HAL
open science

Réduction de la mycotoxicité dans l'agriculture malienne à partir de l'utilisation de biochar obtenu des sous-produits de la filière cajou

Abderahim Ahmadou

To cite this version:

Abderahim Ahmadou. Réduction de la mycotoxicité dans l'agriculture malienne à partir de l'utilisation de biochar obtenu des sous-produits de la filière cajou. Sciences et techniques de l'agriculture. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTG049 . tel-02542237

HAL Id: tel-02542237

https://theses.hal.science/tel-02542237v1

Submitted on 14 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Sciences des Aliments et Nutrition

École doctorale GAIA

Unité de recherche UMR Qualisud

Réduction de la mycotoxicité dans l'agriculture malienne à partir de l'utilisation de biochar obtenu des sous-produits de la filière cajou

Présentée par Abderahim AHMADOU
Le 20 novembre 2019

Sous la direction de Didier MONTET

Devant le jury composé de

Angélique FONTANA, Dr, HDR, Université de Montpellier	Examinatrice
Florence FORGET, Dr, HDR, INRA de Bordeaux	Rapporteur
Khashayar SALEH, Pr, Université de Technologie de Compiègne	Président
Alfredo NAPOLI, Dr, Cirad de Montpellier	Invité
Nicolas BRUN, Dr, Institut Charles Gerhardt	Invité

Directeur de thèse : Dr HDR Didier Montet, Cirad UMR Qualisud

Co- Directeur de thèse : Dr Alfredo Napoli, Cirad UR BioWooeb

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au Cirad de Montpellier dans l'UMR Qualisud, au sein de l'équipe 2 (maitrise des contaminants de la chaîne alimentaire) et dans l'UPR Biowooeb.

Ils ont été dirigés par le Dr. Didier MONTET et Dr. Alfredo NAPOLI. Qu'ils trouvent ici toute ma profonde gratitude pour m'avoir permis de réaliser cette thèse. Je tiens vraiment à exprimer mes plus profonds et particuliers remerciements à Didier MONTET, pour l'intérêt qu'il a voulu accorder à cette thèse durant ces trois années de recherches, j'ai énormément appris avec toi Didier.

Je voudrais remercier Madame Angélique FONTANA, Professeure à l'université de Montpellier d'avoir accepté d'être l'examinatrice de ce travail de thèse.
Je suis également très reconnaissant à l'honneur que m'ont fait Madame Florence FORGET chercheure à l'INRA de Bordeaux et Monsieur Khashayar SALEH de l'Université de de Technologie de Compiègne d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Trouvez ici, la marque de ma profonde gratitude.

J'en profite aussi pour remercier le Dr. Noël DURAND chercheur à l'UMR Qualisud et le Dr Nicolas BRUN chercheur à l'institut Charles Gerhardt au département de chimie de l'Université de Montpellier pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en termes d'appui scientifique.
Aussi j'adresse tous mes remerciements à Jean-Jacques GODON pour son appui, ses idées, ses efforts et les déplacements effectués pour la tenue de mes comités de thèse.

Le Service de Coopération et d''Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France au Mali m'a permis de réaliser ce projet de thèse en m'octroyant une bourse de recherche doctorale. Que le personnel de ce service trouve ici mes remerciements les plus profonds, je remercie particulièrement Fanta TOURE pour sa disponibilité et son accompagnement lors des procédures de demande de visas et des préparations de séjours.
Aussi je remercie le ministère malien de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique pour son soutien financier durant tout le déroulement de cette thèse.

Je saisis cette occasion pour remercier tout le personnel administratif et technique de L'UMR Qualisud et de l'UPR Biowooeb ; en particuliers Benjamin, Isabelle, Éric, Pascaline, Blandine, Charline, Jérémy, Nathalie, et Marie-Pierre.

Je ne peux oublier mes collègues doctorants, surtout ceux de ma promotion qui sont Lucie, Magali, et Moez pour les sorties, échanges, discussions et pour tous les bons moments passés ensemble ; merci les gars.
A Montpellier, j'ai eu la chance de rencontrer des gens si sympas que je ne peux les citer tous. Fatma, Antonin, Askar, Didier-Ange, Michel-Olivier, André, Nadège, etc. Trouvez ici mes remerciements à vous tous.

Je ne saurais terminer sans dire merci à tous les membres de ma famille. Trouvez ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour vos prières, vos encouragements et soutiens.

Préambule :

Les résultats obtenus lors cette thèse ont fait l'objet d'un certain nombre de publications et de communications dont la liste est indiquée ci-dessous :

PUBLICATIONS :

Ahmadou, A., Napoli, A., Durand, N., Montet, D. (2019).
High physical properties of cashew nut shell biochars in the adsorption of mycotoxins. *International Journal of Food Research.* Vol 6, 18-28. ISSN 2056-9734

Ahmadou, A., Brun, N., Napoli, A., Durand, N., Montet, D. (soumis).
Effect of pyrolysis temperature on ochratoxin A adsorption mechanisms and kinetics by cashew nut shell biochars. *International Journal of Food Science and Nutrition.*

COMMUNICATIONS ORALES :

Ahmadou, A., Napoli, A., Durand, N., Montet, D.
High physical properties of Biochar issued from cashew nut shell to adsorb mycotoxins (Aflatoxins and Ochratoxine A) and its effects on toxigenic molds. *Mycotoxin Workshop* 11-14 Juin 2018 à Munich, Allemagne

Ahmadou, A., Napoli, A., Durand, N., Montet, D.
Adsorption of mycotoxins (aflatoxins and ochratoxin A) by differents biochars issued from cashew nut shell. *Microbio-Occitanie* 18-20 Fevrier 2019 à Montpellier, France

Ahmadou, A., Napoli, A., Durand, N., Montet, D.
Production of biochars from cashew nut shell to adsorb mycotoxins (Aflatoxins and Ochratoxin A) under different conditions for use in agriculture. *Journées Internationales ''Matériaux et environnement ''* 14-15 Mars 2019 à Agadir, Maroc

Ahmadou, A., Napoli, A., Durand, N., Montet, D.
Effet de la température de pyrolyse sur l'adsorption des mycotoxines par des biochars issus de la coque de cajou. *Soachim* 6-9 Août 2019 à Bamako, Mali

Index

AFLA : Aflatoxines

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATM : Atmosphère

BET : Brunauer – Emett – Teller

CNSL : Cashew Nut Shell Liquid

FTIR : Fourier Transform InfraRed

HPLC : High Performance Liquid Chromotography

IUPAC : International Union of Pure And Applied Chemistry

MEB : Microscope Electronique à Balayage

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

OTA : Ochratoxine A

PDA : Potato Dextrose Agar

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Températures caractéristiques de croissance de quelques Aspergilli, Penicillia et Fusarium (Jard, 2009) 6
Tableau I.2 : Niveau de contamination par l'aflatoxine dans certains districts au Mali (Waliyar et al., 2014) 9
Tableau I.3 : Répercussion possibles des différentes mycotoxines chez les ruminants 14
Tableau I.4 : Teneurs maximales (en µg/Kg) en mycotoxines pour les produits destinés à l'alimentation humaine (Règlements EU, 2010) 15
Tableau I.5 : Différentes techniques de pyrolyse (Sohi et al., 2009) 39
Tableau I.6 : Comparaison entre les noix de cajou rouges et jaunes (Adeigbe et al., 2015) .. 65
Tableau I.7 : Classification selon la taille (Adeigbe et al., 2015) 65
Tableau I.8 : Composition alimentaire des amandes de cajou (Lautié et al., 2001 68
Tableau I.9 : Quantité de noix de cajou consommée dans le monde par les principaux pays consommateurs (Tonnes de noix brutes). (Rabany et al., 2015) 68
Tableau I.10 : Production de noix de cajou au Mali : passée et prévision (par tonnes de noix de cajou brutes) (Rabany et al., 2015) 70
Tableau I.11 : Dénombrement des noix et rendement en noix (ICA, 2015) 73
Tableau I.12 : Critères de classement des amandes (Rongead, 2011) 78
Tableau I.13 : Différentes techniques de pyrolyse (Sohi et al., 2009) 82
Tableau III.1 : Résultats de l'analyse immédiate 104
Tableau III.2 : Résultats de l'analyse élémentaire 106
Tableau III.3 : Paramètres structuraux et poreux des biochars issus de coques brutes 110
Tableau IV.1 : Capacité d'adsorption des biochars en fonction de l'origine du précurseur (coques brutes ou prétraitées) et de la concentration en OTA 123
Tableau IV.2 : Capacité d'adsorption des biochars en fonction de l'origine du précurseur (coques brutes ou prétraitées) et de la concentration en aflatoxines 124
Tableau IV.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption de l'OTA pour les biochars issus de coques de noix de cajou brutes et prétraitées 127
Tableau IV.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption des aflatoxines pour les biochars issus de coques de noix de cajou brutes et prétraitées 127
Tableau IV.5 : Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre (R_L) 128
Tableau IV.6 : Paramètres des cinétiques d'adsorption de l'OTA pour les biochars issus de coques brutes et prétraitées 131
Tableau IV.7 : Paramètres des cinétiques d'adsorption des aflatoxines pour les biochars issus de coques brutes et prétraitées 131

Liste des figures

Figure I.1 : Structure d'un hyphe et son développement vers la formation d'un mycélium (Chabasse et al., 2002 modifiée) 1
Figure I.2 : Cycle de vie des moisissures (d'après Chabasse et al., 2002, modifié) 2
Figure I.3 : Relation entre activité de l'eau et température pour la croissance et la production d'aflatoxine (Peet et al., 1991) 76
Figure I.4 : Influence du pH sur la prolifération de Fusarium proliferatum (Keller et al., 1997) 4
Figure I.5 : Carte montrant les zones de culture d'arachide, les sites d'aflatoxines et les stations météo (modifiée, d'après Boken et al., 2010) 8
Figure I.6 : Structure chimique des aflatoxines (Hadjeba-Medjdoub, 2012) 10
Figure I.7 : Structure des ochratoxines A, B et C (Hadjeba-Medjdoub, 2012). 12
Figure I.8 : Stratégies conventionnelles de prévention et décontamination des mycotoxines (Pankaj, 2018) 19
Figure I.9 : Diagramme de conservation des céréales en fonction de la température et de l'humidité (Burgess et Burell, 1964) P.G : Pouvoir Germinatif ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure I.10 : Pyrolyse de la biomasse (Gobeil, 2012) 37
Figure I.11 : Cycle de vie du biochar (Roberts et al., 2009) 45
Figure I.12 : Graphe montrant les proportions de produits finis obtenus après pyrolyse rapide à différentes températures d'une biomasse de peuplier (IEA, 2007) 48
Figure I.13 : Structure putative de biochar (adaptée par Bourke et al., 2007). A gauche un modèle graphitique d'une structure microcristalline et à droite une structure contenant des radicaux libres d'oxygène et de carbone 49
Figure I.14 : Influence de la température de pyrolyse sur la surface spécifique du biochar (Kurosaki et al., 2007) 51
Figure I.15 : Biochar et séquestration du carbone (International Biochar Iniative, 2010) 58
Figure I.16 : Part de la production mondiale de noix de cajou par région (Rabany et al., 2015) 69
Figure I.17 : Estimation de la production mondiale de noix de cajou brutes (en tonnes) (Rabany et al., 2015) 69
Figure I.18 : Vue d'ensemble du traitement des noix de cajou (Promer, 2015) 76
Figure I.19 : Structure des principaux composés caractéristiques du baume de cajou (Himabindu et al., 2015) 80
Figure III.1 : Extraction du baume à l'ASE 102
Figure III.2 : Extraction du baume à la rampe à pression atmosphérique 102
Figure III.3 : Suivi de la dégradation de la masse des coques de cajou en fonction de la température 108
Figure III.4 : Suivi de la décomposition thermique des extractibles et autres composés organiques 109
Figure III.5 : Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 273 K (0°C) pour les biochars issus de coques brutes (ronds pleins) et les biochars issus de coques prétraitées (ronds vides). Code couleurs : traitements à 800°C représentés par les isotherm 110
Figure III.6 : Topographie de la surface des biochars produits à 400, 600 et 800°C à partir des coques de noix de cajou brutes 111
Figure III.7 : Topographie de la surface des biochars produits à 400, 600 et 800°C à partir des coques de noix de cajou prétraitées 112
Figure III.8 : Spectres IR des différents biochars : a (biochars issus de coques brutes), b (biochars issus de coques prétraitées). 113

Figure IV.1 : Adsorption des aflatoxines (1100 ng/mL) par filtration : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées 116
Figure IV.2 : Adsorption de l'ochratoxine A (32 ng/mL) par filtration : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées 117
Figure IV.3 : Adsorption des aflatoxines en fonction de la masse de biochar et de la température de pyrolyse : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées 118
Figure IV.4 : Adsorption de l'ochratoxine A en fonction de la masse de biochar et de la température de pyrolyse : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées..... 119
Figure IV.5 : Effets du pH sur l'adsorption des aflatoxines : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées 120
Figure IV.6 : Effets du pH sur l'adsorption de l'ochratoxine A : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées 120
Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption des aflatoxines par les différents biochars : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées..... 121
Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de l'ochratoxine A par les différents biochars : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées..... 122
Figure IV.9 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption de l'OTA sur les biochars issus de coques coques brutes..... 125
Figure IV.10 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption de l'OTA sur les biochars issus de coques prétraitées 125
Figure IV.11 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption des aflatoxines sur les biochars issus de coques brutes 129
Figure IV.12 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption des aflatoxines sur les biochars issus de coques prétraitées 129
Figure IV.13 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'OTA par les biochars issus de coques brutes 133
Figure IV.14 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'OTA par les biochars issus de coques prétraitées ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure IV.15 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des aflatoxines par les biochars issus de coques brutes 135
Figure IV.16 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des aflatoxines par les biochars issus de coques prétraitée 135
Figure IV.17 : Adsorption de l'OTA (32 ng/mL) sur 100 mg de biochar issus de coques brutes (a) et de coques prétraitées (a) ayant déjà adsorbés ou non des aflatoxines 137
Figure IV.18 : Effets du biochar sur aspergillus parasiticus en fonction de la méthode utilisée 138
Figure IV.19 : Effets du biochar sur aspergillus carbonarius en fonction de la méthode utilisée 138

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **13**

CHAPITRE I **1**

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE : GÉNÉRALITÉS SUR LES MOISISSURES ET MYCOTOXINES, LA PRODUCTION DE BIOCHAR ET LA NOIX DE CAJOU **1**

I. GENERALITES SUR LES MOISISSURES ET MYCOTOXINES 1
1.1. Caractéristiques morphologiques des champignons filamenteux *1*
1.2. Dissémination *2*
2. PROLIFERATION DES MOISISSURES 2
2.1. Disponibilité en eau ou activité en eau (Aw) et la température *3*
2.2. Acidité du milieu *4*
2.3. Teneur en oxygène du milieu *4*
2.4. Action des insectes *5*
3. CONDITIONS PROPICES A LA CONTAMINATION FONGIQUE 5

III. LES MYCOTOXINES **7**

1. GENERALITES SUR LES MYCOTOXINES 7
2. ÉTUDE DE LA CONTAMINATION DE L'ARACHIDE PAR L'AFLATOXINE AU MALI 7
2.1. Présentation des zones de cultures d'arachide au Mali *7*
2.2. Prévalence et distribution de la contamination *8*
4. DIFFERENTS TYPES DE MYCOTOXINES 9
4.1. Aflatoxines *10*
4.1.1. Exposition de l'homme aux aflatoxines 11
4.1.2. Toxicocinétique des aflatoxines 11
4.2. Ochratoxines *12*
4.2.1. Exposition de l'homme aux ochratoxines 12
4.2.2. Toxicocinétique des ochratoxines 13
5. EFFETS DES MYCOTOXINES SUR LA SANTE DES RUMINANTS 13
6. REGLEMENTATION ET IMPACT ECONOMIQUE LIES AUX MYCOTOXINES 15
7. REDUCTION DES MYCOTOXINES DANS LES ALIMENTS 18
7.1. Stratégie préventive (contrôle de développement des moisissures) *19*
7.2. Pratiques aux champs pour limiter la contamination fongique *20*
7.3. Pratiques de stockage *21*
9. MECANISME DE L'ELIMINATION DES MYCOTOXINES PAR ADSORPTION 34
9.1. L'adsorption physique *34*
9.2. L'adsorption chimique *34*
9.3. Isothermes d'adsorption *35*
9.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir 35
9.3.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich 35
9.4. Modèles cinétiques d'adsorption *36*
9.4.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre 36
9.4.2. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre 36

II. PRODUCTION DE BIOCHAR PAR PYROLYSE **37**

1. GENERALITES SUR LA PYROLYSE 37
1.1. METHODES DE PYROLYSE 38
1.2. MATIERES PREMIERES 39
1.3. TYPES DE PYROLYSEURS 40
2.1. RISQUES LIES A LA PRODUCTION DE BIOCHAR 42
2.1.1. Gaz inflammables *43*
2.1.2. Monoxyde de carbone *43*
2.1.3. Fumée et particules *43*
2.1.4. Poussière *44*
2.1.5. Exemples de points critiques dans production de biochar *44*

2.2. TECHNOLOGIE DE PRODUCTION DE BIOCHAR 44
2.3. Type de matières premières *45*
2.4. FACTEURS INFLUENÇANT LA PRODUCTION ET LES CARACTERISTIQUES DU BIOCHAR 46
2.4.1. Type de biomasse *46*
2.4.2. Préparation de la biomasse *46*
2.4.3. Températures de production *47*
2.4.4. Ratio H/C organique *47*
2.4.5. Temps de séjour *47*
2.4.6. Taux de chauffage *48*
2.4.7. Niveau d'oxygène *48*
3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOCHAR 49
3.1. Structure et composition *49*
3.2. pH *50*
3.3. Ratios H/C, O/C *50*
3.4 Surface spécifique *51*
3.5. Porosité *51*
3.6. Densité des biochars *52*
3.7. CEC (capacité d'échanges cationiques) *52*
4. EFFETS DU BIOCHAR DANS LE SOL 53
4.1. Influence sur la structure du sol *53*
4.2. Influence de la distribution des pores du biochar sur les propriétés physiques des sols *54*
4.3. Influence du biochar sur la rétention d'eau *54*
4.4. Influence du biochar sur la rétention des éléments nutritifs *55*
4.5. Influence du biochar sur la capacité d'échange de cations (CEC) *56*
4.6. Influence du biochar sur la teneur en carbone dans le sol *56*
4.7. Influence du biochar sur la biologie du sol *58*
4.7.1. Influence du biochar sur les microorganismes bénéfiques 59
4.7.2. Influence du biochar sur les microorganismes pathogènes 60
4.7.3. Influence du biochar sur la faune du sol 61
4.7.4 Influence du biochar sur le système racinaire 61
5. UTILISATION DU BIOCHAR EN AGRICULTURE 61

