo.

A tous mes amis et collègues.
*A toute ma grande famille **CHEHAM** et **GUERNINA**.*
A mon très cher binôme CHAHIRA.

Naziha



DEDICACE

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire :

A mes chers parents

A mes chers frères et sœurs

A mon très cher frère Salem

À tous les membres de ma famille sans aucune exception

A tous mes amis et proches

A mon très cher binôme NAZIHA.



Chahira

Sommaire

Introduction générale……01

Chapitre I : Les métaux lourds

I.1. Introduction……03

I.2. Généralités sur les métaux lourds ……03

I.3. Sources d'émission des métaux lourds……04

I.4. Origine des métaux lourds……08

I.4.1.Origine naturelle ……08

I.4.2.Origine anthropique……08

I.5. Impact des métaux lourds sur les écosystèmes ……09

I.5.1. Contamination des sols ……10

I.5.2.Contamination de l'air ……11

I.5.3.Contamination de l'eau ……11

I.6. Impact des métaux lourds sur l'homme……12

I.7. Procèdes d'élimination des métaux lourds ……15

I.7.1. Adsorption ……16

I.7.2. Séparation par membrane ……16

I.7.3. Les résines d'échanges……16

I.7.4. Electrocoagulation- floculation……16

I.7.5. Précipitation chimique……17

I.7.6. Fixation biologique ……17

I.8. Normes et réglementation ……18

Chapitre II : Biosorption

II.1. Définition de l'adsorption ……19

II.2. Nature de l'adsorption……20

II.2.1. Adsorption chimique……20

II.2.2. Adsorption physique ……20

II.3. Spécificité de l'adsorption ……21

II.3.1. Nature du solide……21

II.3.2. Nature du soluté……22

II.4. Propriétés des adsorbants……22

II.5. Facteurs influençant l'adsorption……23

II.5.1. Température ……23
II.5.2. Nature de l'adsorbant……...23
II.5.3. Nature de l'adsorbat……23
II.5.4. Orientation des molécules……...24
II.5.5. Surface spécifique……...24
II.6. Définition de la biosorption……..24
II.7. Avantages de la biosorption ……25
II.8. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds……25
II.8.1. pH initial……..25
II.8.2. Température ……25
II.8.3. Temps de contact ……...……26
II.8.4. Concentration initiale en métal……26
II.8.5. Rapport solide /liquide ……...26
II.9. Classification des biosorbants……...26
II.9.1. Biosorbants d'origine aquatique……..26
II.9.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle……...27
II.10. Généralités sur les biomasses……..27
II.10.1. Définition de la biomasse …… 27
II.10.2. Avantages des biomasses ……28
II.10.3. Biomasses utilisées dans cette étude…… 28
II.10.3.1. Ecorce d'agrumes……...28
II.10.3.2. Substances pectiques ……30
a. Définition ……..30
b. Sources ……..31
c. Structure chimique ……32
d. Extraction……..33
e. Propriétés chimiques ……34
f. Solubilité et précipitation…….. 34
g. Viscosité ……..……35
h. Propriétés gélifiantes ……... 35
II.10.3.3. Applications …….. 36
Chapitre III : Etude expérimentale: Résultats et discussion
III.1. Introduction ……..……...37

III.2. Matériel et produits utilisés ……... 37
III.2.1. Matériels…….…….37
III.2.2. Produits chimiques……..37
III.2.3. Matériels biologiques……39
III.2.3.1. Ecorces du citrange ……..39
III.2.3.2. Pectines …….……40
III.3.Caractérisation physicochimique des biosorbants ……...40
III.3.1.Ecorces d'agrumes …….……40
III.3.1.1. Détermination de la teneur en humidité ……..40
III.3.1.2.Détermination densité réelle ……41
III.3.1.3.Détermination de la densité apparente……..41
III.3.1.4.Détermination de la porosité totale ……42
III.3.1.5. Résultats ……..42
III.3.2. Pectines…….……...43
III.3.2.1. Taux d'humidité ……..43
III.3.2.2. Taux de cendres ……...43
III.3.2.3. Détermination de degré d'estérification (DE)……..44
III.3.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformes de fourrier (FTIR)……..44
III.3.2.5. Résultats ……..44
III.4.Etude de la cinétique du biosorption …….……..47
III.4.1. Biosorption des métaux par les écorces d'agrumes ……..……47
III.4.1.1.Prétraitements chimiques des adsorbants……...47
III.4.1.2. Protocole de la biosorption des ions du cuivre par les écorces d'agrumes…….47
III.4.1.2.1. Principe de la spectroscopie UV-visible…….48
III.4.1.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre……49
III.4.1.2.3. Résultats……..50
A. Effet de la granulométrie …….……..50
B. Effet de la teneur en biosorbant ……51
C. Effet de pH……..53
D. Effet de température ……..54
E. Effet de Concentration initiale de $CuSO_4$ 56

III.4.1.3. Protocole de la biosorption des ions de zinc par les écorces d'agrumes.....57

III.4.1.3.1. Principe de dosage par l'EDTA ……..57

III.4.1.3.2. Résultats ……58

A. Effet de pH ……58

B. Effet de Température ……..59

III.4.2. Biosorption des métaux par les pectines……..61

III.4.2.1. Biosorption des ions du cuivre par les pectines ……...61

A. Effet de la teneur en biosorbant ……61

B. Effet de pH ……63

Conclusion générale…… 65

Références bibliographiques

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Classification périodique des éléments : classe des métaux lourds.	**4**
I.2	Origine des éléments traces métalliques dans le sol.	**10**
II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	**19**
II.2	**(a) :** Arbre de citrange **(b) :** fruits.	**30**
II.3	Structure chimique de la pectine.	**31**
III.1	Spectre FTIR de la pectine Pb.	**46**
III.2	Spectre FTIR de la pectine Pc.	**46**
III.3	Courbe d'étalonnage du cuivre.	**49**
III.4	Influence de la granulométrie du biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**50**
III.4	Influence de la granulométrie du biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps*	**50**
III.5	Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**52**
III.5	Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps*	**52**
III.6	Effet du pH sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**53**
III.6	Effet du pH sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps*	**53**
III.7	Effet de la température sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**55**
III.7	Effet de la température sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps*	**55**
III.8	Effet de la concentration initiale de $CuSO_4$ sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**56**
III.8	Effet de la concentration initiale de $CuSO_4$ sur la cinétique de biosorption du	**56**

	cuivre sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps*	
III.9	Effet du pH sur la cinétique de biosorption du zinc sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Zn(II) en fonction du temps*	**58**
III.9	Effet du pH sur la cinétique de biosorption du zinc sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Zn(II) en fonction du temps*	**58**
III.10	Effet de la température sur la cinétique de biosorption du zinc sur les écorces du citranges. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Zn(II) en fonction du temps*	**60**
III.10	Effet de la température sur la cinétique de biosorption du zinc sur les écorces du citranges. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Zn(II) en fonction du temps*	**60**
III.11	Effet de la teneur en biosorbant sur la cinétique de Biosorption du cuivre sur la pectine. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**62**
III.11	Effet de la teneur en biosorbant sur la cinétique de Biosorption du cuivre sur la pectine. ***(b)*** *Capacité d'élimination du Cu(II) en fonction du temps*	**62**
III.12	Effet du pH sur la cinétique de Biosorption du cuivre sur la pectine. ***(a)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**64**
III.12	Effet du pH sur la cinétique de Biosorption du cuivre sur la pectine. ***(b)*** *Concentration résiduelle de Cu(II) en fonction du temps*	**64**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	page
I.1	Flux des métaux lourds dans l'environnement.	**09**
I.2	Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9 g. an^{-1}).	**12**
I.3	Effets de certains métaux lourds sur la santé.	**14**
I.4	Les méthodes d'élimination des métaux lourds.	**15**
I.5	Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie.	**18**
II.1	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	**21**
II.2	Caractéristiques physiques principales des adsorbants.	**23**
II.3	Teneur en substances pectiques.	**31**
III.1	Caractérisation des écorces d'agrumes.	**43**
III.2	Caractérisation des pectines.	**45**

NOMENCLATURE

Lecture	Désignation	Unité
M	Masse molaire	g/mol
m	La masse	g
H	Humidité	Pas d'unité
d_r	Densité réelle	Pas d'unité
ρ	La masse volumique	g/cm^{-3}
d_{app}	Densité apparent	Pas d'unité
C	Taux de cendre	Pas d'unité
DE	Degré d'estérification	Pas d'unité
C_e	Concentration résiduelle de métal	mol/l
q	Capacité d'élimination	mg/g
DO	Densité optique	Pas d'unité
ε	Coefficient d'extinction molaire	$l.mol^{-1}.cm^{-1}$

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est l'élément essentiel à la vie (l'eau c'est la vie). Elle recouvre 71% de surface de la terre. Elle rentre dans toute la composition de la matière vivante. Cette eau est utilisée et souillée dans la nature et devienne de plus en plus contaminée par des polluants **[01]**.

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique **[02]**. Des polluants générés par les activités humaines ou naturelles. Les activités humaines ont considérablement accru la libération de diverses molécules dans l'environnement dont certaines se révèlent toxiques non seulement pour l'espèce humaine mais également pour l'environnement. Parmi les molécules introduites, les métaux lourds occupent une place non négligeable.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration et qui possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets.

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement couteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle.

Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption de deux métaux (cuivre et zinc) par deux biomasses d'origines végétales à savoir les écorces du citrange et les substances pectiques.

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 les biosorbants d'origine végétale (écorces d'agrumes et pectines).

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 des biosorbants utilisés ainsi que les procédures expérimentales de la biosorption,
- les résultats de la caractérisation des biosorbants,
- l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du métal par les deux biosorbants.

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

Chapitre I :
Les métaux lourds

I.1. Introduction

Les activités industrielles ont contribués au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques.

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic...etc. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations **[2]**.

Dans ce chapitre sont donnés quelques généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement ainsi que les principales méthodes envisagées pour leurs élimination notamment la biosorption.

I.2. Généralités sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3, tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général, supérieur à celui du Sodium (Z=11) et tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques (voir figure I.1).

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme **[3]**.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certain de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi

l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique biodisponible, devenir toxiques **[4]**.

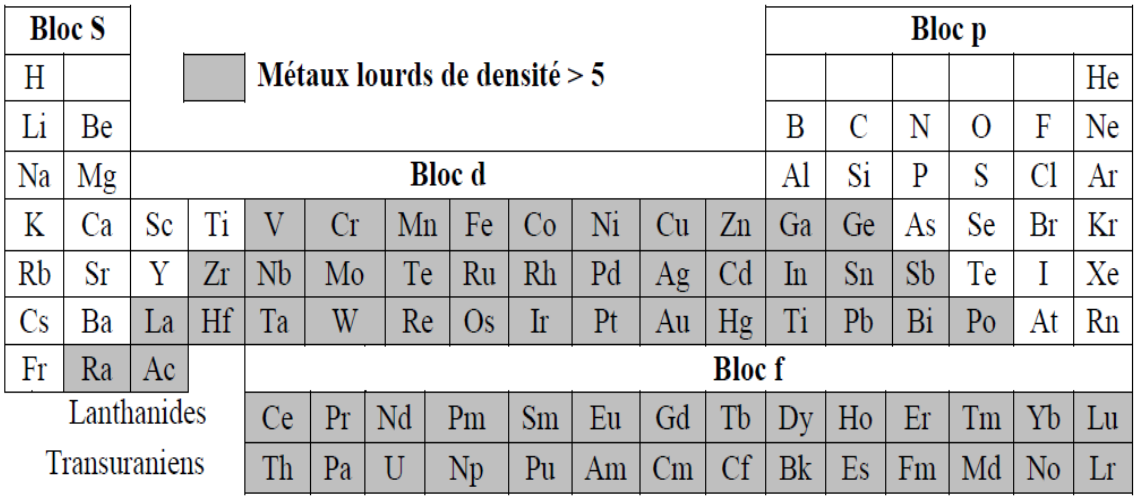


Figure I.1. Classification périodique des éléments : classe des métaux lourds **[5]**.

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit: Hg > Cr >Ti >Mo > Cu > Ni > Pb > Zn **[6]**.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs, donne les normes de rejet des métaux lourds. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer **[7]**.

I.3. Sources d'émission des métaux lourds

Ils sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ceux-ci sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répondre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement **[8]** :

- Les rejets physiques de plomb : l'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an).
- Les rejets atmosphériques : Ces rejets concernent la quasi-totalité des métaux: mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998.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

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. La directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant fixe les valeurs cibles suivantes (moyennes annuelles).

- **Le plomb :** Le plomb fait partie de la grande famille des métaux lourds. Il est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Le plomb est un des métaux les plus mesurés dans l'environnement. Du fait de son interdiction dans les carburants depuis 2000, les concentrations de l'air en plomb ont fortement baissé lors des dix dernières années. Depuis, le plomb est donc principalement émis par le secteur industriel (métallurgie, production de matériaux et utilisation de minéraux non métalliques).

  La principale voie d'absorption du plomb par l'organisme est digestive, par le lait, l'eau et les boissons. Les écailles de peinture, les poussières présentes en milieu

domestique peuvent être ingérées par les jeunes enfants (2 à 3 ans) par portage main bouche.

L'absorption pulmonaire peut jouer un rôle important pour les expositions professionnelles ou pour les personnes vivant sous les rejets atmosphériques d'entreprises polluantes, puisque 20% à 30% du plomb inhalé est absorbé par l'organisme. La toxicité causée à long terme par le plomb est communément appelée « saturnisme ». Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardio-vasculaire. A forte dose, le plomb provoque des troubles neurologiques, hématologiques et rénaux. Il peut entraîner chez l'enfant des troubles du développement cérébral, avec des perturbations psychologiques et des difficultés d'apprentissage scolaire.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le plomb et ses dérivés inorganiques parmi le groupe 2B (potentiellement cancérigène pour l'homme) **[8]**.

- **L'arsenic :** L'arsenic est un élément naturellement présent dans la partie superficielle de l'écorce terrestre à une concentration moyenne de l'ordre de 2mg/kg. Différents phénomènes naturels peuvent entraîner une redistribution de l'arsenic vers l'atmosphère (érosion des roches, réactions d'oxydoréduction, activité volcanique, feux de forêt).

  Les émissions de celui-ci sont dues à l'utilisation de combustibles minéraux solides, à la combustion du fioul lourd, à la production de verre. La métallurgie est aussi une industrie émettrice d'arsenic.

  Chez l'homme, l'absorption de l'arsenic est estimée à 95 % par voie orale et à 30 à 34 % par inhalation. La voie cutanée est une voie mineure d'absorption. La grande majorité des effets liés à l'arsenic sont induits par les dérivés inorganiques (oxydes d'arsenic et arséniates).

  Plusieurs études réalisées chez des salariés, exposés par inhalation à l'arsenic (et/ou à ces dérivés), ont mis en évidence l'apparition de lésions cutanées et des troubles digestifs, le développement de cancer des voies respiratoires, ainsi qu'une augmentation du risque de mortalité par accident cardiovasculaire.

  L'union européenne a classé certains dérivés de l'arsenic comme « substances que l'on sait être cancérogènes pour l'homme» **[8]**.

- **Le cadmium :** Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Les émissions

anthropiques du cadmium sont dues à l'utilisation de combustibles minéraux solides, à la combustion du fioul lourd, à l'incinération des déchets ainsi qu'à la combustion de la biomasse. La production de zinc est aussi une industrie émettrice du cadmium.

Les deux principales voies d'absorption sont l'inhalation et l'ingestion. Par voie pulmonaire, une fraction du cadmium se dépose le long du tractus respiratoire en fonction de la taille des particules et selon l'hydro solubilité des composés (les sels les plus solubles : chlorures et oxydes sont absorbés à environ 90-100% et les sulfures à hauteur de 10 %). Cette absorption peut se poursuivre pendant plusieurs semaines, même après une inhalation unique. Par voie digestive, l'absorption est d'environ 5%. Le cadmium se concentre principalement dans le foie et les reins (entre 50 % et 70 % de la charge totale). L'exposition chronique au cadmium entraîne l'apparition d'une néphropathie irréversible pouvant évoluer vers une insuffisance rénale.

