

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par

un biosorbant : Cladodes du figuier de barbarie

« Opuntia ficus-indica »

Présenté par :

M^{elle} BOURNANE Thiziri

M^{elle} HAROUNE Kenza

Soutenu le 10 Septembre 2020, devant le jury composé de :

N. ALIOUANE	Maître de conférences classe A, Université A.Mira Bejaia	Présidente
S. HADDAD	Maître assistant classe A, Université A.Mira Bejaia	Examineur
K. KOUACHI	Maître de conférences classe A, Université A.Mira Bejaia	Promotrice

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Alhamdo li allah, qui nous a éclairé les voies de la science et de la connaissance et qui nous a aidées à compléter cette recherche modeste.

*Tout D'abord nous tenons à remercier Madame **K.KOUACHI** pour avoir accepté de nous encadrer et de nous diriger, pour son soutien, ses encouragements ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordée en réalisant ce travail, nous la remercions profondément pour sa compréhension, sa patience et sa politesse incomparable*

*Nous tenons également à remercier Monsieur **A.SOUALAH**, directeur du laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse de nous avoir accueillies dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi notre reconnaissance, pour tout le savoir qu'il nous a prodigué. Ce fut un honneur d'avoir pu travailler avec vous.*

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements Les membres du jury qui ont acceptés d'examiner notre modeste travail

Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes ingénieurs et techniciens qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin nous tenons à remercier nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents qui m'ont doté d'une éducation digne qui ont sacrifiés leurs vies pour ma réussite et qui m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux, je prie Dieu tout puissant de les protéger et leur raccorder une longue vie.

A ma petite Sœur je te souhaite une vie pleins de bonheur, de santé et de réussite que Dieu tout puissant te protège

A tous ceux qui me sont chers

Thiziri





Dédicaces

Je tiens à dédié ce travail

A mes chers parents pour leurs amours et leurs sacrifices. Ils m'ont encouragé et soutenue tout au long de ce travail, j'espère que je vous rendrai fières d'avantage.

A mes grand- parent paternelle

A mes grand –parent maternelle paix à leur âme

A mes chers frères: Tazieff, Branis et Samy

A mes adorables sœurs: Maya et Fatima

A tous ceux qui me sont chers Mimi



Sommaire

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATION	<i>i</i>
LISTE DES FIGURES.....	<i>ii</i>
LISTE DES TABLEAUX.....	<i>iii</i>

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Partie A Généralités sur la pollution de l'eau et les métaux lourds

I. Généralités sur la pollution de l'eau.....	3
I.1. Sources de la pollution de l'eau	3
I.2. Types de polluants.....	4
I.2.1. Polluants organiques	4
I.2.2 Polluants inorganiques	5
I.3. Paramètres de pollution de l'eau	5
I.3.1. Les micro-organismes	5
I.3.2. Les matières en suspension (MES)	6
I.3.3. Les sels minéraux.....	6
I.3.4. Les colorants	7
I.3.5. Les métaux lourds (ML).....	7
II. Généralités sur les métaux lourds.....	9
II.1. Sources des métaux lourds.....	9
II.1.1. Sources naturelles	9
II.1.2. Sources anthropiques.....	9
II.2. Répartition des métaux lourds dans l'environnement.....	10
II.2.1. Contamination des sols.....	10
II.2.2. Contamination de l'air	11

II.2.3. Contamination de l'eau.....	11
II.3. Différents types de métaux lourds	12
II.4. Toxicité des métaux lourds	13
II.5. Métaux étudiés	15
II.5.1. Cadmium	15
II.5.2. Plomb.....	18
II.6. Procédés de traitement des effluents aqueux chargés en métaux lourds	20
II.6.1. Procédés membranaires	20
II.6.2. Procédés biologiques	21
II.6.3. Procédé de transfert liquide solide.....	21
I. Généralités sur l'adsorption	24
I.1. Définition de l'adsorption.....	24
I.2. Type d'adsorption	25
I.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	25
I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	26
I.3. Mécanisme d'adsorption	26
I.4. Facteurs influençant l'adsorption	27
I.4.1. Caractéristiques de l'adsorbat	27
I.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant	28
I.4.3. Conditions opératoire.....	28
I.5. Isothermes d'adsorption.....	29
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	29
I.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
I.7. Cinétique d'adsorption	34
I.8. Thermodynamique d'adsorption.....	35
I.9. Principaux matériaux adsorbant.....	36
II. Généralités sur la bio sorption.....	37
II.1. Définition et origines des biosorbants.....	37
II.2. Classifications des biosorbants.....	37
II.2.1. Biosorbants d'origine aquatique.....	37
II.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	38
II.3. Propriétés physico-chimique des biosorbants.....	38
II.3.1. Propriétés physiques	38
II.3.2. Propriétés chimiques.....	38

II.3.3 Propriétés en suspension aqueuse.....	42
II.5. Procèdes de modification des biosorbants.....	43
II.5.1. Biosorbants modifiés par procédés physico chimique.....	43
II.5.2. Biosorbants modifiés par procédés biologiques	44
II.6. Figuier de barbarie (<i>Opuntia ficus indica</i>)	44
II.6.1. Définition.....	44
II.6.2. Origine et distribution géographique	44
II.6.3. Description botanique.....	45
II.6.4. Importance et exploitation du figuier de barbarie.....	46
II.7. Cladode.....	47
II.7.1. Structure et morphologie	48
II.7.2. Composition chimique de la cladode.....	48
II.7.3. Mucilage	50

Chapitre II: Matériels et méthode

1. Préparation de l'adsorbant.....	51
1.1. Choix de l'adsorbant	51
1.2. Situation géographique.....	51
1.3. Récolte et séchage	51
1.4. Broyage et conservation	51
2. Analyses physico-chimiques	52
2.1. Teneur en sucre (Brix).....	52
2.2. Mesure du pH.....	52
2.3. Taux d'humidité	52
2.4. Teneur en fibres.....	53
2.5. Spectrométrie d'adsorption atomique	53

Chapitre III: Résultats et discussion

1. Brix.....	56
2. pH.....	56
3. Taux d'humidité	56

4. Fibres	57
5. Courbe d'étalonnage du cadmium.....	57
 CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	 59
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	 60

LISTE DES ABREVIATIONS

ETM	Eléments traces métalliques
POP	Polluants organiques persistants
PCB	Polychlorobiphényles
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
SO₄²⁻	Sulfate dissous
MES	Matière en suspension
AFNOR	Association française de normalisation
ML	Métaux lourds
ATSDR	Agence pour le Registre des Substances Toxiques et Maladies
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
X, γ et β	Rayonnements nucléaires
DCO	Demande chimique en oxygène
Ca(OH)₂	Hydroxyde de calcium
Mg(OH)₂	Hydroxyde de magnésium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH₄OH	Ammoniaque
CaO	Oxyde de calcium (chaux)
K_d	Coefficient de distribution
K_p	Coefficient de partage
C_s	Concentration de saturation
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SBET	Surface brunauer-emmett-teller
V_{t pores}	Volume totale des pores
V_{micropore}	Volume des micros pores
ρ	Masse volumique
CNRS	Service Central d'Analyse de Solaize
COT	Carbone organique total
CRE	Capacité de rétention de l'eau
CO₂	Dioxyde de carbone
N₂	Dioxyde d'azote
OFI	<i>Opuntia ficus indica</i>
pH	Potentiel d'hydrogene

H₃O⁺	Ion hydronium
FB	Fibre brute
SAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique
MF	Matière fraîche
MS	Matière sèche

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1. Paramètres de pollution de l'eau.....	8
Figure I.2. Classification périodique des éléments	9
Figure I.3. Sources de contamination des sols	11
Figure I.4. Processus de contamination de l'air	11
Figure I.5. Contamination Oued El-Herrach par des métaux	12
Figure I.6. Différents types d'éléments métalliques.....	12
Figure I.7. Effets néfastes des métaux lourds.....	14
Figure I.8. Schéma du processus d'adsorption.....	24
Figure I.9. Schéma de (a) physisorption et (b) chimisorption.....	25
Figure I.10. Mécanisme d'adsorption d'un soluté.....	27
Figure I.11. Principaux groupes de la classification des isothermes d'adsorption	29
Figure I.12. Structures chimiques des différentes fractions pariétale d'un biosorbant	42
Figure I.13. Principaux procédés de modification du biosorbant.....	44
Figure I.14. Distribution géographique du figuier de barbarie dans le monde.....	45
Figure I.15. Photographie d' <i>Opuntia ficus indica</i>	48
Figure I.16. Micrographie d'une coupe transversale d'une cladode d'OFI.....	48

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1. Appareil Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	54
---	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1. Courbe d'étalonnage du cadmium.	58
--	----

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Seuil limite de toxicité de polluants organiques	5
Tableau I.2. Concentrations des matières en suspension dans certains effluents.....	6
Tableau I.3. Flux des métaux lourds dans l'environnement	10
Tableau I.4. Principaux éléments métalliques essentiel et non essentiel	13
Tableau I.5. Principaux effets des métaux lourds	14
Tableau I.6. Caractéristiques physico-chimique du cadmium	15
Tableau I.7. Caractéristiques physico-chimique du plomb	18
Tableau I.8. Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des métaux lourds.....	23
Tableau I.9. Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique	26
Tableau I.10. Propriétés physiques de quelques adsorbants	36
Tableau I.11. Caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs	38
Tableau I.12. Principaux composés élémentaires de la peau de banane et d'orange brute.	39
Tableau I.13. Structures chimiques des quatre familles de Tanin.	40
Tableau I.14. Classification botanique de l' <i>Opuntia ficus indica</i> (OFI).	46
Tableau I.15. Intérêt de la plante <i>Opuntia ficus indica</i>	46
Tableau I.16. Principaux composants des cladodes d'OFI.....	49
Tableau I.17. Caractéristiques chimiques de quelques cladodes dans le monde	49

Chapitre II: Matériels et méthodes

Tableau II.1. Caractéristiques physiques des cladodes.....	51
--	----

Chapitre III: Résultats et discussion

Tableau III.1. Paramètres physico-chimiques des cladodes du figuier de barbarie.....	56
Tableau III.2. Absorbance des solutions standards du cadmium.	57

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une importance capitale pour la vie, elle en est le fondement. Cette source vitale est à la fois un aliment, éventuellement un médicament, une matière première industrielle, énergétique et agricole, et un moyen de transport. Malheureusement, sa qualité et / ou sa quantité sont de plus en plus affectées par les conséquences de la pollution du développement industriel et de la croissance démographique[1,2].

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet des métaux lourds connus aussi comme éléments traces métalliques (ETM) a fait l'objet d'une attention particulière. En effet, ce sont des polluants stables et persistants et ne peuvent être dégradés ou détruit mais juste transformés. La plupart de ces métaux constituent un sérieux problème de santé publique et écologique du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif.

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique s'est mobilisé à développer différentes techniques de traitement et de purification des eaux contaminées. Parmi ces techniques : les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, les procédés membranaires et l'adsorption.

L'adsorption sur charbon actif est reconnue comme l'une des meilleures techniques pour l'élimination de polluants dissouts [3]. Elle permet en effet, d'éliminer plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux [4]. Cependant, l'utilisation des charbons actifs présente certains inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement onéreux [5].

Ainsi, la recherche de sorbants bon marché, disponible et aussi performants que les charbons actifs commerciaux, s'avère utile et constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés, figurent pour la plupart des déchets d'origine aquatique et agro-industrielle tels que les biomasses microbiennes [6], les sciures de pin [7], la bagasse de canne à sucre [8], les noyaux d'olive [9]. Les résultats de ces études et, bien d'autres encore, ont montré que les bio-sorbants pourraient remplacer les charbons actifs dans les processus de traitement des eaux.

La présente étude s'inscrit dans cette optique dont l'objectif repose sur la valorisation d'un déchet local à savoir les cladodes du figuier de barbarie comme bio-

sorbant à faible coût en vue de l'élimination des métaux lourds (Cd et/ou Pb) en solution aqueuse.

Le premier chapitre porte sur la synthèse bibliographique subdivisé en deux parties. La partie A est consacrée aux généralités sur la pollution de l'eau et les métaux lourds en particulier le cadmium et le plomb et les procédés utilisés pour le traitement des effluents chargés en ions métalliques. La partie B touche aux généralités sur l'adsorption et la biosorption. Dans ce chapitre, on y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles appliqués, l'aspect cinétique et thermodynamique de l'adsorption ainsi que les facteurs influençant ce procédé.

Le chapitre deux décrit l'échantillonnage de la matrice végétale étudiée ainsi que le matériel et méthode utilisé.

Le chapitre trois regroupe les quelques résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Une conclusion générale et perspectives pour une éventuelle continuité du travail sont données en dernier.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en deux parties. La partie A représente des généralités sur la pollution de l'eau et les métaux lourds. La partie B regroupe des généralités sur les procédés de dépollution de l'eau plus particulièrement le procédé de l'adsorption et de la bio-sorption.

Partie A : Généralités sur la pollution de l'eau et les métaux lourds.

I. Généralités sur la pollution de l'eau

La qualité et la disponibilité de la ressource en eau est sans doute l'un des grands enjeux du siècle. Il faut signaler que seulement moins de 1% de cette ressource sont fiables à la consommation, car 99% de la masse totale de l'eau est soit salée (97% sont contenues dans les eaux), soit à l'état solide (2% dans les calottes glaciaires et les glaciers). La partie restante (1%) est souterraine, une proportion infime étant présente dans les lacs, l'humidité du sol, les cours d'eau et les systèmes biologiques. Malgré cette rareté en eau, l'être humain n'a pas encore reconnu ni compris que les disponibilités en eau potable se raréfient pour ne pas dire sont finies et que la préservation de l'eau doit passer obligatoirement par une meilleure gestion des polluants, essentiellement issus de ses activités.

I.1. Sources de la pollution de l'eau

Les ressources en eau sont soumises à une forte pression exercée par l'activité anthropique (agriculture, industrie, élevage, pêche, domestique, hôpitaux, etc.). Les activités anthropiques à caractère socioéconomique couplées à celles des processus naturels (érosion des sols, précipitation, évaporation, ruissellement des eaux fluviales) accélèrent la dégradation des ressources en eau de surface [10]. Cette pollution peut avoir des origines diverses :

- **La pollution domestique** : avec les déchets liquides et solides issus des activités domestiques (les produits d'entretien ou cosmétiques, les peintures, solvants, huiles,...), constituent une grande source de pollution des eaux de surface [11].
- **La pollution industrielle** : avec les rejets de produits qui peuvent causer des pollutions organiques (industries agro-alimentaires, papeteries) chimiques (tanneries, usines de textiles) ou physiques (centrales thermiques, sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer

l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité)[12].

- **La pollution agricole** : avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires (pesticides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans le stade de l'industrialisation assez avancée [13].
- **La pollution microbiologique** : avec la présence de bactéries, virus et parasites, essentiellement d'origine fécale et provenant principalement des eaux usées domestiques et des élevages agricoles et aquacoles [14].

I.2. Types de polluants

I.2.1. Polluants organiques

Les contaminants organiques (carbonés) ont longtemps été les principaux polluants. Ils peuvent augmenter la turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces modifications environnementales ont de profondes conséquences sur la population d'un milieu (disparition d'espèces, prolifération d'autres espèces). Les polluants organiques sont très variables suivant leur nature, certains étant très biodégradables (carbammates) et d'autres persistants (dioxines). Parmi ces dernières, les polluants organiques persistants (POP), les polychlorobiphényles (PCB) et les organochlorés (DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) sont particulièrement toxiques du fait qu'ils sont lipophiles. Il y a donc bioamplification de ces polluants à chaque échelon de la chaîne alimentaire, les derniers étant les plus contaminés. En effet, la présence des polluants organiques vide le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes qui vont chercher l'oxygène dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, entraînant une odeur d'œufs pourris [15].

Le Tableau I.1 regroupe le seuil de toxicité de quelques polluants organiques.

Tableau I.1.Seuil limite de toxicité de polluants organiques[15].

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	(valeur limite en mg.L ⁻¹)		
Hydrocarbures	50	50	50
Phénol	50(1000)**	10	(*)
Dinitrophénol	5	(*)	5
Pentachlorophénol	5	(*)	5
Chloroforme	20	20	10
Chlorure de méthylène	50	(*)	(*)
Chlorure	15000	(*)	(*)
Nitrites	40	(*)	(*)
Sulfites	20	(*)	(*)
Ammoniac	1600	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants ; (**): Après acclimatation des bactéries

I.2.2 Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques (minéraux) sont des composés métalliques qui se trouvent à l'état naturel dans l'environnement principalement sous forme de traces (concentration dans le milieu aquatiques de l'ordre du ng ou µg.L⁻¹).Les métaux lourds, comme le mercure, le plomb, l'étain, le cadmium, le sélénium et l'arsenic est introduit dans l'environnement par différentes activités humaines et se déposent lentement dans l'eau et le sol environnants [16].Dans de nombreux pays en développement, accorde peu à l'environnement ce qui cause les problèmes de drainage des eaux usées dans les lacs et les rivières.Les activités incontrôlées provoquent l'empoisonnement des ressources en eau qui affectent l'ensemble de l'écosystème [17].