III. GENERALITES SUR LA NOIX DE CAJOU 63

1. INTRODUCTION ET HISTORIQUE DU CAJOU 63
2. VARIETES DE CAJOU 64
2.1. Classification commerciale des noix par leur taille *65*
2.2. Résistance aux maladies et nuisibles *66*
3. CULTURE DE LA NOIX DE CAJOU 66
4. UTILISATION DE L'AMANDE 67
5. PRINCIPALES ZONES DE PRODUCTION DE NOIX DE CAJOU DANS LE MONDE 68
6. SECTEUR DE LA PRODUCTION DE NOIX DE CAJOU AU MALI 69
7. INDUSTRIE DE TRANSFORMATION DE L'ANACARDE 70
7.1. Critères de qualités des noix de cajou *70*
7.1.1. Rendement en amandes ou Out-turn 71
7.1.2. Taux de défaut 71
7.1.3. Taux de grainage 72
7.1.4. Taux d'humidité (amandes mouillées) 73
7.2. Technologie d'extraction des amandes *73*
7.2.1. Nettoyage des noix 73
7.2.2. Trempage 74
7.2.3. Torréfaction 74
7.2.4. Décorticage (manuel et automatique) 74
7.2.5. Séchage 75
7.2.6. Épluchage 75
7.2.7. Conditionnement 76
8. NORMES DE QUALITE DES AMANDES A L'EXPORTATION 77
9. VOIES DE VALORISATION DES COPRODUITS DE LA FILIERE CAJOU 78
9.1. Valorisation de la coque de cajou *79*

9.2. Extraction du baume de cajou *80*
9.2.1. Procédés d'extraction par torréfaction rapide (flash torréfaction) 80
9.2.2. Procédés d'extraction à la vapeur surchauffée 81
9.2.3. Procédés d'extraction au CO_2 supercritique 81
9.2.4. Procédés d'extraction du baume par solvants 81

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES 84

I. PRETRAITEMENT DES COQUES, PRODUCTION DE BIOCHAR ET CARACTERISATION 84

1. PRETRAITEMENT DE LA COQUE DE CAJOU PAR EXTRACTION DU BAUME 84
1.1. Extraction à l'Accelereted Solvent Extractor (ASE) *85*
1.2 Extraction par utilisation de la rampe à pression atmosphérique *86*
2. PRODUCTION DE BIOCHAR 86
3. CARACTERISATION DES DIFFERENTS BIOCHARS 87
3.1. Mesure de l'humidité *87*
3.2. Détermination de la teneur en cendres *87*
3.3. Détermination de la teneur en matières volatiles *88*
3.4. Détermination du pH *88*
3.5. Analyse élémentaire (CHN) *88*
3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) *89*
3.7. Caractérisation de la surface spécifique *90*
3.8. Caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage *91*

II. ESSAIS D'ADSORPTION DES MYCOTOXINES SUR LES BIOCHARS 91

1. PREPARATION DE LA SOLUTION DE DILUTION DES MYCOTOXINES 91
2. PREPARATION DES DIFFERENTES PHASES MOBILES POUR LA DETECTION DES MYCOTOXINES (AFLATOXINES ET OTA) 91
2.1. Préparation de la phase mobile-Aflatoxine *91*
2.2. Préparation de la phase mobile-OTA *92*
3. PROCEDURE D'ADSORPTION DES MYCOTOXINES 92
3.1. Adsorption des mycotoxines par filtration *92*
3.2. Adsorption par agitation *93*
3.2.1. Etude de l'effet de la température de production du biochar sur l'adsorption des mycotoxines 93
3.2.2. Étude l'effet de la masse de biochar utilisée sur l'adsorption des mycotoxines 93
3.2.3. Étude de l'effet du pH sur l'adsorption des mycotoxines 93
3.2.4. Étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des mycotoxines 94
3.3. Étude des isothermes d'adsorption des mycotoxines *94*
4. ANALYSE DES MYCOTOXINES PAR HPLC 96
4.1. Ochratoxine A *96*
4.2. Aflatoxines *96*

III. ESSAIS DES BIOCHARS SUR LES MOISISSURES TOXINOGENES 97

1. PREPARATION DU MILIEU DE CULTURE 97
2. ESSAIS BIOCHAR SUR MOISISSURES TOXINOGENES 97
2.1. Essais par dispersion, en tas et par confrontation *98*
2.2. Essais par immersion de biochar le milieu PDA *98*
2.3. Essais par inoculation de biochar dans la suspension de spores avant ensemencement *98*

CHAPITRE III : RÉSULTATS PRODUCTION ET CARACTÉRISATION DES BIOCHARS 100

I. PRETRAITEMENT, PRODUCTION ET CARACTERISATION DES BIOCHARS 100

1. EXTRACTION DU BAUME (CNSL) AVEC UN EXTRACTEUR DE SOLVANT ACCELERE (ACCELERETED SOLVENT EXTRACTOR, ASE) 100
2. EXTRACTION DU BAUME (CNSL) A LA RAMPE A PRESSION ATMOSPHERIQUE 102
3. PRODUCTION DE BIOCHAR ET CARACTERISATION 103
3.1. Analyse immédiate *103*
3.2. Analyse élémentaire *105*
3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) *108*
3.4. Surface spécifique et volume microporeux *109*
3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) *110*
3.6. Infrarouge à transformé de Fourier (IRFT) *112*

CONCLUSION 114

CHAPITRE IV 115

APPLICATION DES BIOCHARS POUR L'ADSORPTION DES MYCOTOXINES (AFLATOXINES ET OCHRATOXINE A) ET ÉTUDE DE LEURS EFFETS SUR LES MOISISSURES TOXINOGÈNES 115

I. RESULTATS DE L'ADSORPTION DES MYCOTOXINES 115

1. RESULTATS DE L'ADSORPTION DES MYCOTOXINES PAR FILTRATION 116
2. RESULTATS DE L'ADSORPTION DES MYCOTOXINES PAR AGITATION 117
   2.1. Effets de la masse de biochar utilisée et de la température de pyrolyse sur l'adsorption des mycotoxines 117
   2.2. Effets du pH sur l'adsorption des mycotoxines 119
   2.3. Effets du temps de contact sur l'adsorption des mycotoxines 121
3. ÉTUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION 122
3. CINETIQUE D'ADSORPTION 130

II. EFFET DU BIOCHAR SUR LES MOISISSURES TOXINOGENES 138

CONCLUSION GENERALE 141

PERSPECTIVES 141

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 143

INTRODUCTION GENERALE

Les mycotoxines sont des produits issus du métabolisme secondaire des moisissures qui se développent sur les plantes au champ et pendant leur conservation.

Au Mali, lors de leurs analyses, Waliyar *et al.* (2011) ont mesuré des niveaux supérieurs à plus 20 mg/kg d'aflatoxines dans plus 33 % des champs des régions étudiées et les cultures cibles étaient l'arachide et le maïs. Cette teneur est mille fois supérieure aux normes européennes et peut avoir une incidence sanitaire importante sur les animaux et les Hommes.

La suite de leurs travaux a montré que dans certaines régions, le niveau de contamination en aflatoxines est même supérieur à 500 mg/kg dans certains produits alimentaires (arachides) ; or ces cultures sont des aliments de base de l'alimentation nationale et constituent également des produits de commercialisation (Waliyar *et al.,* 2015).

Lorsqu'elles sont ingérées en des quantités suffisantes, les mycotoxines peuvent causer de nombreuses maladies très graves pour l'homme et le bétail, d'où la nécessité de réduire les risques de contamination (Pfohl-Leszkowicz, 1999).

Quelques méthodes d'élimination de mycotoxines sont proposées dans la littérature.

Nous avons choisi de travailler sur une méthode physique de décontamination qui est l'adsorption car certains travaux ont montré l'efficacité de l'adsorption pour réduire le niveau de contamination en mycotoxines dans l'alimentation animale en utilisant des résines ou des charbons actifs comme adsorbants (Karlovsky *et al.,* 2016).

Le biochar est un produit carboné solide microporeux obtenu à partir de la pyrolyse de diverses matières organiques précurseurs (biomasse, déchets agricoles, etc.). Le biochar se distingue du charbon végétal par ces modalités de fabrication et par son utilisation. Le biochar a vocation à être utilisé en amendement dans les sols. Il peut lui conférer des caractéristiques particulières favorables sous certaines conditions. Les principaux avantages agronomiques cités pour le biochar sont (i) l'augmentation de la fertilité et la productivité des cultures, (ii) l'amélioration de la qualité du sol et de la lutte contre l'érosion (dynamiques biologiques et physico-chimiques), (iii) la réduction de la contamination de l'eau par les engrais et herbicides, en plus de (iv) potentiellement contribuer à la séquestration du carbone (puits de carbone) et (v) la récupération des zones dégradées (Lehmann *et al.,* 2006). Bien que de nombreuses études scientifiques aient montré la pertinence et l'intérêt de l'utilisation de biochar dans l'agriculture maraichère et autres, diverses questions scientifiques et techniques sont encore à l'étude. Parmi

elles, le rôle potentiellement bénéfique du biochar sur la réduction des mycotoxines mérite une attention particulière.

Nous avons voulu répondre aux quatre questions de recherche suivantes qui ont donné lieu à trois chapitres de résultats :

- Quels sont les effets de la variation des conditions de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques du biochar ?
- Les propriétés physico-chimiques des différents biochars influent elles sur l'adsorption des mycotoxines ?
- Quels sont les paramètres / mécanismes qui régulent le phénomène d'adsorption ?
- Quels sont les effets du biochar sur l'activité des moisissures toxinogènes ?

Afin de répondre à ces questions de recherche, cette thèse est divisée en trois grands chapitres :

Le premier chapitre propose un état de l'art. Nous avons procédé à une présentation générale de la noix de cajou, des mycotoxines et une étude sur la production de biochar à partir de résidus agricoles. L'application et l'utilisation du biochar sont ensuite examinées, et le procédé d'adsorption, les modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption ont aussi été étudiés.

Le deuxième chapitre présente les méthodes employées lors de la production de biochars issus des coques de noix de cajou et les possibilités de valoriser d'autres coproduits de la coque comme le baume (par extraction) ; les différentes méthodes de caractérisation des biochars ; la méthode d'analyse des mycotoxines (HPLC) et les conditions d'essais du biochar sur les moisissures toxinogènes (productrices de mycotoxines).

Le troisième chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie présente les paramètres physico-chimiques des biochars ainsi que les résultats de caractérisation. La seconde partie présente les résultats de l'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A) sur les trois biochars issus de coques de noix de cajou brutes ou prétraitées ainsi que l'étude des isothermes d'adsorption.

Ce chapitre présente aussi les résultats de l'étude des effets du biochar sur les moisissures toxinogènes (*aspergillus parasiticus* et *aspergillus carbonarius*).

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE : GÉNÉRALITÉS SUR LES MOISISSURES ET MYCOTOXINES, LA PRODUCTION DE BIOCHAR ET LA NOIX DE CAJOU

I. Généralités sur les moisissures et mycotoxines

Les moisissures sont des champignons filamenteux microscopiques, susceptibles de coloniser des substrats très différents tels que les produits alimentaires, les textiles, les papiers, le bois, etc. Elles peuvent être utiles dans certaines industries telles que l'industrie fromagère ou pharmaceutique, mais elles peuvent aussi être néfastes en altérant les propriétés physiques et chimiques du substrat qu'elles colonisent comme le papier. Lorsque les conditions d'humidité et de température favorables sont réunies, ces moisissures peuvent produire des métabolites secondaires (Alborch *et al.,* 2011; Cahagnier *et al.,* 1995; Mateo *et al.,* 2002). Parmi ces métabolites secondaires, les mycotoxines sont susceptibles de représenter un danger pour la santé humaine et animale.

1.1. Caractéristiques morphologiques des champignons filamenteux

La structure des champignons repose sur leur appareil végétatif appelé thalle, constitué d'hyphes ou cellules allongées en forme de filaments tubulaires de 2 à 10 µm de diamètre.
Ces hyphes comprennent les organites classiques d'une cellule : noyau, mitochondrie, cytoplasme, vésicules. Ils peuvent être cloisonnés ou non et leur association forme le mycélium (Figure I.5). Comme pour tout substrat, la colonisation des supports est réalisée par extension et ramification des hyphes parfois visibles sous forme de petites tâches colorées à leur surface. Les hyphes puisent l'eau et les substances organiques dans les différents substrats qu'ils colonisent pour leur développement.

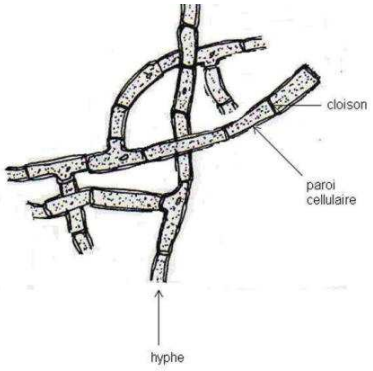


Figure I.1 : Structure d'un hyphe et son développement vers la formation d'un mycélium (Chabasse et al., 2002 modifiée)

1.2. Dissémination

Les champignons se propagent sur différents substrats, par l'intermédiaire de spores qui sont des corpuscules de 2 à 250 µm de diamètre. Les spores sont disséminées principalement par l'air ambiant ou par le contact de l'homme. Lorsqu'elles se déposent sur un substrat organique, elles germent si les conditions d'humidité et de température y sont favorables. Elles y pénètrent par voie chimique (production d'enzymes, de toxines) ou par voie mécanique en exerçant une pression sur le substrat (Chabasse *et al.,* 1999).

Le cycle de vie des champignons comprend deux types de reproduction :

i) une reproduction asexuée, au cours de laquelle une spore ou un fragment de mycélium croit et se développe sur un substrat (Figure I.6). Le mycélium émet des conidiophores à l'extrémité desquels des conidies sont émises puis disséminées ; ii) la reproduction sexuée, implique la rencontre de deux mycélium de signes sexuels opposés. Un mycélium à n chromosomes va rencontrer un autre mycélium à polarité complémentaire pour donner lieu à la fusion des cytoplasmes, ce qui engendre un nouveau mycélium à 2n chromosomes. Les cycles de vie diffèrent d'un champignon à un autre selon leur type de spores (Chabasse, *et al.,* 2002).

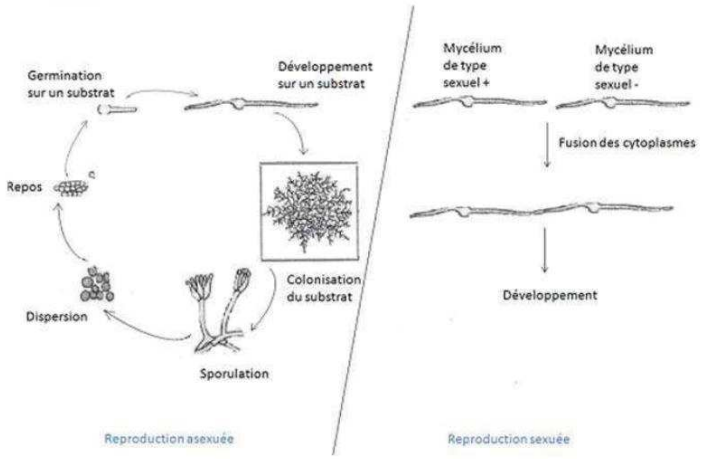


Figure I.2 : Cycle de vie des moisissures (d'après Chabasse et al., 2002, modifié)

2. Prolifération des moisissures

Les fourrages et les céréales sont naturellement en contact avec des spores fongiques qui se trouvent à l'état latent dans l'environnement et notamment dans les sols : c'est une contamination tellurique naturelle. Plusieurs facteurs conditionnent le développement des moisissures (Boudra *et al.,* 2002) :

2.1. Disponibilité en eau ou activité en eau (Aw) et la température

L'A_w est un paramètre qui permet de quantifier la quantité d'eau disponible et qui dépend à la fois des caractéristiques chimiques et physiques du substrat. Elle varie entre 0 (toute l'eau est retenue) et 1 (eau libre).

Les différentes moisissures ont des conditions optimales de développement qui leur sont propres aussi bien pour les températures que pour l'A_w.

C'est le cas des champignons du genre Aspergillus qui se développent normalement dans des milieux où l'a_w est faible et les températures importantes. De ce fait, on retrouve des infestations par *Aspergillus flavus* plus fréquemment dans les maïs cultivés dans des conditions de sécheresse et de chaleur. De même, les espèces du genre Penicillium, une moisissure très répandue prolifèrent dans des conditions optimales spécifiques représentées par une A_w relativement faible et des températures basses.

Ces deux premiers genres se développent donc dans des conditions de faible A_w (voisines de 0,7 à 25°C). En conséquent, ils sont considérés comme des champignons d'entreposage. Au contraire, les champignons du genre Fusarium sont généralement considérés comme des moisissures des champs puisque leurs conditions optimales de développement sont représentées par une humidité importante (A_w supérieure à 0,9) durant la période de floraison des cultures. Toutefois, ces principes ne sont pas fixes et c'est pour cela que l'on retrouve, par exemple, des champignons du genre Fusarium qui prolifèrent et produisent des mycotoxines dans certaines conditions que l'on retrouve durant le stockage (Reboux, 2006).

Comme pour les moisissures du genre Fusarium, Claviceps (ou ergot) contamine les plantes au champ. Un temps frais et humide favorise son développement en permettant la germination des sclérotes (organe de conservation de taille et de forme variables) et la production de spores, et en prolongeant la période pendant laquelle les fleurons (petites fleurs élémentaires) restent ouverts sur les plantes (Peet *et al.,* 1991).