Le CIRC a classé le cadmium parmi le groupe 1 : « l'agent (ou le mélange) est cancérigène pour l'homme » (1993). En effet, différentes études réalisées en milieu professionnel, et correspondant à des expositions par inhalation, ont montré une augmentation significative de la mortalité par cancer pulmonaire **[8]**.

- **Le nickel :** Le nickel représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre. A l'échelle mondiale, la source naturelle prépondérante est l'érosion éolienne des sols (77% des émissions naturelles). Deux secteurs prédominent dans les émissions anthropiques de nickel : la transformation de l'énergie (raffinage du pétrole et la production électrique), et l'industrie manufacturière (métallurgie, agroalimentaire, minéraux non métalliques, matériaux de construction et la chimie) avec respectivement 56% et 38% des émissions totales en 2004. Le nickel et ses composés sont absorbés par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35 % du nickel inhalé est absorbé dans le sang à partir des voies respiratoires, le reste étant éliminé. L'absorption du nickel existe également par voie cutanée. Cette voie est peu significative quantitativement mais importante cliniquement car le contact d'un objet contenant du nickel est susceptible d'engendrer des dermatites de contact (allergies). Les études chez l'homme en milieu professionnel indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation induisant une augmentation de certaines pathologies (bronchite chronique, diminution de la capacité vitale,…).

  Le CIRC a classé le nickel et ses composés dans le groupe 1 (cancérigène pour l'homme). Les différentes études épidémiologiques portant sur les effets cancérogènes du

nickel ont été basées sur des études de cohorte de travailleurs de raffineries et ont mis en évidence une augmentation du risque de cancer du poumon et du nez **[8]**.

I.4. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques **[9]**.

I.4.1.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.4.2.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 **[10]** :

- ✓ 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).

Tableau I.1. Flux des métaux lourds dans l'environnement **[7]**.

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

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

I.5. Impact des métaux lourds sur les écosystèmes

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution **[11]** :

La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations. La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests écotoxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.

I.5.1. Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, Urbanisation, agriculture….), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions **[12]**.

Le sol, comparativement à l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds comme le montre la figure I.2.

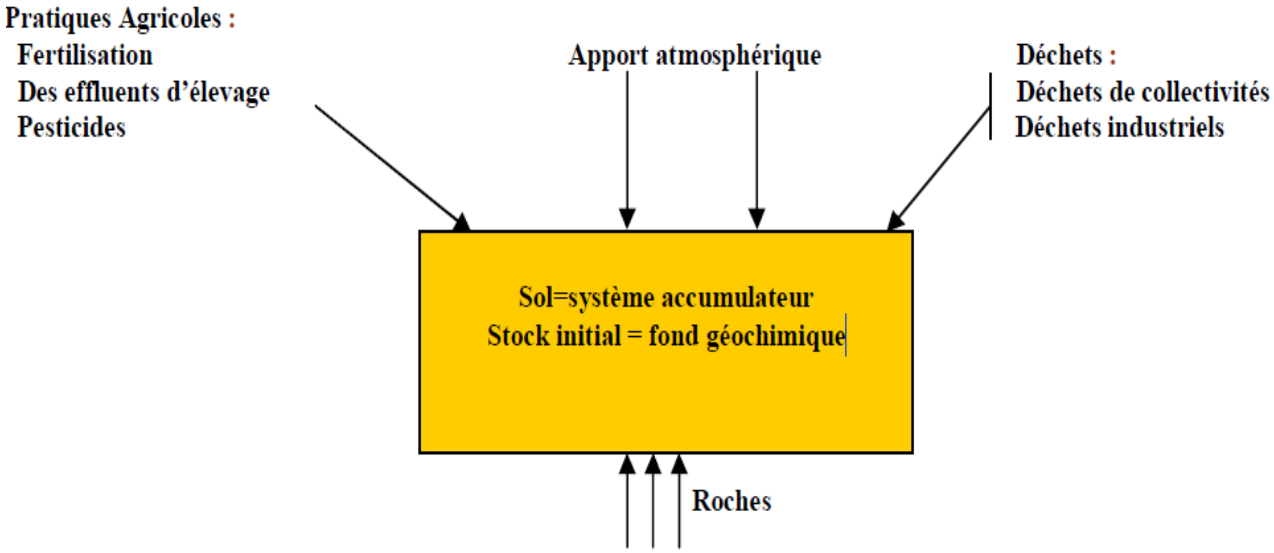


Figure I.2. Origine des éléments traces métalliques dans le sol **[9]**.

Deux principaux types de pollutions anthropiques sont responsables de l'augmentation des flux de métaux : la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles.

Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, par ruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu. En général, les sols argilo- limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les sols sablonneux **[13]**. Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, le pH augmente et réduit la mobilité des métaux lourds **[14]**.

I.5.2.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 **[15]**.

I.5.3.Contamination de l'eau

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : 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.

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexassions, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont **[16]** :

- ✓ 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'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes,
- ✓ Le potentiel redox du sol,
- ✓ La composition minéralogique du sol : (complexassions des métaux par les substances humiques).

Le tableau I.2, donne l'estimation des quantités d'éléments traces d'origines industrielles pour l'ensemble de la terre.

Tableau I.2. Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9 g. an^{-1}) **[17]**.

Elément	Air	Eau	Sol
Antimoine	3,5	18	26
Arsenic	19	42	82
Cadmium	7,6	9,1	22
Chrome	31	143	898
Cuivre	35	112	971
Plomb	332	138	759
Mercure	3,6	6,5	8,3
Nickel	52	114	294
Sélénium	6,3	41	41
Vanadium	86	33	128
zinc	132	237	1322

I.6. Impact des métaux lourds sur l'homme

Les informations précédentes nous ont révélé le caractère omniprésent des métaux lourds dans notre environnement habituel. Toutefois, les conséquences de cette omniprésence seraient moindres si elle n'était pas associée à un risque direct de contamination pour l'homme. De manière très intuitive, on comprend qu'à terme, l'homme qui peut se trouver à tous les échelons du cycle de répartition des métaux lourds dans l'environnement, va en absorber par différentes voies et devenir lui-même réservoir de métaux lourds avec des conséquences probables sur sa santé **[18]**.

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) 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 - le mercure et le plomb tétraéthyl peuvent être à l'état vapeur à température ambiante - ; 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.

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie.

1. Les êtres humains sont organisés. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.
2. Les êtres humains réagissent. Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.
3. Les êtres humains métabolisent. Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne.
4. Les êtres humains se reproduisent. Certains métaux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité.

Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement **[18]**.

Le tableau I.3 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé humaine **[19]**.

Tableau I.3. Effets de certains métaux lourds sur la santé **[20]**.

Métaux	**Effet sur la santé**
Arsenic	• Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau…) • Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Cadmium	• Potentiel toxique élevé. • Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose. • Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes.
Chrome	• Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme. • Trouble dermatologiques, anémie. • Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérigène (groupe A1, cancer prouvé chez l'homme).
Cuivre	• Effet irritant par inhalation, allergie par contact. • Lésion du foie par voie orale sur période longue.
Mercure	• Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses. • Cerveau et rein touchés. • Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique. • Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus.
Nickel	• Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible. • Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon.
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)
vanadium	• Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches.
Zinc	• Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation. • Mais, le chromate de zinc est cancérigène.

I.7. Procèdes d'élimination des métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont **[2]**:

- ✓ Adsorption ;
- ✓ Filtration par membrane ;
- ✓ Echange d'ions ;
- ✓ Electrocoagulation-floculation ;
- ✓ Fixation biologique ;
- ✓ Précipitation chimique.

Le Tableau I.4 donne l'efficacité d'élimination des métaux lourds par ces procédés.

Tableau I.4. Les méthodes d'élimination des métaux lourds.

	Mercure	Argent	Plomb	Cuivre	Zinc	Nickel	Chrome	Cadmium	Cobalt
préchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds								
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-
Echangeurs d'ions	**	**	***	**	**			***	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**

- : pas d'effet.

* : peu d'effet.

** : suffisant pour répondre aux normes en vigueur.

*** : excellent.

I.7.1. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques **[21]**.

I.7.2. Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours de ces dernières années, on peut citer les procédés à membranes. Ces derniers ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel. Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nano filtration a été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. En plus le procédé de complexations des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant Cd^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}et Pb^{2+} **[22]**. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce procédé en dépollution des eaux industrielles, mais l'utilisation de ce procédé en dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les cations présents **[23]**.

I.7.3. Les résines d'échanges

Les résines d'échanges sont très populaires, notamment pour épurer les eaux de rinçage en galvanisation. Elles sont relativement peu sélectives et fixent aussi Ca, Mg, Na ; elles sont facilement empoisonnées par les matières organiques. Leur principal inconvénient est que leur régénération produit des saumures qui à leur tour nécessitent un traitement (par exemple une précipitation) **[24]**.

I.7.4. Electrocoagulation- floculation

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. En électrocoagulation, on utilise des anodes de fer dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. Les particules colloïdales sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique, ce qui augmente et favorise la floculation. En plus de l'effet de la coagulation floculation, l'électrocoagulation peut avoir une action sur les composés oxydables (CN ; NO^{2-} ; SO_3^{2-} ; etc.) ou réductibles de certains polluants tels que les métaux lourds. Le principal inconvénient de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique **[25]**.

I.7.5. Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physico-chimique conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des imputés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité. De nombreux précipités métalliques sont peu solubles, en particulier les hydroxydes, les carbonates, les sulfures et les phosphates. Le traitement par précipitation chimique devrait s'adresser surtout aux phosphates et aux sulfures, ces derniers sont même capables d'extraire les métaux de leurs complexes **[26]**.

L'utilisation de ces précipitant dépend de quelques facteurs dont on doit tenir compte. Ces facteurs sont **[2]**:

- ✓ Le coût du réactif : sur ce plan les carbonates et les hydroxydes sont imbattables.
- ✓ La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera immanquablement dans les eaux ici les sulfures sont défavorisés.
- ✓ La séparation du précipité : elle est généralement médiocre pour tous les procédés et ne peut s'effectuer qu'avec l'aide de poly électrolytes ; les boues d'hydroxydes sont légères, très hydratées et floculant; les boues de sulfure et de phosphate sont très fines ou même colloïdales.
- ✓ La connaissance de la valeur du pH est essentielle pour savoir si les métaux restent en solution dans l'eau ou s'ils sont précipites sous forme d'hydroxyde. Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux **[27]**.

I.7.6. Fixation biologique

Les méthodes biologique de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. Des travaux intensifs ont été réalisés en Afrique du sud et notamment en Belgique. En fait des résultats forts variables ont été enregistrés avec des bactéries, des levures, des moisissures et des algues pour la rétention de plusieurs métaux lourds (Ag ; Cd ; Co ; Cr ; Hg ; Pb ; Zn ; Ni). Le pouvoir de rétention est à peu près le même que la biomasse soit qu'elle est vivante ou morte **[24]**.

I.8. 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 **[18]**.

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 **[17]**.

Le Tableau I.5 résume les normes des rejets des eaux résiduaires (effluents industriels) en Algérie et dans les pays industrialisés **[28, 29]**.

Tableau I.5. Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie **[28, 29]**.

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

Chapitre II : Biosorption

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. II existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : Gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges **[30]**.

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.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat **[30]**. La figure II.1 donne un schéma simplifié d'un phénomène d'adsorption.

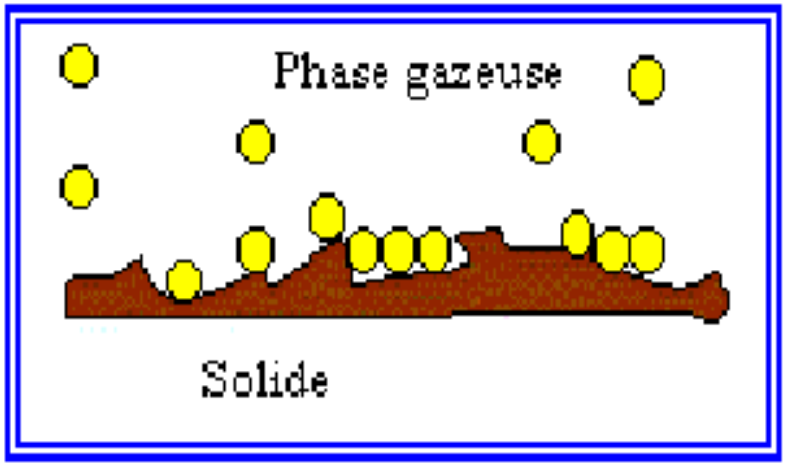


Figure II.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

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.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques **[30]**.

II.2. Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption: adsorption chimique et adsorption physique **[30]**.

II.2.1. Adsorption chimique

Dite chimiosorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/mol. D'après WEBER **[31]**, l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

II.2.2. Adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation; en effet PURI **[32]** l'a bien montré lors de l'adsorption du phénol et du paranitrophénol (C_6 H_4OH-NO_2) sur charbon actif.

Le tableau II.1.présente les différences entre les deux types d'adsorption **[30]**.

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/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. Spécificité de l'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées.

La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptibles d'adsorber certains corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté **[30]**.

II.3.1. Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constitue de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé).

Parmi les adsorbants les plus utilisés nous citons : les différentes espèces de charbons, le silica gel, l'alumine, le Kaolin, certaines aluminosilicates, les argiles, les alumines et oxydes métalliques, les résines macromoléculaires …….

II.3.2. Nature du soluté

Puisque les forces de Van Der- Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés. Puisque l'enchaînement par liaison hydrogène avec l'adsorbant joue un rôle important dans l'augmentation des possibilités d'adsorption, on peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène dans un composé chimique diminue les possibilités d'adsorption.

En général, on peut dire que chaque adsorbant à une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné **[30]**.

II.4. Propriétés des adsorbants

Beaucoup de substances chimiques de nature différente peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter certaines propriétés **[33]**:

- ✓ **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.

Tableau II.2. Caractéristiques physiques principales des adsorbants **[33]**.

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. 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 **[30]**:

II.5.1. Température

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

II.5.2. 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.

II.5.3. 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.

II.5.4. 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 $A°^2$.

II.5.5. 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.

II.6. Définition de la biosorption

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

procédés. Les groupements carboxylique, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour absorber les cations métalliques **[34]**.

II.7. Avantages de la biosorption

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

- La capacité d'adsorber et de concentrer les métaux présent en très faibles concentration (<1mg) dans les solutions.
- La sélectivité : la capacité d'adsorber sélectivement un soluté métallique tout en laissant les autres en solution.
- La capacité d'éliminer les métaux en solution en présence de contaminants organiques ou de concentration élevées en sels de Ca, Mg, de K ou de Na.
- Récupération aisée des espèces adsorbées et possibilité de recycler le biosorbant.
- C'est un procédé peu coûteux vu qu'il utilise des biomatériaux rejetés par les diverses industries. Dans ce cas le phénomène de biosorption ne dépend pas de la variabilité de la biomasse **[33]**.

II.8. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds

Les facteurs intervenant dans l'adsorption des métaux lourds sur des biosorbants sont très nombreux. Dans le cas d'une adsorption en batch, on peut citer : pH, température, temps de contact, rapport solide/liquide, degré d'agitation, force ionique et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et du métal. On s'intéressera, dans ce qui suit aux paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial, température, temps de contact, rapport solide/liquide et concentration initiale en métal **[35]**.

II.8.1. pH initial

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus de biosoption des métaux lourds en raison de son influence à la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [**36]**.

II.8.2. Température

La température est aussi une variable majeure dans les processus d'adsorption. L'étude de ce paramètre, en gardant les autres constants, permet d'identifier la nature du mécanisme de l'adsorption. Le taux de métal adsorbé est contrôlé par la nature exothermique ou endothermique de la réaction. Si le processus est exothermique une augmentation de la température entraînera une diminution du rendement d'adsorption. S'il est par contre endothermique, le rendement sera favorisé par une hausse de la température **[36]**.