I.3.Paramètres de pollution de l'eau

I.3.1.Les micro-organismes

Les sources de contamination microbienne des eaux sont multiples. Il s'agit en premier lieu des rejets d'eau usées domestiques, souvent non traitées contenant de nombreux

virus et bactéries. Les rejets agricoles et ceux des stations d'épuration, suivant l'efficacité du traitement effectué, peuvent eux aussi contenir des micro-organismes. Les fermes aquacoles déversent également avec leurs eaux usées bon nombres de microbes qui se développent dans les bassins d'élevage. Les apports microbiens dans les milieux aquatiques sont une menace pour la santé publique. A titre d'exemple, certains organismes vivants tels que les coquillages (huitre, coques) ont tendance à absorber et concentrer bon nombres de microbes, et leur consommation par l'homme engendre évidemment des risques sanitaires. Parmi les affections transmises par ces coquillages contaminés, les salmonelloses et les gastro-entérites virales [18].

I.3.2. Les matières en suspension (MES)

Ce sont des particules solides très fines qui ne sont ni solubilisées, ni à l'état colloïdale. Elles limitent la pénétration de la lumière dans l'eau, diminuent la teneur en oxygène dissous et nuisent au développement de la vie aquatique. Les MES sont en relation avec la turbidité, leur mesure donne une première indication sur la teneur en matière colloïdale d'origine organique ou minérale. Il existe deux méthodes pour déterminer les solides en suspension, (norme AFNOR T90-105) elles impliquent une filtration directe ou une séparation centrifuge. Cette dernière méthode intervient dans le cas où la durée de la filtration va au-delà d'une heure. Le Tableau I.2 rend compte de quelques concentration en MES rencontrées dans différentes eaux résiduaires [15].

Tableau I.2. Concentrations des matières en suspension dans certains effluents.

Origine des effluents	Concentration (mg.L⁻¹)
Effluents domestiques	165 + 25 ; 200 + 27
Conserveries	5000
Suifferies	2000
Laiteries	400

I.3.3. Les sels minéraux

La présence des minéraux (sous forme d'ions) dans les eaux souterraines est souvent d'origine naturelle, et peut même être recherchée, mais en excès, ils peuvent occasionner une gêne (goût désagréable, coloration anormale, dépôt) ou une nuisance. A titre d'exemple, à concentration élevée, le fer favorise la prolifération bactérienne, le cuivres et le zinc

occasionnent une saveur astringente, le manganèse induit une turbidité anormale. Le sélénium est également reconnu comme hépato protecteur aux faibles concentrations ($< 10 \mu\text{g.L}^{-1}$) et s'avérer hépatotoxique et neurotoxique à concentration élevées (50 à $300 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans les eaux traversant des sols sélénifères)[15].

I.3.4. Les colorants

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel (plantes, animaux et minéraux). Le coût d'obtention était très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et fastidieux[19,20]. Ceci a conduit à l'évolution de l'industrie des colorants via le développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Cependant, l'industrie du textile consomme de grandes quantités d'eau et produit par conséquent des rejets liquides fortement chargés en polluants récalcitrants ne pouvant pas être traités par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azoïques sont les principales sources de pollution de l'eau [21]. En effet, ils sont cancérigènes et mutagènes, beaucoup plus par la formation des produits aminés potentiellement cancérigènes, issus surtout de la décomposition des colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation anaérobique [22].

3.5. Les métaux lourds (ML)

En tant que polluants puissants, les métaux lourds tels que le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) ont fait l'objet de recherches approfondies du point de vue de la persistance et de la toxicité. L'accumulation des métaux lourds a des effets néfastes sur la flore et la faune aquatiques et peut constituer un problème de santé publique lorsque des organismes contaminés sont utilisés pour la nourriture. Ils peuvent provoquer une intoxication, déclencher un cancer et entraîner des lésions cérébrales lorsqu'ils sont trouvés au-dessus des niveaux de tolérance [23].

Les résultats ont indiqué que de très fortes concentrations de ML pourraient être observées dans les eaux de surface, les sédiments et les sols de surface autour des dépôts inexploités[24]. Et également, les métaux lourds dans les sédiments ou les sols dépendent du type de roches altérées et de l'environnement climatique de la zone concernée[25].



Figure I.1. Paramètres de pollution de l'eau.

II. Généralité métaux lourds

Les métaux lourds englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes de masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} , à l'exception des éléments alcalino-terreux. Cette définition regroupe 59 éléments désignés comme métaux lourds. Il s'agit de tous les éléments de transitions possédant une orbital insaturée, Il s'agit de tous les éléments de transitions possédant une orbital insaturée, y compris les lanthanides et les actinides, à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium (Figure I.2)[26]. De même, parmi les métaux lourds, les métaux intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, dont figurent le plomb et l'étain. Généralement, les métaux lourds sont présents dans l'environnement sous forme de traces appelés communément éléments traces métalliques (ETM). Certains de ces éléments (Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se) en faible quantité sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils s'interposent également dans les réactions métaboliques ou dans des réactions biochimiques (oxydoréduction ou hydrolyse). Les oligo-éléments sont fréquemment présents dans l'eau et les aliments et leur absence peut entraîner des carences. Cependant, à concentration élevée ils présentent un effet nocif pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le chrome (Cr),... produisent des effets cancérigènes et toxiques[27]. A retenir que la toxicité des métaux dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle ils existent, ainsi que leurs pouvoirs à former des complexes[28].

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

Figure I.2. Classification périodique des éléments[29].

II.1. Sources des métaux lourds

II.1.1. Sources naturelles

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre, concentré dans le magma granitique, ils remontent à la surface sous l'effet des plaques tectoniques. Les importantes sources sont essentiellement dues à l'activité volcanique, le processus l'altération des continents et les incendies de forêts[30]. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses liées à une activité explosive, ou d'émission continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [31].

II.1.2. Sources anthropiques

Bien que les métaux lourds soient des éléments naturels que l'on trouve dans toute la croûte terrestre, la plupart des contaminations environnementales sont dus aux activités anthropiques telles que les rejets urbains (eaux usées, ordures ménagères) et aux activités industrielles (pétrochimie, métallurgie, tanneries, traitement des surfaces) et agricoles (épandage d'engrais, effluent d'élevage). Les traitements phytosanitaires et les boues de station d'épuration d'effluents domestiques sont également d'autres sources importantes de pollution des eaux et des sols par les métaux lourds [32]. Noter, que les métaux d'origine anthropique manifestent des risques supérieurs à leurs homologues d'origine naturelle qui le plus souvent sont sous des formes relativement inertes [33].

Le Tableau I.3 regroupe les flux naturels et anthropogénique (lié aux activités humaines) de certains éléments. Il ressort de ce tableau que le rapport (flux anthropogénique/ flux naturel) est > 1 ce qui induit que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celle-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 des eaux (5-9)).

Tableau I.3. Flux des métaux lourds dans l'environnement[32].

Eléments	Flux anthropique (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	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17.8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

II.2. Répartition des métaux lourds dans l'environnement

II.2.1. Contamination des sols

Les métaux lourds sont présent naturellement dans les sols selon des concentrations liés à la nature du socle rocheux. La pollution d'un sol par les ML désigne une augmentation de la teneur total de ces éléments dans le sol suite à des apports anthropiques importants [34].

Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphérique d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques accidentelles ou non : poussière atmosphérique, engrais et produits chimique, pesticides, herbicides, déchets communaux, activités minières et métallurgiques [35].

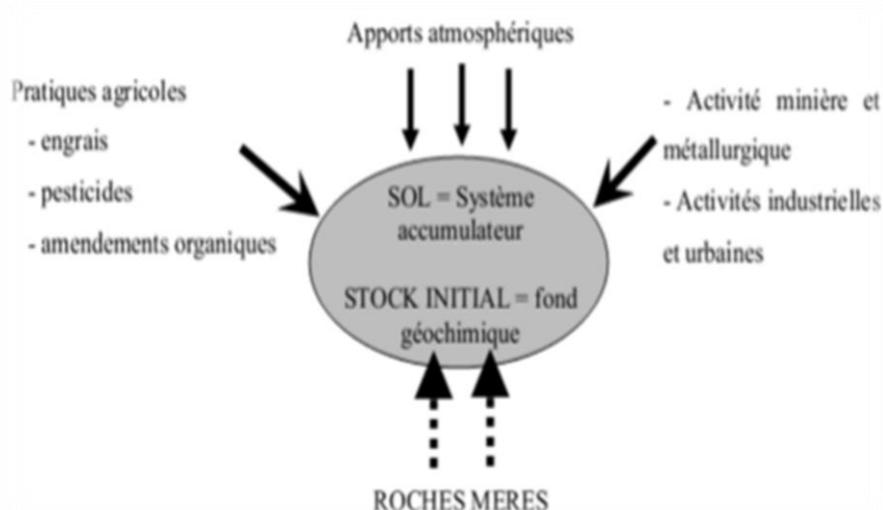


Figure I.3.Sources de contamination des sols[36].

II.2.2.Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent après avoir parcourus de très longues distances. La présence des métaux lourds dans l'air peut se manifester principalement sous forme :[37]

- Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles.
- Soit sous forme solide, déposés sur de très fines particules ou poussières provenant des combustions.

La pollution de l'air est un phénomène très complexe et pour comprendre cette problématique son mécanisme est souvent divisé en quatre étapes (Figure I.4) [38].

- Emission naturelle (feu de forêt, volcanisme) et anthropique.
- Transport des polluants dans l'atmosphère et leurs dispersions (verticale et horizontale).
- Transformation chimique au sein de l'atmosphère (transformation des polluants par réaction chimique pour former des polluants secondaire comme l'azote).
- Retombés et émissions : paramètre mesuré dans la surveillance de la qualité de l'air.

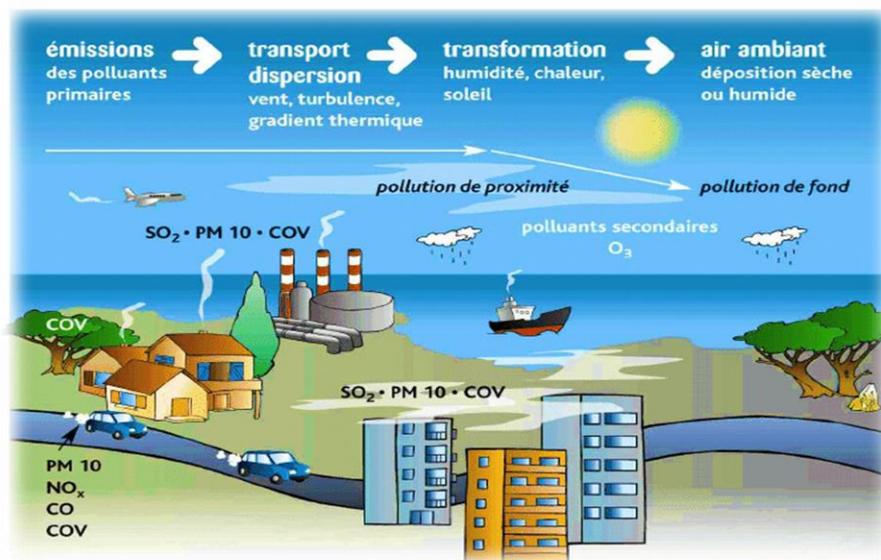


Figure I.4.Processus de contamination de l'air [38].

II.2.3.Contamination de l'eau

Les métaux lourds sont présents dans l'eau sous forme de complexes, de particule ou en solutions. Leur distribution et répartition sont principalement gouvernées par les processus

de : dispersion, dilution, sédimentation et adsorption/désorption. Les processus chimiques peuvent également intervenir[39].

Les eaux qui sont les plus exposées à la pollution liée aux métaux lourds sont les eaux proches des centres d'enfouissement techniques, si leurs lixiviats ne sont pas dotés d'une station d'épuration utilisant des procédés appropriés aux traitements des métaux lourds et des eaux usées minières (Figure I.5). De plus, les eaux de ruissellement, qui traversent les champs utilisant des engrais et pesticides contenant des métaux lourds [40].

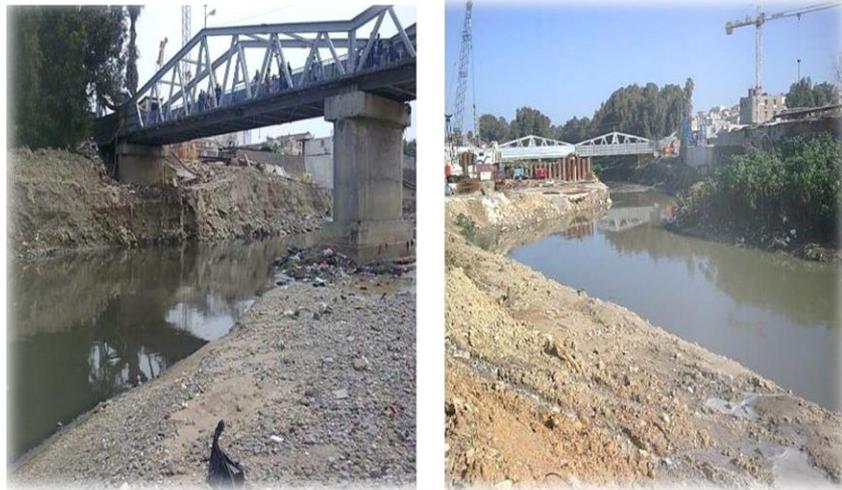


Figure I.5. Contamination Oued El-Herrach par des métaux [41].

II.3. Différents types de métaux lourds

Les métaux lourds représentent un groupe d'éléments extrêmement varié (Figure I.6)

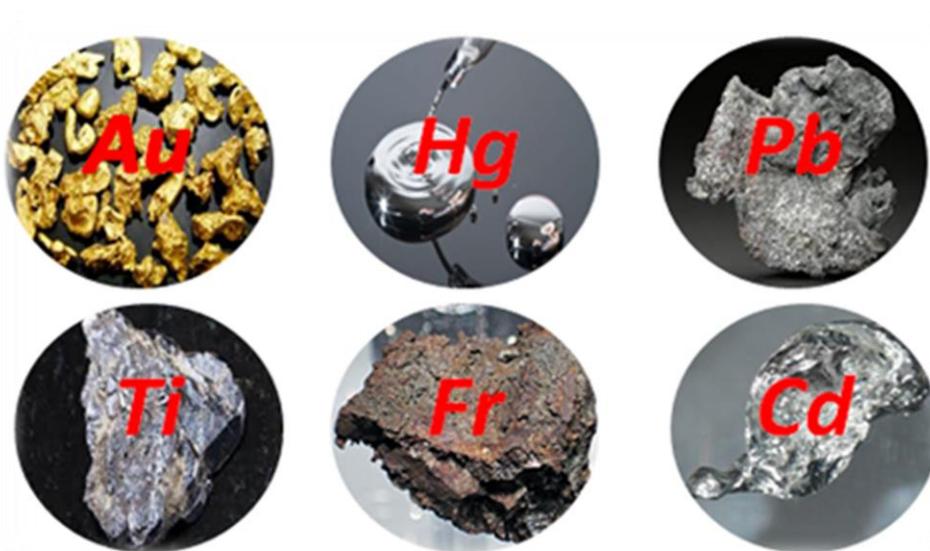


Figure I.6. Différents types d'éléments métalliques.

Certains d'entre eux sont essentiels nécessaires au fonctionnement biologique, exercent des fonctions biochimiques et physiologiques chez les plantes et les animaux. Ils sont des composants importants de plusieurs enzymes clés et jouent un rôle important dans diverses réactions d'oxydation-réduction[42]. Et d'autres n'ont aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et sont directement toxiques, comme le mercure (Hg), le plomb (Pb) ou le cadmium (Cd). Contrairement à d'autres qui sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme, et sont ainsi utilisés en médecine tel le titane et l'or[43]. Le Tableau I.4 indique les principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels.

Tableau I.4. Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels[44].

Éléments essentiels majeur	Oligo-éléments essentiels	Éléments essentiels en ultra trace	Éléments non essentiels
Calcium, Phosphore, Potassium, Soufre, Magnésium, Chlore, Sodium	Fer, Iode, Cuivre, Manganèse, zinc, Cobalt, Molybdène, Sélénium, Chrome, Nickel, Vanadium, Silicone, Arsenic	Lithium, Fluor, Aluminium, Étain, Plomb, (Cadmium)* * essentiel si déficit de Zinc	Cadmium, Mercure

II.4. Toxicité des métaux lourds

La problématique des métaux lourds est majeure sur la santé et l'environnement (Figure I.7) car ils peuvent entraîner la dégénérescence de l'entité élémentaire de la vie à savoir la cellule. Ils peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale et cela en s'accumulant au sein de son organisme et donc perturber son organisation interne [45]. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et cancérogènes, et d'autres peuvent entraîner des troubles cérébraux tel que le plomb (Pb)[46].



Figure I.7.Effets néfastes des métaux lourds.

D'autres exemples sur les effets toxiques de certains métaux lourds sont donnés dans le Tableau I.5.

Tableau I. 5.Principaux effets des métaux lourds[47].

Elément	Toxicité
Manganèse (Mn)	Cirrhose du foie, pneumonies, problèmes neurologiques.
Chrome (Cr)	Cancérogène sous la forme Cr(IV)
Cobalt (Co)	Irritation pulmonaires, perte de poids, mutation génétique, cancérogène.
Nickel (Ni)	Allergie de la peau, maladies respiratoires, embolie pulmonaire, problèmes cardiaques.
Cuivre (Cu)	Toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés.
Zinc (Zn)	Toxiques pour les végétaux à fortes teneurs.

Arsenic (As)	Toxique, cancérigène.
Sélénium (Se)	Essentiel à faible dose, toxique à dose élevée.
Mercure (Hg)	Toxicité chronique et aigue.
Cadmium (Cd)	Hypertension, dommage sur le foie.
Plomb (Pb)	Cancérigène.