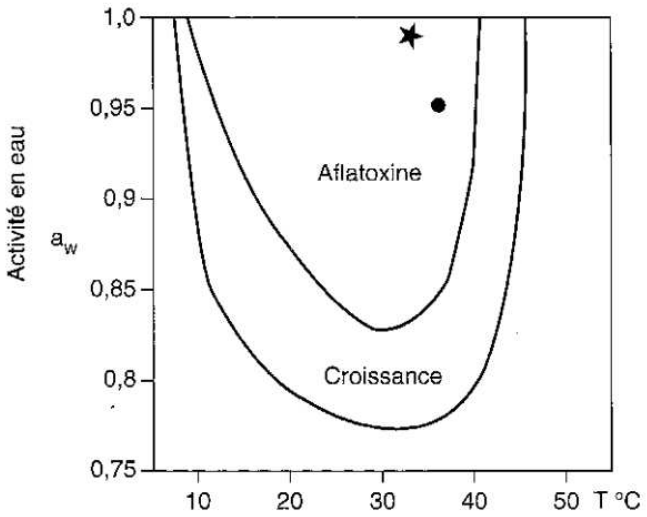


Figure I.3 : Relation entre activité de l'eau et température pour la croissance et la production d'aflatoxine (Peet et al., 1991).

2.2. Acidité du milieu

Les moisissures se développent normalement sur des larges gammes de pH compris entre 3 et 8. Comme pour les autres paramètres, il existe des pH pour lesquels la croissance fongique est optimale. Généralement ces pH sont entre 5 et 6 (Reboux, 2006). C'est le cas pour la moisissure *Fusarium proliferatum* dont la croissance optimale est à pH = 5,6 (Keller *et al.,* 1997).

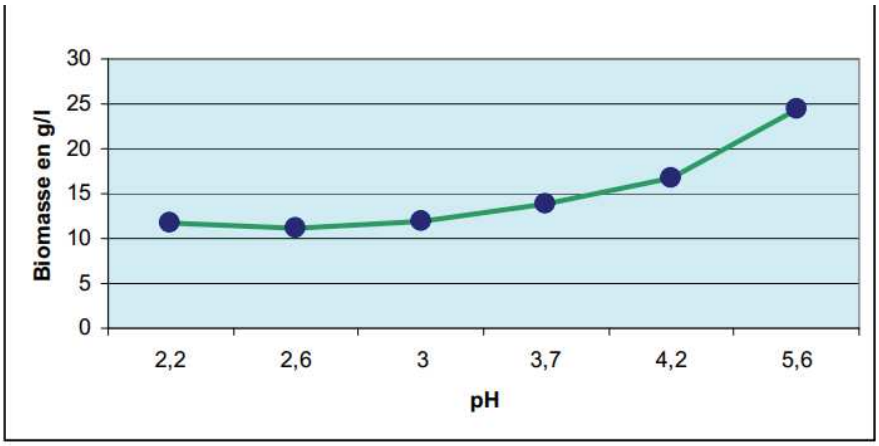


Figure I.4 : Influence du pH sur la prolifération de Fusarium proliferatum (Keller et al., 1997)

2.3. Teneur en oxygène du milieu

Les moisissures sont des organismes aérobies qui ont donc besoin d'oxygène pour effectuer une croissance normale. Cependant, elles peuvent pour la plupart se développer même si la teneur en oxygène est dix fois plus faible que celle de l'atmosphère.

Par exemple, *Aspergillus flavus* peut se développer dans une atmosphère contenant de faible concentration d'O_2 (0,5%) ou une forte concentration en N_2 (99%) mais 80% de CO_2 inhibe sa croissance. Il en est de même pour *A. ochraceus* (Pfohl-Leszkowicz, 2001). *Penicillum verucosum* est quant à elle moins sensible aux variations de CO_2 (Carins-Fuller *et al.,* 2005).

2.4. Action des insectes

Les plantes sont naturellement protégées contre les contaminations fongiques par leur cuticule et les enveloppes des graines. Cependant, les dommages physiques causés par les insectes, les rongeurs ou les oiseaux aux plantes et aux graines facilitent la pénétration des spores et de ce fait le développement des moisissures (Pfohl-Leszkowicz, 2001). De plus, les insectes servent eux-mêmes de vecteurs pour certaines spores fongiques.

C'est le cas de la larve de la pyrale du maïs en Europe qui est un vecteur de spores de Fusarium ou encore les charançons dont les larves se développent dans l'environnement des grains et qui transportent elles aussi des spores de champignons (Pfohl-Leszkowicz, 2001). Sur le corps et dans l'intestin de certains coléoptères (mites), il a été retrouvé des spores de différentes moisissures comme *Aspergillus flavus, Penicillium brevicompactum, P. chrysogenum, P. cyclopium, P. griseofulvum, Botrytis cinerea, Cladosporium herbarum* et *Alternaria alternata.* Ceci pour montrer que les insectes sont loin de jouer un rôle mineur dans la contamination des aliments aux champs ou dans les zones de stockage (Hubert *et al.,* 2007).

3. Conditions propices à la contamination fongique

Non seulement la contamination fongique des denrées alimentaires entraîne une modification de la valeur nutritive et de la qualité organoleptique de la denrée alimentaire, mais surtout entraîne, dans certains cas, la présence de mycotoxines. Même s'il y a eu contamination fongique, la présence de mycotoxines dans le produit agricole n'est pas obligatoire. En effet, les conditions de croissance des moisissures diffèrent des conditions de mycotoxinogénèse. Chaque espèce ou isolat croît dans des conditions spécifiques d'humidité et de température. Ces conditions optimales de croissance peuvent différer de leurs optima de production de mycotoxines.

Par exemple, *A. carbonarius* montre un optimum de croissance entre 30°C et 35°C alors que le maximum de production d'OTA de cette souche se situe à des températures comprises entre 15°C et 20°C (Mitchel *et al*., 2004).

Lorsque les conditions environnementales le permettent, les moisissures produisent, par l'intermédiaire d'un métabolisme secondaire, des mycotoxines au sein des végétaux. Le métabolisme secondaire diffère du primaire par la nature aléatoire de son activation et par la grande diversité des composés formés et la spécificité des souches impliquées.

La production de mycotoxines répond donc à des signaux issus de l'environnement qui correspondent ou non à ceux favorables à la croissance de la moisissure en cause (Yiannikouris et Jouany, 2002). En effet, il est important de souligner que les conditions les plus favorables à la prolifération des moisissures pourraient ne pas coïncider avec les conditions optimales pour la formation des mycotoxines en laboratoire. Par exemple, certains auteurs ont observé que des moisissures de genre Fusarium prolifèrent à des températures comprises entre 25 et 30°C sans produire beaucoup de mycotoxines, alors qu'à des températures proches de 0°C une grande quantité de mycotoxines est produite par une population minime de moisissures.

Dans une moindre mesure ces résultats sont corroborés par d'autres études. Par exemple, la courbe de croissance du champignon du genre Aspergillus dépendant de l'activité hydrique et de la température ne coïncide pas précisément avec la courbe de production de l'aflatoxine qui est un de ses métabolites secondaires. Ainsi, alors que les conditions optimales de croissance pour la moisissure est de 36°C et une A_w de 0,95, celle de la production d'aflatoxine est de 33°C et une A_w de 0,99 (Pfohl-Leszkowicz, 2001).

Tableau I.1 : Températures caractéristiques de croissance de quelques Aspergilli, Penicillia et Fusarium (Jard, 2009)

Espèces fongiques	T_{min}	T_{opt}	T_{max}
Aspergillus flavus	15	35	44
Aspergillus clavatus	10	25	37
Penicillium aurantiogriseum	8	24	28
Penicillium purpurogenum	12	28	35
Fusarium tricinctum	5	25	35

Ceci montre que ce n'est pas parce que les moisissures sont dans des proportions minimes voire invisibles que l'aliment n'est pas contaminé par des mycotoxines à des seuils importants et inversement, un aliment moisi peut ne pas être contaminé par des mycotoxines (Whitlow et Hagler, 2001).

D'autres études montrent que le DON (désoxynivalénol) se retrouve dans les échantillons prélevés qu'ils soient ou non contaminés par des champignons. Le même constat est observé pour d'autres mycotoxines analysées comme la ZEA (zéaralénone) ou la toxine T-2 (Mathieu,

2007). En fait, la contamination par les moisissures a eu lieu au préalable puis ces moisissures ont disparu durant le procédé de fabrication laissant les mycotoxines produites.
Certains auteurs visent à donner une signification évolutive aux mycotoxines en disant : «pour tout organisme, la production d'une molécule (ici, les toxines) a un coût métabolique qui doit être compensé par un avantage lié à la sécrétion de ces toxines». L'avantage apporté par les mycotoxines serait d'ordre compétitif. En effet, en situation de stress, la compétition entre les différents organismes est exacerbée et la production de toxines par les moisissures permettrait de préempter le grain qu'il envahit en le rendant toxique pour les autres organismes compétiteurs du milieu (Malekinejad, 2006).

III. Les mycotoxines

1. Généralités sur les mycotoxines

Les mycotoxines sont des métabolites secondaires élaborées par des champignons (micromycètes ou moisissures). Il existe des centaines de mycotoxines différentes qui diffèrent de par leur composition chimique et leurs effets sur les animaux et l'homme (Yiannikouris et Jouany, 2002).

2. Étude de la contamination de l'arachide par l'aflatoxine au Mali

L'arachide est une source importante de moyens de subsistance pour les populations rurales au Mali. Cependant, la récolte est sujette à une contamination de l'aflatoxine avant et après la récolte causée par *Aspergillus flavus* et *Aspergillus parasiticus*.
Par conséquent, pour minimiser les dangers liés à l'exposition aux aliments contaminés par l'aflatoxine, des informations sur la prévalence et la répartition des aflatoxines (AFB1) dans la chaîne de valeur de l'arachide au Mali sont nécessaires pour des interventions efficaces. A cette fin, une étude a été menée dans trois districts (Kayes, Kita et Kolokani) pour évaluer la contamination de l'aflatoxine sur le terrain et lors du stockage (Waliyar *et al*., 2015).

2.1. Présentation des zones de cultures d'arachide au Mali

Au Mali la plus importante zone d'agriculture se trouve au sud, parce que le nord a un climat de type sub-saharien inadapté à l'agriculture. L'arachide est la légumineuse la plus cultivée et pousse généralement dans 5 régions (Kayes, Koulikoro, Sikasso, Ségou, et Mopti ; Figure I.14) (Boken *et al*., 2010).

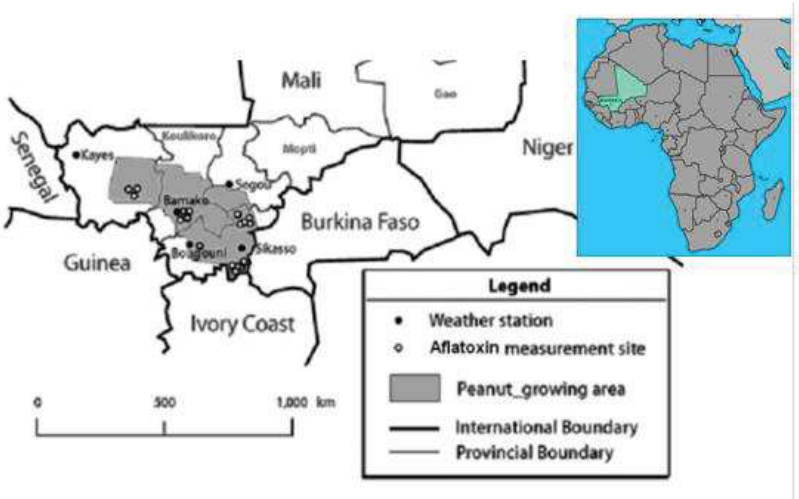


Figure I.5 : Carte montrant les zones de culture d'arachide, les sites d'aflatoxines et les stations météo (modifiée, d'après Boken et al., 2010)

2.2. Prévalence et distribution de la contamination

Des échantillons ont été recueillis dans chaque district et dans les champs (30 villages / district et 3 échantillons / village) en 2009 et 2010. La contamination avant récolte a été estimée à la récolte, alors que les échantillons pour la contamination post-récolte ont été prélevés dans les greniers des mêmes agriculteurs à un intervalle mensuel de 3 mois. Les villages de chaque district ont été classés en zones sûres, acceptables, à risque modéré et à haut risque en fonction des niveaux d'AFB1 avant récolte. La région de Kayes a enregistré le plus d'échantillons contaminés (77 %), suivies par la région de Kolokani (55,6 %) et de Kita (45,6 %) selon les valeurs moyennes de 2009 et 2010. Les concentrations de toxines à la récolte étaient comparativement moins élevées à Kayes au cours des deux années.

En outre, Kayes avait plus de villages sous des limites sûres et acceptables par rapport à Kolokani et Kita. Dans l'ensemble, 46 des 90 villages des trois districts ont des limites acceptables pour la toxine pré-récolte. De plus, 12 villages de Kolokani étaient dans la catégorie à risque élevé (teneur en aflatoxines > 100 µg / kg). Une augmentation des niveaux de toxines a été notée avec la période de stockage pendant les deux années. Par comparaison, les niveaux de toxines après stockage ont été les moins élevés à Kayes en 2009. Kayes a également enregistré moins de niveaux d'AFB1 en 2010 après Kita. Nos résultats indiquent que Kayes est relativement sûr par rapport à Kita et Kolokani dans la contamination par l'aflatoxine avant la récolte. Les causes des variations de la contamination pré-récolte dans tout le district et les causes de l'augmentation post-récolte du problème sont en discussion (Waliyar *et al*., 2014).

Tableau I.2 : Niveau de contamination de la noix de cajou par l'aflatoxine dans certains districts au Mali (Waliyar et al., 2014)

Aflatoxin range (µg/kg)	% of groundnut samples in each category/district[b]		
	Kayes	Kita	Kolokani
0–4	41.1	36.7	34.4
5–10	26.7	2.2	15.6
11–20	10.0	6.7	5.6
21–35	3.3	11.1	8.9
36–100	8.9	24.4	12.2
101–500	10.0	18.9	17.8
>500	0.0	0.0	5.6

[a] Aflatoxins were estimated at harvest for kharif (rainy season) sown groundnuts.
[b] Values are means of two years (2009 and 2010).

3. Facteurs prédisposant les plantes à une contamination par les mycotoxines

Le risque de contamination est plus important dans les pays en voie de développement où les paysans qui constituent la majorité de la population sont confrontés à des défis financiers et ont peu ou pas accès à une technologie appropriée. Les facteurs qui influent sur la production de mycotoxines sont soit biologiques (biotiques), environnementaux (abiotiques) ou nutritionnels (Okello *et al*., 2010).

Certains facteurs biotiques incluent la susceptibilité des cultures et le stade de croissance, les dégâts d'insectes et d'oiseaux, la présence d'autres champignons ou microorganismes et la variation des souches de champignon.

Tandis que les facteurs abiotiques incluent des dommages mécaniques, l'humidité, la température, le pH et d'autres contraintes telles que la sécheresse, le type de sol, la susceptibilité du substrat, des précipitations excessives, les échanges gazeux et d'environnement (CRA, 2011). Le stress azoté est un autre facteur biotique qui peut également prédisposer les cultures à la contamination par les mycotoxines.

4. Différents types de mycotoxines

Les mycotoxines sont des métabolites secondaires produits par les moisissures. Ce sont des molécules de faible poids moléculaire (PM<1000 Da), d'origines chimiques diverses (dérivés d'acides aminés, des polyacétoacides, des acides gras ou des terpènes) (Betina, 1994). On peut aussi classer les mycotoxines plus simplement selon leurs principaux effets toxiques. Les plus importantes du point de vue agro-alimentaire et sanitaire sont les aflatoxines, les

ochratoxines, la patuline, les fumonisines, la zéaralénone et les trichothécènes. Ces mycotoxines sont normalisées au niveau européen (Norme N°1881 / 2006).

Elles sont présentes dans de nombreux produits de l'alimentation humaine et animale. En fonction du type de toxine et de la dose ingérée (Peraica, 1999 ; Castegnaro & Pfohl-Leszkowicz, 2002), les effets biologiques sont à l'origine de dommages au niveau du foie, du rein, du cerveau. Les mycotoxines peuvent être mutagènes, tératogènes, cancérogènes et immunotoxiques.

Elles ne sont que peu, ou pas, dégradées au cours des procédés de transformation des aliments (cuisson, fermentation, torréfaction...). Elles sont par conséquent retrouvées dans les produits dérivés finis.

4.1. Aflatoxines

A la suite d'une crise sanitaire, "Turkey Xdisease", qui affectait la volaille en Angleterre, et plus particulièrement les dindons, Sargeant *et al.* (1961) isolèrent de la nourriture des volailles, à base d'arachide, une substance capable d'induire expérimentalement la maladie. C'était le début d'une série de recherches qui aboutit en 1965 à l'isolement et à la caractérisation de la structure des aflatoxines (Asao *et al*., 1963 et 1965).

Les aflatoxines constituent un groupe de 18 composés structurellement proches dont quatre constituent les formes les plus couramment rencontrées dans les aliments (B1, B2, G1, G2) et M1 dans le lait (Figure I.10). Les aflatoxines sont produites par des Aspergillii se développant entre autres sur les céréales et les oléagineux dans des atmosphères chaudes et humides.

Quelques souches d'Aspergillus sont connues pour leur capacité à synthétiser des aflatoxines, *A. flavus* produit principalement l'AFB1 et AFB2 alors qu'il ne produit habituellement ni AFG1 ni AFG2, bien que quelques rares exceptions aient été décrites (Wicklow et Shotwell, 1983).

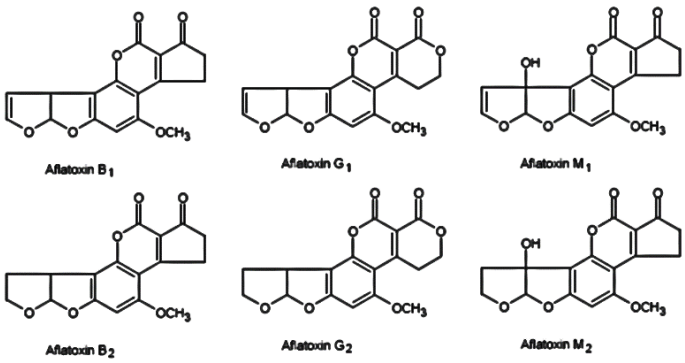


Figure I.6 : Structure chimique des aflatoxines (Hadjeba-Medjdoub, 2012)

4.1.1. Exposition de l'homme aux aflatoxines

Les aflatoxines sont généralement trouvées dans des nourritures en provenance de régions chaudes et humides, elles ont été détectées dans des produits à base de noix comestibles et leurs dérivés (arachides, noix du brésil, pistaches, amandes, noix et noisettes), et de grains (maïs, sorgho, millet). L'AFM1, en particulier, est surtout présente dans le lait et les produits à base de lait (pour une revue voir Pfohl-Leszkowicz, 1999).