II.8.3. Temps de contact

La durée du contact entre le métal et le biosorbant détermine le taux d'élément adsorbé. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant. Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court **[37, 38]**. En général, la vitesse de désorption est rapide au début du processus et devient ensuit beaucoup plus lente. Le temps d'équilibre varie d'un système à un autre et dépend de la nature du biosorbant, du métal et des conditions du milieu **[39, 40]**.

II.8.4. Concentration initiale en métal

La concentration initiale de l'ion métallique est l'un des paramètres qui conditionne la capacité d'un métal à se fixer. L'influence de ce facteur sur la biosorption des métaux a été aussi largement étudiée **[41]**. Toutes ces études s'accordent pour dire qu'une augmentation de la concentration initiale en métal diminue le rendement d'adsorption.

II.8.5. Rapport solide /liquide

La masse de l'adsorbant est aussi une variable principale dans le processus de biosorption. La capacité d'adsorption est d'autant plus élevée que la masse l'adsorbant dans la solution est importante. Cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de fixation avec la quantité d'adsorbant dans la solution **[42]**.

II.9. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel **[43]**.

II.9.1. 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 **[35]**.

II.9.2. 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 [**35]**.

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

II.10. Généralités sur les biomasses

II.10.1. Définition de la biomasse

Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des bioénergies le terme de biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique (champignons) pouvant devenir source d'énergie par combustion (ex : bois énergie), après méthanisation (biogaz) ou après de nouvelles transformations (chimiques agrocarburants) **[44]**.

La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale. Les principales formes de l'énergie de biomasse sont: les biocarburants pour le transport (produits essentiellement à partir de céréales, de sucre, d'oléagineux et d'huiles usagées) ; le chauffage domestique (alimenté au bois) ; et la combustion de bois et de déchets dans des centrales produisant de l'électricité, de la chaleur ou les deux **[45]**.

La biomasse végétale désigne la masse de matière vivante végétale présente à un moment donné dans un milieu donné **[45]**.

II.10.2. Avantages des biomasses

Différents auteurs ont révélé que les biomasses présentent certains avantages suivants **[46]**:

1. Une grande porosité, la surface spécifique peut atteindre 256 m² par gramme.
2. Une haute de capacité rétention pour les métaux contenus en trace dans les eaux.
3. Peuvent être utilisées à des températures 30 à 45°C et un pH de 2 à 8 avec une légère variation de rétention.
4. Le métal retenu par la biomasse peut être récupéré par désorption.
5. La biomasse peut être réutilisée après régénération.
6. Présentent des bonnes caractéristiques de manutention elles peuvent être utilisées dans différents cas de configurations de réacteurs (réacteur agité, lits fixes ou autres.
7. Moins chères et relativement simple à préparer.

II.10.3. Biomasses utilisées dans cette étude

II.10.3.1. Ecorce d'agrumes

A. Généralités

Les agrumes (nom masculin, de l'italien *agrumi*, de l'ancien français "aigruns" signifiant "fruits aigres") sont les fruits des végétaux des genres *Citrus*, *Fortunella*, *Microcitrus*, *Eremocitrus* et *Poncirus* (famille des *Rutaceae*), parmi lesquels on trouve les citrons, les clémentines, les kumquats, les bergamotes, les limes, les limettes, les mandarines, les oranges, les pamplemousses, les cédrats….etc. **[47]**.

Les agrumes sont originaires du Sud-Est asiatique (Chine, Nord-Est de l'Inde, Malaisie, Océanie). À partir de cette zone, la dispersion se serait effectuée vers l'Est de l'Inde, l'archipel Malais, la Chine du Sud **[47]**.

Les agrumes sont des petits arbres ou arbustes, dont la taille peut varier de 2 à 10 mètres de haut suivant les espèces. Leur frondaison est généralement dense et leurs feuilles sont persistantes, à l'exception des *Poncirus* **[48]**.

Les agrumes sont des fruits acides, riches en vitamine C. La peau du fruit est une écorce (péricarpe) composée de deux couches concentriques. La couche superficielle, rugueuse et résistante, de couleur vive souvent jaune orangé sous l'action des flavonoïdes, est nommée épicarpe ou flavedo ou encore zeste en cuisine, elle contient aussi les glandes à huiles essentielles. La couche interne, blanche et spongieuse, est le mésocarpe ou albédo, riche en pectines **[47]**.

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

B. Classification

Le terme d'agrumes correspond à 3 genres botaniques : *Citrus*, *Fortunella* et *Poncirus*. Le genre *Citrus* renferme la plupart des agrumes cultivés pour leurs fruits ou leurs huiles essentielles **[48]**.

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

Certains auteurs ne retiennent que quatre espèces sauvages dont dériveraient les espèces et variétés cultivées actuelles **[47]**.

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

Quelques hybrides:

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

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

❖ **Citrange**

Le citrange est un des hybrides les plus connus de Poncirus, et qui donne souvent d'ailleurs son nom à l'ensemble de ces hybrides de Poncirus. C'est un croisement entre citrus sinensis et Poncirus-Trifoliata c'est-à-dire un croisement d'orange douce avec un Poncirus-trifoliata, ce croisement était une tentative pour créer un citrus vigoureux et résistant au froid donnant des fruits délicieux. Cependant, la plupart des citranges sont amers **[49]**. Les citranges possèdent d'abord une rusticité intermédiaire, ils ont tous de même une résistance au froid très intéressante, de l'ordre de -12°C à -10°C, sont également très utilisés en tant que porte-greffe, donnant notamment une vigueur plus importante à l'arbre que Poncirus-trifoliata. Les citranges sont des arbustes très intéressants et décoratifs, encore rares à la vente **[50]**. La figure II.2 représente l'arbre et les fruits du Citrange.

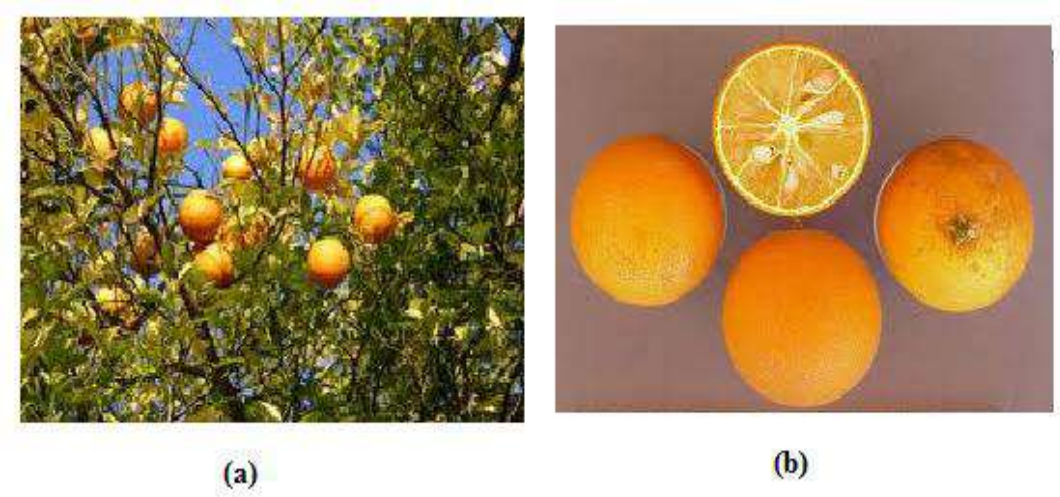


Figure II.2. (a) : Arbre du citrange **; (b) :** Citrange.

II.10.3.2. Substances pectiques

A. Définition

Les **pectines** (du grec ancien πηκτός / *pêktós*, « épaissi, caillé »), ou plus largement les substances pectiques, sont des polyosides, rattachées aux glucides. Ce sont des substances exclusivement d'origine végétale. La pectine est présente en grande quantité dans les pépins et les zestes de groseilles, pommes, coings et agrumes **[51]**.

B. Sources

Bien que les pectines soient présentes dans la majorité des tissus végétaux, le nombre de sources qui peuvent être utilisées pour une fabrication commerciale est très limité. Les caractéristiques gélifiantes des pectines dépendent de leur masse molaire et du degré de méthylation. C'est pour ceci que la pectine qui provient de différentes sources n'a pas la même capacité de gélification à cause des variations sur ces paramètres. En conséquence, seulement une teneur élevé en pectines dans un fruit ne justifie pas seule son utilisation comme source de pectines commerciales. Actuellement, les marcs de pomme et les pulpes ou écorces de citrus sont les deux sources principales de pectines commerciales. Néanmoins, ces deux types de sources produisent des pectines avec des caractéristiques légèrement différentes. Il y a d'autres sources de pectines qui ont été considérées comme la pulpe de betterave, la pulpe de pomme de terre, ou les coques de tournesol **[35]**.

Le Tableau II.3, précise la teneur en substances pectiques de quelques végétaux **[52]**.

Tableau II.3. Teneur en substances pectiques **[52]**.

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

C. Structure chimique

Les substances pectiques sont présentes dans tous les végétaux, localisées dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules où elles jouent le rôle de ciment intercellulaire, responsables de la rigidité et de la cohésion. En 1825, c'est le Français J. Braconnot qui l'isola pour la première fois et la baptisa Pectine du mot grec Pektos (ferme/rigide) **[53]**.

Elles sont associées à d'autres composants chimiques membranaires tels que cellulose, hémicellulose, lignine, par des liaisons physiques et/ou chimiques (Pilnik, Voragen, 1970).Selon l'âge des tissus, on rencontre la pectine sous deux formes (Kirk *et al*, 1967) :

- Protopectine : insoluble car liée aux autres composants.
- Acidepectique : soluble dans l'eau à froid.

La transformation progressive du protopectine en pectine soluble se fait au cours de la croissance cellulaire, selon des mécanismes enzymatiques complexes qui aboutissent au ramollissement des tissus végétaux. (Thibault, 1980).

La molécule de pectine se présente sous la forme d'un polymère linéaire d'acides D-galacturonique joints en α (1-4) par une liaison glycosidique. La chaîne pectique, à l'état solide ou en solution présente une configuration spiralée avec un pas de 3 (figure II.3).Le long de la chaîne principale, est présente toute une série de substitutions qui en font rarement une structure homogalacturonique simple. Les fonctions acides carboxyliques sont plus ou moins estérifiées par du méthanol (Fishman*etal*., 1986) **[53]**.

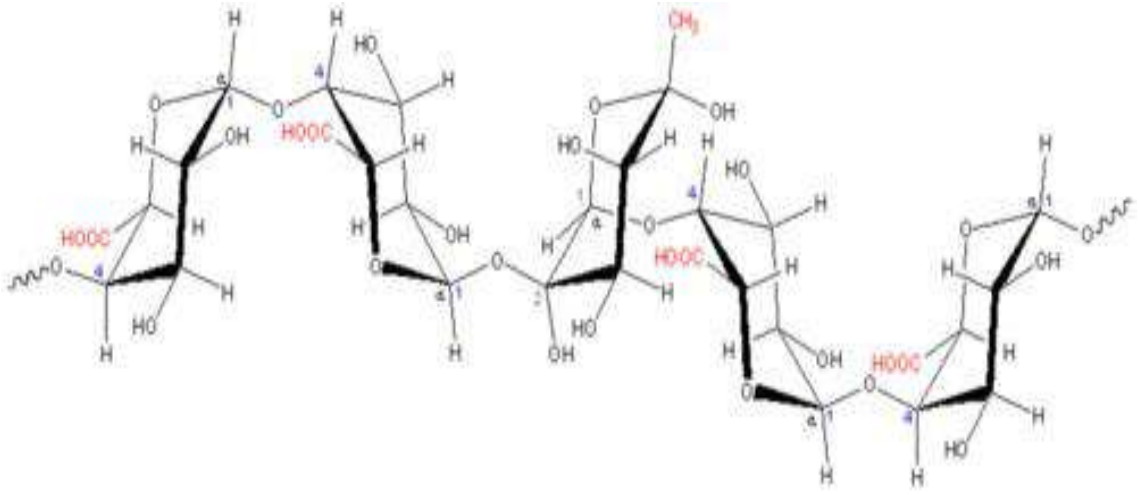


Figure II.3. Structure chimique de la pectine **[54]**.

On définit ainsi le Degré de Méthoxylation (DM) des pectines comme étant le nombre de fonctions carboxyliques méthylènes pour cent motifs d'acide galacturonique de la chaîne principale.

Les mêmes fonctions acides peuvent, au cours du traitement industriel de déméthylation en milieu ammoniacal, être amidées. Dans ce cas, on parlera du DA (Degré d'Amidation).

Les fonctions acides sont souvent neutralisées par la présence d'ions mono ou divalents tels que $Na^+/K^+/NH_4^+/Ca^{++}$.Des ramifications, principalement constituées par de courtes chaînes latérales de sucres neutres (galactanes, arabanes, xylanes,…) sont rattachées aux fonctions hydroxyles secondaires (C2 ou C3)de la chaîne principale (Rombouts et Pilnik, 1980).

Les pectines sont donc principalement caractérisées par leur teneur en acide galacturonique (AG), la longueur des chaînes d'acides galacturoniques (masse moléculaire) et le nombre de substituant autre qu'osidiques DM (ou DE) et DA.

D. Extraction

La pectine contenue dans les fruits a de tout temps été utilisée, *in situ*, par la ménagère, pour la gélification des confitures. Ce n'est qu'au début du XXe siècle que la pectine a fait l'objet d'une extraction industrielle, dans le but de compenser dans un premier temps la faible teneur en pectine de certains fruits (May, 1990). Aujourd'hui la pectine est très largement utilisée dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique pour ses propriétés gélifiantes, stabilisantes ou viscosifiantes.

L'extraction industrielle de la pectine se fait à partir des sous-produits de l'industrie des jus de fruits. Marcs de pommes et écorces d'agrumes sont les sources principales et abondantes de pectine en raison de leur richesse en protopectine et en acide pectique. La pectine de pomme est plus riche en sucres neutres et en amidon (qui constitue le « ballast ») mais moins riche en protéines et calcium que la pectine d'agrumes.

Le procédé d'extraction est basé sur l'hydrolyse en milieu acide et chaud de la protopectine qui se transforme en acide pectinique. Le jus obtenu est traité par de l'isopropanol, afin de précipiter la pectine. Le coagulum, à l'aspect fibreux, est lavé, pressé, séché sous vide, puis broyé pour obtenir une poudre fine (Kirk *et al*. 1967). Les réglages de la température, du pH et du temps de l'hydrolyse permettent de prédéterminer le DM de la pectine. Les pectines ainsi extraites, ont le plus souvent un DM compris entre 55 et 75 % (pectines HM). Leur masse moléculaire est généralement élevée. Les pectines LM sont obtenues par des estérifications chimiques, acides et/ou alcalines des pectines HM (May, 1990) **[53]**.

E. Propriétés chimiques

Les molécules d'acide uronique possèdent des fonctions carboxyles. Cette fonction confère aux pectines la capacité d'échanger des ions. Dans le cas des parois végétales, ces ions sont surtout le calcium provenant de la circulation apoplasmique. Ces ions bivalents ont la capacité de former des ponts calciques entre deux groupements carboxyles de deux molécules de pectine différentes. La cellule contrôle la proportion de fonction carboxyle. En effet, elle peut estérifier de manière réversible ses fonctions en les méthylants par une pectine-méthylestérase. Selon la proportion de monomères méthylés ou non, la chaîne est plus ou moins acide. Cette acidité est également contrôlée par des pompes à protons régulé notamment par l'auxine. La concentration forte en protons provoque alors le remplacement du calcium **[55]**.

Les pectines possèdent des propriétés épaississantes, stabilisantes et surtout gélifiantes.

F. Solubilité et précipitation

Solubilité des substances pectines dépend **[56]** :

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

Les pectines hautement méthylées sont très solubles dans l'eau **[56]**.