II.5.Métaux étudiés

II.5.1.Cadmium

Le Cadmium vient du nom latin *cadmia* « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc d'où était extrait le cadmium aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos et dont la citadelle porte le nom *Kadmeia*, en français Cadmée. Le cadmium de symbole « Cd » se présente sous la forme d'un métal blanc argenté. Par ses propriétés physiques, on peut le rapprocher du zinc, mais il est chimiquement moins réactif. Le cadmium est mou, ductile, malléable et résistant à la corrosion atmosphérique. A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2) ; toutefois, on observe rarement le cadmium sous l'état métallique[48]. Dans l'eau, il se trouve sous différentes formes : composés solubles ; matières colloïdales et matières en suspension. Le Tableau I.6 présente quelques-unes de ces caractéristiques physico-chimiques.

Tableau I.6.Caractéristiques physico-chimique du cadmium[48].

Caractère	Valeurs
Symbole chimique	Cd
Nombre atomique	48
Masse atomique	112,411 g.mol ⁻¹
Nombre d'oxydation	+II
Rayon atomique / Rayon ionique	0,154 nm / 0,097 nm (Cd ²⁺)
Energie de 1 ^{ère} ionisation / 2 ^{ème} ionisation	866 kJ.mol ⁻¹ / 1622 kJ.mol ⁻¹
Conductivité thermique	96,8 w.m ⁻¹ .k ⁻¹
Densité	8,650 g.cm ⁻³ (298 K)
Etat physique à 20°C	Solide
Point de fusion	321,07°C

Point d'ébullition	767°C
Température critique	2687°C
Tension de vapeur	0,013 Pa à 18°C
Potentiel standard E_0 (Cd ²⁺ /Cd)	-0,402 V

- **Utilisation du cadmium**

Le cadmium a de multiples utilisations notamment :[49]

- En électrochimie
- Dans les alliages utilisés pour les conducteurs électroniques et pour les fusibles.
- Dans la fabrication de batteries d'accumulateurs (piles Nickel/Cadmium).
- Revêtements au vu de ses propriétés anticorrosion car il est inaltérable à l'air
- Comme pigment dans la peinture et les colorants.

- **Toxicité du cadmium**

Le cadmium est le septième métal lourd le plus toxique selon le classement ATSDR Agence pour le Registre des Substances Toxiques et Maladies. Cet élément est dangereux sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), c'est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il provient le plus souvent des activités agricoles (engrais phosphatés, diffusion de boues) et industrielles (métallurgie). L'absorption digestive du cadmium est faible (environ 5 à 10%). Après passage de la barrière intestinale, le cadmium se trouve dans le sang ou il est rapidement distribué dans le foie et les reins et dans une moindre mesure dans le pancréas et la rate[50].

☞ Effet sur la santé

Le mécanisme de la toxicité du cadmium n'est pas clairement compris mais ses effets sur les cellules sont connus. Le cadmium pénètre dans l'organisme, par ingestion ou inhalation, il passe dans le sang et s'accumule dans le foie puis il circule vers le rein en provoquant des troubles rénaux [51]. Il est également très proche du calcium, et est capable d'interagir avec le calcium contenu dans les os. Il peut ainsi se substituer au calcium osseux et modifier les propriétés mécaniques du squelette en créant une porosité osseuse, une déformation des os, des fractures et un ratatinement progressif du corps. La maladie Itai-Itai a ainsi été décrite au Japon à partir de 1912 à la suite d'intoxications au cadmium provoquant ces symptômes osseux. Le centre international de recherche sur le cancer CIRC a également

confirmé un effet cancérigène du cadmium sur l'organisme depuis 1993, principalement au niveau pulmonaire[50].

Le cadmium une fois dans le corps il cause divers problèmes [52].

- Potentiel toxique élevé
- Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose
- Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérigènes (cancer observé sur des expérimentations animales).

↪ Effet sur l'environnement

La pollution environnementale au cadmium a diminué depuis les années 1980, en raison de l'abandon du cadmium dans les pigments pour peinture ainsi que du remplacement des batteries au cadmium par les batteries au lithium. Toutefois, cette pollution est toujours préoccupante, notamment dans les coquillages et dans la chaîne alimentaire. A de faible dose le cadmium est très toxique pour de nombreuses espèces animales et végétales. Il peut causer une mortalité aiguë a de très nombreuses espèces de poissons, les huîtres peuvent contenir dans les eaux les moins polluées une quantité de cadmium de l'ordre de 0,05 mg.kg⁻¹et parfois 5 mg.kg⁻¹dans les eaux les plus polluées [53].

- Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)
- Chez les mammifères entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction, de la croissance avec des lésions du foie et des reins
- Chez les poissons, faible concentration d'hémoglobine dans le Sang et perte de calcium

II.5.2. Plomb

Le plomb est un métal lourd ductile de couleurs gris bleuâtre, qui se couvre rapidement d'une couche d'oxyde gris-blanc. De symbole « Pb », Son abondance moyenne dans la croûte terrestre est estimée à 14 mg.kg⁻¹, mais avec l'activité humaine sa présence dans l'environnement augmente [49].

Son nom vient du latin *plumbum*, connu est utilisé par les romains, mais aussi bien avant où l'on découvre sous forme de pigments dans les tombes préhistoriques, mais aussi à l'âge de bronze, durci par l'antimoine et l'arsenic et dans les civilisations sumérienne et égyptienne [54].

Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le Tableau I. 7.

Tableau I.7.Caractéristiques physico-chimique du plomb [55].

Caractère	Valeurs
Symbole chimique	Pb
Nombre atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Nombre d'oxydation	+II ; +IV
Rayon atomique / Rayon ionique	0,154 nm / 0,132 nm (Pb ²⁺)
Energie de 1 ^{ère} ionisation / 2 ^{ème} ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹ / 1450 kJ.mol ⁻¹
Conductivité thermique	35,3 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Densité a 20°C	11,34
Etat physique à 20°C	solide
Point de fusion	327°C
Point d'ébullition	1755°C
Température critique	5127°C
Tension de vapeur	1,3 mbar (973°C)
Potentiel standard : E ₀ (Pb ²⁺ /Pb) / E ₀ (Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺)	-0,13 V / -1,5 V

• Utilisation du plomb

Le plomb, sous sa forme métallique, a largement été utilisé [56] dans :

- Les canalisations d'eau potable, d'où le nom de plomberie, mais aussi les toitures et les gouttières.
- La fabrication de plaques d'accumulateurs dans l'industrie automobile. Cette utilisation représente 80% de l'exploitation du plomb.

- La fabrication de caractères d'imprimerie en étant sous forme d'alliage avec l'étain et l'antimoine.
- La fabrication de projectile pour les chasseurs, une fois associé à l'arsenic et l'antimoine, pour donner les plombs de chasse, un alliage dur de forme sphérique.
- Le nucléaire, grâce à sa section efficace très élevée, en tant que blindage pour absorber les rayonnements nucléaires de haute énergie comme les rayons neutroniques et les rayons X, γ et β .

• Toxicité du plomb

Les alchimistes du Moyen-âge associaient le plomb à la planète Saturne, expliquant pourquoi on l'appelle une intoxication au plomb le saturnisme. Il est l'un des métaux les plus dangereux et les plus toxiques, il pénètre dans l'organisme vivant lors de l'absorption des aliments, de l'eau, de l'air et au contact des produits chimiques et synthétiques. Le plomb s'accumule dans les organes provoquant des effets nocifs à long durés [57].

↪ Effet sur la santé :

Il n'a pratiquement aucune fonction du corps humain qui n'est pas affectée par la toxicité du plomb[58]. Il présente de nombreux risques sanitaires. Son absorption peut se faire par inhalation ou ingestion (vapeur ou poussières fines) provoquant des troubles réversibles (anémie, troubles digestifs) ou irréversibles (atteinte du système nerveux, encéphalopathie et neuropathie). De plus, le plomb présente des effets sur la pression artérielle, sur la fonction rénale chez l'adulte ainsi que la reproduction et le développement de l'enfant et sur le système nerveux central (diminution de points de quotient intellectuel, troubles de l'attention) chez l'enfant, même à de faible dose [57].

À même niveau d'exposition, la digestion et l'absorption des dérivés du plomb sont supérieures à celles des adultes. Le corps des enfants absorbe 50% de l'apport en plomb, tandis que le taux d'absorption du plomb chez les adultes n'est que de 5 à 7%. Sous le même effet d'imprégnation, En particulier, l'effet toxique sur le système nerveux central en développement est plus important et plus grave. Cause une anémie à forte dose[59].

- Perturbe le système nerveux et les reins
- Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)

↪ Effet sur environnement :

Le plomb est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses [60]. Le plomb est l'un des polluants métalliques les moins mobiles du sol. Il s'accumule dans l'environnement, n'est pas biodégradable et ne perd pas sa toxicité avec le temps. Il peut fonctionner en synergie avec d'autres métaux polluants tels que le cuivre, le cadmium ou le sélénium. Le plomb est très important pour la biodisponibilité des plantes, en particulier dans le cas de l'acidité [53].

- Effet neurologique (plomb-méthylé) sur la composition (mésos-faune et macrofaune)
- Inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique

II.6. Procédés de traitement des effluents aqueux chargés en métaux lourds

L'élimination des métaux lourds est un processus délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très faible. Pour cela plusieurs procédés sont adoptés pour traitement des effluents aqueux chargés en métaux lourds, chaque méthode à ses propres capacités et limites. Le choix de la technique est basé sur la concentration des métaux lourds et le coût du traitement. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange d'ions, les procédés membranaires, l'extraction liquide-liquide, l'adsorption [61].

II.6.1. Procédés membranaires

Ces techniques ont connu un essor remarquable passant de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. En effet, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont fait leurs preuves dans l'épuration d'effluent contenant des polluants organiques ou minéraux [62].

La principale caractéristique des techniques membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter
- le fluide traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler, ...)
- la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système entre les deux phases [63].

II.6.2. Procédés biologiques

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques [64]. Un effort considérable a été fourni ces dernières années par différentes équipes de recherche pour mettre en valeur la capacité de certains micro-organismes (bactéries, levures, champignons) à accumuler les métaux lourds et envisager leur application dans l'élimination de ces polluants contenus dans les effluents [65]. Toutefois ce procédé produit des quantités importantes de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent conserver une toxicité résiduelle [64].

II.6.3. Procédé de transfert liquide solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [61].

- **Coagulation-floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elles permettent de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes, dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [66]. Cependant, ce procédé produit des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

- **Précipitation d'hydroxyde**

La précipitation d'hydroxyde est largement utilisée en raison de sa relative simplicité, le faible coût et la facilité de contrôle du pH [67]. Les solubilités des hydroxydes de divers métaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , NH_4OH) sont réduites au minimum dans la gamme de pH de 8 à 11. Les hydroxydes de métaux peuvent être éliminés par floculation et sédimentation. D'autre part, dans le processus de précipitation par hydroxyde ($\text{M}^{n+} + n(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_n \downarrow$), l'ajout d'un coagulant (alun, sels de fer, polymères organiques) peut améliorer l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. En effet, il a été constaté au cours d'une étude de la coagulation et précipitation chimique par de la chaux (CaO) pour traiter les eaux

usées synthétiques constitués de Zn, Cd, Mn et Mg (450, 150, 1085, 3154 mg.L⁻¹ respectivement), que le pH optimal était plus de 9,5. De plus, les eaux usées traitées pourraient satisfaire à la norme des eaux usées et si coagulant été ajouté, la concentration résiduelle de métal lourd peut encore être diminuée [62]. Cependant, les réactions de précipitations ont montré leurs limites de performances à cause des quantités importantes de produits chimiques ayant une incidence sur le cout du traitement sans compter la production de boues engendrées[68].

- **Échange d'ions**

Il s'agit d'un procédé dans lequel des ions (cations ou anions) présent dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (nommé échangeur d'ions). A titre d'exemple, les métaux noble ou précieux, comme l'argent ou le cuivre, et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeurs ou moins nocifs. De même, l'échange d'ions permet l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. Il existe deux types d'échangeurs d'ions ; [65]

- Echangeurs cationique fortement acide à base de résine polystyrénique
- Echangeurs anionique moyennement basique à base de polystyrénique de structures poreuses.

Les réactions d'échange d'ions sont dirigées par la loi d'équilibre chimique :



Avec :

R : radical anionique de la résine d'échangeurs d'ions.

A⁺ : Ions fixés sur la résine.

B⁺: Ions en solution.

Le cycle d'une colonne d'échange ionique en traitement d'eau se compose des étapes suivantes : épuisement ou saturation (production) ; soulèvement ; régénération et rinçage.

- **Adsorption**

Actuellement l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Ce procédé offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. L'adsorption est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par le procédé de désorption approprié [62]. Ce procédé est plus détaillé dans la partie suivante.

Le Tableau I.8 regroupe les avantages et inconvénients de certains procédés d'élimination des métaux lourds en solution aqueuse [46].

Tableau I.8. Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des métaux lourds.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
La précipitation	simple opération faible cout	production de boues inefficace pour l'élimination des métaux lourds à faible teneurs
La filtration sur membrane	sélectivité élevée petit espace requis basse température	cout élevé complexité du procédé faible flux de per méat
La coagulation et floculation	élimination des métaux lourds Boues produites avec une bonne sédimentation des boues et caractéristiques d'égouttage	création de la boue doit être suivi d'un autre traitement technique
L'échange d'ion	capacité de traitement élevée efficacité d'élimination élevée cinétique rapide	cout élevé pollution due aux régénérations des résines
L'adsorption	facilité des conditions opératoires hautes capacités de liaison métalliques pH élevé prix bas	engendrassions de déchets une faible sélectivité

Partie B : Généralités sur l'adsorption et la bio sorption.

I. Généralités sur l'adsorption

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide (adsorbât) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant) [69,70]. De plus, le processus d'adsorption peut être défini comme élimination de la substance d'un liquide ou d'un gaz par un solide phase qui donne une grande concentration (ou accumulation) des molécules d'adsorbât éliminées sur la surface de l'adsorbant comme illustré dans la (Figure I.8) [71].

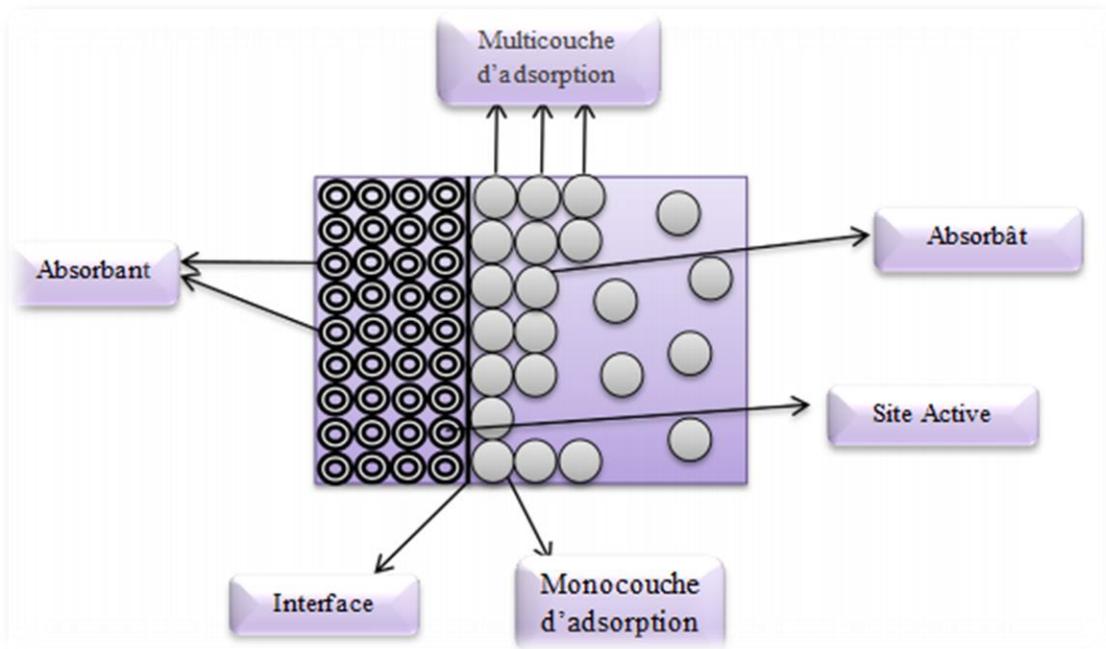


Figure I.8. Schéma du processus d'adsorption.

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèce chimique (liquide ou gazeuse) de l'état dissout à l'état adsorbé. Ainsi, l'adsorbât se dispose à l'interface suivant un arrangement bidimensionnel sans accroissement de la surface. À retenir, que l'adsorption a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides). Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à l'adsorbant de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a adsorption [72]. Par ailleurs, l'équilibre d'adsorption (adsorbant-adsorbât)

dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont la porosité et la nature de l'adsorbant (composition, structure, granulométrie), le pH et la concentration de l'adsorbat[73].

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être énumérées : adsorption physique, dite aussi physisorption (adsorption non spécifique) et adsorption chimique, nommée aussi chimisorption (adsorption spécifique) (Figure I.9) [74].