Les aflatoxines sont aussi retrouvées dans le riz (Nguyen *et al*., 2007), dans les olives (El Aldouni *et al*., 2006) et dans les noix.

Les mammifères ingérant une nourriture contaminée par des aflatoxines vont excréter celle-ci dans le lait sous forme du métabolite hydroxylé dénommé AFM1. L'aflatoxine M1 est présente dans le lait de vache et les produits à base de lait (fromage ; yogourt), mais aussi dans le lait maternel, démontrant ainsi le potentiel d'exposition important des nouveau-nés dans certains pays. De l'AFM1 a été retrouvée dans le lait de femme mais aussi dans le sang du cordon ombilical et de la mère dans plusieurs pays africains (Ghana, Kenya, Nigeria, Gambie, Soudan) ; aux émirats arabes ; en Chine ; en Australie ; et en Thaïlande (IARC, 1993).

Les AF posent également un problème lors de la grossesse puisqu'elles traversent la barrière placentaire et se concentrent dans les tissus fœtaux (IARC, 1993).

4.1.2. Toxicocinétique des aflatoxines

L'absorption peut avoir lieu par voie orale et trachéale. Elle est rapide et s'effectue au niveau de l'intestin grêle (duodénum). La distribution à partir du plasma dans les hépatocytes est réalisée par diffusion passive (Pfohl-Leszkowicz, 1999).

Pour être toxique ou mutagène l'AFB1 doit être métabolisée. La métabolisation de l'AFB1 est principalement réalisée par l'intervention des cytochromes hépatiques. Elle peut être aussi co-oxydée par la prostaglandine-H-synthétase (PGHS) et la lipooxygénase. Elle est principalement transformée en 8 métabolites : l'époxyde-AFB1, l'AFM1, l'AFB2, l'AFQ1, l'AFP1, l'aflatoxicol, l'aflatoxicol H1 et l'aflatoxicol M1. Ces métabolites à l'exception de l'époxyde (AFB1-8,9-exo-époxyde) sont moins toxiques que l'AFB1.

Une partie de l'AFB1 est éliminée après biotransformation dans la bile (conjugaison au glutathion ou au sulfate). La sécrétion biliaire représente 50 % de la dose excrétée chez la plupart des espèces animales. 15 à 25 % de la dose ingérée est éliminée par voie urinaire sous forme de dérivés conjugués ou sous forme inchangée (Pfohl-Leszkowicz, 1999).

4.2. Ochratoxines

Les ochratoxines sont produites aussi bien par *A. ochraceus* et certaines espèces voisines que par des espèces du genre Penicillium. Elles ont été détectées dans le maïs, l'orge, le blé, l'avoine, les haricots, les pois moisis et les fruits secs.

On les retrouve également sur les graines mal stockées, elles contaminent entre autres les céréales, les boissons (vins, jus de fruits, bière etc.) et par le biais de la chaîne alimentaire la viande de porc et de volaille (Hadjeba-Medjdoub, 2012).

L'ochratoxine A est constituée d'une molécule de 3-méthyl-5-chloro-8-hydroxy-3,4 dihydro isocoumarine liée par une liaison peptidique, au niveau de son groupement carboxyle en C7, au groupement amine de la L-β-phénylalanine. Il existe d'autres ochratoxines comme l'ochratoxine B (OTB) qui est le dérivé non chloré de l'OTA, l'ochratoxine C (OTC) qui est l'ester éthylique et l'ochratoxine α(OTα) qui est le dérivé isocoumarique obtenu à la suite de l'hydrolyse de la liaison peptidique avec élimination de la phénylalanine (Hadjeba-Medjdoub, 2012).

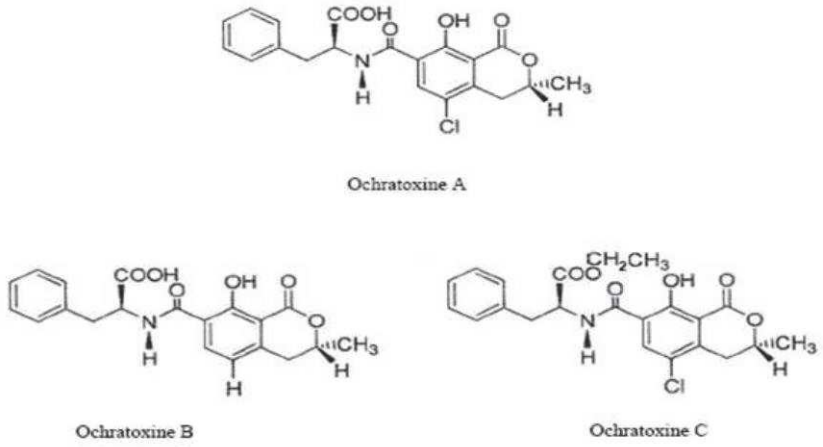


Figure I.7 : Structure des ochratoxines A, B et C (Hadjeba-Medjdoub, 2012)

4.2.1. Exposition de l'homme aux ochratoxines

L'OTA a d'abord été détectée comme contaminant naturel du maïs. Elle contamine toutes les céréales (notamment le blé, l'orge...) et certaines graines (riz, haricots, café, soja, cacao...). On note sa présence dans les produits dérivés des céréales comme la farine, le pain, les pâtes, la bière (Pfohl-Leszkowicz, 1999). On la retrouve également dans le vin et les jus de raisin mais aussi dans les produits d'origine animale tels que la viande et le lait (Pattono *et al*., 2011). Les concentrations en OTA retrouvées dans les aliments varient de quelques ng/kg jusqu'à plusieurs dizaines de mg/kg.

Dans les pays africains comme la Côte d'Ivoire, la Guinée, le Nigeria ou le Cameroun, la poudre de cacao est contaminée par des mycotoxines suite au développement d'Aspergillii, des concentrations d'OTA supérieures à 4 mg / kg de poudre de cacao ont été mesurées. *A. ochraceus* et A. niger sont retrouvés dans plus de la moitié des échantillons. La contamination du café, du vin, du maïs fermenté est également importante dans les pays africains (Wagacha & Muthomi, 2008).

L'OTA s'accumule dans la viande suite à l'exposition des animaux via l'alimentation. Jørgensen (1998) rapporte la présence d'OTA dans les muscles de porc et de volaille, ainsi que dans les abats.

4.2.2. Toxicocinétique des ochratoxines

Une fois ingérée, l'OTA est partiellement absorbée par la diffusion passive de la forme non ionisée à travers la paroi de l'estomac. Néanmoins, le site principal d'absorption se situe au niveau de l'intestin partiellement par diffusion passive mais surtout via des transporteurs (pour une revue voir Ringot *et al*., 2006 ; Pfohl-Leszlowicz & Manderville, 2007).

L'OTA a une très grande affinité pour certaines protéines plasmatiques (albumine), elle est fixée à 90 % sur deux sites (sous-unités IIA et IIB de l'albumine sérique) (Dai *et al*., 2004).

Cette fixation retarde donc le transport de l'OTA vers les différents organes et augmente sa demi-vie et par conséquent contribuerait au développement des effets toxiques chroniques de cette toxine.

L'OTA est éliminée par toutes les voies d'excrétion (urinaire, biliaire et le lait). Une partie de l'OTA qui se retrouve dans la bile peut être réabsorbée au niveau de l'intestin (cycle entérohépatique).

Tous ces phénomènes expliquent sa longue persistance dans l'organisme. La demi-vie calculée chez l'Humain est de 35 jours (Schlatter *et al*., 1996 ; Studer-Rohr, 2000). L'OTA est métabolisée en une vingtaine de métabolites (Pfohl-Leszkowicz et Manderville, 2007 ; Manderville et Pfohl-Leszkowicz, 2008).

5. Effets des mycotoxines sur la santé des ruminants

Même si la plupart des mycotoxines sont dégradées dans le système digestif des ruminants, des effets néfastes dus aux toxines fongiques sont parfois observés dans les élevages. Ces effets biologiques dépendent de différents facteurs (Yiannikouris et Jouany, 2002) :

- La dose de mycotoxines ingérée,

- Le nombre de toxines présentes puisqu'il existe des synergies entre différents types de mycotoxines,
- La durée d'exposition aux mycotoxines puisque les toxines fongiques sont responsables entre autres de troubles chroniques,
- L'état de santé de l'animal qui les ingère.

En effet, les bioconversions qui protègent les ruminants d'une partie des effets toxiques des toxines fongiques dépendent de la bonne santé de la flore ruminale en particulier, ce qui implique que l'animal doit être en bon état général. Les toxines fongiques passent dans le sang au niveau de la muqueuse gastro-intestinale et diffusent alors selon 3 processus :

- Diffusion simple de composés polaires dans la phase liquide (ex : l'OTA).
- Diffusion dans la phase lipidique des composés non ionisés qui représente la voie d'entrée principale des mycotoxines dans l'organisme. En effet, les principales mycotoxines pathogènes (aflatoxines, ZEA) de par leurs faibles poids moléculaires et leur caractère lipophile sont adaptées au transport par voie passive au travers des membranes lipidiques.
- Transport actif

Tableau I.3 : Répercussion possibles des différentes mycotoxines chez les ruminants

Mycotoxines	**Ruminants**
Aflatoxine	Lésion du foie, congestions, hémorragies Encéphalopathies et œdème Mort
Ochratoxine A	Dommage rénaux, anorexie, affaiblissement Rarement observées chez les ruminants car elles sont dégradées dans le rumen. Immunotoxiques et cancérigènes
Patuline	Cancérigène et mutagène Hyperesthésie, incoordination des organes moteurs Troubles de l'ingestion et de la digestion
Fumonisines	Lésions profondes du foie, du tractus gastro-intestinal, du système nerveux
Trichotécènes	Perte de poids, hémorragies, gastro-entérite T-2 et DON : Inhibent la synthèse protéique, mort cellulaire
Zéaralénone	Problème de reproduction, hypertrophie des organes génitaux femelles, infertilité, avortement Rare chez les bovidés mais cause de gros problèmes de reproduction chez les moutons en Nouvelle Zélande et aux Etats Unis
Ergolines	Gangrène sèche des membres postérieurs (oreilles, queue…) et boiterie Hyperthermie Avortement et infertilité

6. Règlementation et impact économique liés aux mycotoxines

A l'heure actuelle, les mycotoxines les plus préoccupantes sont réglementées (aflatoxines, ochratoxine A, fumonisines et zéaralénone…).

En ce qui concerne l'alimentation humaine, le règlement européen (CE) N°1881 / 2006 en date du 19 décembre 2006 (JOCE du 20/12/2006), concerne les teneurs maximales pour un certain nombre de contaminants présents dans les denrées alimentaires. Ce texte dépasse le cadre des contaminations par les mycotoxines. Les articles n°7 et de 21 à 38 concernent plus spécifiquement les mycotoxines.

Le règlement (CE) No1126/2007 de la commission du 28 septembre 2007 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006, porte sur la fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires en ce qui concerne les toxines de Fusarium dans le maïs et les produits à base de maïs. Ce dernier a été modifié par le règlement (CE) N°105/2010 de la commission du 5 février 2010, portant sur fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires (épices) en ce qui concerne l'ochratoxine A.

Concernant les aflatoxines, la commission réunie le 26 février 2010 a émis un nouveau rapport (No165/2010) portant sur la fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires (Arachides, noix et d'autres oléagineux) en ce qui concerne les aflatoxines. (Hadjeba-Medjdoub, 2012).

Tableau I.4 : Teneurs maximales (en µg/Kg) en mycotoxines pour les produits destinés à l'alimentation humaine (Règlements EU, 2010)

Les produits alimentaires	**AFB_1**	**AFM_1**	**Somme de B_1, B_2, G_1 et G_2**
Arachides destinées à être soumises à un traitement de tri ou à d'autres méthodes physiques avant consommation humaine ou utilisation comme ingrédients de denrées alimentaires	8,0		15,0
Amandes, pistaches et noyaux d'abricot destiné à être soumis à un traitement de tri ou à d'autres méthodes physiques avant consommation humaine ou utilisation comme ingrédients de denrées alimentaires	12,0		15,0
Arachides, fruits à coque et produits dérivés de leur transformation, destinés à la consommation humaine directe ou à une utilisation comme ingrédients de denrées alimentaires	2,0		4,0
Fruits séchés destinés à être soumis à un traitement de tri ou à d'autres méthodes physiques avant consommation humaine ou utilisation comme ingrédients de denrées alimentaires	5,0		10,0
Fruits séchés et produits dérivés de leur transformation, destinés à la consommation humaine directe ou à une utilisation comme ingrédients de denrées alimentaires	2,0		4,0
Toutes les céréales et tous les produits dérivés des céréales, y compris les produits de céréales transformés	2,0		4,0
Maïs destiné à être soumis à un traitement de triage ou à d'autres méthodes physiques avant consommation humaine ou utilisation comme ingrédient de denrées alimentaires	5,0		10,0
Catégories suivantes d'épices: Capsicum spp (fruits séchés dérivés, entiers ou en poudre, y compris les piments, la poudre de piment, le poivre de Cayenne et le paprika) ; Piper spp (fruits dérivés, y compris le poivre blanc et noir) ; Myristica fragrans (noix de muscade) ; Zingiber officinale (gingembre) ; Curcuma longa (safran des Indes)	5,0		10,0
Lait cru, lait traité thermiquement et lait destiné à la fabrication de produits à base de lait		0,5	
Préparations pour nourrissons et préparations de suite, y compris le lait pour nourrissons et le lait de suite		0,025	
Aliments diététiques destinés à des fins médicales spéciales spécifiquement pour les nourrissons	0,1	0,025	
Préparations à base de céréales et aliments pour bébés destinés aux nourrissons et enfants en bas âge	0,1		

Ochratoxine A	Céréales brutes	5,0
	Tous les produits dérivés de céréales brutes, y compris les produits de céréales transformés et les céréales destinés à la consommation humaine directe	3,0
	Raisins secs (raisins de Corinthe, sultanines et autres raisins secs)	10,0
	Grains de café torréfié et café torréfié moulu, à l'exception du café soluble	5,0
	Café soluble (café instantané)	10,0
	Vins (y compris les vins mousseux, mais à l'exclusion des vins de liqueur et des vins ayant un titre alcoométrique volumique minimal de 15 %) et vins de fruits	2,0
	Vins aromatisés, boissons aromatisées à base de vin et cocktails aromatisés de produits vitivinicoles	2,0
	Jus de raisin, jus de raisin concentré reconstitué, nectar de raisin, moût de raisins et moût de raisins concentré reconstitué, destinés à la consommation humaine directe	2,0
	Préparations à base de céréales et aliments pour bébés destinés aux nourrissons et enfants en bas âge	0,5
	Aliments diététiques destinés à des fins médicales spéciales	0,5
	Capsicum spp. (fruits séchés dérivés, entiers ou en poudre, y compris les piments, la poudre de piment, le poivre de Cayenne et le paprika) Piper spp. (fruits dérivés, y compris le poivre blanc et le poivre noir) Myristica fragrans (noix de muscade) Zingiber officinale (gingembre) Curcuma longa (safran des Indes) Mélanges d'épices contenant une ou plusieurs des épices susmentionnées	30 g/kg du 1er juillet 2010 au 30 juin 2012 15 g/kg du 1er juillet
	Réglisse (Glycyrrhiza glabra, Glycyrrhiza inflate et autres espèces). Bois de réglisse, ingrédient pour infusion	20 µg/kg
	Extrait de réglisse, pour utilisation dans des produits alimentaires, en particulier les boissons et la confiserie	80µg/kg
	Café vert, fruits séchés autres que les raisins secs, bière, cacao et produits à base de cacao, vins de liqueur, produits à base de viande, épices et réglisse	----

La réglementation doit aussi prendre en compte d'autres aspects politiques et économiques. La FAO (Food and Agriculture Organisation) estime qu'environ un quart des récoltes de la planète de produits alimentaires est susceptible d'être contaminé par les mycotoxines soit environ 1000 millions de tonnes par an. Il est très difficile d'évaluer de manière sûre la perte économique due aux mycotoxines (Wu, 2011). La FDA (US Food and Drug Administration), à partir d'un modèle, a évalué la perte aux États-Unis due aux aflatoxines, DON et fumonisines, à 392 millions de dollars (CAST, 2003). Plus la réglementation est stricte et plus la quantité de matières premières à jeter sera importante. Cela peut créer de graves problèmes économiques aux pays exportateurs de produits agricoles, problèmes à évaluer et à comparer avec le risque mycotoxique. L'adoption des normes proposées par le *Codex alimentarius* par certains pays peu développés est un exercice difficile mettant en œuvre un équilibre entre nutrition et santé que les pays développés ont du mal à percevoir.

Afin d'éviter une réglementation trop stricte, celle-ci est toujours en évaluation dans certains pays (Jard, 2009). Les pays en voie développement souffrent le plus de l'impact de l'application de la réglementation par les agences européennes et internationales. Les pertes économiques pour les pays en développement sont variées.

Les pertes ne proviennent pas seulement des cultures et des pertes en bétail, mais aussi des coûts associés aux conformités réglementaires (ARC, 2011). Par exemple, Bankole et Adebanjo (2003) ont signalé qu'en raison de la réglementation, les exportations de produits agricoles, en particulier les arachides des pays en voie développement, avaient considérablement diminué, entraînant des pertes économiques majeures pour les pays producteurs. Les pertes résultant des expéditions rejetées et la baisse des prix pour cause de qualité peuvent dévaster les marchés d'exportation (Bhat et Vasanthi, 2003). En 2011, l'Argentine, la Chine, l'Inde et l'Afrique du Sud ont connu respectivement 37, 60, 136 et 12 refus (Commission du *Codex Alimentarius*, 2014). La Banque mondiale a prédit que le changement de politique par l'UE réduirait de 64% les importations de céréales, de fruits secs et de noix des pays africains comme le Tchad, l'Égypte, la Gambie, le Mali, le Nigéria, le Sénégal, l'Afrique du Sud, le Soudan et le Zimbabwe, et ont donc coûté aux pays africains une perte d'environ 670 millions de dollars américains par an (Bankole et Adebanjo, 2003).