D'une façon générale, un polyholoside constitué de monomères identiques non substitués liés entre eux par des liaisons (1-4) est insoluble dans l'eau par ce que les molécules, du fait de cette régularité structurale, peuvent facilement s'associer entre elles par de très nombreuses liaisons hydrogènes **[57]**.

Tout facteur tendant à diminuer les possibilités d'association intermoléculaires contribue donc à augmenter la solubilité des macromoléculaires. Ces dernières peuvent être d'ordre stérique (présence de substituant) ou chimique (présence de groupes de liaisons ionisés) **[57]**.

L'hydrosolubilité des substances pectiques croit avec le DM (degré de méthylation) ; elles sont également solubles dans le formanide, le diméthyle-formanide, et le diméthylsulfoxyde **[58]**.

Les substances pectiques d'un DM supérieur à 50 % ne sont pas précipitées par les cations polyvalents, qu'une pectine dont les fonctions acides libres sont regroupées dans une partie de la macromolécule se montrera sensible à la présence de cations**.** Elles sont précipitées par les

solvants organiques (isopropanol, éthanol, acétone…), par les cations (Na, Ca, Cu, Al...), NH_4 quaternaire et par les polymères basiques **[57].**

G. Viscosité

Comme pour toutes les macromolécules, la viscosité des substances pectiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire, la mesure de la viscosité est utile pour étudier leur dégradation ou pour évaluer leur masse moléculaire **[57].**

Dans l'eau, les substances pectique forment des solutions visqueuses, les solutions diluées (C<0,5%) ont un comportement newtonien, les solutions plus concentrées sont rhéofluidifiantes**.** La viscosité des pectines dépend de leur masse moléculaire, du DM, de la présence d'électrolytes et du pH **[59]**.

La viscosité des pectines diminue avec le degré d'estérification, tandis qu'elle augmente rapidement avec la concentration en pectine de la solution **[60]**. La viscosité des solutions des pectines totalement méthylées est indépendante du pH au contraire des solutions de pectines comportant des fonctions carboxyliques libres. En effet, ces groupes acides peuvent s'ioniser par élévation du pH provoquant une répulsion électrostatique et une augmentation de volume hydrodynamique de la macromolécule, ce qui entraîne un accroissement de la viscosité **[59]**.

H. Propriétés gélifiantes

Les substances pectiques peuvent former des gels qui sont des réseaux macromoléculaires tridimensionnels **[54].** Les substances pectiques hautement méthylées (HM) et faiblement méthylées (FM) donnent des gels dans des conditions différentes :

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

Ces pectines (DE = 60-75%) forment des gels non thermoréversibles à texture courte et cohérente, dans des milieux dont l'extrait sec est supérieur à 60% et le pH compris entre 2.5 et 4. L'addition de sucre permet une diminution de l'hydratation par fixation de l'eau, quant à la baisse du pH, elle a pour rôle un déplacement de l'équilibre de dissociation de la fonction acide et donc une diminution de la charge (diminution de la répulsion entre les groupes **[54]**.

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

Les pectines faiblement méthylées (FM), forment des gels thermoréversibles par interaction avec le calcium présent dans le milieu, le pH et la teneur en sucre sont des facteurs secondaires, influençant la vitesse et la température de gélification. L'ion Ca^{2+} prendrait par à neuf liaison de coordinence avec deux oxygènes des liaisons glucosidiques, deux oxygènes

des cycles, deux fonctions acides et trois fonctions alcools formant ainsi le modèle de la **boite à œuf [61]**.

II.10.3.3. Applications

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

Dans les applications non-alimentaires, la filière principale est l'industrie pharmaceutique. Dans ce domaine, les pectines contribuent aux activités anti-métastasique, immunostimulante, antiulcère, antinéphrétique, antityphoïde, antidiarrhée, anticholestérol et pour la délibération contrôlée de médicaments. Il existe d'autres applications comme stabilisants d'émulsions d'huile et eau, films biodégradables, agent d'apprêtage pour papier et textiles, préparation de membranes d'ultrafiltration et d'électrodialyse ou comme solution sulfurique dans les accumulateurs de plomb **[62]**.

Chapitre III :
Etude expérimentale:
Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'étude expérimentale, réalisée au sein des laboratoires du hall technologique et du laboratoire de recherche matériaux et environnement (LME) de l'université de Médéa, a été consacrée à la valorisation des biomasses végétales (écorces du citrange et des substances pectiques) dans le domaine de la biosorption des métaux lourds.

A cet égard, nous avons suivi les points suivants :

- Caractérisation physicochimique des écorces du citrange et des substances pectiques ;
- Etude de la cinétique de biosorption de deux métaux (cuivre et zinc) par les biosorbants ;
- Dosage des métaux adsorbés par spectroscopie UV et par compeléxométrie ;

III.2. Matériels et produits utilisés

III.2.1. Matériels

L'ensemble du matériel utilisé dans cette présente étude est le suivant :

- pH-mètre ;
- Etuve ;
- Spectrophotomètre FTIR ;
- Four à moufle ;
- UV-Visible ;
- Agitateur ;
- Plaque chauffante ;
- Tamis ;
- Thermomètre ;
- Balance ;
- Minuterie ;
- Pompe à vide ;

III.2.2. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés lors de la réalisation de cette étude sont :

- NaOH : hydroxyde de sodium : M=40(g/mol) ;
- HCl : Acide chlorhydrique: M=36,5(g/mol) ;
- NH_3 : solution d'ammoniaque : M=17,03(g/mol) ;

- Ethanol : C_2H_5OH ;
- Méthanol : CH_3OH ;
- EDTA : l'acide éthylène diamine tétraacétique : M= 292,25(g/mol) ;
- NET: noir d'oriochrome : Eriochroschwarz T, M= 461,39(g/mol) ;
- Phénolphtaléine ;
- $CuSO_4\,5H_2O$: sulfate de cuivre hydraté : M= 249,69 (g/mol) ;
- $ZnSO_4\,7H2O$: sulfate de zinc hydraté : M= 287,55(g/mol) ;

Cuivre

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé dans la fabrication de matériel électrique (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm). Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le sulfate de cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement. Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes **[63]**.

Zinc

Le zinc entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins. Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minerai, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones

portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure **[64]**. Le zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux métallo enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans divers processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication. Le zinc est un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées chez l'homme. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés. En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique: maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs **[65 -66]**.

III.2.3. Matériel biologiques

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

III.2.3.1. Ecorces du citrange

- ✓ **Isolement de la matière végétale**

  Les fruits du citrange ont été récoltés à partir des arbres du citrange cultivés dans la région d'Ain D'Heb située dans la wilaya de Médéa plus précisément au niveau de l'université de Médéa. Ces fruits ont été récoltés en fin de maturité et ils ont été sélectionnés de façon à ne retenir que les fruits sains. Le citrange dont le poids oscille entre 100g et 120g. Les fruits ont été lavés à l'eau de robinet et épluchés à la main afin de récupérer les écorces (albédo et flavedo). Ces derniers ont été coupées en petits morceaux à la main avant d'être séchés dans l'étuve à 50°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

- ✓ **Broyage et tamisage**

  Après le séchage, les écorces ont été broyées dans un moulin électrique puis tamisées. La gamme granulométrique choisie pour ce travail est la suivante : $0.2<ø<0.63$ mm.

III.2.3.2. Pectines

Les pectines utilisées dans cette étude sont des pectines industrielles fournies par Sigma Aldrich. Ce sont des pectines extraites à partir des écorces du citron (Pc) et des marcs de pommes (Pp). Il s'agit d'une poudre très fine de couleur jaune pâle pour celle issue des écorces du citron et marron clair pour les pectines de pommes.

III.3.Caractérisation physicochimique des biosorbants

III.3.1.Ecorces d'agrumes

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

III.3.1.1. Détermination de la teneur en humidité

En pratique, tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se charge d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance, se font piéger dans la structure, même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètre **[2]**.

Donc pour la détermination de cette quantité d'eau piégée les écorces du citrange, nous avons réalisé le mode opératoire suivant :

Dans un creuset 2 g d'écorces sont pesés (m_0). Ensuite le creuset est placé dans une étuve à 110°C pendant une 3 heures. A la fin (après refroidissement) la masse du creuset à nouveau est déterminée (m_1).

La formule suivante permet le calcul du taux d'humidité relatif des écorces

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

Avec :

m_0: masse du creuset remplis avant séchage en (g)

m_1: masse du creuset remplis après séchage en (g).

III.3.1.2.Détermination densité réelle

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau **[33]** :

$$dr = \frac{\rho r}{\rho eau} \qquad \text{(III.2)}$$

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

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

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

Où :

d_r : la densité réelle,

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

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

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

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

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

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

III.3.1.3.Détermination de la densité apparente

La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble de fraction solide et des pores. Elle est déterminée par la méthode suivante **[2]**:

L'opération consiste à peser une éprouvette de 5 ml vide, la remplir avec les écorces jusqu'à 5ml puis, la repeser. La formule suivante permet le calcul de la densité apparente des écorces :

$$dapp = \frac{(m_1 - m_0)}{V} \qquad \text{(III.4)}$$

Où :

m_o: masse de l'éprouvette vide (g).

m_1: masse de l'éprouvette remplie (g).

V : volume totale de l'éprouvette (ml).

III.3.1.4.Détermination de la porosité totale

La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide **[2]**. La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}).

Dans une éprouvette de 10ml, une quantité d'écorces du citrange est mise jusqu'à un volume V_1, soit une masse m_1, puis un certain volume du méthanol est ajouté jusqu'à un volume totale V_T soit une masse m_2 **[67]**. La porosité (ε) est calculée par la formule suivante:

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_{app}} = \frac{\left[\frac{m_2 - m_1}{\rho_{met}}\right] - V_2}{V_1} \qquad (IV.5)$$

Avec :

m_1 : la masse de l'éprouvette remplie du solide (g).

m_2 : la masse de l'éprouvette remplie du solide et de méthanol (g).

V_2 : volume du méthanol absorbé par le solide (ml).

V_T : volume total dans l'éprouvette (ml).

ρ_{met} : densité du méthanol (g/cm^3).

III.3.1.5. Résultats

Les résultats de la caractérisation physicochimiques des écorces du citrange utilisés dans cette étude sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau.III.1. Caractérisation des écorces d'agrumes.

Paramètre	**Granulométrie**		
	0,2mm	0,315mm	0,63mm
H(%)	14	13	15
Dr	1,28	1,35	1,26
d_{app}	0,4918	0,3880	0,4178
Porosité	0,5797	0,6594	0,6050

L'analyse des résultats du tableau III.1 nous a permis de tirer les points suivants :

- ✓ les écorces du citranges sont faiblement hygroscopiques avec un taux d'humidité maximal de l'ordre de 15%. Ceci probablement due au mode de conservation (endroit sec dans des flacons bien fermés). Ce niveau de perméabilité permet une bonne conservation de ces écorces.
- ✓ ils ont des densités réelles de l'ordre de 1.3 et des densités apparentes inférieur à 0.5.
- ✓ la porosité des différentes granulométries étudiées varie entre 0.57 et 0.65.

III.3.2. Pectines

Les deux pectines choisies et avant d'être utilisé comme biosorbant, elles ont été soumise à des tests physicochimiques appropriés **[35]**.

III.3.2.1. Taux d'humidité

La teneur en humidité a été calculée selon la méthode proposée Mc Cready **[68]**. Un échantillon de pectine (1g) est chauffé dans l'étuve à 110°C pendant 4h. L'échantillon est gardé pour la détermination de taux de cendre.

La teneur en humidité (H) est exprimée en pourcentage est calculée en utilisant la même équation III.1

III.3.2.2. Taux de cendres

Un échantillon de pectine (0.2g) est placé dans un creuset de porcelaine **[69]**. Ce creuset est introduit dans le four à moufle et à 600°C pendant 4h heures. A la sortie du four, le creuset est mis dans un dessiccateur jusqu'à refroidissement. Le taux de cendre est calculé par la formule suivante :

$$C(\%) = \frac{m_0}{m_1} \times 100 \qquad \text{(III.7)}$$

Avec :

m_0 : masse initial de la pectine en(g).

m_1 : masse de la pectine après incinération en (g).

III.3.2.3. Détermination de degré d'estérification (DE)

La détermination du degré d'estérification a été faite par la méthode titrimétrique. Un échantillon de pectine (0.1g) est transféré dans un erlenmeyer de 100ml, humidité par 0.4ml d'éthanol, l'ensemble est dissous dans 20ml 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. La solution précédente 10ml 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'à 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 suivant **[70]** :

$$DE(\%) = \frac{\text{titre final}}{\text{titre initial+titre final}} \times 100 \qquad \text{(III.8)}$$

III.3.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformes de fourrier (FTIR)

Les spectres FTIR ont été obtenus pour des pastilles de pectine/KBr, la proportion de pectine étant de 1%. Pour fabriquer las pastilles, la pectine est broyée en présence du KBr, le mélange est ensuite comprimé sous une presse. Nous avons obtenus des pastilles translucides. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000cm^{-1}, avec une résolution de 8cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 128 **[35]**.

III.3.2.5. Résultats

Les résultats des différents tests physicochimiques réalisés pour les deux pectines Pc et Pp sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Caractérisation des pectines.

Paramètre	**Pectines**	
	Pp	**Pc**
H (%)	9,5	13
C (%)	25.1	22.9
DE (%)	53,48	46,6

Les résultats obtenus montrent que :

1. Les deux pectines ont une teneur en humidité inférieure à 15%. Donc ce sont des pectines faiblement hygroscopiques. Ce niveau de perméabilité permet une bonne conservation des pectines. Néanmoins, il faut stocker les pectines dans des flacons hermétiquement fermés et dans des endroits secs.
2. Les cendres sont souvent les oxydes des métaux restés après calcination de toute la matière organique. Donc, la pectine de pomme est riche en minéraux avec une teneur en cendres de l'ordre de 25%.
3. La détermination du degré d'estérification, montre que la pectine de pomme est dite hautement méthylée avec un degré d'estérification supérieur à 50% et qui est de l'ordre de 35,48 %, alors que celle extraite à partir du citron fait partie des pectines faiblement méthylées avec un DE de l'ordre de 46,6%. Il est à noter que le DE est un paramètre d'intérêt qui influence fortement le phénomène de la biosorption des métaux lourds.
4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'analyse des spectres FTIR des pectines donnés sur les figures III.1 et III.2 montre que :
   - l'intensité du pic à 1700 cm^{-1} est supérieure à celle du pic à 1600cm^{-1} pour Pp. 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%).
   - l'intensité du pic à 1700 cm^{-1} est inférieure à celle du pic à 1600cm^{-1} pour Pc. Ceci indique que cette pectine est riche en groupements COOH comparé aux groupements $COOCH_3$. Ce résultat confirme l'appartenance de la pectine de citron à la classe des pectines faiblement méthylées (DE<50%).

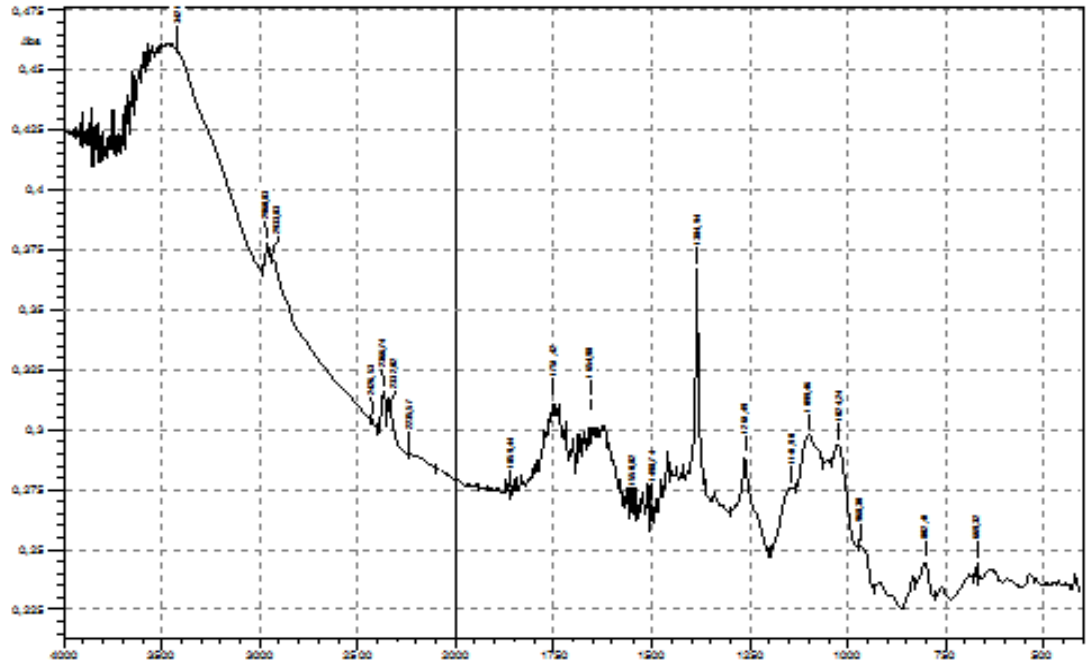


Figure III.1. Spectre FTIR de la pectine Pb.