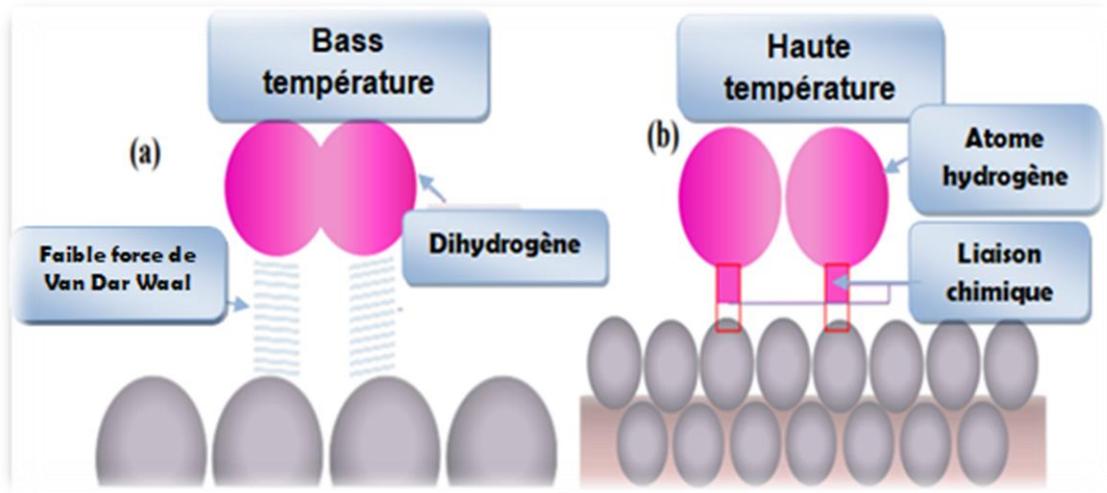


Figure I.9.Schéma de(a) physisorption et (b) chimisorption.

I.2.Type d'adsorption

I.2.1. Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est causée par la force intermoléculaire qui existe entre les adsorbats et les adsorbants. L'adsorption est connue sous le nom de physisorption de van der Waals et la force s'appelle van der Waals force. Puisque la force de van der Waals existe entre deux molécules quelconques, l'adsorption physique peut se produire sur n'importe quelle surface solide. La physisorption étant causée par des forces intermoléculaires, la force de liaison est faible avec moins de chaleur d'adsorption, et le taux d'adsorption et la désorption est rapide. La substance adsorbée est également plus facile à désorber, donc l'adsorption physique est réversible dans une certaine mesure. Par exemple, le gaz adsorbé sur le charbon actif est facilement extrait sans aucun changement de nature[75]. Due à la faible force d'attraction du processus de physisorption, l'enthalpie d'adsorption est assez faible (20–40 KJ.mol⁻¹)[74].

I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption implique le transfert, l'échange ou le partage de électrons entre adsorbats et adsorbants (atomes ou molécules), et l'adsorption des adsorbats sur les adsorbants est due à la formation de liaisons chimiques entre eux. La sélectivité d'adsorption fait référence à la capacité d'adsorption préférentielle des adsorbants pour certaines substances en raison de leur composition et structure des adsorbants. Par exemple, le charbon actif est composé d'atomes de carbone liés de manière covalente, et peut préférentiellement adsorber des matières organiques de haut poids moléculaire en raison de sa grande ouverture [75]. Le processus de chimisorption implique la formation d'un nouveau composé donc il a un caractère irréversible et une valeur d'enthalpie élevée (80-240 KJ.mol⁻¹) [74].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le Tableau I.9.

Tableau I.9.Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique [76].

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Force d'attraction	Faible (van der Waal)	Ionique ou covalentes, liaison chimique
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Couche adsorbante	Formation de monocouche et multicouche	Formation de monocouche seulement
Nature	Rapide et réversible	Peut-être lente et irréversible
Enthalpie	≤(20-40 KJ.mol ⁻¹)	≥(80-240 KJ.mol ⁻¹)

I.3.Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorptionLe phénomène d'adsorption décrit deux paramètres principaux; adsorber et adsorbant[71]il s'effectue en plusieurs étapes. En effet, le soluté passe de la solution vers l'adsorbant dans l'ordre suivant [77]

- *la première étape* est la diffusion au cœur de la solution : le soluté passe de la solution au film liquide.

- *la seconde étape* est la diffusion externe : le soluté traverse le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- *la troisième étape* est la diffusion intra particulaire : le soluté pénètre dans les pores de l'adsorbant
- *la quatrième étape* est l'adsorption du soluté par les sites actifs de l'adsorbant.

L'ensemble de ces étapes sont représentée sur la (Figure I.10).

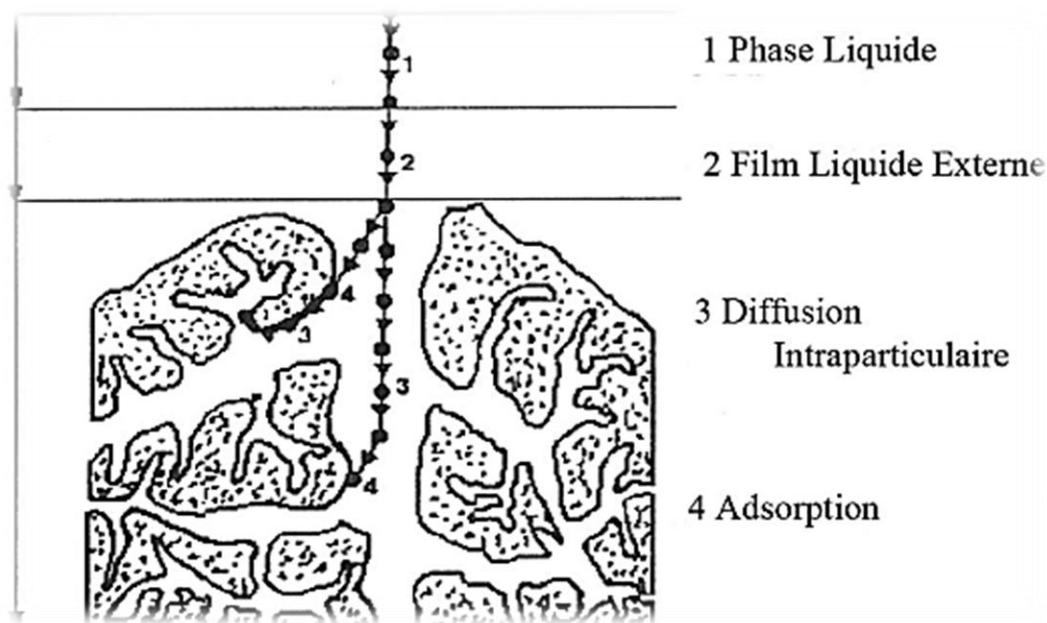


Figure I. 10.Mécanisme d'adsorption d'un soluté [71].

I.4.Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre adsorbant-adsorbant peut être affecté d'un grand nombre de paramètres, dont les principaux sont liés aux :

I.4.1.Caractéristiques de l'adsorbant

L'effet de la nature de l'adsorbant sur le processus d'adsorption est décrit par les points suivants [78]

- Règle de *Lune Delius* : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée
- Un adsorbant non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbant ionisé.
- Une structure et une taille importante d'un adsorbant diminue sa diffusion et par conséquent sa fixation.

I.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant [62]

- **La surface spécifique** elle est définie comme étant la surface spécifique du solide (adsorbant) par unité de masse ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Généralement, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface. Plus celle-ci est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées.
- **La structure de l'adsorbant** l'adsorption de molécules augmente avec la diminution de la taille des particules et celles des pores de l'adsorbat. Cependant, dans le cas où le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour les composés à adsorber.
- **La polarité** une bonne adsorption nécessite qu'il ait une affinité adsorbant-adsorbat. en règle générale, les solides polaires (apolaires) adsorbent préférentiellement d'autres substances polaires (apolaires).

I.4.3. Conditions opératoire

- **Le pH initial de la solution** c'est l'un des paramètres important dans le processus d'adsorption. En effet, le pH du milieu influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il agit sur la mobilité et la solubilité de l'adsorbat, c'est pourquoi une variation du pH du milieu réactionnel induit des changements importants dans le processus d'adsorption[79].
- **La Dose de l'adsorbant** c'est aussi un paramètre important dans l'élimination des polluants en milieu aqueux, car elle détermine l'équilibre adsorbant-adsorbat du système [80]. L'augmentation de la dose d'adsorbant dans la solution aqueuse entraîne une exaltation du rendement d'adsorption [81,82].
- **La Concentration initiale des substances à adsorber (adsorbat)** l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables[83].
- **Le Temps de contact** il détermine le taux d'élément adsorbé. De sorte qu'une longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, des rendements d'adsorption maximaux sont généralement atteints après un temps de contact relativement court [84].
- **La Température** un processus d'adsorption est spontané si sa variation d'enthalpie libre (ΔH°) est négative. Si le processus est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), une augmentation de la température entrainera une diminution du rendement d'adsorption. S'il est par

contre endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), l'adsorption sera favorisée par une hausse de température.

I.5. Isothermes d'adsorption

Lors de la mise en contact d'un système adsorbat-adsorbant, à température constante, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente[85].

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature de nombreuses classifications ont été établies parmi elles on cite celle établie par de Giles et al.[86] Regroupées en quatre classes principales (Figure I.11) : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

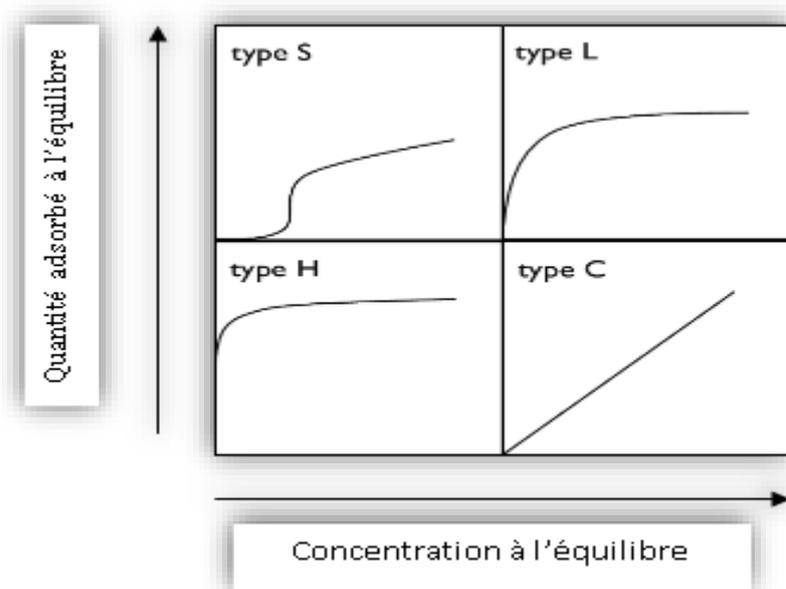


Figure I.11. Principaux groupes de la classification des isothermes d'adsorption[86,87].

- **Isotherme de classe S**

L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut et décrit une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant-adsorbat. De sorte que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes

contre les autres. Ce phénomène est favorisée, d'une part, lorsque les molécules de soluté sont adsorbées verticalement (cas des molécules à un seul groupe fonctionnel) et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [86,88].

- **Isotherme de classe L**

L'isotherme de classe L présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène est souvent produit lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement et que les force d'attractions entre molécules sont faibles, ce minimise leur attraction latérale. Cependant, ce type de classe peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et que la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales[86,88].

- **Isotherme de classe H**

Cette isotherme dont la partie initiale est presque verticale, représente une haute affinité de l'adsorbant car la quantité adsorbée est très importante à des concentrations quasiment nulles du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lors de l'adsorption chimique où les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très forte [88].

- **Isotherme de classe C**

Cette classe d'isotherme se caractérise par une courbe droite qui passe par l'origine. Cette linéarité montre un rapport constant entre la quantité de soluté adsorbé et la quantité qui reste en solution. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ou coefficient de partage K_p . De plus, cette isotherme est obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. Ce qui signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption et par conséquent leurs nombres restent constants[89].

I.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

Nombreux travaux ont été réalisés sur des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Ces modèles peuvent décrire des adsorptions en mode statique ou dynamique.

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle d'adsorption de Langmuir a été proposé par Irving Langmuir, et appliqué pour des surfaces homogènes. Il suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et que l'interaction moléculaire est négligeable. Les principales hypothèses sont les suivants: [90]

- L'adsorption se produit au niveau de sites de liaison spécifiques localisés à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont identiques.
- La surface de l'adsorbant est recouverte d'une monocouche de molécules adsorbées.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant.

Ce modèle est décrit par l'équation ci-dessous :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots EQ I.2$$

Avec :

X : quantité de soluté adsorbée (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹)

q_e : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg.g⁻¹)

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg.g⁻¹)

K_L : Constante de Langmuir de l'équilibre d'adsorption (L.mg⁻¹)

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich établit une relation entre la quantité d'impuretés adsorbée et la quantité restante en phase liquide [91]. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches. Ce modèle est exprimé par l'équation ci-dessous

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \dots EQ I.3$$

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹)

C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

K_F : Constante de Freundlich

$1/n$: constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

La linéarisation de l'équation donne l'EQ I.4

$$\text{Ln}q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \dots\text{EQ I.4}$$

Une valeur de n supérieure à 1 indique une adsorption favorable des molécules sur la surface adsorbante. Une valeur de n plus élevée reflète l'intensité plus élevée d'adsorption.

• Modèle d'Elovich

C'est un modèle est basé sur le principe que les sites d'adsorption augmente exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches[92].Ce modèle est représenté par l'équation suivant

$$\frac{q_e}{q_m} = (K_e C_e) \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad \dots\text{EQ I.5}$$

Avec :

K_e : Constante d'équilibre d'Elovich

q_m : Capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

La linéarisation de cette équation devient :

$$\ln \frac{q_e}{q_m} = \ln(K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \dots\text{EQ I.6}$$

• Modèle de Temkin

Selon Temkin et Pyzhev[93].Cette isotherme contient un facteur qui prend en considération les interactions adsorbat-adsorbant, suppose que :

- (a) La chaleur l'adsorption de toutes les molécules dans la couche décroît linéairement avec une couverture dus à des interactions adsorbants-adsorbat.
- (b) L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certain énergie de liaison maximale.

$$q_e = \frac{R_g \cdot T}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad \dots\text{EQ I.7}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbés à l'équilibre (mg.g⁻¹)

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹)

R_g : constante des gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹)

K_T : constante d'équilibre (L.mg⁻¹)

T : température (K)

b_T : chaleur d'adsorption (kJ.mol⁻¹)

- **Modèle B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller)**

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration de saturation (C_s)[74]. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K(C/C_0)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad \dots EQ I.8$$

Avec :

q : capacité de rétention au temps t

q_m : capacité de rétention monomoléculaire

C : concentration au temps t

C_0 : concentration initiale

K : constante d'adsorption

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{C}{q(C - C_0)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left[\frac{C}{C_0}\right] \quad \dots EQ I.9$$

Il est important de noter que l'isotherme B.E.T est très peu applicable en phase aqueuse, contrairement en phase gazeuse où elle sert à déterminer les surfaces spécifiques d'adsorption par l'azote gazeux. Sur l'ensemble des modèles énumérés ci-dessus, celui de Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. Celui de Freundlich est proche de Langmuir aux concentrations moyennes.

I.7. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'avoir des informations très importantes sur le mécanisme d'adsorption et sur le modèle de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [95].

- **Modèle de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)**

Le modèle du pseudo-premier ordre a été développé par Lagergren [96]. Les principales hypothèses de cette cinétique sont les suivants :

- L'adsorption ne se produit qu'à des sites de liaison spécifiques, qui sont localisés à la surface de l'adsorbant.
- L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la formation d'une couche sur la surface de l'adsorbant.
- L'équation du premier ordre régit la vitesse du processus d'adsorption
- Aucune interaction ne se produit entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant.

Ce modèle est exprimé comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \dots EQ I.10$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g⁻¹)

K_1 : Constante de vitesse du premier ordre (min⁻¹)

Après intégration L'EQ I.10 évoluée vers :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \dots EQ I.11$$

- **Modèle de pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay)**

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a presque les mêmes hypothèses que le modèle du pseudo-premier ordre modèle [97]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \dots EQ I.12$$

L'intégration de l'équation conduit à :

$$q_t = q_e^2 K_2 t / (1 + q_e K_2 t) \quad \dots EQ I.13$$

K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

- **Modèle de la diffusion intra-particulaire**

La diffusion intra particule est l'étape limitante de plusieurs processus d'adsorption. C'est un modèle proposé par Weber et Morris [98]. Explicité par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \sqrt{t} + C' \quad \dots EQ I.14$$

Où :

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

I.8. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement accompagné d'un processus thermique qui peut être exothermique ou endothermique. Les fonctions thermodynamiques qui interviennent sont l'enthalpie d'adsorption (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°) [99]

La relation qui relie ces fonctions définit l'énergie de Gibbs (ΔG°) est exprimée comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + \Delta S^\circ \quad \dots EQ I.15$$

Avec :

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (énergie de Gibbs) (J.mol^{-1})

ΔH° : variation d'enthalpie standard (chaleur d'adsorption) (J.mol^{-1}). Elle décrit l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat.

ΔS° : variation d'entropie standard (J.mol^{-1}). Elle exprime la modification et l'arrangement des molécules dans les deux phases : adsorbant (solide) et adsorbat (liquide ou gaz).

Cette relation thermodynamique (EQ I.16) associée à la relation de VanHoff ($\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$) permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \dots EQ I.16$$

Avec :

K_d : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

A retenir, que pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG° est négative (l'entropie libre décroît au cours de la réaction). Ce paramètre thermodynamique est souvent utilisé pour confirmer l'affinité entre adsorbant-adsorbat.