Wu *et al.* (2011) ont signalé que l'ampleur des répercussions économiques et des conséquences sur la santé associées à la consommation d'aliments contaminés par l'aflatoxine dans les pays en développement n'est pas connue en raison du manque de données. Selon eux, la quantification des pertes économiques et l'estimation des effets de l'aflatoxine sur la santé encourageront les ministères de la santé à appliquer les normes.

La pertinence des effets sur la santé humaine comprend le coût de la mortalité, le coût de la capacité de production perdue lorsque les personnes meurent prématurément, les pertes au travail dues aux hospitalisations et le coût des services de santé, tant publics que privés (Bhat et Vasanthi, 2003, Montet *et al.,* 2019).

7. Réduction des mycotoxines dans les aliments

Des moisissures peuvent se développer sur les plantes pendant leur culture ou sur les produits agricoles pendant leur stockage, provoquant différentes maladies pouvant avoir des conséquences néfastes sur le consommateur. Ces moisissures ont, dans certains cas, la capacité de produire des mycotoxines. La première stratégie pour diminuer ce taux de mycotoxines est donc de limiter la prolifération des moisissures (Jard, 2009).

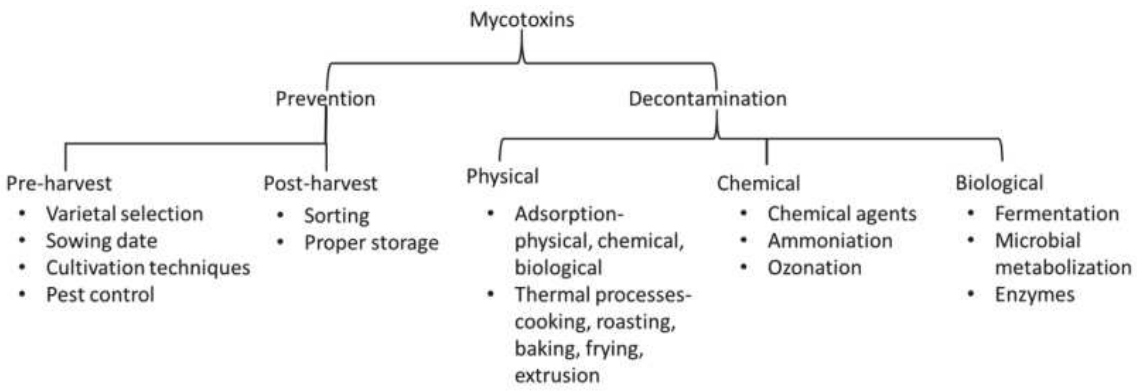


Figure I.8 : Stratégies conventionnelles de prévention et décontamination des mycotoxines (Pankaj, 2018)

7.1. Stratégie préventive (contrôle de développement des moisissures)

Selon Suttajit (1989), la prévention de la contamination par l'aflatoxine peut être primaire, secondaire ou tertiaire. La prévention primaire est considérée comme la plus importante et la plus efficace pour réduire la croissance des champignons et la production de mycotoxines. Certaines des principales pratiques de prévention comprennent le développement de variétés végétales résistantes aux champignons, la diminution de la teneur en humidité des graines après la récolte et pendant le stockage, l'entreposage de produits à basse température et hors sol, l'application de fongicides et de conservateurs et le contrôle de l'infestation d'insectes dans des grains stockés en vrac avec des insecticides approuvés. La prévention secondaire comprend un séchage efficace des produits, l'élimination des graines contaminées, l'inactivation ou la désintoxication. La prévention tertiaire implique la destruction complète des produits contaminés et la désintoxication ou la destruction des mycotoxines.

Certaines méthodes de prévention de la contamination par les aflatoxines comprennent l'éducation et l'extension, le séchage rapide, la séparation physique, la fumée, l'utilisation de produits végétaux, le contrôle biologique, la désintoxication, les séminaires et les ateliers, l'adoption de bonnes pratiques agronomiques, la récolte précoce, l'assainissement, l'utilisation de structures de stockage améliorées, produits chimiques synthétiques, variétés résistantes et fumigation (Bankole et Adebanjo, 2003). Bhat et Vasanthi (2003) ont proposé de bonnes pratiques agricoles telles que la rotation des cultures, l'irrigation pour éliminer le stress à la sécheresse, la lutte contre les mauvaises herbes, la culture de variétés résistantes aux moisissures et l'introduction de contrôles biologiques tels que les souches de champignons non toxinogènes.

7.2. Pratiques aux champs pour limiter la contamination fongique

L'agriculteur peut jouer sur de nombreux facteurs pour prévenir la contamination fongique. D'abord, des pratiques culturales adaptées permettent de réduire les risques de contamination.

Par exemple, la gestion des résidus de culture du précédent cultural (Barrier-Guillot *et al*., 2007) est très importante pour éviter une contamination des futures cultures. La rotation culturale et le labour permettent également de limiter la contamination fongique (Munkvold, 2003 ; Champeil, 2004).

Ensuite, il est important d'adapter régulièrement ces pratiques aux conditions environnementales. Par exemple, la semaison des cultures doit s'effectuer dans une période ne contribuant pas au stress de la plante car cela favorise la prolifération des champignons. Des modèles d'aide pour les agriculteurs existent afin de prédire le risque mycotoxique en fonction des conditions environnementales du moment (Prandini *et al*., 2009).

L'utilisation d'agents antifongiques peut aussi apporter une garantie complémentaire lorsqu'un risque prévisible existe (Paul *et al*., 2008). Cependant, la gestion du risque mycotoxique ne peut s'effectuer sans prendre en compte d'autres risques alimentaires liés à la présence de ces fongicides. Une étude très récente a consisté en l'étude de la toxicité comparée de 2 fongicides et de la ZEA et le DON. Cette étude a montré par un modèle de prédiction utilisant des données de toxicité chez les animaux et les hommes que le DON était plus toxique que la ZEA et les 2 fongicides associés. Des variétés de plantes sélectionnées sur le critère de résistance aux moisissures peuvent être en priorité cultivées (Snijders, 2004).

L'utilisation de maïs transgénique (Maïs Bt par exemple) pour diminuer le taux de contamination par les moisissures peut être envisagé notamment pour des pays où la contamination par les mycotoxines est un réel danger pour la santé publique (Wu, 2006).

La présence d'insectes ravageurs de culture, comme la pyrale, induisant des lésions dans les tiges et épis de maïs, favorise l'entrée des moisissures dans la plante. Il est donc important de limiter l'accès des produits agricoles à ces insectes (Sinha et Sinha, 1990).

Des techniques de bio-contrôle avec d'autres microorganismes sont à l'étude pour lutter contre la fusariose.

Dans ce contexte, l'agriculture biologique est souvent controversée pour une présence supposée de moisissures plus importante que dans l'agriculture conventionnelle. Or, l'ajout de pesticides ne semble pas influer sur le taux de mycotoxines (Champeil *et al*., 2004).

Au contraire, de façon globale, certaines études montrent que l'agriculture conventionnelle comporte plus de risques mycotoxiques que l'agriculture biologique (Schneweis *et al*., 2005).

7.3. Pratiques de stockage

Plusieurs facteurs importants peuvent être maîtrisés pour éviter une contamination fongique durant le stockage. D'abord, l'intégrité physique des grains stockés doit être préservée. Un mélange de grains et/ou un temps de stockage long doivent être évités pour diminuer la contamination fongique. Le contrôle des conditions de stockage (séchage, contrôle de la température, humidité, oxygénation des silos…) est très important afin d'éviter la prolifération de microorganismes indésirables et l'éventuelle production de mycotoxines (Schrödter, 2004). Par exemple, pendant le stockage dans des silos, une concentration faible en O_2 (<1%) et une augmentation du taux de CO_2 sont efficaces pour prévenir le développement des moisissures (Driehuis et Oude-Elferink, 2000).

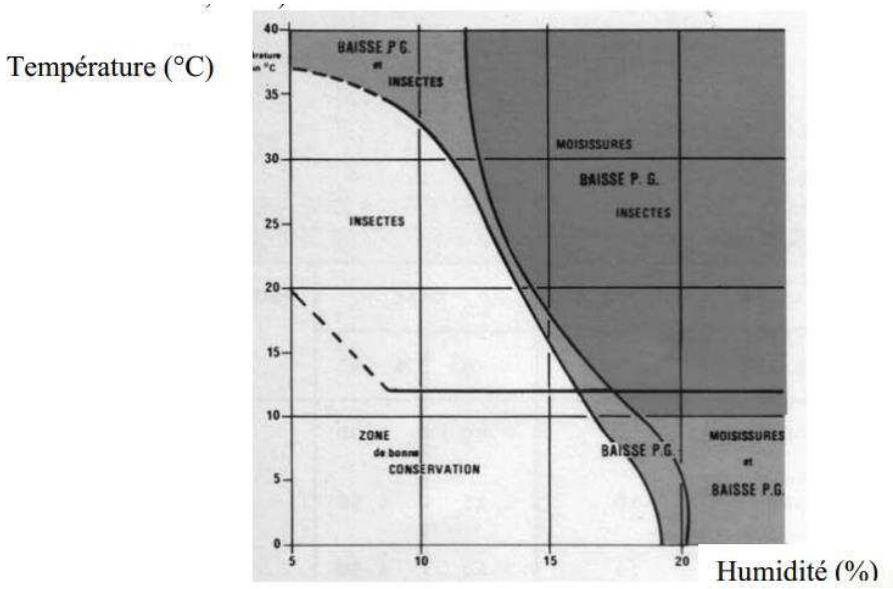


Figure I.9 : Diagramme de conservation des céréales en fonction de la température et de l'humidité (Burgess et Burell, 1964) P.G : Pouvoir Germinatif

Un tri peut être effectué pour éliminer les grains contaminés. Ils n'ont ni la même forme, ni la même couleur, ni la même densité que les grains sains.

Les grains peuvent alors être triés selon leur apparence (tri simple) ou selon leur densité (ségrégation par le poids) (Afolabi *et al*., 2006 ; Kabak *et al*., 2006). Ces méthodes ne sont pas très spécifiques (perte de matière) et, en général, incomplètes.

Lorsque la contamination en mycotoxines est hétérogène, l'élimination de la partie contaminée permet de réduire le taux de mycotoxines dans le produit fini. Par exemple, l'épluchage des pommes avant fabrication de jus de pommes permet de réduire le taux de patuline de 95 % (Lovett *et al*., 1975).

Un lavage à l'eau de l'aliment ou du grain permet également une élimination de certaines mycotoxines mais de manière incomplète. Par exemple, la première étape du procédé de fabrication de spaghetti à partir de blé dur est un lavage à l'eau du blé, permettant d'éliminer 23% de la teneur en DON (Visconti *et al*., 2004).

8. Méthodes d'élimination des mycotoxines

Le suivi des pratiques préventives ne suffit cependant pas à éliminer totalement les risques de contamination. Il faut donc également élaborer des stratégies pour décontaminer les matières premières. La réduction du taux de mycotoxines peut s'effectuer pendant le procédé de fabrication de l'aliment (Bullerman et Bianchini, 2007) ou par ajout d'additifs dans l'aliment qui éliminent ou désactivent les mycotoxines dans l'organisme. Dans tous les cas, le procédé de décontamination doit détruire ou inactiver la toxine, ne doit pas générer de résidus toxiques, doit maintenir la qualité nutritive de l'aliment et sa digestibilité et ne doit pas modifier les propriétés technologiques du produit.

Différentes méthodes physiques peuvent être utilisées, nous les avons classées selon qu'elles conduisent à une élimination des fractions altérées ou une dénaturation des toxines (Guerre, 2000).

8.1. Elimination des fractions altérées

L'élimination des fractions altérées fait intervenir différentes méthodes de nettoyage ou séparation en vue d'éliminer les parties les plus altérées des matières premières. Ces méthodes, parfois très simples, ont un intérêt évident lors de contaminations localisées à une partie de la récolte, ou lorsque la distribution de la toxine dans le fruit est hétérogène. A titre d'exemple, l'épluchage des pommes avant la fabrication des jus réduit le contenu en patuline d'environ 95 % (Lovett *et al*., 1975).

8.1.1. Nettoyage

Un simple tri manuel des cacahuètes contaminées par les moisissures produisant des aflatoxines permet une diminution notable des teneurs en toxines (Dickens et Whitaker, 1975). Ce tri peut être augmenté s'il est réalisé de façon électronique. La flottaison et ségrégation par densité du maïs et des cacahuètes contaminées par les aflatoxines permet de réduire le taux moyen d'aflatoxines de plus de 90%, 95% de l'aflatoxine étant localisée dans les grains flottant sur l'eau (Philipps *et al.,* 1994).

Le tamisage du mais contaminé par des fumonisines permet de réduire la teneur en toxines, les grains cassés contenant environ 10 fois plus de fumonisines que les grains intacts (Murphy *et al*., 1993).

8.1.2. Broyage fin, trempage et séparation

Principalement étudié pour le maïs, le broyage fin de cette céréale permet de séparer différentes fractions dont le taux de contamination en toxines est variable.

Au cours d'un broyage humide, l'aflatoxine B1 (AFB1) se retrouve principalement dans l'eau de trempage du maïs (39 à 42 %) et dans la fibre (30 à 38 %), le reste est réparti dans la fraction protéique (13-17 %), le germe (6-10 %) et l'amidon (l %).

Pour du maïs faiblement contaminé (1,0 pg/kg), aucune toxine n'a pu être détectée dans les fractions traitées autres que l'eau de trempage (Bennett et Anderson, 1978). Pour du maïs fortement contaminé (13,9 mg/kg), une partie de la toxine est retrouvée dans les eaux de trempage et de traitement, les autres fractions contaminées étant par ordre décroissant : fraction protéique > fibre >germe (Ross *et al*., 1991).

En ce qui concerne le désoxynivalénol, la majeure partie se retrouve dans l'eau de trempage, bien que des quantités mesurables restent dans l'amidon. De même, il a été montré que 67 % de la toxine T2 est éliminée par les eaux de trempage et de traitement.

Enfin, 43 % de l'ochratoxine A se trouve dans les eaux de traitement du maïs et dans les substances solubles des traitements ultérieurs, 4 % dans le germe et 51 % dans le gruau (Scott, 1984).

Les taux de contamination des différentes fractions de maïs sont différents lorsque le broyage est effectué à sec. Les aflatoxines se retrouvent ainsi principalement concentrées dans les fractions «germes» et «enveloppes». Le gruau et la farine (produits principaux), qui ne contiennent que peu de matières grasses, ne représentent que 6 à 10 % des quantités d'aflatoxines. De même, l'AFB1 est principalement retrouvée dans les parties périphériques du grain de blé dur.

En ce qui concerne la zéaralénone, toutes les fractions sèches contiennent la mycotoxine, seulement 3 à 10 % pouvant être éliminés par le broyage à sec (Scott, 1982). Comme pour les aflatoxines, les taux les plus élevés se retrouvent dans les fractions contenant de grandes quantités de matières grasses (Bennett *et al*., 1996).

En conclusion, l'élimination des fractions altérées doit être préconisée chaque fois qu'elle est possible. Son efficacité est liée à la nature de l'invasion fongique (contamination de surface ou en profondeur) et aux caractéristiques des toxines (concentration des aflatoxines, liposolubles,

dans les fractions riches en graisses, concentration des fumonisines, hydrosolubles, dans les eaux de trempage). Si l'équipement de séparation est standardisé, certaines de ces méthodes peuvent représenter un intérêt dans le traitement de certaines matières premières (tamisage du maïs par exemple, en vue de diminuer les niveaux de contamination en fumonisines).

8.1.3. Flottaison et ségrégation par la densité

Les différentes propriétés physiques des grains endommagés par les moisissures par rapport aux non endommagées peuvent être exploitées pour les séparer par ségrégation de densité ou par fractionnement sur des tables de gravité. Les dommages causés aux noyaux sont causés par différents champignons, ce qui rend ces techniques sensibles à la contamination globale des champignons plutôt qu'à des toxines spécifiques. Les grains de seigle contaminés par l'ergot peuvent être efficacement séparés des grains sains par une flottation dans une solution de NaCl (Plante et Sutherland, 1944). En utilisant une solution de saccharose à 30%, une réduction d'aflatoxine de 87% a été obtenue par élimination de 50% du matériau (Huff, 1980). La flottation sur une solution saturée de chlorure de sodium a éliminé non seulement 3% des grains, mais aussi 74% de la teneur totale en aflatoxines dans le maïs (Huff et Hagler, 1985). De même, l'élimination des grains flottant à la fois sur l'eau et 30% de saccharose a réduit plus de 53% de DON dans le maïs et plus de 68% dans le blé. La même procédure supprime essentiellement tous les ZEN dans les échantillons testés (Huff et Hagler, 1985). Dans une étude ultérieure, une réduction de fumonisine de 86% a été obtenue en éliminant des grains de maïs en saumure saturée, avec environ 20% de perte matérielle (Shetty et Bhat, 1999).

8.2. Dénaturation des toxines

La dénaturation par traitement physique des mycotoxines fait intervenir des mécanismes de dégradation complexes basés sur une déshydratation des mycotoxines ou l'intervention de réactions radicalaires. Ces méthodes présentent deux inconvénients majeurs :

- elles laissent des produits de dégradation sur les matières premières. La toxicité de ces résidus doit alors être évaluée car elle n'est pas toujours nulle ;
- le traitement des aliments modifie parfois fortement leur valeur nutritive (Guerre, 2000).

8.2.1. Traitements thermiques

Les aflatoxines sont résistantes à la dégradation thermique et ne sont donc pas complètement détruites par l'eau bouillante, par un autoclavage ou par de nombreux procédés thermiques de transformation des aliments. A titre d'exemples, plus de 50 % des teneurs en

aflatoxines sont retrouvées dans les aliments après cuisson du riz ou des pâtes (Wiseman *et al*., 1983). De même, l'AFB1 résiste au chauffage des huiles alors que l'AFM1 résiste à la pasteurisation. Enfin, les différentes techniques de grillage du café, du maïs ou des arachides ne permettent qu'une diminution partielle des teneurs en aflatoxines dans les produits finis (Conway *et al*., 1978 ; Levi, 1980 ; Luter *et al*., 1982).