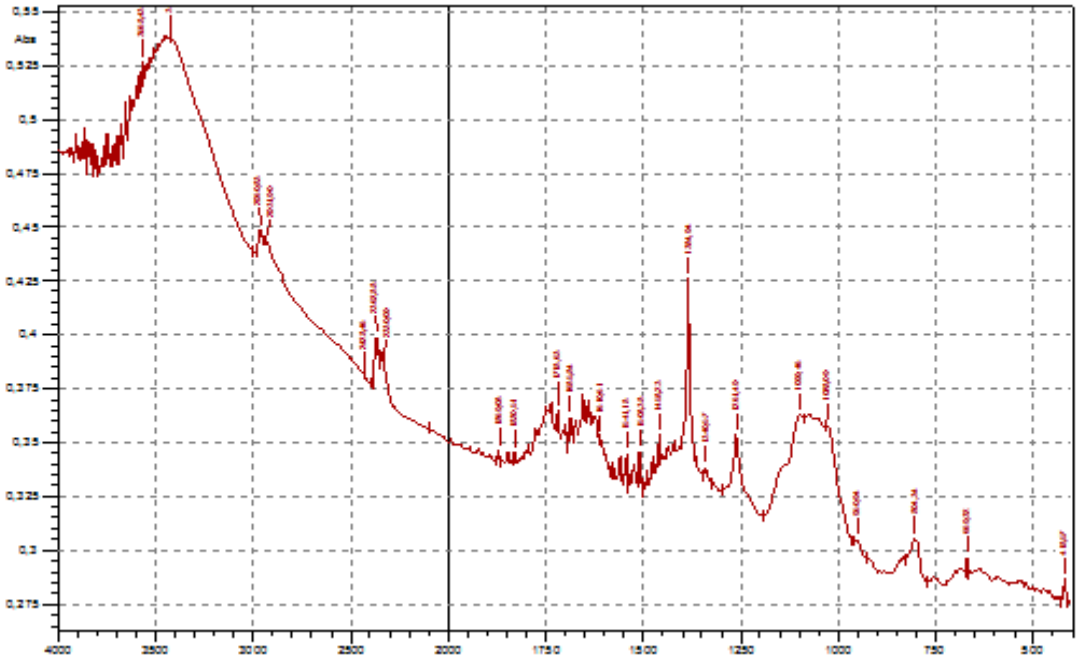


Figure III.2. Spectre FTIR de la pectine Pc.

III.4. Etude de la cinétique du biosorption

L'objectif de cette partie est l'étude de la possibilité d'utiliser les écorces de citrange ainsi que la pectine comme biosorbants pour l'élimination des ions métalliques à partir des solutions aqueuses. Les deux métaux choisis sont le cuivre et le zinc.

III.4.1. Biosorption des métaux par les écorces d'agrumes

III.4.1.1.Prétraitements chimiques des adsorbants

Au début on a utilisé des écorces d'agrumes à l'état natif telles quelles sont, mais malheureusement, les résultats obtenus étaient contradictoires. Donc, après les essais de plusieurs solutions proposées afin de résoudre les problèmes confrontés, nous avons pensé au prétraitement chimique des écorces du citrange. Il s'agit d'un traitement chimique à l'aide d'une solution basique d'hydroxyde de sodium. Ce prétraitement consiste à mettre en contact 100g d'adsorbants avec une solution de NaOH (0.5M). Le mélange est maintenu sous agitation continue pendant 10 à 20 min à la température ambiante. Après une filtration, les absorbants traités ont été lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit égal à 7. Les adsorbants ont été séchés dans l'étuve à 50°C et conservés dans des flacons en verre jusqu'à utilisation **[71]**.

III.4.1.2. Protocole de la biosorption des ions du cuivre par les écorces d'agrumes

Une quantité d'écorces de citrange est mise en contact dans un erlenmeyer avec une solution synthétique de sulfate de cuivre de volume et de concentration connus. Le mélange est maintenu sous agitation continue à une température et pH indiqués.

Il faut signaler que la cinétique de la biosorption des ions métallique du cuivre Cu^{+2} par les écorces du citrange a été étudiée sous l'influence de divers paramètres physicochimiques qui sont :

- → Granulométrie : [0.2, 0.315, 0.63] mm ;
- → Teneur en biosorbant : [1, 5, 7, 10] g/l ;
- → pH : [2, 4, 5] ;
- → T: [25, 37] °C.

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. Ces analyses permettent de doser la concentration du métal à l'équilibre, ce qui permet d'évaluer la quantité du métal retenue (adsorbée) par les écorces.

La quantité du métal adsorbée par les écorces de citrange, exprimée en mg d'ion métallique par gramme de biosorbant, est calculée par relation **[2]**:

$$q = \frac{[(C_0 - C_e)V]}{m} \qquad (IV.9)$$

avec :

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 (l),

m : masse du biosorbant introduite (g).

III.4.1.2.1. Principe de la spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm). Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde. La 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 :

$$A\ (DO) = -\log(T) \qquad (III.10)$$

Avec

$$T = \frac{I_0}{I} = e^{\varepsilon cl} \qquad (III.11)$$

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 $l.mol^{-1}\cdot cm^{-1}$).

l : elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en $mol.l^{-1}$).

III.4.1.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du cuivre

Les solutions de sels cuivriques possèdent leur propre couleur bleu pale. Mais à de faibles concentrations, cette couleur devient de plus en plus pale et par conséquent devient non mesurable par la spectrophotométrie UV-Visible. Donc on peut 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 préparés 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 à 1 $mol.l^{-1}$ 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.3.

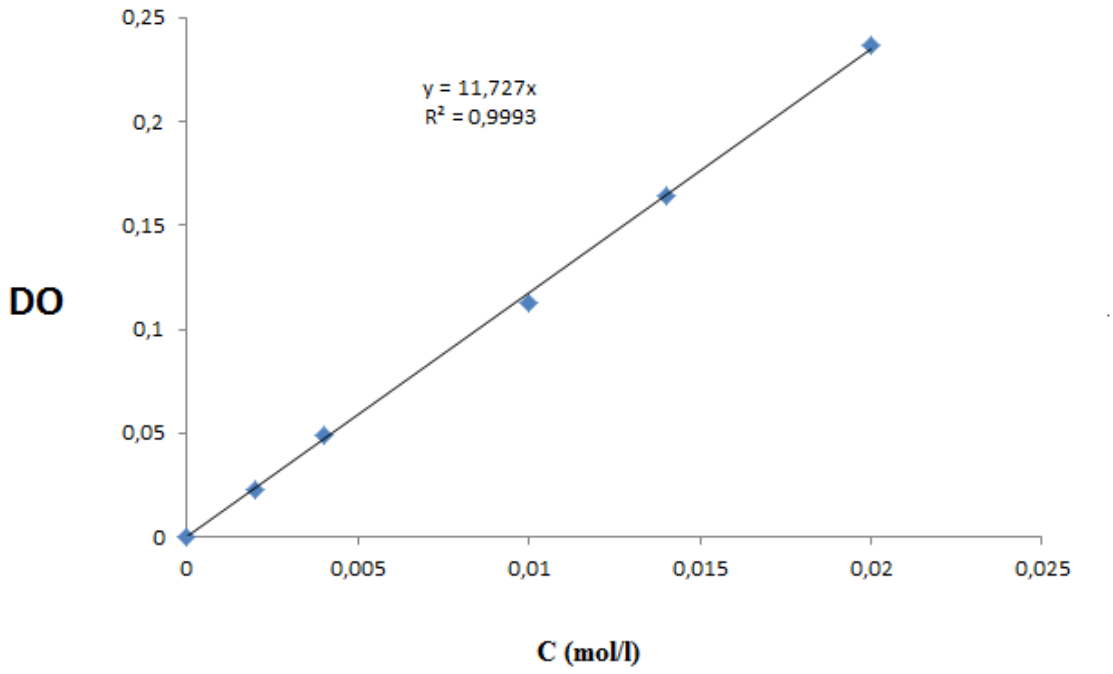


Figure III.3. Courbe d'étalonnage du cuivre.

III.4.1.2.3. Résultats

A. Effet de la granulométrie

Les résultats de la cinétique de biosorption des ions Cu^{+2} par les écorces du citrange pour les trois granulométries (0.2, 0.315 et 0.63mm) sont représentés sur la figure III.4a et III.4b

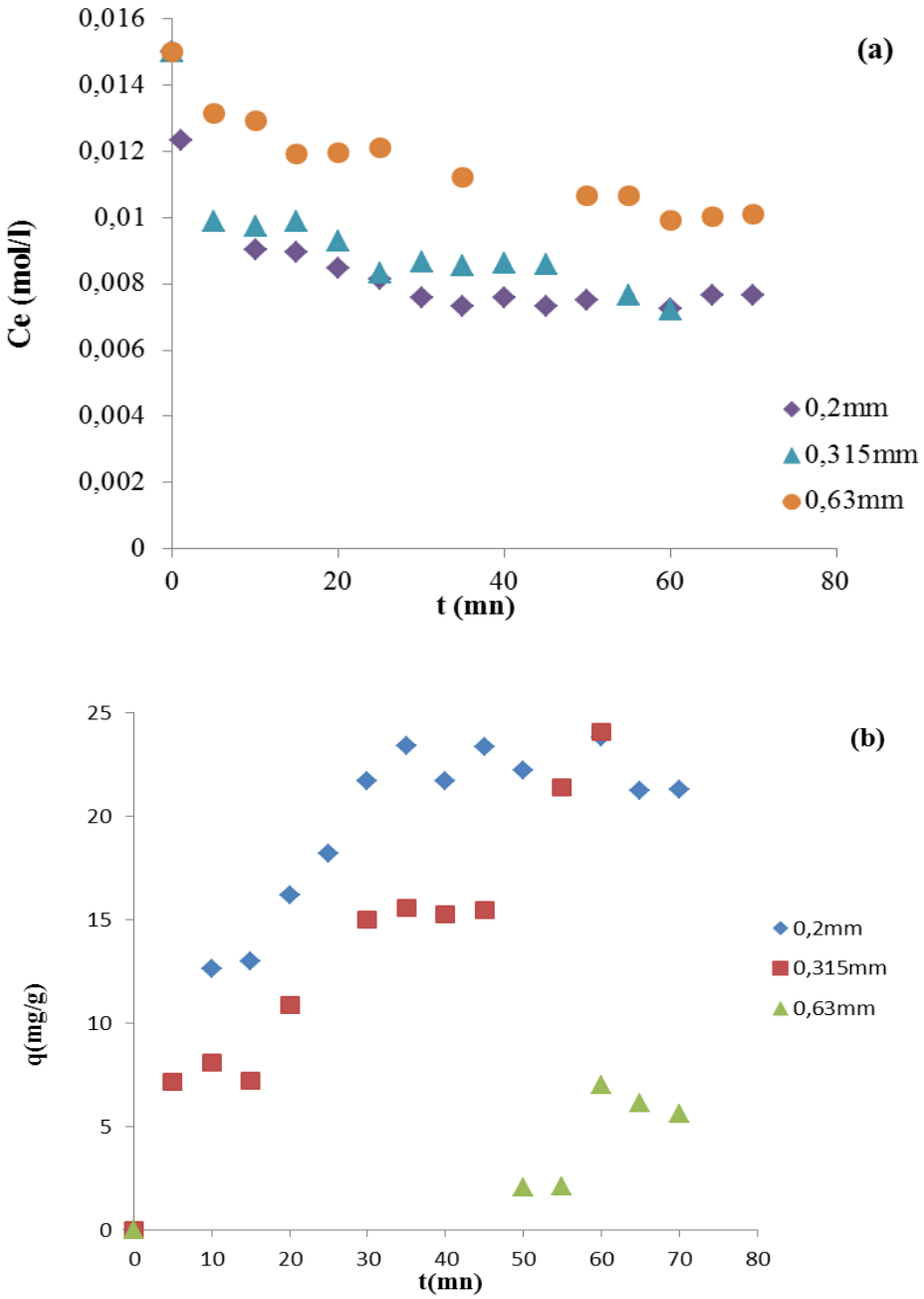


Figure III.4. Influence de la granulométrie du biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges.

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

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

L'analyse des résultats montre que la cinétique de biosorption devient plus rapide avec la diminution de la taille des particules (Figure III.4a). De plus, la meilleure élimination est enregistrée pour la plus petite granulométrie de 0.2 mm. Ceci est justifié par l'augmentation de la surface spécifique permettant une accessibilité plus facile aux sites de fixation. On note également que les capacités d'élimination des ions sont inversement proportionnelles à la granulométrie (Figure III.4b). Donc la granulométrie de 0.2 mm a été choisie comme optimale pour la suite du travail.

B. Effet de la teneur en biosorbant

Selon les résultats donnés dans la figure III.5a, l'équilibre d'absorption est observé à partir de 30min, ce temps correspond au temps nécessaire pour fixer les ions métalliques Cu(II) sur les sites de la surface des écorces impliqués dans le phénomène de la biosorption.

L'évolution du taux d'élimination (obtenu après 90 min de contact) pour les différentes teneurs en biosorbant montre une fixation dépendante de la quantité de ce dernier, soit une augmentation de l'accumulation des cations Cu(II) avec l'augmentation de la masse de biosorbant introduite (Figure III.5a). Une plus grande teneur en biosorbant offre une surface de contact plus grande.

La quantité du cuivre fixée par gramme de biosorbant en fonction du temps diminue pour des teneurs croissantes en biomasse. L'augmentation de la teneur en biomasse dans la suspension diminue le rapport de la quantité de métal fixé par gramme de biomasse comme le montre la figure III.5b.

De plus, la meilleure cinétique d'élimination des cations Cu(II) est enregistrée pour la teneur 10g/l avec une élimination maximale de l'ordre de 3.5 mg/g atteinte dès les premières 30min (Figure III.5b). Par conséquent, nous avons choisis la teneur 10g/l comme optimale.