I.9.Principaux matériaux adsorbant

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. On distingue cinq grands types d'adsorbants physiques : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles [100]. Le charbon actif s'est révélé un excellent adsorbant au vu de sa remarquable capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz d'où son utilisation dans divers domaines. De même, les argiles et les zéolithes sont retenues comme de bons adsorbants naturels grâce leur structure cristalline. Par ailleurs, tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques jouant un rôle important dans le processus d'adsorption (porosité interne, masses volumique réelle, surfaces spécifique et rayon moyen des pores [101,102].Le Tableau I.10regroupe certaines propriétés physiques de quelques adsorbants.

Tableau I.10.Propriétés physiques de quelques adsorbants[103].

Adsorbant	Surface spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Porosité interne (%)	Masse volumique (g.m^{-3})	Degré de vide externe (%)
Charbons actifs	600-1400 320	35-40 40	0,16-0,48 0,40	55-75 70
Silicagel	200-300	40-50	0,72-0,88	40-50
Alumine activée	600-700	35	0,65-0,70	45-55
Tamis moléculaire				

II. Généralités sur la bio sorption

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs[104]. C'est un procédé utilisant la biomasse pour ses propriétés de rétention des éléments traces en solution. Cette biomasse doit être sélectionnée à la fois pour ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également pour son abondance et son faible coût de production. Il s'agit donc d'un concept multidimensionnel largement décrit dans la littérature et dont l'évolution a été importante pendant les dernières décennies [105].

II.1. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants (biomatériaux) sont des chaînes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande diversité de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature : la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche[106].

Ce terme biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologiques ou végétales biodégradables permettant de piéger des polluants organique ou inorganique sans transformation préalable [107].

II.2. Classifications des biosorbants

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

II.2.1. Biosorbants d'origine aquatique

Ils 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 sont dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques [108].

II.2.2. 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 [107].

II.3. Propriétés physico-chimique des biosorbants

II.3.1. Propriétés physiques

- *Structure poreuse et surface spécifique*

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivement. Le Tableau I.11 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) de 1100 et de $1006\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre [106]. La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche.

Tableau I.11.Caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs[108].

Matériau	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{t pores}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micropore}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	ρ (Kg.m^{-3})
Fibre de noix de coco	1,33	0	0	-
Pulpe de betterave	0,2	-	-	1262
Noyaux d'olive	0,187	-	-	1,25

II.3.2. Propriétés chimiques

- *Fonctions de surface*

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. En effet, le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. A titre d'exemple, pour les charbons actifs l'existence de complexes

oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau. Tandis que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique[110].

- **La composition élémentaire**

La composition chimique élémentaire des matériaux a été déterminée au Service Central d'Analyse de Solaize du CNRS. Environ 100 mg ont été utilisés pour la réalisation des analyses. Les principaux éléments déterminés sont les teneurs en carbone (C), oxygène (O) et hydrogène (H), ainsi que les ions échangeables, tels que les ions calcium (Ca^{2+}), sodium (Na^+), potassium (K^+) et magnésium (Mg^+) [109]. D'après la littérature, les pourcentages massiques de la composition chimique disponible sur la surface des écorces de la peau de banane et d'orange sont montrés dans le Tableau I.12. Il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des deux biomatériaux[106].

Tableau I.12. Principaux composés élémentaires de la peau de banane et d'orange brute.

(%)	C	O	N	H	K	Na
Ecorces orange brute	30.12	44.12	-	-	13.02	1.3
Ecorces peau de banane	33.22	41.81	-	-	15.60	2.03

- **Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants**

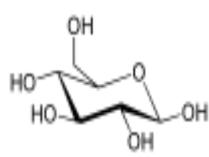
La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine.

➤ **Tanin** : est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique. Il se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxypolyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Il existe quatre grandes familles Tableau I.13[111].

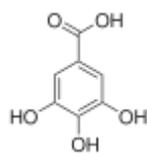
➤ **Gallotanins** : formés d'unités galloyles ou de leurs dérivés meta-depsidiques liées à diverses unités polyol-, flavanol- ou triterpénoïdes

- **Ellagitanins** : formés d'au moins deux unités galloyles C-C couplées entre elles et sans liaison glycosidique avec des unités flavanols (catéchines).
- **Tanins complexes** : formés par une unité gallotanin ou ellagitanin comportant une liaison glycosidique à un flavanol
- **Tanins condensés** : formés de proanthocyanidols comportant des liaisons entre le C-4 d'une unité flavanol et un C-8 (ou C-6) d'une autre flavanol monomère.

Tableau I.13. Structures chimiques des quatre familles de Tanin.

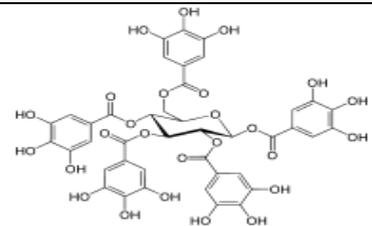


D-glucose

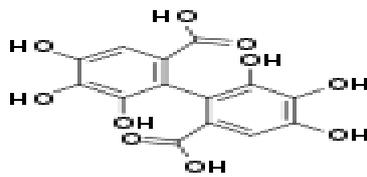


Acide gallique

tanins galliques

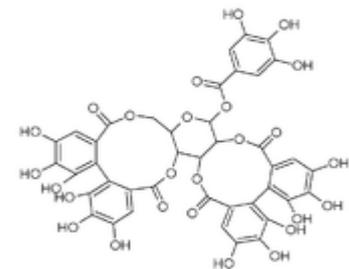


penta-O-galloyl-D-glucose, précurseurs de nombreux tanins

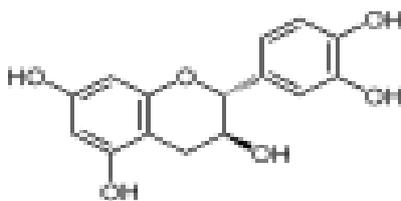


HHDP

tanins ellagiques

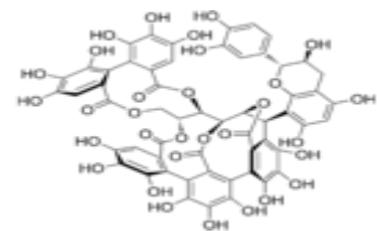


Casuarictine, tiré de l'arbre australien *Casuarina stricta*



(+)-catéchine

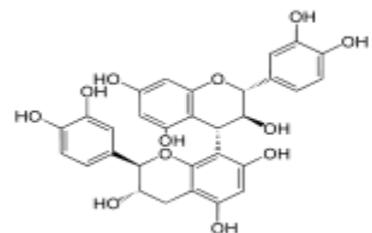
tanins complexes



Acutissime



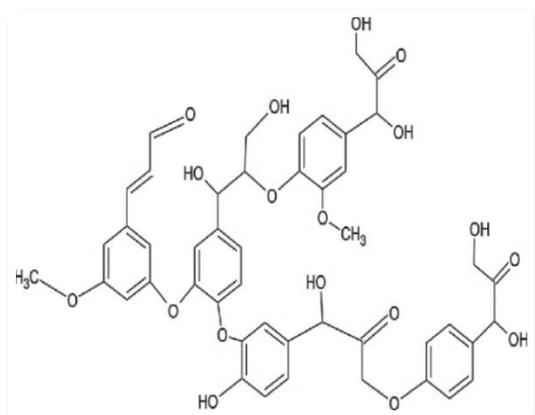
tanins condensés



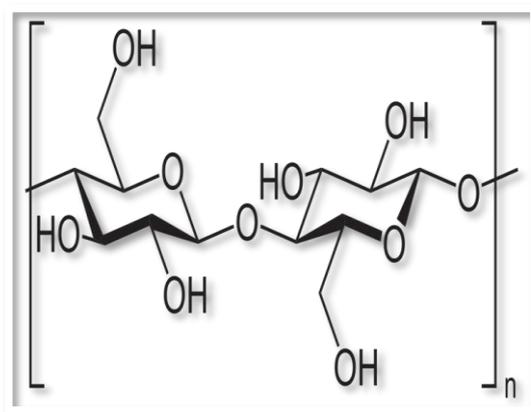
numérotation des flavanols

Procyanidol B-3, dimère
catéchol-(4 α →8)-catéchol

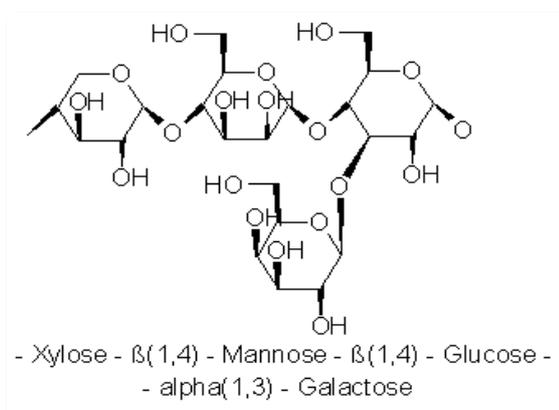
- ↪ **Lignine** : est une molécule constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La production mondiale de lignine est estimée à 63×10^3 tonnes métriques/an. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Cette molécule est isolée et extraite de certains biosorbants pour être utilisée dans la rétention de polluants[112].
- ↪ **Cellulose** : est un glucide, constituant la molécule organique la plus abondante sur Terre (Figure I.12). il s'agit d'un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Cependant, la cellulose semble ne pas jouer un rôle important dans les mécanismes d'adsorption[113].
- ↪ **Hémicellulose** : est des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. L'hémicellulose constitue une classe de polymère très variés et joue un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire. Différemment à la cellulose, l'hémicellulose se compose de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau et elles sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose[114].
- ↪ **Lachitine/chitosane** : c'est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le constituant du squelette des arthronodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons[115].



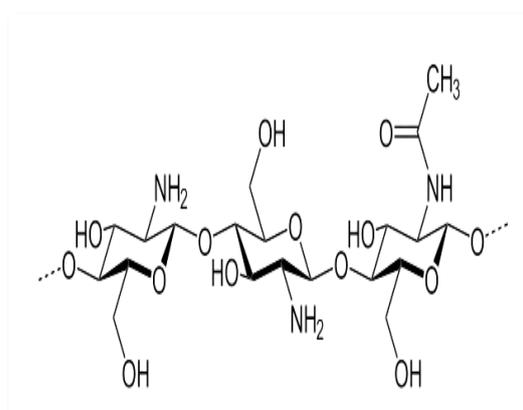
La lignine



La cellulose



Hémicelluloses



chitosane

Figure I.12. Structures chimiques des différentes fractions pariétale d'un biosorbant

II.3.3 Propriétés en suspension aqueuse

- **Fraction soluble**

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution lors du contact avec un solvant (généralement l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut entraver son utilisation dans traitement des eaux. La fraction soluble du biosorbant est en générale représentée par la concentration de carbone organique total(COT)[115].

- **Gonflement**

Le gonflement est défini par l'accroissement du volume (en %) d'une masse connue de matériau lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu. Il est exprimé par le rapport de volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en litfixe [116].

- **Capacité de rétention d'eau (CRE)**

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau après l'application d'une force physique de type centrifugation. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres inhérents au matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. Le matériau à une forte affinité pour l'eau Il constitue le facteur limitant de sa capacité à adsorber les polluants [117].

II.5. Procèdes de modification des biosorbants

En raison de la présence de certaines fonctions chimiques à sa surface, les biosorbants ont un potentiel d'adsorption naturel par rapport à de nombreuses substances organiques et inorganiques. Cependant, l'application de certains traitements (Figure I.13) entraîne souvent une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble dans la plupart des cas. La stabilisation des biosorbants passe par un changement substantiel de leurs propriétés physico-chimiques [107].

II.5.1. Biosorbants modifiés par procédés physico chimique

Les traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, préalablement obstrués par des cations échangeables se trouvant au niveau de la surface utile [118]. Soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface [119]. A titre d'exemple des couches bactériennes modifiées ont été utilisées pour l'adsorption du cadmium en présence des cations échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} . La plus forte capacité d'adsorption, soit environ 80% du cadmium fixé, été obtenue en présence de Ca^{2+} ou de Mg^{2+} , à l'aide des cellules traitées par contact avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) [120]. Quant à la modification physique des gaz tel la vapeur d'eau, le CO_2 , N_2 sont le plus souvent utilisés [107].

II.5.2. Biosorbants modifiés par procédés biologiques

Afin d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux, les biosorbants peuvent également être modifiés par des processus biologiques. Par conséquent, la dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. Une des méthodes de modification biologique utilisée implique la dégradation anaérobie du biosorbant pendant environ 60 jours[121].

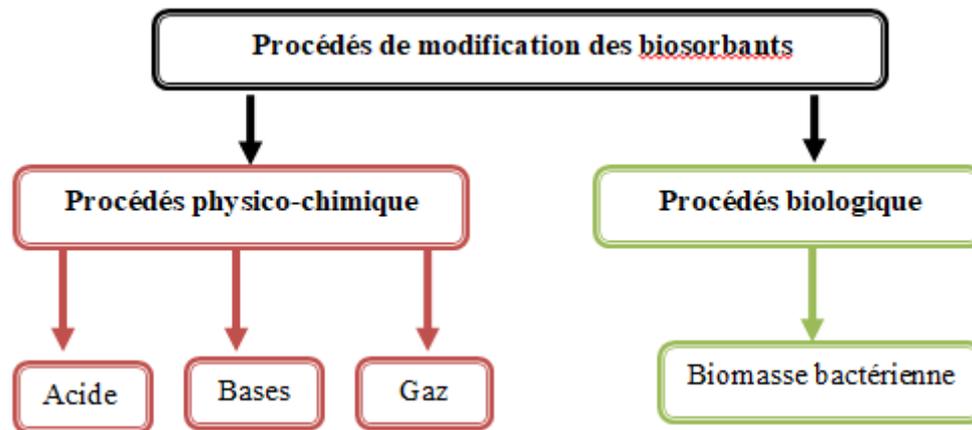


Figure I.13. Principaux procédés de modification du biosorbant.

II.6. Figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*)

II.6.1. Définition

Le figuier de barbarie nommé aussi figue d'inde ou figue épineux est une plante grasse qui produit la figue de barbarie appartenant à la famille des cactacées et à l'ordre des Caryophyllales [122]. Environ 300 espèces de cette plante ont été identifiées, parmi elles : *l'opuntia ficus indica*, la plus répandue dans le pourtour méditerranéen [123]. Son appellation scientifique « *Opuntia ficus indica* » vient du latin Opuntius d'Oponte en référence au nom de la ville grecque [124]. Le nom commun est le cactus qui vient du mot grec « kaktos », il signifie : la plante épineuse de flice[125].

II.6.2. Origine et distribution géographique

Le figuier de barbarie, figue d'inde ou figue épineux, est originaire des régions arides et semi-arides d'Amérique tropicale (sud des Etats-Unis et du Mexique) [126]. La (Figure I.14) illustre la distribution géographique du figuier de barbarie dans le monde.

Sa distribution géographique est localisée principalement dans : le Mexique, la Sicile, le Chili, le Brésil, la Turquie, la Corée, l'Australie, l'Argentine et l'Afrique du Nord [127]. Cette

espèce a été introduite d'abord en Espagne et plus tard, au 16^{ème} siècle au Nord et au sud de l'Afrique. Et s'est diffusé rapidement dans le bassin méditerranéen [128]. Par la suite elle s'est développée sur la partie ouest de la Méditerranée: Sud de l'Espagne, le Portugal et l'Afrique du Nord (la Tunisie, l'Algérie et le Maroc) [129].

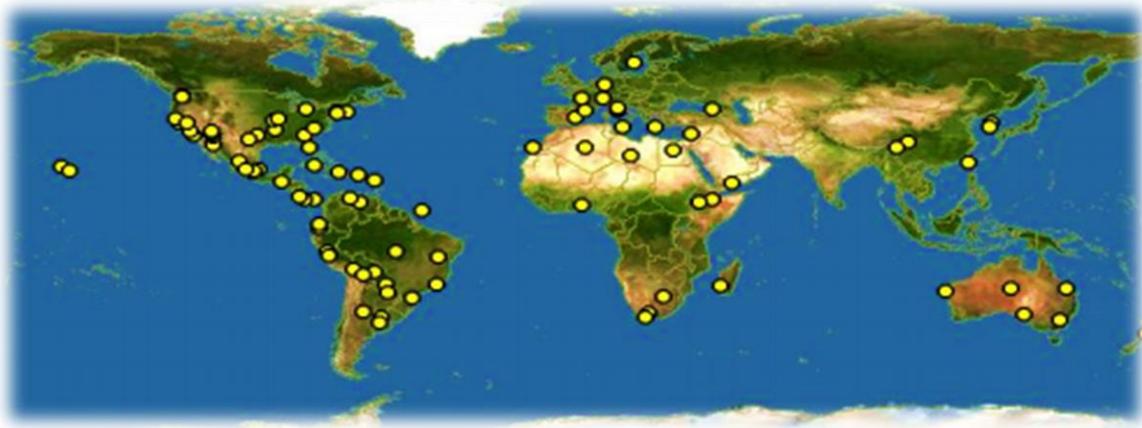


Figure I.14. Distribution géographique du figuier de barbarie dans le monde [122].

II.6.3. Description botanique

Le figuier de barbarie est une plante arborescente qui peut atteindre 3 à 5 mètres de haut [130]. Elle possède un tronc épais et ligneux, son organisation est en tiges aplatis, de forme elliptique ou ovoïdale, appelées cladodes et c'est la particularité de cette famille de cactus [131]. Les quatre éléments composants la plante sont :

- **Racinaires** superficiels qui facilite l'absorption des eaux souterraines dans les sols de faibles consistances [132].
- **Cladodes** : sont des tiges modifiées de forme aplatie de 30 à 40 cm de long, qui remplacent les feuilles dans leur fonction photosynthétique et dont la surface est parsemée d'alvéoles [131].
- **Fruits** : de grande variabilité de couleur (vert, jaune, rouge, violet..) et de forme (ovoïde, ronde, elliptique, allongée). Composé d'écorce, de jus pulpeux et de graines [134]. La forme du fruit varie selon la variété et la saison de formation : les premiers sont arrondis et les tardifs sont allongés [135].
- **Fleurs** : se trouvant sur la face la plus exposée au soleil, de couleur jaune ou orange et qui deviennent rougeâtres à l'approche de la sénescence de la plante [136].