Les fumonisines sont également considérées comme résistantes à la chaleur, bien que les aliments à base de maïs ayant subi un traitement thermique (maïs en conserve, galettes de maïs et céréales de table) aient généralement des concentrations inférieures aux produits non traités (farines, purée de maïs) (Dupuy *et al*., 1993).

L'ochratoxine A semble quant à elle assez sensible aux traitements thermiques, surtout ceux effectués en absence d'eau. Le chauffage de farines à 250°C pendant 40 min, permet une réduction de 76 % de leur niveau de contamination (Scott, 1984). De même, 62 % des teneurs en ochratoxine A disparaissent au cours de la cuisson des biscuits, alors que la mycotoxine n'est pas dégradée au cours de la fabrication du pain (Osborne, 1979)

Le désoxynivalénol serait enfin plus stable aux traitements thermiques que toutes les autres mycotoxines testées (Scott, 1984).

8.2.2. Irradiations

L'irradiation peut être une approche pour éliminer les mycotoxines à l'échelle industrielle, apportant de l'énergie aux constituants des aliments et aux contaminants : les réactions se produisent et changent la structure moléculaire des constituants des aliments. Les rayonnements non ionisants (solaires, UV, micro-ondes) et ionisantes (gamma) peuvent réduire ou éliminer les microorganismes pathogènes, mais en partie aussi les mycotoxines dans les aliments.

La photodégradation des aflatoxines dans les céréales a été utilisée pour diminuer les niveaux de toxines d'environ 40% après 3 h et jusqu'à 75% après 30 h de lumière directe du soleil (Herzallah *et al*., 2008). Les mêmes auteurs ont trouvé que la lumière du soleil était plus efficace que 10 min de chauffage par micro-ondes (32% de réduction) ou d'irradiation gamma avec 25 kGy (43% de réduction).

8.3. Dénaturation chimique

Une modification de structure d'un xénobiotique peut être effectuée par différents types de réactions chimiques (hydrolyse des époxydes et esters, oxydation des insaturations ...).

La méthode utilisée est forcément spécifique de la structure du composé à dégrader, et par là même d'une famille de mycotoxines. Comme pour les méthodes de dénaturation physique, les méthodes chimiques laissent des «résidus» de mycotoxines sur les aliments traités, dont il faudra s'assurer de l'absence de toxicité (Guerre, 2000).

8.3.1. Traitement par les acides et bases

Les aflatoxines peuvent être dégradées en milieu très acide ou très alcalin, mais le délai nécessaire à cette dégradation rend inapplicable l'utilisation directe des acides ou des bases sur les aliments. Une décontamination efficace pourra en revanche être obtenue en associant pression, température et composés alcalins. Ces techniques ont été perfectionnées et sont connues aujourd'hui sous les dénominations d'ammoniation et de nixtamalisation.

L'ammoniation du maïs, des arachides et autres matières premières est largement utilisée pour diminuer les teneurs en aflatoxines des aliments. C'est une méthode efficace de décontamination des nourritures animales, utilisée depuis plusieurs années aux Etats-Unis, en France, au Sénégal, au Soudan, au Brésil, au Mexique et en Afrique du Sud (Pons *et al*., 1972). Elle est particulièrement efficace lors de l'utilisation simultanée de hautes températures et de hautes pressions. Signalons toutefois que cette réaction est possible en raison de l'existence d'un cycle lactone des aflatoxines. Elle conduit à la formation de nombreux produits de dégradation moins toxiques que l'AFB1.

Une réduction de 79 % des taux de fumonisine dans le maïs après un traitement d'ammoniation à haute pression et température ambiante suivi d'un traitement à basse pression et haute température peut être observée (Park *et al.,* 1988).

La nixtamalisation, ou traitement alcalin à la chaleur, utilisée dans l'élaboration des galettes de maïs, réduit significativement les taux d'aflatoxine.

Signalons pour finir que le passage en milieu acide ou alcalin ne conduit pas forcément à une accélération de la dégradation des mycotoxines. La patuline serait ainsi plus stable en milieu acide que dans des conditions de pH proches de la neutralité (Lovett et Peeler, 1973).

8.3.2. Traitement par les oxydants et réducteurs

Nous avons déjà signalé que l'addition de peroxyde d'hydrogène à une méthode de nixtamalisation classique améliorait son efficacité dans la dénaturation des fumonisines (Park *et al*., 1988). Cette addition augmente également les effets des UV sur les aflatoxines.

L'emploi de peroxyde d'hydrogène a également été proposé pour la dénaturation de l'AFM1. La dégradation de la toxine est accélérée par addition de ribloflavine, qui catalyserait la

formation d'espèces réactives de l'oxygène à partir du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, les quantités d'eau oxygénée à ajouter sont telles que cette méthode n'a pas d'application pratique. Le bisulfite de sodium ou de potassium permettrait une dégradation partielle des aflatoxines. En effet, 50 % des toxines en solution aqueuse à pH 5,5 seraient dégradés en environ 150 h en présence de 3000 ppm de bisulfite (Doyle et Marth, 1978). Le temps nécessaire à cette dégradation chuterait par augmentation de la température. L'effet du bisulfite serait également obtenu sur du maïs contaminé (Doyle et Marth, 1978). De même, une diminution de la toxicité in vitro de la FB1 serait observée lorsqu'elle est chauffée en présence de glucose ou du fructose.

8.4. Elimination par voie biologique

On entend par «décontamination biologique» la transformation enzymatique des mycotoxines en un composé moins toxique. Un nombre important d'organismes (bactéries, moisissures, champignons…) a montré une capacité à métaboliser des mycotoxines (Medjdoub, 2012).

Les limites des adsorbants minéraux ont poussé les scientifiques à se tourner vers d'autres méthodes. De nombreuses études se sont portées ces dernières années sur les adsorbants de nature biologique, cherchant à obtenir une bonne efficacité et une meilleure spécificité d'adsorption tout en diminuant l'impact sur la qualité nutritionnelle des aliments par rapport aux adsorbants minéraux (Jard, 2009).

8.4.1. Décontamination par les levures ou autres produits dérivés de levures

Les parois de bactéries et des levures sont capables de se lier aux mycotoxines et de limiter ainsi leur biodisponibilité dans le tube digestif. Trois composants principaux constituent la paroi des levures : glucanes, mannanes et chitine.

La surface extérieure de la paroi cellulaire des levures est composée d'un mélange complexe d'hydrates de carbone qui contient du mannose et un mélange de mannose-protéines. Les surfaces intérieures contiennent des glucanes et autres glucides complexes.

Les mécanismes d'adsorption font appel à des liaisons hydrogène, ionique ou des interactions hydrophobes. La paroi cellulaire de *Saccharomyces cerevisiae* représente environ 30% (p/p) du poids total de la cellule. La majorité des protéines de la paroi cellulaire (mannoprotéines) sont liées de manière covalente au β-1,3-glucane via les chaînes β-1,6-glucane. La structure squelettique est aussi renforcée par une faible quantité de chitine liée sur l'intérieur de celle-ci (Smits *et al*., 1999; 2001).

Une étude in vitro sur la cinétique de l'interaction entre plusieurs mycotoxines (AFB1, DON, patuline, et OTA) et les β-glucanes provenant de différentes sources à pH du tube digestif (3 ; 6 et 8) a été réalisée par l'équipe de Yiannikouris *et al*. (2006). Les conditions acide et neutre donnent les taux d'affinité les plus élevés pour AFB1>DON>OTA et impliquent à la fois les (1-3) β-glucanes et (1-6)- β-glucanes. Les conditions alcalines, en raison de leur action de destruction des glucanes, sont seulement favorables pour l'adsorption de la patuline (Yiannikouris *et al*., 2006).

Raju et Devegowda (2000) ont montré que les mannanes peuvent lier l'ochratoxine A et la toxine T-2. Yiannikouris *et al*. (2003, 2004a, b, c) attribuent la liaison de la zéaralénone aux β-D glucanes.

8.4.2. Décontamination par les bactéries lactiques

Certaines souches de bactéries lactiques, de propionibactéries et de bifidobactéries possèdent des structures pariétales capables de se lier aux mycotoxines.

L'efficacité d'adsorption dépend beaucoup des souches étudiées (Peltonen *et al*., 2001). L'adsorption entre les mycotoxines et les bactéries lactiques semble être dûe à des polycarbonates, provoquant des liaisons hydrophobes (Haskard *et al*., 2000 et El-Nezami *et al*., 2004).

Au cours de la fermentation lactique, plusieurs espèces bactériennes ont montré des capacités dégradatives des aflatoxines (Blanco Jose *et al*., 1988). Rasic *et al.* (1991) ont observé une diminution des taux d'AFB1 dans le yaourt et le lait acidifié.

Les taux de L'AFB1 ajouté au lait avant fermentation à des concentrations allant de 600, 1000 et 1400 µg/kg ont été réduit respectivement de 97,91 et 90 % dans le yaourt à pH 4.

Khaddor (1992), en étudiant la fermentation lactique du yaourt et du "leben" a montré que les bactéries lactiques dégradent l'AFM1 mais à des pourcentages variables et il a conclu que les bactéries mésophiles sont plus efficaces que les bactéries thermophiles. Les souches acidifiantes (*Lc. lactis* et *L. bulgaricus*) se sont montrées capables de dégrader l'AFM1 beaucoup plus que les souches aromatisantes.

Selon ce même auteur, la nisine produite par les souches de *Lc. lactis* ne semble pas avoir un effet sur la dégradation de l'AFM1 et il a suggéré que l'effet des bactéries lactiques sur les aflatoxines est probablement dû à une dégradation enzymatique plutôt qu'à une élimination par acidification ou par une action des bactériocines telle la nisine.

8.4. Décontamination par d'autres matériaux biologiques

Les spores de champignons sont également capables d'adsorber les mycotoxines. Il a été suggéré de les utiliser comme décontaminant de l'OTA présente dans le vin (Bejaoui *et al*., 2005).

L'utilisation de fibres végétales insolubles a aussi été envisagée pour adsorber les mycotoxines présentes dans des aliments et en particulier l'OTA (Tangni *et al*., 2005).

8.5. Adsorption

L'immobilisation d'un xénobiotique par liaison non covalente à des adsorbants constitue une méthode de «décontamination» de plus en plus utilisée quand des mycotoxines sont présentes dans les aliments. Cette technique peut se révéler très performante pour certaines toxines, sous réserve du choix approprié de l'adsorbant. Elle peut également n'avoir qu'une très faible efficacité en termes «d'adsorption de toxines», mais être quand même employée en alimentation animale pour d'autres raisons : propriétés fluidifiantes des argiles, effets «bénéfiques» de certains adsorbants, par habitude, pour raison commerciale (utilisation par les concurrents) (Guerre, 2000).

Une technique qui permet de diminuer le taux de mycotoxines dans un aliment consiste à piéger les mycotoxines pour diminuer leur biodisponibilité lors de la digestion dans le tractus intestinal. Certaines mycotoxines ont la capacité de s'adsorber sur des matériaux. Les propriétés de l'adsorbant et des mycotoxines jouent un très grand rôle dans leur capacité à s'adsorber entre eux. En effet, la structure physique de l'adsorbant soit la charge totale et sa distribution, la taille des pores et l'accessibilité de la surface ont une importance primordiale dans l'efficacité de l'adsorption. Les caractéristiques des mycotoxines telles que leur polarité, leur solubilité, leur taille, leur forme et, dans le cas de composés ionisés, leur distribution de charge et leurs constantes de dissociation sont également importantes.

L'ajout d'adsorbants dans la ration alimentaire d'animaux est la méthode la plus utilisée pour contrer l'effet néfaste des mycotoxines. Ces adsorbants ne sont efficaces que si le complexe formé est stable dans le système digestif afin que les mycotoxines ne se retrouvent que dans l'urine et les fèces (Jard, 2009).

8.5.1. Décontamination par les argiles

Le terme d'argile correspond à des composés constitués de silicates lamellaires, plus ou moins hydratés, provenant de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle tels que les feldspaths (Ward, 1991). Quand de l'aluminium est présent ces composés sont qualifiés d'aluminosilicates. La très forte adsorption des aflatoxines par ces composés, associée à une

nette diminution de la toxicité des aliments contaminés, est vraisemblablement à l'origine de l'engouement actuel pour les adsorbants.

Les effets «bénéfiques» des argiles en alimentation animale, en l'absence de contamination par des mycotoxines, ont été largement étudiés. Ces composés interférant avec l'adsorption des oligo-éléments, des effets néfastes ont également été rapportés (Moshtaghian *et al*., 1991).

8.5.1.1. Décontamination par les aluminosilicates de sodium et de calcium hydraté

Plus connus sous le nom de «HSCAS» (hydrated sodium calcium aluminosilicate), les aluminosilicates de sodium et de calcium constituent la classe d'aluminosilicate la plus étudiée pour ses propriétés adsorbantes. Ces composés font partie de la famille des zéolites, ayant un déficit en charge positive ils constituent d'excellents adsorbants des cations.

Les HCSAS révèlent de remarquables propriétés adsorbantes vis-à-vis des aflatoxines, les complexes formés étant stables pour une gamme de pH allant de 2,5 à 10 (Phillips *et al*., 1988). Les aflatoxines ainsi adsorbées sont «immobilisées», moins de 10 % étant extractibles par les solvants organiques. Cette adsorption, dont le mécanisme reste discuté, serait rapide et intense. Un plateau serait constaté 30 min après la mise en solution de la toxine, plus de 200 nmoles d'AFB1 pouvant être fixées par mg d'HSCAS (Phillips *et al*., 1990). Cette forte fixation explique que seules de faibles quantités d'HCSAS soient nécessaires dans les aliments pour diminuer les effets délétères des aflatoxines (0,1 à 0,5 %). Cet effet protecteur a été observé chez le poulet, la dinde, le cochon. Il est accompagné d'une diminution des teneurs en AFM1 dans le lait des ruminants (Smith *et al*., 1994).

Les propriétés adsorbantes des HCSAS ont également été explorées vis-à-vis d'autres toxines. Les résultats obtenus vis-à-vis de la zéaralénone ou l'ochratoxine A sont partiels, ceux obtenus pour les trichothécènes sont décevants (Galvano *et al*., 1998 ; Kubena *et al*., 1998).

8.5.1.2. Décontamination par les zéolites

Les Zéolites sont des substances cristallisées ayant une structure constituée de tétraèdres interconnectés de SiO_4 et AlO_4. Pour faire partie de la famille des zéolites l'aluminosilicate doit respecter un ratio (Si + Al)/O égal à 0,5. Le tétraèdre d'aluminosilicate est chargé négativement, laissant de grands espaces entre les molécules, il emprisonne ainsi des cations (habituellement Na+ et/ou Ca_2+).

Dans les zéolites utilisées comme adsorbant les espaces libres sont interconnectés, constituant de vastes espaces capables d'adsorber des composés de taille largement supérieure aux sodium

ou calcium. Par ailleurs, ces composés s'hydratent et se déshydratent très facilement, sans qu'il y ait modification de leur structure

En ce qui concerne l'adsorption des mycotoxines, les effets des zéolites ont surtout été explorés en présence d'aflatoxines. L'adsorption de l'AFB1 en solution dans différents milieux serait voisine de 60 % in vitro (Dvorak, 1989). Cette adsorption, bien qu'inférieure en présence de composés azotés, diminuerait la toxicité d'aliments contenant 2,5 ppm d'aflatoxines et 5 % de zéolite chez le poulet (Scheideler, 1993).

L'origine de la zéolite est fondamentale. Une étude comparative de 5 formes révèle des différences de protection importantes contre la toxicité d'aliments contaminés par les aflatoxines chez le poulet. Les zéolites de synthèse, notamment de sodium, seraient les plus actives (Miazzo *et al*., 2000).

Enfin, l'addition de 5 % de «zéolite anionique de synthèse» à un aliment contenant 250 ppm de zéaralénone préviendrait des effets de la toxine chez le rat (gain de poids et quantité d'aliment consommé). Aucune protection ne serait observée avec de la «zéolite cationique de synthèse». Le fait que l'origine des zéolites utilisées ne soit pas mentionnée et que les niveaux de contamination en zéaralénone soient particulièrement élevés, rendent ces résultats difficilement exploitables en pratique.

8.5.1.3. Décontamination par la bentonite

La bentonite est une argile de type «montmorillonite», formée par le vieillissement de cendres volcaniques. Le terme de bentonite regroupe donc différents produits de même origine mais de compositions différentes. Composées d'aluminium et de silice elles font également partie de la grande catégorie des aluminosilicates. Certaines sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium ; toutes contiennent des oligo-éléments et des traces de métaux toxiques. Là encore l'origine de la bentonite sera très importante dans ses capacités à adsorber les toxines.

La bentonite de sodium est la plus courante et la plus utilisée en alimentation animale. En raison de sa grande surface interne, ce composé adsorbe environ 6 à 7 fois son poids en eau. Sa capacité d'échange cationique est voisine de 80-85 meq/100g.

Les usages de la bentonite sont multiples (Duval, 2000). Dans l'alimentation animale elle est principalement employée pour ses propriétés en tant que :

- agent liant dans les aliments (pellets), son taux d'incorporation varie de 1,5 à 3 % de la ration
- agent anti-agglomérant dans les moulées afin d'éviter la formation de mottes ;
- absorbant d'eau pour réduire les pertes liquides des ensilages à faible teneur en matière sèche

- source d'oligo-éléments, principalement sélénium et magnésium.

En thérapeutique, la bentonite a été utilisée comme adsorbant dans le traitement d'intoxications par le paraquat chez le chat et le rat (Meredith et Vale, 1987). Ses propriétés adsorbantes vis-à-vis des aflatoxines ont été explorées :

- In vitro, 2 % de bentonite adsorbent 94 à 100 % de l'AFB1 (400 pg) en solution dans du tampon phosphate à pH 6,5. Les capacités adsorbantes varient selon la nature de la bentonite utilisée. Une extraction chloroformique des complexes formés fournit un pourcentage de récupération variant de 5 à 25 %. Dans le lait, 2 % de bentonite adsorbent 89 % de la dose d'AFM1 (3 à 6 ppb). Des pourcentages d'adsorption similaires sont observés à pH 2, et sur mélanges biologiques complexes représentatifs des liquides intestinaux. Des études conduites sur aliments moisis révèlent que 10 % de bentonite adsorbent 70 % de l'AFB1 (44,6 ppb) présente (Ramos *et al.,* 1996).