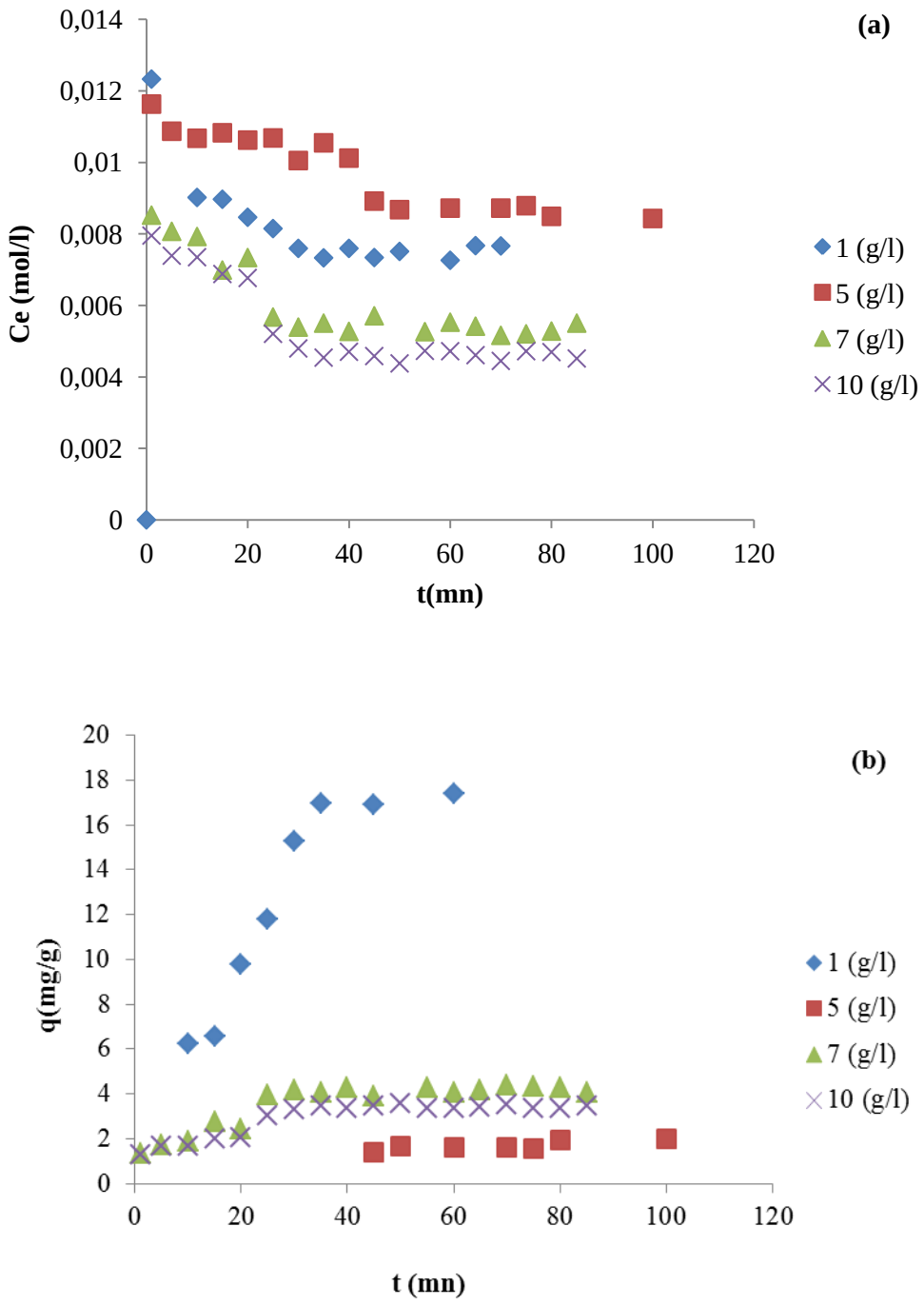


Figure III.5. Influence de la teneur en biosorbant sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges.

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

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

C. Effet de 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. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.6a, b.

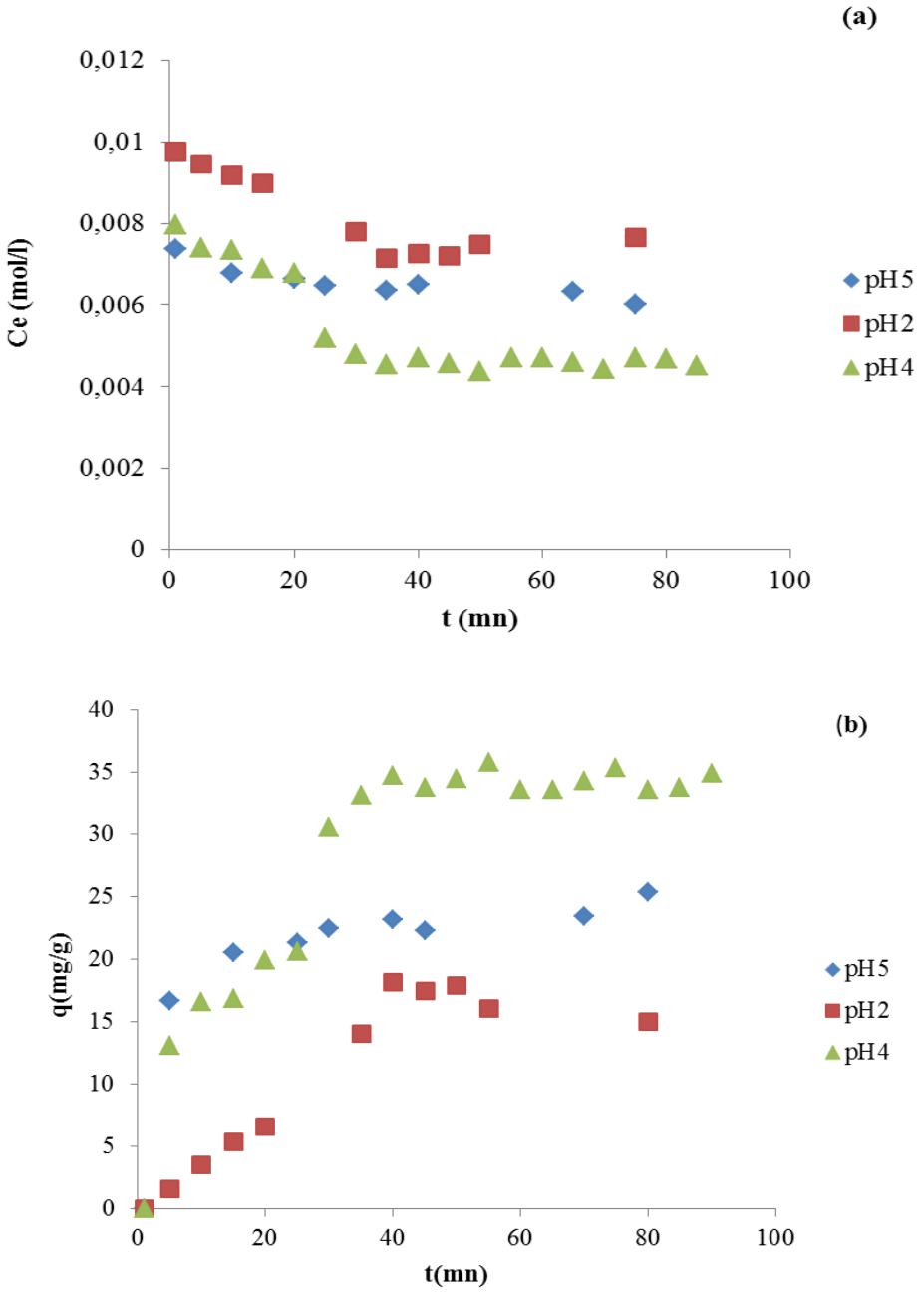


Figure III.6. Effet du pH sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges.

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

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

Les cinétiques de la biosorption enregistrées pour les trois pH étudiés sont identiques (Figure III.6a). Cependant les capacités obtenues à l'équilibre sont différentes comme le montre la figure III.6b. Nous avons une meilleure capacité de biosorption enregistrée à pH=4 avec une moyenne de 34.89 mg/g, par rapport à celle enregistrée à pH=2, et pH=5 avec des capacités de l'ordre de18.12 mg/g et 23.38 mg /g respectivement.

Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition entre les ions de H^+ et de Cu (II). Les protons en milieu plus acide (pH=2) transforment les sites actifs sous forme protonée (COOH), ayant pour résultat une diminution de la capacité des écorces de fixer les ions du cuivre. Par contre, en milieu moins acide (pH=4), une concurrence entre H^+et Cu (II) est produite. Les groupements carboxyliques commencent à libérer leurs protons et capter les Cu (II). Le nombre des sites anioniques alors est important et la capacité de biosorption est améliorée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Tassist et al.(2010).Pour la biosorption de l'aluminium par une biomasse micellaire**[72]**. Donc le pH=4 est choisi comme optimal.

D. Effet de température

Il faut rappeler ici que nous avons étudié l'effet de la température sur la cinétique de fixation des ions Cu(II) sur les écorces du citrange. Les deux températures choisies sont 25°C et 37°C. Le maintien de la température est obtenu à l'aide d'une plaque chauffante et son contrôle à l'aide d'un thermomètre.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.7a, b.

L'analyse de la figure III.7a montre que dans notre cas, la température n'a d'effet sur la cinétique de la fixation des ions Cu(II) sur la biomasse, où, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le même pour les deux températures choisies. De plus, et après 40 min de contact, les capacités d'adsorption enregistrées sont proches pour les deux températures choisies. Ceci montre bien que la température n'a pas un effet sur le phénomène de biosorption dans notre cas. Néanmoins, les données de la littérature montrent que plus la température augmente, plus le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est réduit comme le suggère Tassist et al. (2010)**[72]**. Le même auteur a constaté qu'à l'équilibre, les capacités de biosorption sont proches pour toutes les températures étudiées (25°C, 40°C, 50°C et 80°C) confirmant ainsi nos résultats. Donc la température 25°C a été choisie comme optimale pour la suite du travail.

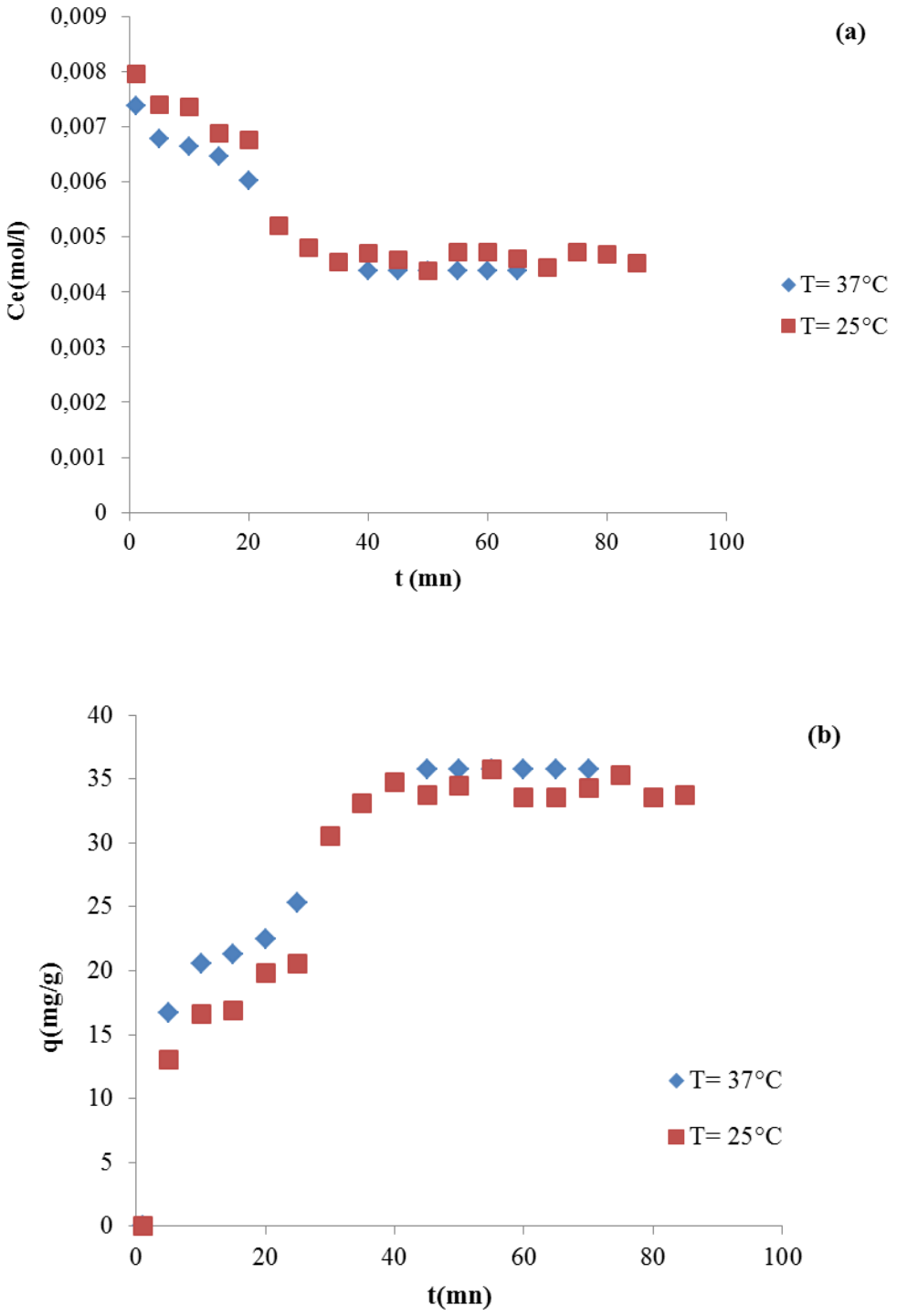


Figure III.7. Effet de la température sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges.

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

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

E. Effet de Concentration initiale de $CuSO_4$

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 10mM, 15 mM et 20 mM.

Les résultats obtenus sont données sur les figures III.8a, b.

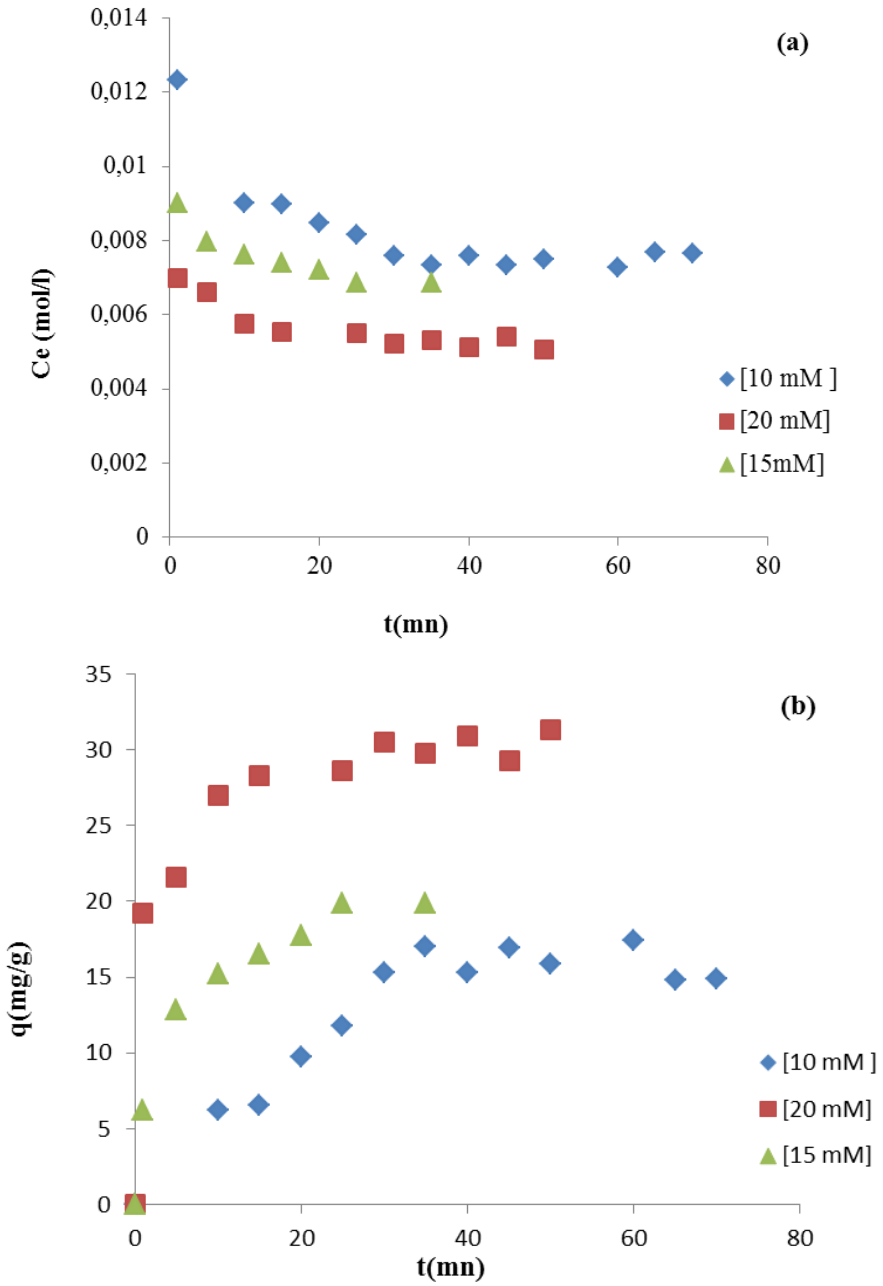


Figure III.8. Effet de la concentration initiale de $CuSO_4$ sur la cinétique de biosorption du cuivre sur les écorces du citranges.