Récemment, dans une réalisée sur la variété phénotypique *d'Opuntia ficus-indica* (OFI) d'Algérie, il a été montré que la présence des différences morphologiques d'OFI concernant les épines et les aréoles sont dues aux variations climatiques [137]. Le Tableau I.14 rapporte une classification pour le genre *Opuntia* [138,139].

Tableau I.14. Classification botanique de l'*Opuntia ficus indica* (OFI).

règne	Planta
Sous-règne	<i>Spermaphyte</i>
Division	<i>Angiosperme</i>
Classe	<i>Dicotylédones (Magnoliopsida)</i>
Sous classe	<i>Caryophyllale</i>
Famille	<i>Cactaceae</i>
Sous famille	<i>Opuntioideae</i>
Genre	<i>Opuntia</i>
Espèces	<i>Opuntia ficus indica.</i>

II.6.4. Importance et exploitation du figuier de barbarie

Les cactacées jouent un rôle important dans le développement des cultures intérêts de cette plante sont donnés dans le Tableau I.15.

Tableau I.15. Intérêt de la plante *Opuntia ficus indica* [142].

Importance écologique	<ul style="list-style-type: none"> - Arrêter l'avancement du désert et protéger la faune - Offre aux terres qu'elle colonise un couvert puissant, ombrageant la surface du sol
Importance agro industriel	<ul style="list-style-type: none"> - Production de confitures et jus - Production des colorants.
Importance médicinale	<ul style="list-style-type: none"> - Le fruit ramolli sur un feu doux est utilisé pour soigner la jaunisse. - Un thé aux fleurs d'<i>Opuntia ficus indica</i> est utilisé comme traitement contre les maux de reins. - La racine est considérée comme un puissant diurétique. - Le mucilage isolé des raquettes permet de réduire le cholestérol total dans le sang.
Importance fourragère	L'utilisation comme plante fourragère est très connue depuis l'antiquité en Algérie. Le mouton nourri avec des

	raquettes pouvaient ingérer jusqu'à 9 Kg/jour de ce fourrage
Apiculture	Les fleurs constituent une source nutritive très appréciée par les abeilles, d'où la possibilité de développer l'apiculture en parallèle.

II.7. Cladode

La cladode appelée aussi raquette (Figure I.15) est une tige aplatie liés entre elles avec une longueur de 30 à 50 cm, une largeur de 15 à 30cm et une épaisseur de 1.5 à 3 cm d'épaisseur sur la variation des ressources naturelles(sol et végétation) des steppes. Les jeunes cladodes sont consommés en tant que légumes en raison de leurs texture tendre et fibreuse, en outre leur valeur nutritive est similaire à celle d'un grand nombre de légumes et feuilles [143]. De plus, les cladodes d'OFI sont particulièrement riche en polymères des hydrates de carbone, connus sous le nom de mucilage [144].



Figure I.15. Photographie d'*Opuntia ficus indica*.

II.7.1. Structure et morphologie

La cladode est composée de cellules épidermiques comme couche protectrice ainsi qu'un tissu de base nommée parenchyme. Les cellules chlorenchyme qui comporte la chlorophylle et de l'aréole qui est spécifique aux cactaceae, ainsi qu'une petite zone d'où se dégage les épines, les poils pour s'adaptée à l'environnement [145].

Les parois des cellules parenchyme et chlorenchyme contiennent des microfibrilles de cellulose alliés en attache (Figure I.16)

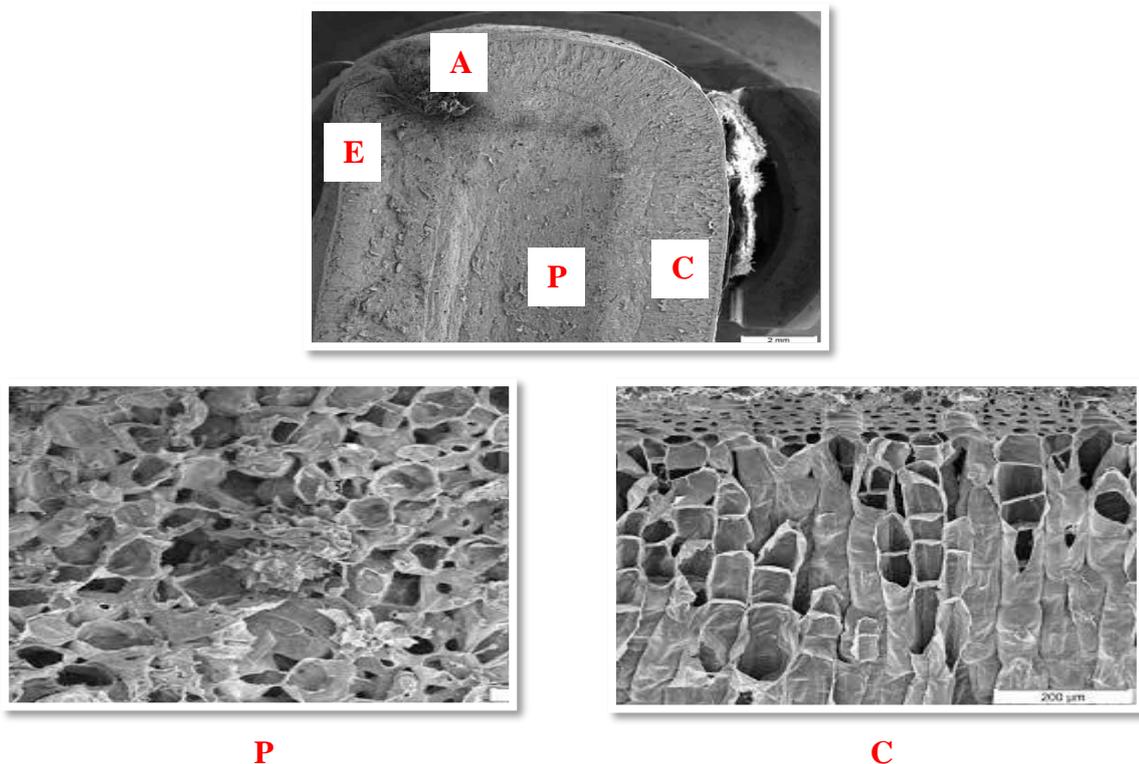


Figure I.16. Micrographie d'une coupe transversale d'une cladode d'OFI.

E : cellule épidermique ; A : aréoles ; P : cellules de parenchyme ; C : cellules de chlorenchyme [128].

II.7.2. Composition chimique de la cladode

La composition chimique des cladodes varie en fonction des facteurs édaphique, l'endroit de la culture, la saison et l'âge de la plante. Par conséquent les teneurs en éléments nutritifs respectifs varient à la fois entre les espèces et les variétés [131]. Les cladodes sont riches en matière minérale, principalement le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium, et elle représente 19,6% de la matière sèche. Le Tableau II.16. Regroupe la composition chimique de certaines espèces de figuier dans le monde.

Tableau I.16. Principaux composants des cladodes d'OFI.

Constituant	Matière fraîche (g/100 g)	Matière sèche (g/100 g)
Eau	88	95
Glucides	3-7	67-71
Protéines	0.5-1	4-10
Lipides	0.2	1-4
Cendres	1-2	19-23
Fibres	1-2	18

Tableau I.17. Caractéristiques chimiques de quelques cladodes dans le monde[146].

Matériaux <i>Opuntia ficus indica</i>	Composition approximative (%p/p)	Principaux minéraux (mg/100 g)	Principaux acides gras (%p/p)
Cladodes(Mexique)	Protéine : 6.77-7.44	Ca : 1795-3440	Non déterminé
	Lipide : 1.79-2.27	K : 5520-6335	
	Cendre : 18.58-23.28	Mg : 8-29	
	Glucide : 45.21-58.22	Mn : 880-955 Na : 20-55	
Cladodes (Algérie)	Protéine : 1.72	Non déterminé	Non déterminé
	Lipide : 0.14		
	Cendre : 23.45		
	Glucide : 74.69		
Cladodes (Égypte)	Protéine : 7.78%	Ca : 13350	Non déterminé
	Lipide : 0.75%	K : 1957	
	Cendre : 28.96%	Mn : 24.1	
	Glucide : 60.9	Na : 77	
Mucilage(Ethiopie)	Protéine : 7.71%	Non déterminé	Non déterminé
	Lipide : 0.47%		
	Cendre : 38.43%		
	Glucide : 53.39%		
Mucilage(Mexique)	Protéine : 1.18%	Ca : 310	Non déterminé
	Lipide : 2.62%		
	Cendre : 22.93%		
	Glucide : 73.25%		

II.7.3. Mucilage

Le mucilage est le principal composant de la cladode qui aide le cactus à retenir l'eau. Il s'agit d'une substance polymérique complexe de nature glucidique, avec une structure fortement ramifiée [147]. (partie externe verte de la cladode) et du parenchyme (partie interne blanche de la cladode). De plus, c'est une matière épaisse et gommeuse, possédant des propriétés tensio-actives uniques dans l'eau qui lui donne la capacité de précipiter des particules et des ions à partir de solutions aqueuses [143]. D'autre part, l'analyse du mucilage est compliquée en vue de la variabilité de la composition par rapport à chaque espèce [148].

- **Composition chimique du mucilage**

Le mucilage est considéré comme une fraction soluble de pectines hautement méthylées ce qui réduit l'action de l'acide poly-galacturonique dans sa capacité de gélification par rapport aux pectines proprement dites qui sont faiblement méthylées [149]. La nature glucidique du mucilage se caractérise par des proportions variables de L'arabinose, D-galactose, L-rhamnose, D-xylose et l'acide galacturonique. Toutefois, des minéraux tels que le Ca^{2+} et le K^{2+} , les hydrates de carbone et les fibres alimentaires sont aussi retrouvés dans cette structure complexe et ramifiée [143].

- **Domaine d'application du mucilage**

Le mucilage est utilisé comme agent mucoprotecteurs en raison de sa capacité à former un réseau moléculaire et à retenir une quantité importante d'eau [150]. Il a été utilisé comme biomatériau durable pour le développement des films comestibles [151]. Aussi comme bio-coagulant dans le processus d'électrocoagulation-électroflottation afin d'améliorer le rendement, et l'élimination du trouble et du cuivre en eaux polluées [152].

Chapitre II

Matériels et méthodes

1. Préparation de l'adsorbant

1.1. Choix de l'adsorbant

Le choix de cette matrice végétale à savoir la figue de barbarie « *Opuntia ficus-indica* L. », plus particulièrement les cladodes (raquettes), réside dans la valorisation de cette espèce comme bio-sorbant pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds.

1.2. Situation géographique

Les cladodes du figuier de barbarie étudiés proviennent de la région de Sidi Aich, située à 50 km au sud de la wilaya de Bejaia.

1.3. Récolte et séchage

Les cladodes ont été récoltés en février 2019. Dans un premier temps, ils ont été rincés abondamment à l'eau pour les débarrasser des impuretés puis séchés avec du papier absorbant. Leurs caractéristiques physiques Tableau II.1 ont été mesurées :

- dimensions (longueur, largeur, épaisseur) à l'aide d'un pied à coulisse.
- poids de chaque cladode déterminé au moyen d'une balance.
- nombre des aréoles présentes sur la surface du cladode.

Tableau II.1. Caractéristiques physiques des cladodes.

Paramètre	Caractéristique
Forme	Ovoïde (ovale)
Longueur (cm)	30,65 ± 3,66
Largeur (cm)	15,52 ± 0,75
Épaisseur (cm)	1,54 ± 0,22
Poids (g)	621,93 ± 136,58
Nombre d'aréoles	40,50 ± 3,87

1.4. Broyage et conservation

Après séchage à 105°C, les cladodes d'*Opuntia ficus-indica* ont été broyés à l'aide d'un broyeur électrique (SEB STORE'INN, France) jusqu'à obtention d'une poudre. Cette dernière a été par la suite tamisée pour retenir une granulométrie de 125 µm. Les poudres ainsi

obtenues ont été conservées dans des bocaux en verre et stockées à l'abri de la lumière à 3°C [153].

2. Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques ont été réalisées sur le broyat des cladodes.

2.1. Teneur en sucre (Brix)

Le Brix est une échelle de mesure du pourcentage de matière solide soluble. Cette échelle sert à mesurer la teneur de sucre quand il s'agit d'une solution contenant uniquement des sucres et indique le taux de matière sèche quand la solution contient d'autres composés solubles autres que les sucres.

Le Brix a été déterminé en utilisant le réfractomètre (Aus JENA, Allemagne) en déposant quelques gouttes de jus de cladodes frais sur le prisme. Le résultat est lu directement sur l'appareil.

2.2. Mesure du pH

La valeur du pH (potentiel d'hydrogène) d'une solution est directement liée à sa concentration en Ion hydronium (H_3O^+) contenus dans une solution. Pour ce faire, le pH-mètre (HANNA instruments, Roumanie) a été étalonné au préalable avec des solutions tampons (pH 4 et pH 7), puis l'électrode du pH-mètre a été introduite dans un bécher contenant une solution du broyat de la cladode. La valeur du pH est obtenue par simple lecture sur l'écran du pH-mètre.

2.3. Taux d'humidité

La détermination du taux d'humidité a été déterminée à partir du broyat sec de la cladode. Pour cela une quantité déterminée de l'échantillon a été séchée à $103 \pm 2^\circ C$ jusqu'à stabilité du poids de celui-ci. Le taux d'humidité (H%) est calculée selon la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{P_f - P_s}{P_f} \cdot 100 \quad \dots EQ II.1$$

Avec :

P_f : poids frais de l'échantillon (g)

P_s : poids sec de l'échantillon (g)

2.4. Teneur en fibres

La quantité de fibres brutes dans les cladodes a été déterminée selon la méthode de Weende [154]. A ce fait, un poids connu d'échantillon a subi une première digestion dans 100 mL d'acide sulfurique (0,25N) pendant 30 min, suivi d'une seconde dans 100 mL de NaOH (0,31N) pendant le même temps, en chauffant à température d'ébullition. Les extraits obtenus ont été par la suite séchés à 105°C pendant 48 h puis calcinés à 550°C.

La teneur en fibres (FB) brutes exprimée en pourcentage de matière sèche a été déterminée par la formule suivante :

$$FB (\%) = \frac{M_1 - M_2}{M \cdot M_S} \cdot 100 \quad \dots EQ II.2$$

Avec :

M_1 : Poids de l'échantillon après séchage (g).

M_2 : Poids de l'échantillon après incinération (g).

M : Poids de l'échantillon frais (g).

M_S : Matière sèche (g).

2.5. Spectrométrie d'adsorption atomique

C'est une méthode d'analyse quantitative universelle très sélective qui permet de doser essentiellement les métaux à l'état de trace en solution très rapidement et avec précision. Cette méthode est basée sur le principe que les atomes libres peuvent adsorber la lumière d'une longueur d'onde spécifique afin de se mettre à un état excité.

L'analyse est réalisée au moyen d'un appareil JENWAY modèle 3510 piloté par micro-ordinateur la figure II.1. Elle est basée sur la loi de Beer Lamber (donnée ci-dessous) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \dots Eq II.3$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergent de la solution

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm)

C : Concentration de la solution à analyser



Figure II.1.Appareil Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Chapitre III

Résultats et discussion

Les résultats des analyses physico-chimiques réalisées sur les cladodes du figuier de barbarie ont permis d'avoir une idée sur certaines propriétés du végétal étudié via les résultats regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres physico-chimiques des cladodes du figuier de barbarie.

Paramètre	Teneur
Brix (% MF)	10,67 ± 0,58
pH (MF)	4,66 ± 0,01
Humidité (% MF)	93,51 ± 0,99
Fibres (MS)	7,99 ± 0,012

MF : Matière Fraîche ; MS : Matière Sèche

1. Brix

Il ressort de ces résultats (Tableau III.1) que la cladode étudiée présente une teneur en sucres totaux (Brix) de 10,67 %MF. Ce taux reste faible devant celui rapporté par El-Safy et al.[155], qui ont montré un Brix nettement supérieur de l'ordre de 41 %MS sur une variété de cladode récoltée en Egypte.

2. pH

Quant au pH de cette matrice il est de l'ordre de 4,66, ceci laisse apparaître que la cladode manifeste un caractère acide. Ce résultat s'accorde à celui avancée par Hadj sadok et al. [156](pH = 4,5) suite à leur étude sur des variétés de cladodes récoltée au Mexique. Il est à noter que la cladode a tendance à l'acidification au cours de sa croissance, contrairement au fruit au cours de la maturation.[157]

3. Taux d'humidité

L'objectif de sécher un produit est d'abaisser sa teneur en eau, de telle sorte que son activité d'eau soit portée à une valeur permettant sa conservation à une température ordinaire sur une longue durée

Le taux d'humidité des cladodes obtenu après un séchage à 105°C est de 93,51% Tableau III.1. Ce résultat est proche de celui reporté par Valente et al.[158] sur une variété de cladode récoltée au Brésil (95%).