In vivo, l'ajout de bentonite de sodium à des aliments contaminés par les aflatoxines diminue leur toxicité chez les porcs et volailles. Un taux d'incorporation de 0,5 % semble donner des effets optimaux.

Une protection vis-à-vis des effets tératogènes des aflatoxines est également constatée chez le rat. Insistons sur le fait que, pour la bentonite comme pour les autres argiles, tous les effets délétères des aflatoxines ne sont pas systématiquement inhibés (Smith et Carson, 1994).

La montmorillonite elle-même permet, en solution à 2 %, une adsorption de l'ordre de 95 % des teneurs en AFB1 présente dans du tampon phosphate à pH 6.5. Une extraction chloroformique des complexes formés fournit un pourcentage de récupération variant de 10 à 57 %, selon la montmorillonite testée. Des résultats similaires sont obtenus sur des milieux liquides dont la composition est proche des liquides intestinaux (Ramos *et al*., 1996). L'adsorption semble saturable (autour de 99 %), l'ajout de montmorillonite n'augmentant pas la quantité adsorbée. L'équilibre est atteint en une heure, le complexe formé est stable pour des pH compris entre 2,5 et 7. Un gramme de montmorillonite permettrait l'adsorption de plus d'un mg d'aflatoxines.

8.5.1.4 Utilisations d'autres phyllosilicates

Le kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ou silicate d'aluminium, est un phyllosilicate utilisé dans le traitement des ulcères gastriques ; il est également doué de propriétés adsorbantes. In vitro, à la concentration de 2 %, il permet l'adsorption de 87 % de la teneur en AFB1 (ppm) présente dans du tampon phosphate (pH 6,5). Cependant, l'adsorption est facilement réversible, près de 77 % de la toxine restant extractible par le chloroforme. Elle permet néanmoins la décontamination

des arachides et suffit à prévenir les effets de la toxine chez le rat et le canard lors d'une contamination des aliments par 5 ppm d'AFB1 (ajout de 0,2 à 1 % de kaolin). Cet effet se révèle insuffisant si le niveau de contamination est plus important (20 ppm) (Masimango et *al.,* 1979). La sépiolite ($(MgO)_2(SiO_2)_3$, $2H_2O$) ou silicate de magnésium, est également un phyllosilicate. Utilisée à 2 %, elle est capable d'adsorber près de 87 % de la teneur en AFB1 (8 ppm) présente dans du tampon phosphate (pH 6.5) (Masimango *et al*., 1979).
Là encore cette adsorption est réversible, près de 77 % de la toxine restant extractible par le chloroforme. Elle explique néanmoins les effets protecteurs de 0,5 % de sépiolite dans l'aliment vis-à-vis de la toxicité de l'AFB1 (800 ppm) chez le porc (Shell *et al*., 1993).

8.5.2. Décontamination par le charbon activé

Le charbon activé est une poudre noire non hydrosoluble obtenue par pyrolyse de différents types de matières organiques. Le charbon activé «officinal» est utilisé in vivo pour l'adsorption des toxiques et toxines chez l'homme et l'animal.
Ses capacités adsorbantes varient en fonction de sa porosité (surface de contact) et du milieu dans lequel il se trouve (aqueux/non aqueux, concentration en matière organique et sels, pH ...). Les capacités adsorbantes du charbon activé vis-à-vis des aflatoxines ont très tôt été mises en évidence. 100 mg de charbon sont capables d'adsorber 1 mg de toxine en présence de 2% de sérumalbumine bovine et de 0,5 % d'huile de maïs à pH 7 (Decker et Corby, 1980). Le complexe formé semble stable, et protége de la toxicité de l'AFB1 : diminution des signes d'hépatotoxicité (marqueurs plasmatiques et lésions hépatiques), augmentation du pourcentage de survie, augmentation de l'excrétion fécale de la mycotoxine et ses métabolites. Ces effets ont été observés aussi bien dans le cas d'intoxications aiguës que chroniques, chez les mammifères non ruminants, ruminants, et la volaille, lors d'administration d'AFB1 ou d'AFM1.
En ce qui concerne l'ochratoxine A, bien que le charbon activé soit un adsorbant efficace in vitro, il n'est pas capable de diminuer la toxicité de la mycotoxine in vivo chez le poulet. Cet effet pourrait être consécutif à une diminution des capacités adsorbantes du charbon dans les aliments, en raison de leur teneur élevée en matières organiques. Un net effet protecteur serait observé lors d'administration de fortes doses de charbon dans l'aliment (5-10 %) de porcelets contaminés par l'ochratoxine A (1 ppm), il s'accompagne toutefois d'une diminution des concentrations plasmatiques en vitamine E (Plank *et al*., 1990).

8.5.3. Décontamination par les résines

Les résines sont des polymères de synthèse constitués d'une charpente macromoléculaire tridimensionnelle présentant des groupes actifs susceptibles de fixer des composés organiques ou minéraux par liaisons de faible énergie.

Les résines les plus courantes sont les résines échangeuses de cations, de type R-SO_3-, R-PO_3-, R-COO et les résines échangeuses d'anions, de type [R-N(CH_3)$_3$]+. Ces composés sont souvent employés dans la séparation des mycotoxines en vue de leur dosage ultérieur (Shetty et Bhat, 1998).

L'existence des aluminosilicates rend peu intéressante l'utilisation des résines échangeuses de cations ; les résines échangeuses d'anions sont en revanche utilisées pour leurs propriétés adsorbantes in vivo. La colestyramine est commercialisée en médecine humaine (QUESTRAN ND) dans le traitement de l'hypercholestérolémie et des prurits accompagnant les cholestases hépatiques incomplètes.

9. Mécanisme de l'élimination des mycotoxines par adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel une molécule se trouvant dans un milieu liquide ou gazeux appelé adsorbat vient se fixer à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent de la nature chimique des constituants mis en jeu, ce qui engendre deux types d'adsorptions : l'adsorption physique et l'adsorption chimique, ou l'association des deux (Rouquerol *et al.,* 1999b).

9.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale (Rouquerol *et al.,* 1999b)

9.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique : elle varie entre 40 et

800 kJ.mol^{-1}. Cette énergie est du même ordre que celle obtenue lors d'une réaction chimique. En adsorption chimique, une énergie d'activation est souvent nécessaire, et à des températures basses, le système n'a pas suffisamment d'énergie thermique pour atteindre l'équilibre thermodynamique (Rouquerol *et al.,* 1999b).

9.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non. Les isothermes les plus utilisées sont celles de Langmuir et Freundlich (Do, 1989).

9.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

C'est un modèle simple qui est basé sur les hypothèses suivantes : l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) et chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$Ce/q_e = 1/q_m C_e + 1/q_m K_L \qquad (I.1)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m.K_L$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre q_m et K_L (Langmuir, 1918).

9.3.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

En 1906, Freundlich décrit son équation empirique, et préconise que le processus d'adsorption ait lieu sur des sites hétérogènes avec une énergie non uniforme, et que l'adsorption ne soit pas limitée à la monocouche (Freundlich, 1906).. Son isotherme s'écrit sous la forme linéaire suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \qquad (I.2)$$

Si l'adsorption obéit à l'équation de Freundlich, K_F et n peuvent être obtenus à partir de la courbe de Log qe versus Log Ce. Ceci devrait donner une ligne droite avec une pente de l/n et une ordonnée à l'origine de Log K_F (Anderson *et al.,* 2009).

La valeur du facteur 1/*n* est aussi utilisée pour savoir si l'adsorption est favorable ou défavorable entre l'adsorbant et l'adsorbat. Plus 1/*n* est grand, moins l'adsorption est favorable entre la surface du charbon actif par exemple et l'élément à adsorber. Le facteur 1/*n* permet aussi de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant : plus la surface de l'adsorbant est hétérogène, plus la valeur 1/*n* est proche de zéro (Freundlich, 1906).

9.4. Modèles cinétiques d'adsorption

Pour mieux étudier le mécanisme de transfert des mycotoxines sur le biochar, des modèles cinétiques d'adsorption ont été utilisés. Parmi ces modèles, deux sont couramment utilisés, il s'agit du modèle cinétique de pseudo premier ordre et du modèle de pseudo second ordre.

9.4.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e, et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être est réversible.

La forme intégrée de l'équation donne :

$$\text{Log}\,(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 / 2{,}303 \times t \qquad \text{(I.3)}$$

D'où q_t et q_e sont la quantité d'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement. K_1 est la constante de vitesse.

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique Log (q_e - q_t) en fonction du temps qui devrait donner une droite. K_1 et q_e sont obtenus avec la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement (Hinz, 2000).

9.4.2. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption soit proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. La forme intégrée du modèle est exprimée par :

$$t/q_t = 1/\,(k_2 \times q^2_e) + (1/\,q_e) \times t \qquad \text{(I.4)}$$

K_2 est la constante de vitesse.

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/q_t en fonction du temps devrait donner une droite. K_2 et un q_e théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement (Hinz, 2000).

Avec ce modèle cinétique du deuxième ordre, l'adsorption entre l'adsorbat et la surface adsorbable correspond à la chimisorption, car il y a une présence d'interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant (Ho et Mckay, 1998).

II. Production de biochar par pyrolyse

1. Généralités sur la pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition chimique d'une substance organique obtenue en chauffant à haute température en absence d'oxygène. Le mot dérive des vocables grecs "pyro" signifiant feu et "lyse" signifiant décomposition.

En pratique, il est très difficile de créer un système sans oxygène ; l'environnement est tel qu'une petite oxydation se produira toujours.

La pyrolyse se produit spontanément à des températures élevées, généralement au-dessus de 300°C pour le bois, la température spécifique variant avec la matière première. Les hautes températures utilisées lors de la pyrolyse peuvent induire la polymérisation des molécules dans les matières premières, réaction au cours de laquelle des molécules plus grandes sont également produites (y compris des composés aromatiques et aliphatiques), ainsi que la décomposition de certains composants des matières premières en molécules plus petites (Verheijen *et al.,* 2009).

Le processus de pyrolyse transforme les matériaux organiques en trois différents composants, soit du gaz, du liquide ou du solide dans des proportions différentes en fonction à la fois de la matière première et des conditions de pyrolyse. Le composant solide restant après pyrolyse est le charbon, appelé biochar quand il est produit avec l'intention de l'ajouter dans le sol pour l'améliorer (Schmidt *et al.,* 1999 ; Preston *et al.,* 2006 ; Hussain et *al.,* 2008).

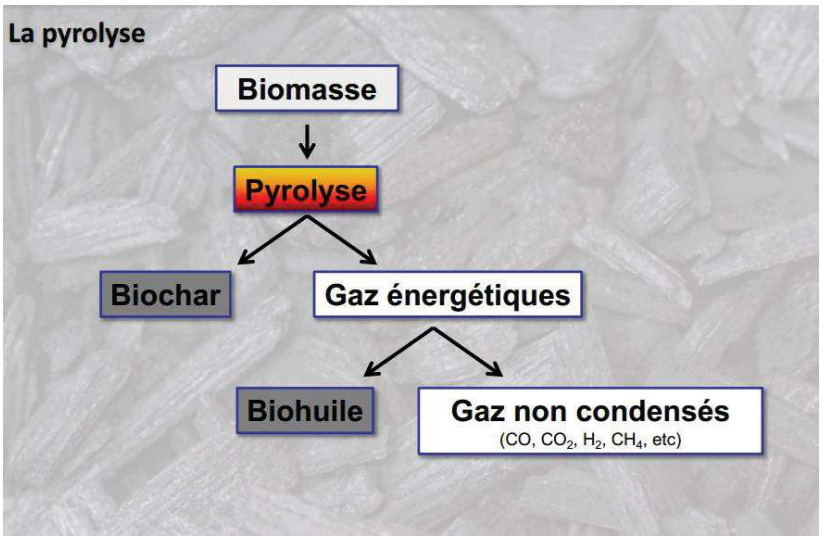


Figure I.10 : Pyrolyse de la biomasse (Gobeil, 2012)

1.1. Méthodes de pyrolyse

Bien que le processus basique de la pyrolyse, qui consiste à chauffer une matière première riche en carbone dans un environnement d'oxygène limité, est toujours le même ; il existe différentes méthodes de production conduisant à des résultats différents. Le temps de séjour de la matière dans l'unité de pyrolyse ainsi que la température ont un effet important sur les propriétés et les proportions relatives du produit final.

Dans la nomenclature, quatre différents types de pyrolyse sont généralement mentionnés. La différence dépend de la température et du temps de séjour de la matière dans l'unité de pyrolyse et aussi de l'utilisation de la vapeur dans l'unité de pyrolyse.

Les quatre différentes méthodes de pyrolyse sont : la pyrolyse rapide, intermédiaire et lente (avec une pyrolyse lente souvent dénommée «carbonisation» en raison de la proportion relativement élevée de matériau carboné produit), ainsi que la gazéification (en raison de la forte proportion de gaz produits).

Le Tableau I.13 montre que les différentes conditions de pyrolyse conduisent à des proportions différentes de chaque produit final (liquide, charbon ou gaz). Cela signifie que des conditions spécifiques de pyrolyse peuvent être adaptées pour chaque résultat souhaité. Par exemple, l'agence internationale de l'énergie (AIE) dans un rapport en 2007 a déclaré que la pyrolyse rapide était particulièrement intéressante car les liquides obtenus peuvent être stockés et transportés plus facilement et à moindre coût que les formes de produits solides ou gazeux. Cependant, en ce qui concerne l'utilisation du biochar dans l'amendement du sol et pour la réduction des effets du changement climatique, il est clair que la pyrolyse lente, serait préférable car cela maximise le rendement de char ; qui est le plus stable des produits finaux de la pyrolyse.

Étant donné que les produits tels que les gaz inflammables peuvent être recyclés dans l'unité de pyrolyse et donc fournir de l'énergie pour les cycles de pyrolyse suivants, les coûts, tant en termes de coûts de carburant que de coûts d'émission de carbone peuvent être minimisés. En outre, la réaction de pyrolyse devient exothermique après un certain seuil de température, réduisant ainsi l'apport d'énergie requis pour maintenir la réaction. Par exemple, la pyrolyse rapide exige que la matière première soit séchée à moins de 10 % d'eau ($w.w^{-1}$). (AIE, 2007).

En plus des différentes conditions de pyrolyse, l'échelle de la ferme à l'échelle industrielle à laquelle la pyrolyse est entreprise peut également varier considérablement. Deux échelles différentes sont discutées tout au long de ce rapport, il s'agit de scénarios 'Closed' et 'Open '.

Le scénario « Fermé » se réfère au scénario dans lequel des unités de pyrolyse relativement petites, voire mobiles sont utilisés sur chaque site au niveau de la ferme, les résidus de récoltes et autres biodéchets étant pyrolysés sur site et ajoutés aux sols de la même ferme. Le scénario « Ouvert » se réfère à des biodéchets accumulés et pyrolysés hors site à l'échelle industrielle.

Les échelles qui fonctionnent avec ces scénarios sont très différentes, et chacune apporte ses propres avantages et inconvénients.

Tableau I.5 : Différentes techniques de pyrolyse (Sohi et al., 2009)

Process	Liquid (bio-oil)	Solid (biochar) (%)	Gas (syngas) (%)
Fast pyrolysis: Moderate temperature (~500 °C), short hot vapor residence time (<2 s)	75% (25% water)	12	13
Intermediate pyrolysis: Low-moderate temperature, moderate hot vapor residence time	50% (50% water)	25	25
Slow pyrolysis: Low-moderate temperature, long residence time	30% (70% water)	35	35
Gasification: High temperature (>800 °C), long vapor residence time	5% tar (5% water)	10	85

Sohi et al., 2006

1.2. Matières premières

La matière première est le terme utilisé classiquement pour le type de biomasse qui est pyrolysé et transformé en biochar. En principe, toute matière première organique peut être pyrolysée, bien que le rendement en résidu solide (charbon), soit en liquide et en gaz varie grandement avec les propriétés physico-chimiques de la matière première.

La matière première, avec les conditions de pyrolyse sont les facteurs les plus importants contrôlant les propriétés du biochar. La structure chimique et la composition structurale du biochar résultent de la composition chimique et structurelle de la charge de biomasse et, par conséquent, se reflète dans son comportement, sa fonction et son devenir dans les sols. Deuxièmement l'étendue des altérations chimiques subies par la biomasse lors de la pyrolyse (par exemple, craquage, réarrangements, modifications microstructurales) dépendent des conditions de traitement (principalement température et temps de séjour).

La cellulose et la lignine subissent une dégradation thermique à des températures variant entre 240-350ºC et 280-500ºC respectivement (Demirbas, 2004).

Le contenu minéral de la matière première est en grande partie conservé dans le biochar résultant, où il se concentre en raison de la perte progressive de matière organique composée de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O) pendant le traitement (Sjöström, 1993 ; Demirbas, 2004).

En corroboration, Wingate *et al.* (2009) ont montré que les propriétés d'adsorption d'un charbon pour les ions de cuivre peuvent être améliorées 3 fois plus en sélectionnant avec soins les conditions de croissance de la biomasse végétale.

Les coques de noix, la bagasse de la canne à sucre, la coque de noix de coco et les déchets d'olive et de tabac sont particulièrement adaptés à la pyrolyse, mais d'autres biomasses provenant de l'agriculture sont aussi appropriées parmi elles les enveloppes des grains, les chaumes, les copeaux de bois, les arbres à écorces, les résidus d'herbe, les litières d'animaux, les fumiers d'élevage et les déchets de poulet.

Les déchets municipaux ont un grand potentiel compte tenu de l'offre constante, mais quand ils sont issus des zones industrialisées ils peuvent contenir des taux élevés en substances toxiques qui rendront le biochar impropre aux sols agricoles (Sparkes et Stoutjesdijk, 2011).

La viabilité de la production de biochar dépend de la présence de grandes quantités de matières premières minimisant les coûts de transport. Cela signifie que les plus grandes installations de pyrolyse doivent être situées dans des zones proches de grandes quantités de matières premières (Van Zwieten *et al.,* 2011).

1.3. Types de pyrolyseurs

La technologie utilisée dans la production de biochar s'étend à des systèmes simples jusqu'à des systèmes industriels sophistiqués. Les systèmes simples sont faciles à construire, mais les rendements en biochar sont faibles et la pollution due aux particules et aux gaz peut être élevée.