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

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

La concentration initiale de la solution métallique influe sur la cinétique de fixation des cations Cu(II) comme le montre la figure III.8. En effet, plus la concentration de $CuSO_4$ augmente, plus la concentration résiduelle diminue (Figure III.8a). De plus, la capacité d'élimination des cations Cu(II) enregistrée pour une concentration de 20mM de $CuSO_4$ (31.31mg/g) est meilleure par rapport aux celles enregistrées pour les concentrations 10mM et 15mM et qui sont de l'ordre de 17.41mg/g et 19.86 mg/g respectivement.

III.4.1.3. Protocole de la biosorption des ions de zinc par les écorces d'agrumes

Dans cette partie nous avons suivi le même mode opératoire décrit dans la section III.5.2. La cinétique de la biosorption des ions métallique du zinc (Zn^{+2}) par les écorces du citrange a été étudiée sous l'influence de deux paramètres : pH [2, 5.5, 7.5] ; et la T [25, 37] °C. Alors que les deux autres paramètres ont été maintenus constants : Granulométrie : 0.2mm et la teneur en biosorbant : 10 g/l.

La détermination de la cinétique de biosorption a été faite par l'évaluation de la concentration résiduelle de l'ion métallique Zn(II) à différents intervalles de temps en utilisant un dosage compléxométrique par l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA).

III.4.1.3.1. Principe de dosage par l'EDTA

L'EDTA, donne, avec pratiquement tous les cations métalliques de valence deux, trois ou quatre, des chélates grâce notamment aux deux doublets non liants présents sur chacun des atomes d'azote de la molécule d'EDTA. Cette propriété va permettre de doser de très nombreux cations. La stabilité du complexe formé entre le cation et l'EDTA sera fonction du pH du milieu. Le rôle des milieux tampons sera ainsi fortement mis en évidence, les réactions se faisant alors de façon convenable à un pH donné.

Le dosage des solutions métalliques du zinc comprend les étapes suivantes :

- Prélever un certain volume de la solution métallique,
- Ajuster le pH de cette solution à 10en ajoutant une solution tampon,
- Ajouter quelques grains de la trituration du noir d'oriochrome T(NET) comme indicateur de fin de titrage,
- Titrer directement par une solution d'EDTA (0.01M) jusqu'au changement de couleur.

III.4.1.3.2. Résultats

A. Effet de pH

Les résultats obtenus sont donnée dans la Figure III.9.

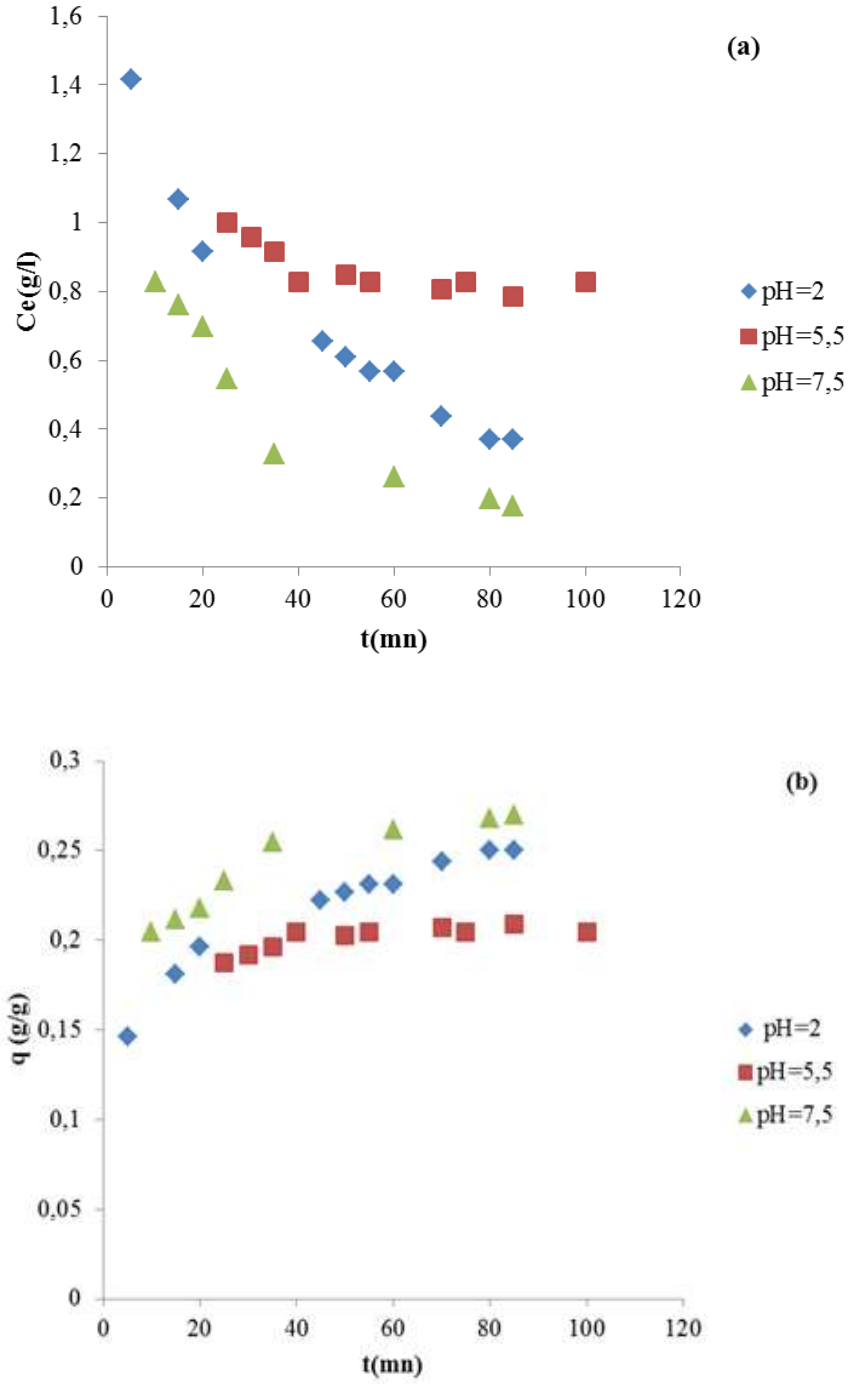


Figure III.9. Effet du pH sur la cinétique de biosorption du zinc sur les écorces du citranges.

(c) *Concentration résiduelle de Zn(II) en fonction du temps*

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

La cinétique de la biosorption enregistrée pour le pH =7.5 est meilleure par rapport aux autres pour le pH=2 et pH=5.5 (Figure III.9a) où nous enregistrons la plus faible concentration résiduelle pour le pH=7.5 ce qui correspond à la plus grande concentration adsorbée. De plus, la meilleure capacité de fixation obtenue à l'équilibre est enregistrée pour le pH=7.5 et elle est de l'ordre de 270 mg/g contre des capacités de 250 mg/g et 204 mg/g pour le pH=2 et pH=5.5 respectivement (voir figure III.9b).

B. Effet de Température

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

- La température a une influence significative sur la cinétique de fixation des cations Zn(II). En effet, nous enregistrons une diminution appréciable de la concentration résiduelle dès les premières 5 minutes (de 0.8 g/l à 0.1 g/l);
- L'équilibre est atteint aux premières 10 minutes de la cinétique ;
- La meilleure capacité de fixation est obtenue pour la température de 37°C après un temps de 10 minutes de contact et elle est de l'ordre de 278 mg/g.

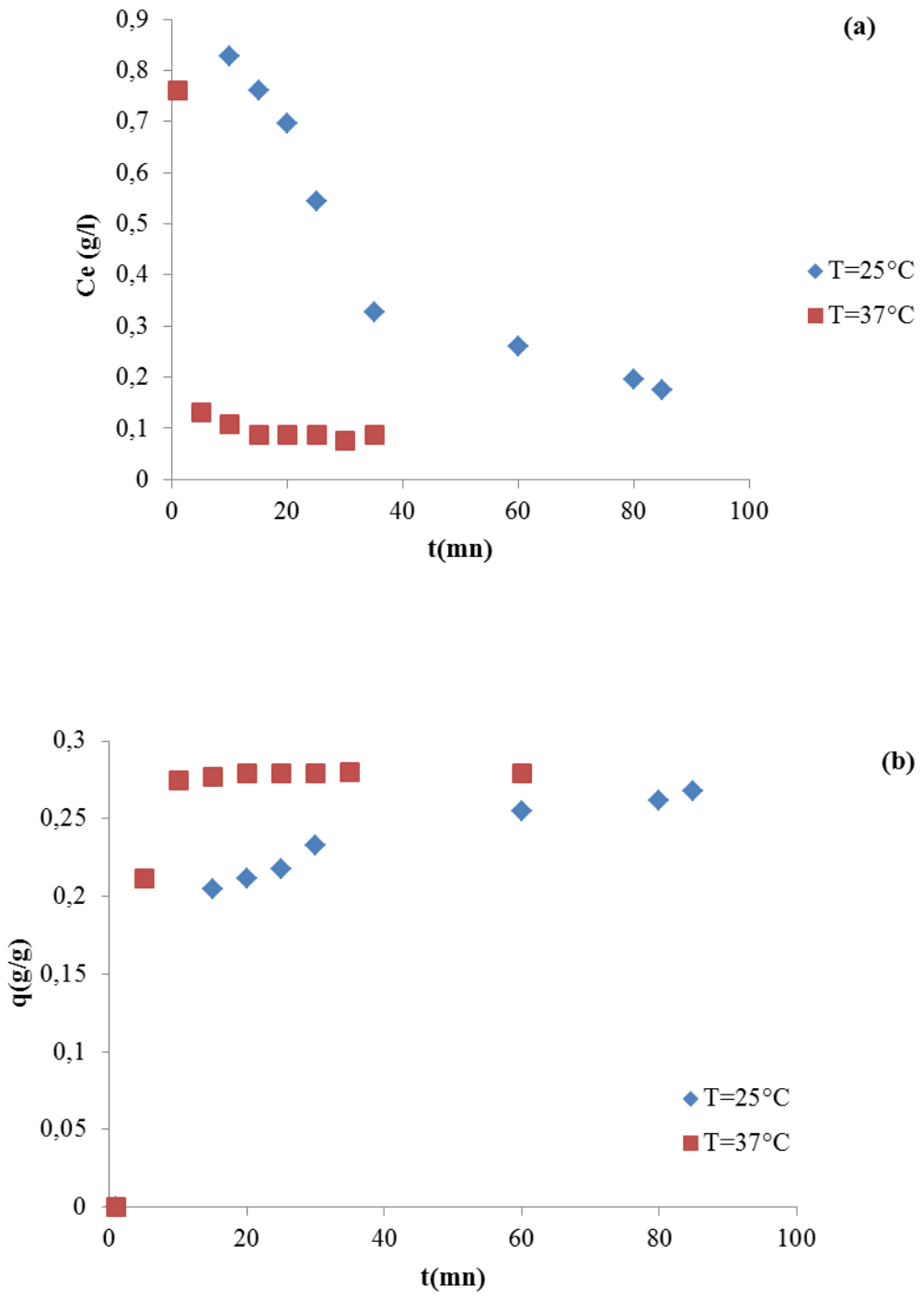


Figure III.10. Effet de la température sur la cinétique de biosorption du zinc sur les écorces du citranges.

(c) *Concentration résiduelle de Zn(II) en fonction du temps*

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

III.4.2. Biosorption des métaux par les pectines

III.4.2.1. Biosorption des ions du cuivre par les pectines

Dans cette partie, nous avons procédé à l'étude de la biosorption des cations de cuivre Cu(II) par une autre biomasse d'origine végétale. Il s'agit de la pectine, un polysaccharide extrait principalement à partir des écorces d'agrumes.

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

1- Teneur en biosorbant : 1, 5 et 7 g/l;
2- pH : 2, 4 et 5 ;
3- T=25°C, [CuSO4]=10Mm.

A. Effet de la teneur en biosorbant

L'évolution du taux d'élimination, obtenu après 150 min de contact, pour les différentes teneurs en pectine montre une fixation dépendante de la quantité de ce dernier, soit une augmentation de l'accumulation des cations Cu(II) avec la masse de biosorbant introduite (Figure III.11a, b). Une plus grande teneur en biosorbant offre une surface de contact plus grande. Donc la teneur 7 g/l est choisie comme optimale.

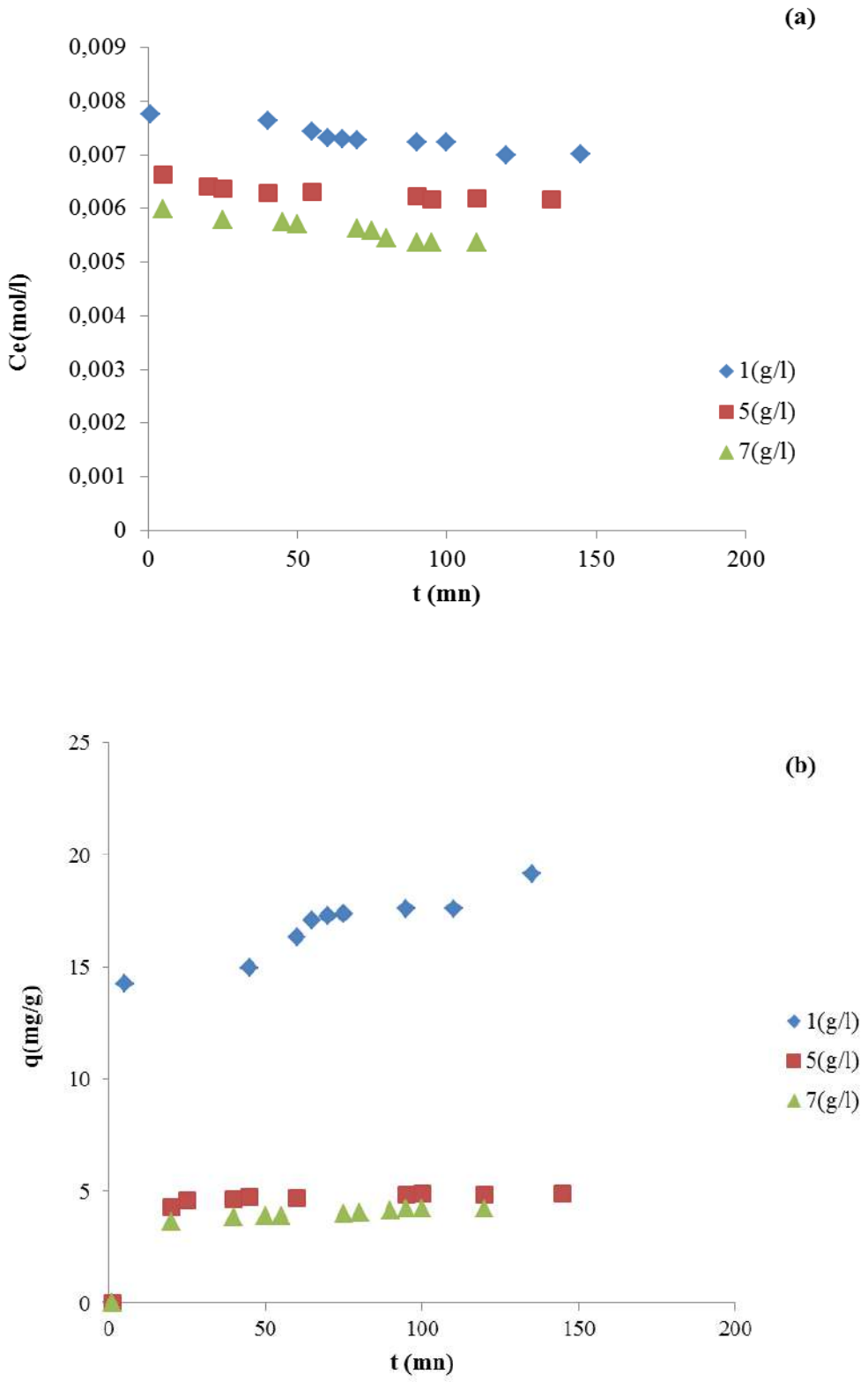


Figure III.11. Effet de la teneur en biosorbant sur la cinétique de Biosorption du cuivre sur la pectine.