En comparaison à d'autres matrices végétales un résultat similaire a été rapporté par Broin et al. [159] suite à leur étude menée sur les épinards (91%). Cependant, ils ont observé un taux d'humidité de 72% ; une valeur inférieure à celle trouvée dans la présente étude.

4. Fibres

Les résultats reportés dans le Tableau III.1 montrent que la teneur en fibres des cladodes est de l'ordre de 7,99 %MS. Ce taux reste inférieur à celui obtenu (11%) sur une variété de cladode récoltée dans la région de Blida [158].

Les différences observées des propriétés physico-chimiques pourraient être justifiées par plusieurs facteurs dont le type de variété, l'origine, le stade de maturité, la saison, les facteurs environnementaux (sol et climat), le solvant utilisé et les conditions de séchage et de conditionnement.

5. Courbe d'étalonnage du cadmium

Généralement, l'absorption atomique est utilisée pour analyser un échantillon pollué. A retenir que cette technique permet d'évaluer l'absorbance du polluant et non sa concentration. Pour ce faire une courbe d'étalonnage est réalisée via la préparation des standards de concentration bien définie. Les absorbances relatives à chaque concentration sont mesurées Tableau III.2 et une courbe dite courbe d'étalonnage est tracée (Figure III.1), à partir de laquelle il est possible de lire les concentrations résiduelles du polluant à savoir le cadmium dans notre cas.

Tableau III.2. Absorbance des solutions standards du cadmium.

Concentration (mg/L)	Absorbance
0	0
0,5	0,136
0,75	0,199
1,25	0,316
1,5	0,376
2	0,490
2,5	0,589

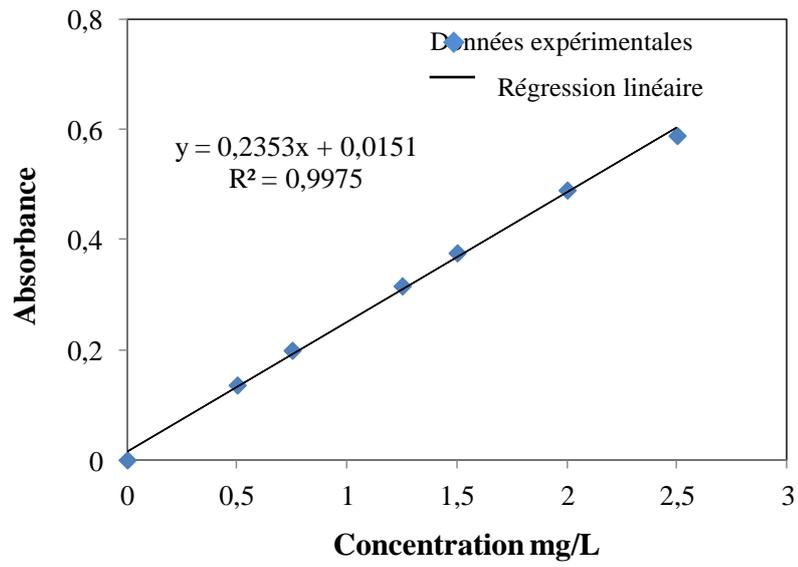


Figure III.1. Courbe d'étalonnage du cadmium.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE& PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de synthèse bibliographique, nous avons pu définir l'origine de la pollution de l'eau, ainsi que l'origine des métaux lourds et leur impact et toxicité sur la santé humaine et l'environnement en général. En effet, les métaux lourds, généralement présents sous forme d'éléments traces métalliques, se trouvent de plus en plus en abondance dans les rejets domestiques ou industriels. Cette problématique pousse les chercheurs à développer d'avantage les moyens les plus efficaces qui pourront être éventuellement adoptés afin de minimiser ou d'éliminer leurs effets nocifs.

Ce travail de recherche avait, en effet, pour principale objectif de démontrer et/ou d'évaluer l'intérêt d'utiliser un biosorbant « low cost », naturel et disponible et surtout plus respectueux de l'environnement pour traiter les eaux usées faiblement chargées en métaux lourds tel le cadmium et/ou le plomb.

Les cladodes du figuier de barbarie utilisées dans cette étude constituent des déchets agricoles largement disponibles en Algérie. Cette opportunité avait aussi comme but, une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants par ce matériau en solution aqueuse.

L'étape du travail accompli dans ce mémoire consistait à l'échantillonnage du matériau à savoir les cladodes suivie par quelques caractérisations physico-chimiques.

Ce mémoire basé sur une synthèse bibliographique offre beaucoup de pistes et de perspectives inexplorées à savoir :

- Etude expérimentale de la biosorption du cadmium et du plomb par les cladodes
- Etude des paramètres influençant le processus de biosorption des métaux nobles
- Caractérisations physico-chimiques, auxquelles les chercheurs devraient se pencher.

Références Bibliographique

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Khouni I, Louhichi G, Ghrabi A. «Assessing the performances of an aerobic membrane bioreactor for textile wastewater treatment: influence of dye mass loading rate and biomass concentration ». *J. Process Saf. Environ.* 2020 ; 135: 364–382.
- [2] Festy B, Hartemann P, Ledrans M, Levallois, Payment P, Tricard D. « Qualité d'eau en environnement et la santé publique-fondement pratique ». 2003 ; pp.333-368.
- [3] Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin-Gullon I., Grulke E. « Carbon materials in environmental applications ». In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York. 2007; 27, 1-66.
- [4] Desjardins R. « Le traitement des eaux ». Deuxième édition, Ecole polytechnique de Montréal, 1990.
- [5] Peternel W.S., Winkler-Hechenleitner A.A., and Gómez Pineda E.A. « Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse ». *Biores.Technol.* 1999 ; 68, 95100.
- [6] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. « Removal of metal ions usingan industrial biomass with reference to environmental control». *Int. J. Miner. Process.* 1998;53,107-120.
- [7] Özacar M., Ayhan engilb I. «Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust». *Biores. Technolog.* 2005; 96, 791-795.
- [8] Joseph O., Pignon M. H., Emmanuel E. Gourdon R. « Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds». Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés.* 2007 ; 96.
- [9] Fiol N., Villaescusa I., Martónez M., Miralles N., Poch J. Joan Serarols. «Sorpton of Pb (II), Ni(II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste». *Separation and Purification Technology.* 2006; 50, 132-140.
- [10] Aw SE., N'goran BZ., Siaka S., Parinet B. « Intérêt de l'analyse multidimensionnelle pour l'évaluation de la qualité physico-chimique de l'eau d'un système lacustre tropical : cas des lacs de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire)». *J. Appl. Biosc.* 2011, 38: 2573 – 2585
- [11] EAA (Eau et Assainissement pour l'Afrique), Eau Hygiène et Assainissement pour l'Afrique. « Pollution et éducation sanitaire et environnementale». Stage de recyclage intensif, p. 24, 2012.

- [12] Adjagodo, A., Agassounon DjikpoTchibozo M., Kelome N C., &Lawani, R. «Flux des polluants liés aux activités anthropiques, risques sur les ressources en eau de surface et la chaine trophique à travers le monde : synthèse bibliographique». International Journal of Biological and Chemical Sciences.2016 ;10(3): 1459-1472.
- [13] Nguyen, P., Toumbou, B., Duchesne, S., Kokutse, N. & Villeneuve, J.-P. «Évaluation de l'impact de la pollution diffuse sur la qualité de l'eau en rivière avec données restreintes : cas d'application du bassin versant de la rivière Cau». Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science.2018 ; 31 (3), 293–312.
- [14] Debabza M. « Analyse microbiologique des eaux des plages de la ville d'Annaba, Evaluation de la résistance aux antibiotiques des microorganismes pathogènes» 2005.
- [15] E. Koller, « Traitement de pollutions industrielles », Collection Techniques de l'Ingénierie, Ed. Dunod, France (2004).
- [16] Gupta V K., Nayak A., Agarwal S. «Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects». Environ Eng Res .2015; 20: 1-18.
- [17] Abdel-Raouf M.S., Abdul-Raheim A.R.M. «Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Water by Biomass-Based Materials».A Review.J PollutEffCont 5: 180.2017.
- [18]B. Beliaeff., G. Bouvet., J.-M. Fernandez., T. Laugier., C. David. «Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en Nouvelle-Calédonie». ZONECO et CNRT, 2011.
- [19] Perrin R., Scharff J.P. «Chimie Industrielle». Tome 2.Edition Masson, Paris, 1995.
- [20] W.Lemlikchi. « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation ».Thèse de doctorat, Université MOULOUD MAMMERRI - Tizi-Ouzou, (2012).
- [21]Papié S., Koprivanac N., Bozié A L., and Metes A.« Removal of some reactive dyes from synthetic waste water by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process». Dyes Pigments,2004 62, 291-298.
- [22] Gonçalves M.S.T., Oliveira-Campos A.M.F., Pinto E.M.M., Plasência P.M.S. and Queiroz M.J.R.P. «Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂, Chemosphere».1999;39(5), 781-786.

- [23] Wang D., Sun W., Xu Y., Tang H., Gregory J. «Speciation stability of inorganic polymer flocculant PACl Colloids and Surfaces». *Physicochem Eng Asp.*2004; 243: 1-10.
- [24] Qiao, D., Wang G., Li X., Wang S., & Zhao, Y. «Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China.*Chemosphere*».2020;125988.
- [25]Khan M A., Khan S., KhanA., & Alam M. «Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments». *Science of The Total Environment.*2017; 601-602, 1591.
- [26] R Galvez-Cloutier, P.J. Lefrancois. «Les sols contaminé par des métaux lourds : Distribution géochimique et technique de restauration». première partie.2005 ;38-3
- [27] FSahbaoui.«Contribution à l'étude de la contamination par quelques métaux lourds chez le poisson *Sardina pilchardus* au niveau de littoral de Ghazaouet (Wilaya de Tlemcen », Mémoire master, UniversitéABOU BEKR BELKAID Tlemcen,(2015) .
- [28]J. J. Morgan and W. Stumm. «Chemical process in the environment » Edition Merian E, VCH, Weinheim, Germany, 1991; 67-103.
- [29] Fourest E « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminé » .Thèse de doctorat,Université JOSEPH FOURIER GRENOBLE 1-France ,(1993).
- [30] Casado M., Anawar H.M., Garcia-Sanchez A., Santa Regina I. «Cadmium and zinc in polluted mining soils and uptake by plants (El Losar mine, Spain)»*Int. Environ. Pollution.* 2008;33:146–159.
- [31] Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I. Wavrer P. «Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale». BRGM/RP.2000; 50518-FR, p 93.
- [32]N K Srivastava., C. B. Majumder. «Novel biofiltration methods for the treatment of heavy Metal from industrial wastewater».*Journal of hazardousmaterial.*2008;15(1), 1-8.
- [33]M,Ghorbel, P,Courjault-Radé, Mn Munoz, E,Maire, C,Destrigneville, et al.« Un risque d'origine anthropique : la contamination chronique par les métaux lourds à proximité

d'anciens sites miniers. Le cas de la mine (plomb, zinc, cadmium) de JebelRessas (Tunisie nordorientale)». Risques et environnements : recherches internationales sur la vulnérabilité des sociétés, L'Harmattan.2009.pp.271-284.

[34] El Hachimi ML., Fekhaoui M., Abidi AE., Rhoujatti A.« Contamination des sols par les métaux lourds à partir de mines abandonnées : le cas des mines Aouli-Mibladen-Zeïda au Maroc».Cah Agric .2014 ;23 : 213-9.

[35] Khan Towhid Osman. «Soil Degradation, Conservation and Remediation».2013 pp 149-226.

[36]Huynh T. «Impacte des métaux lourds sur l'interaction plantes/ver de terre/microflore tellurique». Thèse de doctorat,Université Paris Est, 169 p. (2009).

[37]Veeresh H.«Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india». Appl GeoChem.2003; 18, p 1723-1731.

[38]Rahal F. « Modélisation et simulation de la pollution atmosphérique. Le cas de la région d'Alger».These de doctorat, Université MOHAMED BOUDIAF-Oran, (2015).

[39] Gaujous D. «La pollution des milieux aquatiques». aide-mémoire.Technique et documentation, Edition Lavoisier, Paris(1993).

[40] Trabelsi S. « Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "JebelChakir" »,Thèse de doctorat, Université Paris-Est-France ,(2011).

[41]Bendada K., Boulakradache M.« Optimisation des conditions de dosage par spectrométrie d'absorption atomique (SAAF, SAAET) :application à la détermination de la pollution et la bioaccumulation des métaux lourds »,Mémoire de master, Université HOUARI BOUMEDIANE-Alger,(2011).

[42]WHO/FAO/IAEA. «Trace Elements in Human Nutrition and Health».World Health Organization. Switzerland: Geneva; 1996.

[43] Chang LW., Magos L., Suzuki T. editors.« Toxicology of Metals». Boca Raton. FL, USA: CRC Press; 1996.

[44] Otmani H. «Evaluation de la toxicité de quelques métaux lourds sur le comportement d'un modèle animal du groupedes Coelomates », Thèse de doctorat, Université BADJI MORTHAR-Annaba, (2018).

[45]Wang S., Shi X Mol .«Cell Biochem».2001 ; 222(1-2):3-9.

- [46] Ihsanullah, A.Abbas, A.M.Al-Amer and al, S.P.Technology.2016;157.141.
- [47] T.S. Anirudhan, J. R. Deepa, J. Crista.,« Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl function groups as a an adsorbent for the effective removal of cobalt(II) from nuclear industry wastewater samples». Journal of colloid and interface science, 2016; 467: 307-320.
- [48]G. Genchi., M S.Sinicropi., G. Lauria., A Carocci, and A. Catalano.«The Effects of Cadmium Toxicity». Int J Environ Res Public Health. 2020;17(11):3782.
- [49] Paul B Tchounwou.,Clement G Yedjou., Anita K Patlolla and Dwayne J Sutton. «Heavy Metals Toxicity and the Environment». EXS.2012; 101:133-164
- [50]Mehrdad Rafati Rahimzadeh, MSc, Mehravar Rafati Rahimzadeh, PhD, Sohrab Kazemi, PhD, and Ali-akbar Moghadamnia, PharmD, PhD. «Cadmium toxicity and treatment» An update ,Caspian J Intern Med.Summer.2017; 8(3): 135–145.
- [51]M JaishankarT., Tseten N. Anbalagan ., Blessy B Mathew and K. N. Beeregowda. «Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals».Interdiscip Toxicol. 2014; 7(2): 60–72.
- [52] Nawrot T and al. « Environmental exposure to cadmium and risk of cancer: a prospective population-based study » Lancet Oncol, 2006;7:119-126.
- [53]Nouacer S. « Application des tiges de dattes dans l’adsorption de métaux toxiques de l’eau»,Thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, (2015).
- [54] M.Dinh-Audouin et al. « La chimie et l’art». EDP Sciences .L’Actualité Chimique Livres (2010).
- [55]Mokhtari A, Lalaoui F. « Rétention de quelques métaux lourds sur une apatite modifiée par la magnétite ». Mémoire de Master, Université A.MIRA-Bejaia,(2015).
- [56] Garnier R. «Toxicité du plomb et de ses dérivés». EMC-Toxicologie Pathologie.2005;2 67-88
- [57] Ebrahimi M.,Khalili N., Razi S., M.Keshavarz-Fathi., Khalili N, Razaei N. « Effects of lead and cadmium on the immune system and cancer progression».Journal of Environmental Health Science and Engineering (2020).

- [58] Wani Ab Latif ., Anjum Aand Usmani J A. « Lead toxicity » a review, *Interdiscip Toxicol.* 2015 ; 8(2): 55–64.
- [59] Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L. « Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters ». *Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. Process Biochemistry.* 39 (2003) 193-202.
- [60] Cappuyens V., Swennen R., Vandamme A., Niclaes M. « Environmental impact of the former Pb–Zn mining and smelting in East Belgium » . *J. Geochem. Explor.* 2006. 88, 6–9.
- [61] Djeddi F. « Analyse de la cinétique des réactions de cémentation électrochimique du cuivre et de l'argent par le zinc (plaque et poudre) », *Mémoire de master, Université A. M. OULHADJ-Bouira*, (2018).
- [62] Kadouche S. « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux ». *Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou* (2013).
- [63] Berlan J. M., Juery C. « les procédés membranaires pour le traitement de l'eau ». *documentation technique (FNDAE), N)14, Décembre 2002.*
- [64] I. Bouaziz karime. « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique ». *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, (2014).
- [65] Sedira N. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ». *Thèse de Magister, Université Mohamed Chérif Messaidia Souk-Ahras*, (2013).
- [66] Hecini L., Achour S. « Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation ». *Sciences & Technologie B* .2010 ; 32, 35-40.
- [67] Huisman J L., Schouten G., Chultz C. « Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry hydrometallurgy. » 2006; 83, 106-113.
- [68] Fu F & Wang Q. « Removal of heavy metal ions from wastewaters » a review. *Journal of environmental management.* 2011 ; 92(3), 407-418.
- [69] Alasadi A., Khaili F., Awwad A. « Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) ions by nano kaolinite: thermodynamics and kinetics studies ». *Chem.* 2019; 5, 258–26.
- [70] Czelej KC., Kurzydowski KJ. « CO₂ stability on the Ni low-index surfaces: van der Waals corrected DFT analysis ». *Catal Commun.* 2016; 80 :33–8.

- [71] Mortada W., Moustafa A., Ismail A., Hassanien M., Aboud A. «Microwave assisted decoration of titanium oxide nanotubes with CuFe₂O₄ quantum dots for solid phase extraction of uranium». RSC Adv. 2015;5:62414–23.
- [72] Duval X. « Adsorption », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 28 août 2020. URL : <http://www.univers>.
- [73] Edline F. «l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie». Edition CEBEDOC, 2^{ème} Edition, Liège, 1992, 252.
- [74] Dabrowski, A. «Adsorption-from theory to practice». Adv. Colloid Interface Sci. 2001, 93, 135–224.
- [75] Deng, F., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. «Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion From Wastewater». Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization. 2019; 149–178.
- [76] Soliman, N K., Moustafa, A F. «Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges». A review. Journal of Materials Research and Technology. 2020; (5), 10235–10253.
- [77] Weber W J., Vanvliet B M. « In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, » Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1. 1998; 55, 80-115.
- [78] Chaouch N. « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées ». Thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar-Batna, (2014).
- [79] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. «Applicability of Activated Carbon». Activated Carbon. 2006 ;383–453.
- [80] Deveci H., Kar Y. «Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by biochars obtained during biomass pyrolysis». Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013;19(1), 190-196.
- [81] Khosravi, R., Fazlzadehdavil, M., Barikbin B & Taghizadeh A. « Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala ». Applied Surface Science. 2014;292, 670-677.
- [82] Srivastava S., Agrawal S B., Mondal M K. «Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr (VI) using native and chemically modified Lagerstroemia speciosa bark». Ecological Engineering. 2015. 85, 56-66.

- [83] S. Boucif, « Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur charbon actif en poudre ». Thèse de magister. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique ,(2009).
- [84] S. Aziri, « Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbant », Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2010).
- [85] J.F. Blais, S. Dufresne, G. Mercier. Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Rev. Sci. Eau. 2000 ;12 (4) .
- [86] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson (1974), « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms ». I. Theoretical Journal of Colloid and Interface Science. 1974; 47(3), pages 755-765.
- [87] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, « Sorption isotherms »; A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry. 2007;249-275.
- [88] N. Bougdah, « Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels », Thèse de doctorat, Université de Skikda, (2016).
- [89] L. Kaabache, M. Zennache, « Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange », Mémoire de master , Université A.MIRA-Bejaia, (2018).
- [90] Langmuir I. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ». J. Am. Chem. Soc. 1918;40:1361–403.
- [91] Freundlich HMF. Über die adsorption in Lösungen. Z. Phys. Chem. 1906;57(A):385–470.
- [92] S.Y. Elovich, O.G. Larinov, « Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions », Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk .1962;2, 209–216.
- [93] Temkin MJ, Pyzhev V. « Recent modifications to Langmuir isotherms ». Acta Physicochim. 1940;12:217–22.
- [94] Brunauer S, Emmett PH. « The use of Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts ». J. Am. Chem. Soc. 1935;57:1754–5.

- [95] C.Chen,Q.Chen, J.Kang, J.Shen, B.Wang,F.Guo,Z.Chen,J.M.Liquids.Available online (2019),112031.
- [96]Lagergren S. Zur theorie der sogenannten « adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakad Handl». 1898;24:1–39].
- [97] Ho Y.S., McKay G., «Pseudo-second order model for sorption processes», Process Biochem. .1999;34, 451–465 .
- [98] Weber WJ, Morris JC. « Kinetics of adsorption on carbon from solution ». J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng. 1963;89:31–59.
- [99] P. D. Húmpola, H. S. Odetti, A. E. Fertitta, J. L. Vicente, « thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons », J. Chil. Chem. Soc.2013; 58 -1 .
- [100] P.Lucisine , « Fonctionnement des sols contaminés», Thèse de doctorat, Université de Lorraine,(2015).
- [101]Bashkova, S.; Baker, F.S.; Wu, X.; Armstrong, T.R.; Schwartz, V. « Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. Carbon ». 2007; 45, 1354–1363.
- [102]Amvrosios G. Georgiadis, Nikolaos D. Charisiou and Maria A. Goula, « Removal of Hydrogen Sulfide From Various Industrial Gases: A Review of The Most Promising Adsorbing Materials », Catalysts.2020, 10, 521.
- [103]C. Lagherie, Notes de cours d'adsorption. ENSIGV de Toulouse, France, 1993.
- [104] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, « Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent », J. Hazard. Mater.2008; 153 ,502–507.
- [105] M. Formina, G.M. Gadd. « Biosorption: current perspectives on concept, definition and application ». Bioresource Technology, 2014 ; 160, 3-14.
- [106]A.Khalfaoui, « étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane »,Thèse de doctorat,Universite MENTOURI -Constantine,(2012).
- [107]E. Clervil ,« Synthèse de littérature sur l'utilisation des biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux »,Mémoire de master,Universite Quisqueya,(2007).

- [108] G.Crini. « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment», *Progress in Polymer Science* 30, 38-70. (2005).
- [109] Osnick JOSEPH , « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués »,Thèse de docteur,L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,(2009).
- [110] K. C. Kang, S. S. Kim, J. W.Choi, S. H. Kwon « Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acidand base pretreated granular activated carbon fiber samples », *J. Indus. Enging Chem.*2007;14, 131-135.
- [111] Karamali Khanbabaee, Teunis van Ree, « Tannins : classification and definition », *Nat. Prod. Rep.*2001; 18, p. 641-649.
- [112] Laurichesse S, Avérous L. « Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers » .*Progress in Polymer Science.* 2014;39(7):1266-1290.
- [113] Nishiyama, Y., Langan, P., & Chanzy, H. « Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction ». *Journal of the American Chemical Society.*2002 ; 124(31), 9074–9082.
- [114] H.Boudjema , « Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables »,Thèse de doctorat, Université Oran 2,(2016).
- [115] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., « Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions”, *Carbon.*2004;42, pp. 3057-3069.
- [116] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., « Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum* », *Water Research,* 1998;33, pp. 335-342.
- [117]K.Benmeziane ,S.Lehllali , « Etude du phénomène d'absorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes ,Mémoire de master, Université A.MIRA-Bejaia,(2017).
- [118] Hawari A. H., Mulligan C. N., « Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass », *Bioresource Technology.*2006;97, pp. 692- 700.
- [119] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. « On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon.*1999; 37, pp. 1215-1221.

- [120] Nagase H., Inthorn D., Isaji Y., Oda A., Hirata K., Miyamoto K., « Selective cadmium removal from hard water using NaOH-Treated cells of the Cyanobacterium *Tolypothrix tenuis* », *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1997;84, pp. 151- 154.
- [121] Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R. « Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds ». Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2007 ;96, 8 p. ISBN 2-910239-70-5.
- [122] M. Tamine , « Production d'acide lactique par *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* sur jus de figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*) », Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS Sétif 1,(2019).
- [123] El-Mostafa K., El Kharrassi Y., Badreddine A., Andreoletti P., Vamecq J., El Kebbaj MS., Latruffe N., Lizard G., Nasser B., Cherkaoui-Malki M. « Nopal Cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a Source of Bioactive Compounds for Nutrition, Health and Disease. *Molecules* ».2014 ;19:14879-14901.
- [124] Schweizer M. Docteur Nopal, le médecin du Bon Dieu. Clamecy ; PARIS (France). Imprimerie Laballery, 1997, 81 p.
- [125] S. Belkacem, H. Hammiche, « Une ressource territoriale à valoriser : cas du figuier de barbarie », Mémoire de master , Université MOULOUD MAMMERI-Tizi-ouzou,(2015).
- [126] Nharingo, T., Moyo, M. « Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters ». A critical review. *Journal of environmental management*.2016; 166, 55-72.
- [127] Bendhifi, M., Baraket, G., Zourgui, L., Souid, S., Salhi-Hannachi, A. « Assessment of genetic diversity of Tunisian Barbary fig (*Opuntia ficus indica*) cultivars by RAPD markers and morphological traits ». *Scientia Horticulturae*.2013 ;158, 1-7.
- [128] Malainine ME., Dufresne A., Dupeyre D., Mahrouz M., Vuong R., Vignon MR. « Structure et morphologie des raquettes et des épines du figuier de barbarie ». *Phys Chem News*. 2001 ;pp. 126-130.)
- [129] Valente LMM., da Paixão D., do Nascimento AC., dos Santos PFP., Scheinvar LA., Moura MRL., Tinoco LW., Gomes LNF., da Silva JFM. « Antiradical activity, nutritional potential and flavonoids of the cladodes of *Opuntia monacantha* (Cactaceae) ». *Food Chem.*, 2010;123:1127-1131.)

- [130] Feugang, J. M., Konarski, P., Zou, D., Stintzing, F. C., and Zou, C. « Nutritional and medicinal use of cactus pear (*Opuntia* spp.) cladodes and fruits ». *Frontiers in Bioscience* .2006;11, 2574-2589.
- [131] Stintzing, F. C., and Carle, R. « Cactus stems (*Opuntia* spp.) »: A review on their chemistry, technology, and uses. *Molecular nutrition & food research*.2005; 49, 175-194.
- [132] Caruso, M., Currò, S., Las Casas, G., La Malfa, S., Gentile, A. « Microsatellite markers help to assess genetic diversity among *Opuntia ficus indica* cultivated genotypes and their relation with related species ». *Plant systematics and evolution*.2010; 290, 85-97.
- [133] Chougui, N., Djerroud, N., Naraoui, F., Hadjal, S., Aliane, K., Zeroual, B., Larbat, R., . « Physicochemical properties and storage stability of margarine containing *Opuntia ficus-indica* peel extract as antioxidant ». *Food chemistry*. 2015;173, 382-390.
- [134] Feugang, J.M., Konarski, P., Zou, D., Stintzing, F.C., Zou, C. « Nutritional and medicinal use of Cactus pear (*Opuntia* spp.) cladodes and fruits ». *Front Biosci*.2006 ;11, 2574-2589.
- [135] Neffar, S, « l'étude de l'effet de l'âge de plantations de figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica* L. Miller) sur la variation des ressources naturelles (sol et végétation) des steppes algériennes de l'Est cas de souk – ahras et Tébessa », Thèse de doctorat, Université de BADJI MOKHTARE - Annaba. 2012 ; PP236.
- [136] Habibi, Y, « Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. Les polysaccharides pariétaux: caractérisation et modification chimique ». Thèse de doctorat, Université JOSEPH-FOURIER-GRENOBLE I-France, (2004).
- [137] Adli, B., Boutekrabet, A., Touati, M., Bakria, T., Touati, A., Bezini, E. « Phenotypic diversity of *Opuntia ficus indica* (L.)MILL. in the Algerian steppe ». *South African Journal of Botany*.2017; 109, 66-74.
- [138] Wallace, R. S., and Gibson, A. C. « Evolution and systematics. Cacti biology and uses », PS Nobel (ed.). University of California Press, Berkeley, CA, 2002; 1-21,
- [139] De Filice, M.s. « Prickly pear cactus », *Opuntia* spp.—a spine-tingling tale. *Weed Technology*.2004 ; 18, 869-877.
- [142] B.Hadjkouider, « approche de caractérisation et d'identification des espèces du genre *Opuntia* (sous genre *Platyopuntia*) dans les zones steppiques et perspectives d'amélioration », Thèse de Magister ,Université SAAD DAHLEB-Blida,(2008).

- [143] S. Agab Salma, F. Choulak, « Optimisation d'extraction par sonication d'un coagulant naturel : mucilage des raquettes de Figuier de Barbarie », Mémoire de master, Université A. MIRA-Béjaia, (2018).
- [144] Di Lorenzo, F., Silipo, A., Molinaro, A., Parrilli, M., Schiraldi, C., D'Agostino, A., Izzo, E., Rizza, L., Bonina, A., Bonina, F. « The polysaccharide and low molecular weight components of *Opuntia ficus indica* cladodes: structure and skin repairing properties. Carbohydrate polymers ». 2017;157, 128-136.
- [145] Anderson E. F. « The Cactus Family », Timber Press, Portland, 2001, p. 15–72.
- [146] Abdelfattah Amari et al, « cactus material-based adsorbents for the removal of heavy metals and dyes »: a review, Mater. Res Express. 2020;7;012002.
- [147] Sepúlveda, E., Sáenz, C., Aliaga, E., Aceituno, C. « Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* » spp. Journal of arid environments. 2007; 68, 534-545.
- [148] Tomás Jesús Madera-Santana and al, « Mucilage from cladodes of *Opuntia spinulifera* salm-dyck: chemical, morphological, structural and thermal characterization », CyTA- Journal of food, 2018; 16 (1), 650-657.
- [149] Lefsih, K., Delattre, C., Pierre, G., Michaud, P., Aminabhavi, T.M., Dahmoune, F., Madani, K. « Extraction, characterization and gelling behavior enhancement of pectins from the cladodes of *Opuntia ficus indica* ». International journal of biological macromolecules. 2016;82, 645- 652.
- [150] Di Lorenzo, F., Silipo, A., Molinaro, A., Parrilli, M., Schiraldi, C., D'Agostino, A., Izzo, E., Rizza, L., Bonina, A., Bonina, F. « The polysaccharide and low molecular weight components of *Opuntia ficus indica* cladodes: structure and skin repairing properties. Carbohydrate polymers ». 2017;157, 128-136.
- [151] Gheribi, R., Puchot, L., Verge, P., Jaoued-Grayaa, N., Mezni, M., Habibi, Y., Khwaldia, K. « Development of plasticized edible films from *Opuntia ficus-indica* mucilage: A comparative study of various polyol plasticizers. Carbohydrate polymers ». 2018;190, 204-
- [152] Adjeroud, N., Elabbas, S., Merzouk, B., Hammoui, Y., Felkai-Haddache, L., Remini, H., Leclerc, J.-P., Madani, K. « Effect of *Opuntia ficus indica* mucilage on copper removal from water by electrocoagulation-electroflotation technique ». Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018.

- [153] K. Cherfi, T. Hamai. « Etude de quelques propriétés physico-chimiques des cladodes du figuiers de barbarie (*Opuntia ficus-indica*) de la région de Béjaia », Mémoire de Master, Université de A.Mira Bejaia, 2014.
- [154] Mezajoug Kenfack L.B. « Propriétés nutritionnelles et fonctionnelles des protéines de tourteaux, de concentras et d'isolats de Ricinodendron heudelotii (Bail). Pierre ex pax et de Tetracarpidium conophorum (Mull. Arg) ». Thèse de Doctorat. L'institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
- [155] F.S. El-Safy. « Evaluation and Utilization of Cladodes Flour in Formulating Functional Sponge Cake ». Department of Food Science and Technology.Faculty of Home Economic.El-Azher University.Tant Egypt, 2013.
- [156] T. Hadj Sadok, F. Aid, M. Bellal and H. Maria Stella.« Composition chimique des jeunes cladodes d'*Opuntia ficus indica* et possibilités de valorisation alimentaire », 2008.
- [157] W.N. Sawaya, J.K. Khalil and M.M. Al-Mohammad.« Nutritive value of prickly pear seeds, *Opuntia ficus –indica* ». *Plant Foods Human Nutrition*, 1983.
- [158] M.M. Valente, D. da Paixão, C. Adriana, D. Nascimento, F.P. Priscila, S. Dos, A.S. Leia, R.L. Mirian, W.T. Luzineide, N.F. Gomes, and F.M. Joaquim. « Antiradical activity, nutritional potential and flavonoids of the cladodes of *Opuntia monacantha* (Cactaceae). *Food Chemistry* ».2010.
- [159] M. Broin. « Composition nutritionnelle des feuilles de *Moringa oleifera* ». Centre Technique de Cooperation Agricole et rurale .2012 ; (CTA)– ACP-UE.2012 ; 3-4p.

RESUME

Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant : Cladodes du figuier de barbarie « *Opuntia ficus-indica* »

La pollution de l'eau par les métaux lourds est devenue un problème environnemental, majeur, qui a suscité de nombreuses inquiétudes dans le monde. Il est donc essentiel d'éliminer ces éléments de trace métalliques présents dans les effluents aqueux ou de réduire leurs quantités au seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé. A cet effet, le procédé bio sorption a été présenté, comme une alternative captivante pour lutter contre cette pollution. En particulier lorsque l'adsorbant utilisées est naturel, abondant et à moindre coût. L'objectif de ce travail été de tester les performances d'un produit d'origine végétale comme système biosorbant. Il s'agit des cladodes du figuier de barbarie (*Opuntia ficus-indica*) de la région de la Kabylie pour l'élimination de polluants inorganiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} ,...). Dans une première étape, nous avons préparé la matrice végétale (séchage, broyage,...). Dans une seconde étape, pour raison de pandémie due au Covid 19 nous avons pu effectuer certaines analyses physico chimiques (mesure pH, teneur en humidité, SAA). Des études supplémentaires nécessites d'être entreprises pour compléter le travail.

Mots clés : Adsorption, biosorbant ,métaux lourds, pollution, *Opuntia ficus-indica*.

ABSTRACT

Elimination of heavy metals in aqueous solution by a biosorbent: Cladodes of the prickly pear "*Opuntia ficus-indica*"

The contaminated water by heavy metal has become a major environmental problem, which has raised many concerns around the world. It is therefore essential to eliminate these metallic trace elements present in aqueous effluents or to reduce their quantity to the threshold set by the World Health Organization. For this purpose, the biosorption process was presented as a captivating alternative to fight against this pollution. Especially when the adsorbent used is natural, abundant and inexpensive. The objective of this work was to test the performance of a plant product as a biosorbent system. These are prickly pear cladodes (*Opuntia ficus-indica*) from the Kabylia region to eliminate inorganic pollutants (Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.) First, we prepared the plant matrix (drying, grinding ...), Secondly, due to a pandemic due to Covid 19, we were able to perform certain physicochemical analyzes (pH measurement, moisture content, AAS). Further studies need to be undertaken to complete the work.

Keyword: Adsorption, biosorbent, heavy metals, pollution, *Opuntia ficus-indica*.