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

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

B. Effet de pH

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de trois pH (2, 4 et 5) sur la cinétique de biosorption des cations Cu(II) sur la pectine avec une teneur de 7 g/l. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.12a, b.

L'examen de la figure III.12a montre que pour les trois pH étudiés, la cinétique de biosorption est rapide. Les capacités d'adsorption maximales à l'équilibre sont enregistrées dès les 15 premières minutes. Néanmoins, il faut signaler que la capacité obtenue pour un pH=5 et pH= 4 (4.24mg/g) sont meilleures par rapport à celle obtenue à pH=2 (3.25 mg/g).

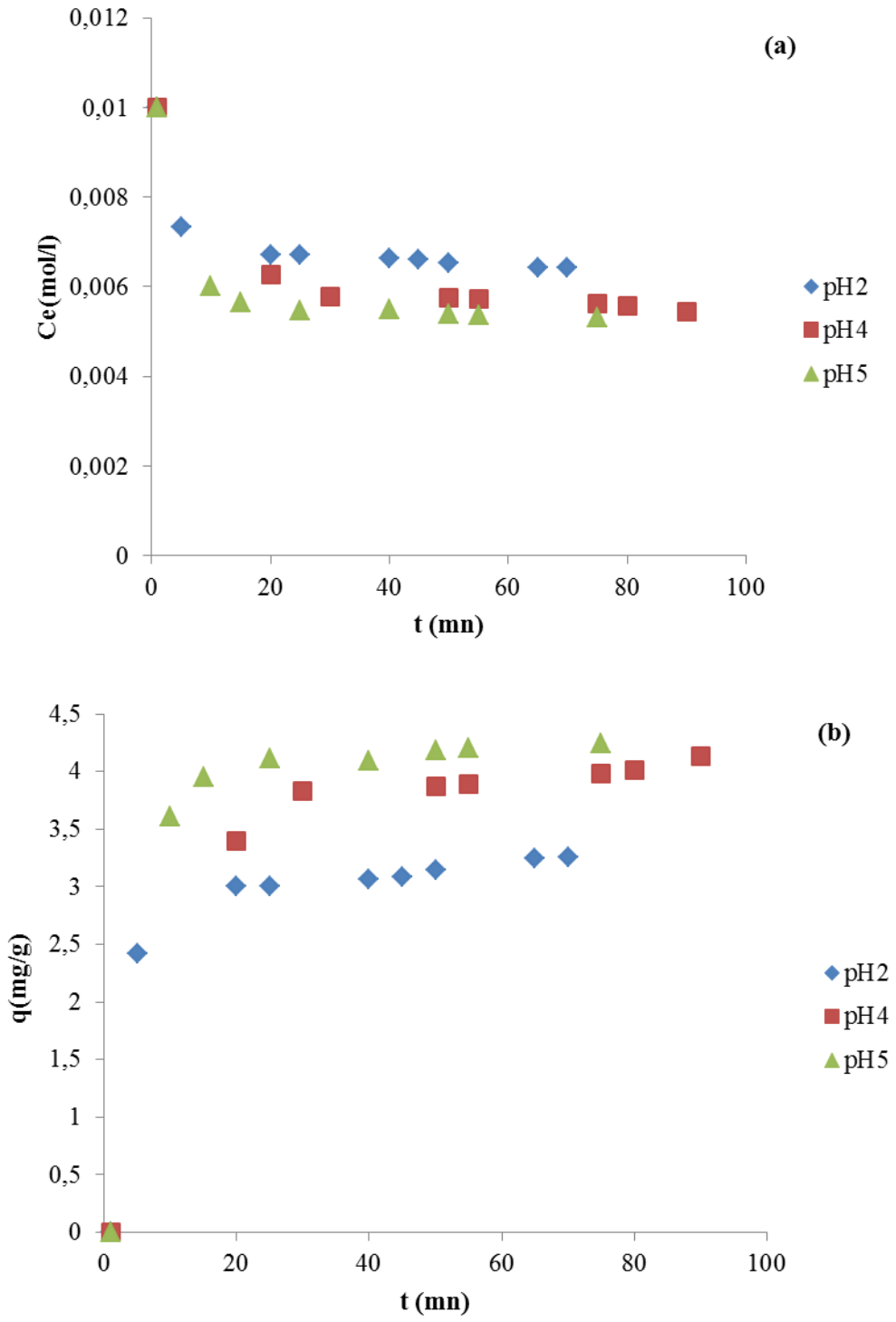


Figure III.12. Effet du pH sur la cinétique de Biosorption du cuivre sur la pectine.

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

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

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le traitement des rejets industriels chargés en métaux par biosorption constitue une technique prometteuse et peu couteuse, du fait qu'elle valorise des déchets de biomasses rejetés par diverses industries : alimentaires, pharmaceutiques…

Notre étude propose deux biomasses végétales comme biosorbants. Il s'agit des écorces du citrange, un fruit de la famille des agrumes (oranges amères) et de la pectine un polysaccharide végétal extrait principalement à partir des écorces d'agrumes.

Dans la première partie de cette présente étude, les deux biomasses utilisées ont été soumises à des caractérisations physicochimiques appropriées. Les résultats obtenus révèlent que :

- ✓ Les deux biomasses sont faiblement hygroscopiques ayant des taux d'humidité maximal de l'ordre de 15%.
- ✓ Les écorces du citrange ont des densités réelles de l'ordre de 1.3 et des densités apparentes inférieur à 0.5.
- ✓ La pectine utilisée fait partie des pectines faiblement méthylées avec un DE de l'ordre de 46.6% (DE<50%).

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence de divers paramètres sur la cinétique et la capacité de fixation des biomasses vis-à-vis de deux métaux : le cuivre et le zinc. Le phénomène de la biosorption est étudiée en termes de : granulométrie de la biomasse, la teneur en biosorbant, le pH, la température et la concentration de la solution métallique.

L'étude de la cinétique de la biorsorption de cuivre sur les écorces du citrange a permis de mettre au point les conditions opératoires optimales suivantes : une granulométrie de 0.2 mm une teneur en biosorbant de 10 g/l, un pH = 4, une température de 37°C et une concentration initiale de cuivre de 20 mM. Ces conditions permis l'obtention d'une capacité maximale de 34.89 mg/g de cuivre.

Concernant le zinc, la capacité de fixation maximale est estimée à 248 mg/g avec une teneur en biosorbant de 10g/l, un pH =7.5, une concentration de 10 mM et une température de 37°C.

La capacité de fixation des ions de cuivre par la pectine faiblement méthylée estimée avec une teneur en biosorbant de 7g/l, un pH = 5 et une température de 25°C est de l'ordre de 4.24 mg/g.

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

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

Références Bibliographique

[01] : Kadouche, S., Utilisation des Biomateriaux dans le Traitement des Eaux. Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.

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

[03] : Centre SPIN. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux Lourds). Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne. 1997.

[04] : http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf. Consulté Le14/12/2014

[05] : Huynh, T., Impacts des Métaux Lourds Sur L'interaction Plante/ Ver de Terre/ Microflore Tellurique. Thèse de doctorat, PARIS, 2009.

[06] : Berthelin, J., Bourrelier Paul-Henri., Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.

[07] : 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.

[08] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Les métaux lourds/les Sources d'émission des métaux lourds. Consulté le 14/02/2015.

[09] : Morel, R., Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).

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

[11] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Les métaux lourds/ Impact des métaux lourds sur les écosystèmes. Consulté Le 14/02/2015.

[12] : Académie des sciences., Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestion ; Rapport n°42 Août 1998.

[13] : Robert, N., C. Juste., Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol. Les cahiers du club Crin, Paris, p 15-37 (1999).

[14]: Ghodbane., Nouri, L., Hamdaoui, O., Chiha, M., Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. Journal of Hazardous materials, Volume 152, P148-158, Issue 1, 21 March 2008.

[15]: Kabata-Pendias, A., Pendias, H., Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC (1992) Press, 2nd Ed.

[16]:.Mitchell, D.J., Wild, S.R et Jones, K.C., Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environnement (1992).

[17]: Chapman, G., Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, in toxic materials in the aquatic environment. Orgon State University, WRI,Corvalis, OR, 1978.

[18]: www.valerievidal.fr . Consulté Le 28/01/2015.

[19]: Fishbein, L., Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).

[20]: http:/crdp.ac- amiens.fr/ enviro/air/ air- maj 3- p 3-1 htm. Consulté Le 15/01/2015.

[21]: Galsomies, L., Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses, Ademe édition (1999).

[22]: technique de l'ingénieur, Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J 2730-4.

[23]: Claisse, D., Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine». Travaux du RNO, p 25, 1995.

[24]: Ahmed Chekkat, F., Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surfaces usées. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.

[25]: Maou, F., Utilisation du Cr (VI) et Cr (III) dans les bains de chromage de l'entité (TTS), Thèse de magister, Université d'Annaba, 2003.

[26]: Pierre Scharef, J., Perrin, R., chimie industrielle, 2ème édition. Université d'Annaba, 2003.

[27]: Curien Hubert., encyclopédie universalise : dictionnaire des roches et minéraux. Pétrologie et minéralogie.

[28]: Académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestion ; Rapport n°42 Août 1998.

[29]: Robert, N., Juste, C., Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, p 15-37 (1999).

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

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

[32]: Puri, B. R., Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 353, 1980.

[33]: Tasist, A., Valorisation des rejets de l'industrie pharmaceutique dans le traitement des eaux chargées en métaux. Thèse doctorat, Génie de l'environnement, ENP, Alger, 2011.

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

[35]: Grini, Z., Belazouz, N., Elimination des métaux lourds à l'aide d'un biosorbant d'origine végétale, Mémoire de Master, Médéa, 2013.

[36]: Aziri, H., étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.

[37]: Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., and EL Makhfouk, M., Biosorption characteristics of Cadminum(II) onto Scolymus hispanicus L. as low-cost natural biosorbent, Desalination, 285, 66-71, (2010).

[38]: Reddy, D. H. K., Seshaiah, K., Reddy. A. V. R, Madhava Rao, M and Wang, M.C., Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, p174, 831-838, (2010).

[39]: Vinod, V.T.P., Sashidhar, R.B and Sreedhar, B., Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kongdagogu (Cochlospermum gossypium): A carbohydrate biopolymer. Journal of Hazardous Materials, p178, 851- 860, (2010).

[40]: Salim, R., Al-subu, M and Dawod, E., Efficiency of removal of cadamium from aqueous solutions by plant leaves and the effects of interaction of combinations of leaves on their removal efficiency. Journal of Environmental Management, p87,521-532, (2008).

[41]: Malokoc, E., Nuhoglu, Y and Dunder, M., Adsorption of chromium (VI) on pomac-an olive oil industry waste: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials, p138, 142-151, (2006).

[42]: Ertugay, N., and Bayhan, Y.K., Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of Agricus bisporus». Journal of Hazardous Materials, p154, 432-439, (2008).

[43]: Clervil, E., «Synthése de literature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux». Diplôme d'Ingénieure Civil, Université Quisqueya, 2007.

[44]:http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/définition/biomasse.php4. Consulté Le Le25/12/2014.

[45]: http://commons.wikimedia.org/wiki/Commons:Wiki_Loves_Africa_2014/Participate/fr. Consulté Le 25/12/2014.

[46]: Volesky, B., Schiewer, S., «biosorption of metals in: Flickinger M, Drew SW (eds) Eneyelopedia of bioprocess telochnology»: Wiley& sons, p433-453, New York (1999).

[47]: http//fr.wikipedia.org/wiki/oranger. Consulté Le 05/03/2015.

[48]: Institut national de la recherche agronomique, connaitre les agrumes www.editions-ulmer.fr/img/doc/1302189641.pdf.

[49]: http//fr.wikipedia.org/wiki/Citrange,«citrange». Article de wikipedia l'encyclopedie libre, (2014).

[50]: http://www.isolotto-pepiniere- agrumes-citrus- corse, Consulté Le 09/01/2015.

[51]: http://fr.wikipedia.org/wiki/Pectine. Consulté Le 19/02/2015.

[52]: Youcef Ettoumi, Kh., Extraction des pectines en utilisant le procédé de chauffage par induction électomagnétique. Mémoire de Magister, Médéa, (2011).

[53]: Aubree, E., Mécanismes de gélification des pectines, Systems Bio Industries. Centre de Développement Alimentaire, Baupte, Carentan. (2014).

[54]: Donaton, L., gélification et séparation des phases dans les mélanges protéines Globulaires/ pectines faiblement méthylée selon les conditions. Thèse doctorant, canada.

[55]: http://wikipedia.org/wiki/Pectin*(Propi.C3.A9t.C3.A9s_chimiques). Consulté Le 28/01/2015.

[56]: Petit, R., Les matières pectiques, Afinidad, Vol:7, p8. (1975).

[57]: Zouambia, Y., extraction, caractérisation des propriétés émulsifiantes d'un biopolymere naturel. Thèse magister, CU de Médéa, (2006).

[58]: http://fr.wikipedia.org/wiki/polysaccharide«article de wikipedia l'encyclopedia libre». Consulté Le 04/02/2015.

[59]: William, G., Twillats, J., paulknoxb and Jorn dalgaard Mikkelsen pectine: new insightsint and old polymer are starting to gel../ tends in food science and technology 17, (2006).

[60]: Salim, R., AL-subu, M., and Dawod, E., Efficiency of removal of cadamium from aqueous solutions by plant leaves and the effects interaction of combinations of leaves on their removal efficiency. Journal of Environnemental Management, p87, 521-532, (2008).

[61]: Gémeau Céline., procédé d'élaboration d'agromatériaux composite naturel par extrusion bivis et injection Moulage de tourteau de tournesol. Thèse doctorat.

[62]: Reguant Jordi & Rinaudo Marguerite., étude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale CERMAV-CNRS, BP 53,38041Grenoble Cedex 9. France ; 1999.

[63]: Pichard, A., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS.11 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p. le document est disponible sur internet :
< www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2751 >.

[64]: Stellio, Casas., Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, mytilus galloprovincialis, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin, p 314, 2005.

[65]: Gunnar. F., Nodber. G., Bruce. A., Nodberf. F., Friberg. W.L., Handbook on the toxicologie of metals. 3emeedition. Academic Press, 25 juin 2007. 1024 p. ISBN: 978-0123694133.

[66]: Pichard, A., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. INERIS. 14 mars 2005. [Page consultée le 06/05/2011]. 69p. Le document est disponible sur internet :
< http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2867 >.

[67]: Ferroudj, N., L'étude de l'adsorption de certains polluants métalliques sur une argilenaturelle. Thèse de magister, université de Skikda, 2006.

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

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

[70]: 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).

[71]: Liang, Sha., Xueyi, Guo., Qinghua, Tian., Adsorption of $Pb^{2+}$and $Zn^{2+}$from aqueous solutions by sulfured orange peel, Desalination, p70.(2011).

[72]: Tassist, A., Lounici, H., Abdi, N., Mameri, N., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (Streptomyces rimosus). Journal of Hazardous Materials, pp35-43. (2010).