Les technologies modernes visent à produire plus de biochar à partir de matières premières en régulant la température, la pression et les temps de séjour tout en capturant les émissions de gaz. Pour cette raison, les réacteurs de pyrolyse lente sont favorisés pour la production de biochar (Meyer *et al.,* 2011).

Il est important de noter que la production de biochar est un processus intrinsèquement dangereux, avec des risques tant pour la santé humaine que pour l'environnement.

Par conséquent, il ne devrait pas être produit sans les conseils et l'appui de spécialistes (Downie *et al.,* 2012).

Photo I.1 : Équipement mobile de pyrolyse (Van Zwieten *et al.,* 2011)

Photo I.2 : Équipement de pyrolyse fixe en continu (Van Zwieten *et al.,* 2011)

2. Biochar

Pour commencer, il est important de définir certains termes français et anglais utilisés par les professionnels de cette filière :
(Lehmann et Joseph, 2009 ; Sohi *et al.,* 2009) :

• **Biochar** : Le biochar est un produit carboné issu de matériaux végétaux (bois, déchets verts etc.) ayant subi une combustion sous concentration limitée en oxygène, généralement appelée pyrolyse. Le biochar est un terme utilisé essentiellement par les professionnels des sols en agriculture. Certains auteurs l'appellent « Agrichar ».

• **Charcoal** : Ce terme anglophone est très employé dans les articles scientifiques. Il désigne un charbon végétal issu d'une combustion incomplète, comme le biochar ; mais se caractérise, en plus de son usage traditionnel comme amendement dans les sols ou comme carburant pour chauffer ou cuisiner.

• **Coal ou charbon fossile** : Le charbon fossile comme son nom l'indique désigne le charbon issu de procédés géologiques. Il est issu de gisements de charbon datant principalement du Carbonifère (-300 Ma).

• **Char** : Ce terme anglophone caractérise en général des résidus carbonés issus de feux de végétation.

• **Charbon actif** : Le charbon actif désigne un matériau pyrolysé, comme une substance de type biochar, ayant subi une activation, définie comme une étape qui permet d'augmenter son pouvoir adsorbant. Cette activation peut être physique (vapeur, température élevée), ou chimique (acides). Ce produit est caractérisé par une forte capacité de rétention. Il est très utilisé dans de nombreux domaines tels qu'en filtration (eau, air...), chimie, industrie, médecine etc.

• **Black carbon** : Le « black carbon » est un terme générique qui comprend l'ensemble des composés carbonés : char, charcoal, coal, suie, graphite, biochar etc. Ce terme inclut tous les résidus riches en carbone issus de feux ou d'échauffement.

2.1. Risques liés à la production de biochar

La pyrolyse de la biomasse pour la production de biochar exige des températures élevées et résulte à la fois sur des produits gazeux, liquides et solides. Ces trois produits se sont tous révélés dangereux dans certaines circonstances pour la santé humaine et, par conséquent, des procédures appropriées doivent être mises en place pour empêcher les effets néfastes potentiels (Downie *et al.,* 2012).

2.1.1. Gaz inflammables

Les gaz produits pendant le processus de pyrolyse sont inflammables et potentiellement explosifs, pouvant provoquer des brûlures et des risques d'asphyxie pour les opérateurs. Pour gérer ce risque, les producteurs doivent utiliser des systèmes de production équipés avec des brûleurs après pyrolyse et des dispositifs de décompression appropriés.

Les procédures opérationnelles doivent maintenir une distance de sécurité entre les opérateurs et les sources potentielles d'émissions de gaz et les surfaces chaudes. Les dispositifs de détection de gaz doivent être utilisés de manière appropriée pour alerter en cas de libération de gaz inflammables dans l'environnement local (Downie *et al.,* 2012).

2.1.2. Monoxyde de carbone

Parmi les différents gaz issus de la pyrolyse (autrement connus sous le nom de gaz de synthèse), le monoxyde de carbone (CO) provoque par inhalation un empoisonnement. Étant donné que le monoxyde de carbone est un gaz inodore, incolore et insipide, il est conseillé aux opérateurs de systèmes de production de biochar d'utiliser des dispositifs de détection de CO pour s'assurer qu'ils ne sont pas exposés à des niveaux toxiques de ce gaz. Les producteurs doivent s'assurer que la technologie utilisée capte efficacement et gère les gaz de pyrolyse avant leur sortie dans l'atmosphère (Downie *et al.,* 2012).

2.1.3. Fumée et particules

La libération de fumée et de particules réduit la qualité de l'air et met en danger la santé des opérateurs. La fumée et les particules peuvent également poser un risque d'irritation pour les yeux. Si des particules plus grandes sont libérées du système, elles peuvent être très chaudes et ou en feu, provoquer des brûlures graves si elles entrent en contact avec la peau et représentent un risque grave d'incendie.

Les producteurs doivent utiliser une technologie de production qui n'entraîne pas la libération de fumée et de particules pendant toute l'étape du processus de production. Des équipements de protection individuelle, tels que des masques respirateurs, doivent être portés par les personnes exposées aux risques de la fumée et des gaz dégagés lors de la pyrolyse (Downie *et al.,* 2012).

2.1.4. Poussière

Les biochars peuvent être poussiéreux. L'inhalation de petites particules de biochar est un danger pour la santé et devrait être évitée. Les biochars deviennent moins poussiéreux s'ils sont humides ou compactés en granules ou granulats. Les utilisateurs doivent porter un masque anti-poussière lors de la manipulation et de l'application du biochar pour éviter son inhalation. Les particules de biochar sont irritantes si elles entrent dans les yeux (Downie *et al.,*2012).

2.1.5. Exemples de points critiques dans production de biochar

- Les réacteurs de pyrolyse fabriqués à partir de métaux qui n'ont pas été spécifiés pour résister aux températures très élevées dans le four sont susceptibles de fondre. Il en résulte une libération rapide et inattendue d'un projectile de gaz inflammable qui pourrait causer des blessures graves ou la mort de l'opérateur.
- En cas de calibrage incorrect, le post-brûleur peut ne pas supporter une trop grande quantité d'humidité dans les gaz ou la présence de flamme ; il en résulte que des gaz de pyrolyse sont rejetés directement dans l'environnement local. Si aucun détecteur de fumée n'est installé et que les opérateurs ne portent pas de détecteurs de CO pour fournir les avertissements, les opérateurs souffriront d'un empoisonnement au monoxyde de carbone qui peut inclure des symptômes mineurs tels que des maux de tête ou des vertiges, ou des symptômes majeurs comme un dommage au système nerveux central ou même la mort.
- Si les normes pour isoler ou protéger les surfaces chaudes n'ont pas été suivies et qu'un opérateur touche une surface métallique chaude de 500°C (ou plus), cela entraîne de graves brûlures et ou une défiguration permanente (Downie *et al*., 2012).

2.2. Technologie de production de biochar

En 2003, il a été reporté que le plus grand producteur de biochar était le Japon avec 15000 t/an (Sohi *et al*., 2010).

Le processus de fabrication du biochar par la pyrolyse est un procédé où les molécules organiques de la biomasse végétale sont cassées dans des conditions de température située entre 350°C et 1000°C, avec un niveau faible d'oxygène (< 2 %). Environ 50 % du carbone contenu dans les matériaux de base est retenu par le processus de pyrolyse ; néanmoins, ce taux peut varier en fonction des conditions de pyrolyse (Atkinson *et al.,* 2010). Selon les températures de pyrolyse, les composés organiques sont plus ou moins dégradés. L'hémicellulose se dégrade entre 200-260°C, la cellulose entre 240-350°C, et la lignine entre 280-500°C. Les proportions

de ces composés influenceraient le degré de réactivité ainsi que la structure physique des biochars (Downie *et al*., 2009).

Les caractéristiques de tout biochar dépendent d'un certain nombre de facteurs de production comme :

- type de matière première,
- préparation de la matière première pour la production de biochar,
- température de production,
- temps de résidence de production,
- taux de chauffage (rapide ou lent),
- niveau d'oxygène pendant la production (Van Zwieten *et al.,* 2011).

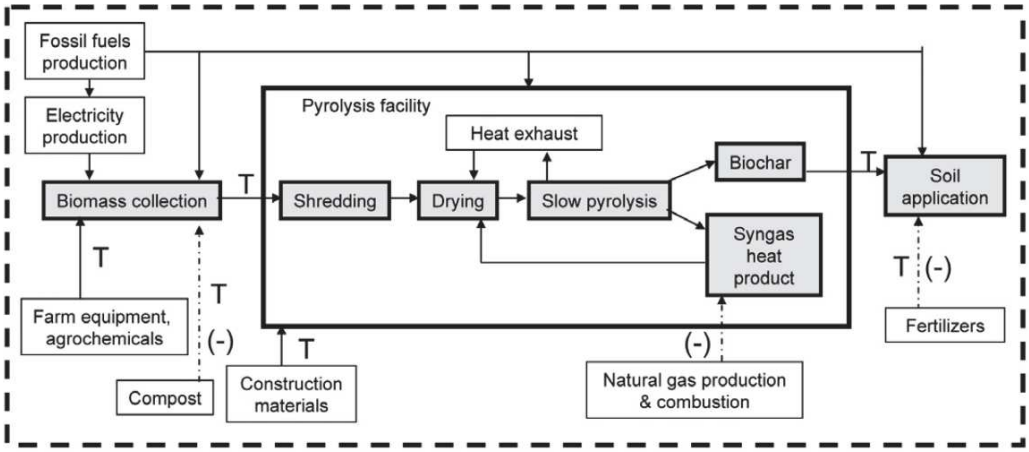


Figure I.11 : Cycle de vie du biochar (Roberts et al., 2009)

2.3. Type de matières premières

Les coques de noix, la bagasse de la canne à sucre, la coque de noix de coco et les déchets d'olive et de tabac sont particulièrement adaptés à la pyrolyse, mais d'autres biomasses issues de l'agriculture sont aussi appropriées ; parmi elles les chaumes, les copeaux de bois et les écorces d'arbres, les résidus d'herbe, les litières d'animaux et déchets de volailles... (Sparkes et Stoutjesdijk, 2011).

La durabilité de la production de biochar dépend de la disponibilité de grandes quantités de matières premières proches pour minimiser les coûts de transport. Cela signifie que les plus grandes installations de pyrolyse doivent être situées dans des zones proches de grandes quantités de matières premières de biomasse (Van Zwieten *et al.,* 2011).

La qualité du biochar dépend de la taille des particules, de la teneur en humidité et des niveaux de contaminants. La taille des particules affecte le taux de transfert de chaleur et la vitesse de

transfert des gaz (Downie *et al*., 2009). Dans la matière première à grandes particules, le transfert de chaleur dans les particules est plus lent et le transfert des matières volatiles est également plus lent ; les matières premières peuvent être broyées pour faciliter la pyrolyse. Les systèmes de production de pyrolyse rapide exigent que toutes les matières premières soient prétraitées pour permettre aux températures élevées de pénétrer rapidement dans toutes les particules (Van Zwieten *et al.,* 2011).

2.4. Facteurs influençant la production et les caractéristiques du biochar

Les caractéristiques de tout biochar dépendent d'un certain nombre de facteurs dont :

2.4.1. Type de biomasse

Par exemple, la pyrolyse des matières premières à base de bois génère des biochars plus grossiers et plus résistants avec des teneurs en carbone allant jusqu'à 80 % (Winsley, 2007). Les biomasses à haute teneur en lignine (par exemple olive, carottes) ont montré les rendements en biochar les plus élevés, compte tenu de la stabilité de la lignine lors de la dégradation thermique, comme l'a démontré Demirbas (2004). Par conséquent, pour des températures et des temps de séjour comparables, la perte de la lignine est typiquement inférieure à la moitié de la perte de cellulose (Demirbas, 2004).

D'autres matières premières sont potentiellement disponibles pour la production de biochar, parmi lesquelles les déchets biologiques (par exemple, les boues d'épuration, les déchets municipaux, les déchets de poulet) et compost. Néanmoins, un risque est associé à l'utilisation de cette source de matière, principalement liés à l'apparition de composants dangereux (polluants organiques, métaux lourds). Les enveloppes de riz et la paille de riz ont exceptionnellement des niveaux élevés en silice (220 et 170 $g.kg^{-1}$) par rapport à ceux d'autres cultures importantes ; des concentrations élevées de carbonate de calcium ($CaCO_3$) se trouvent dans la pulpe de certains fruits et sont retenues dans la fraction de cendres de quelques biochars (Van Zwieten *et al.,* 2011).

2.4.2. Préparation de la biomasse

La taille des particules, l'humidité et la présence de contaminants affectent la qualité du biochar. La taille de la biomasse affecte le taux de transfert de chaleur à travers la biomasse, ainsi que le taux de transfert des gaz.

Dans les grandes particules, le transfert de chaleur à travers les particules est lent ainsi que le transfert des matières volatiles ; pour éviter cela la matière première doit être broyée en petites particules pour faciliter la pyrolyse (Downie *et al.,* 2009). Les systèmes de pyrolyse rapide requièrent des matières premières prétraitées pour permettre un passage rapide des hautes températures à travers les particules.

2.4.3. Températures de production

Les biochars produits à des températures supérieures à 600°C sont généralement plus susceptibles d'être stables et ont une plus grande capacité d'adsorption et de porosité que les biochars produits à des températures plus basses. La porosité est améliorée grâce à la volatilisation des goudrons et des impuretés qui obstruent les pores les plus fins du biochar.

En règle générale, une augmentation de la température pendant la pyrolyse conduit à une augmentation de la surface spécifique du biochar qui le rend plus adsorbant pour les réactions chimiques (Downie *et al.,* 2009).

Cependant, lorsqu'une température de pyrolyse élevée est combinée avec une matière première riche en composants inorganiques avec un point de fusion inférieur à la température de pyrolyse, les pores de biochar se remplissent de composés inorganiques et réduisent la surface du biochar.

A des températures plus basses (300-400°C), la carbonisation n'est que partiellement réalisée et le biochar aura des pores plus petits et une surface spécifique inférieure (Amonette et Joseph, 2009).

2.4.4. Ratio H/C organique

L'énergie utilisée dans le système de production de biochar (une combinaison de température, de temps de séjour et de taux de chauffage) est généralement supérieure à celle de l'énergie molaire de l'hydrogène. L'hydrogène est perdu dans le processus et le carbone rentre dans des molécules aromatiques et devient ainsi plus stable. En termes généraux, plus le ratio est faible, plus le biochar est stable. L'international biochar initiative (IBI) a suggéré un rapport minimum H/C_{org} de 0,7 pour un matériau classé comme biochar (Van Zwieten *et al.,* 2011).

2.4.5. Temps de séjour

Dans la production de biochar, le terme «temps de séjour» désigne le temps pendant lequel une matière première est maintenue dans une gamme de température constante dans un

processus donné de carbonisation (IBI, 2012). La combinaison de températures élevées et de temps de séjour plus long permet de compléter les réactions de carbonisation, ce qui donne lieu à des biochars qui ont des rapports H/C inférieurs (qui ont tendance à être plus stables) et qui ont des surfaces spécifiques plus importantes (Van Zwieten *et al.,* 2011).

2.4.6. Taux de chauffage

Les taux de chauffage et la pression sont des facteurs importants qui déterminent les propriétés des biochars (Downie *et al*., 2009).

Ainsi la pyrolyse rapide réalisée en quelques secondes nécessite des particules de matière première en poudre. La pyrolyse lente est utilisée pour les particules de matières premières de tailles plus importantes pour s'assurer qu'elles se carbonisent complètement.

La pyrolyse rapide favorise la formation de bio-huile, et la pyrolyse lente est couramment utilisée pour la fabrication de biochar (Van Zwieten *et al.,* 2011).

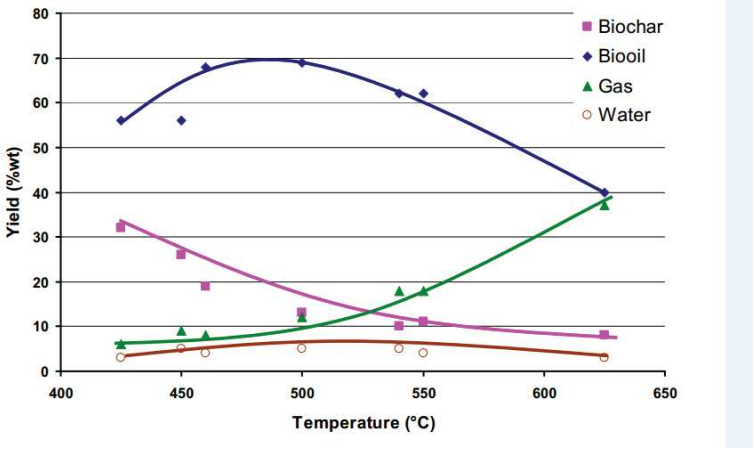


Figure I.12 : Graphe montrant les proportions de produits finis obtenus après pyrolyse rapide à différentes températures d'une biomasse de peuplier (IEA, 2007)

2.4.7. Niveau d'oxygène

La production de biochar nécessite de faibles niveaux d'oxygène pour s'assurer que la biomasse convertisse le carbone solide plutôt que la combustion pour produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et des cendres. Les niveaux élevés d'oxygène déplacent les systèmes de production vers une combustion plus complète, de sorte qu'ils sont utilisés pour produire du gaz et de l'énergie (et des cendres) plutôt que du biochar (Van Zwieten *et al.,* 2011).

3. Propriétés physico-chimiques du biochar

Les propriétés des biochars dépendent essentiellement des matières premières et facteurs de production (température, oxygène, pression, temps de séjour...). De ce fait, la diversité des biochars produits est colossale (Blanc, 2013).

3.1. Structure et composition

La dégradation thermique de la cellulose entre 250 et 350°C entraîne une perte de masse considérable sous la forme de matières volatiles, laissant derrière elle une matrice rigide riche en carbone amorphe. La proportion de carbone aromatique dans le biochar augmente au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente ; en raison de l'augmentation relative de la perte de matières volatiles (initialement l'eau, suivie par les hydrocarbures dans les vapeurs, H_2, CO et CO_2), et la conversion d'alkyles et d'O-alkyl C en aryle C (Baldock et Smernik, 2002 ; Demirbas, 2004).

A 330ºC environ, des feuilles polyaromatiques de graphène commencent à se développer latéralement, au détriment du carbone amorphe. Au-dessus de 600ºC, la carbonisation devient le processus dominant. La carbonisation est marquée par la suppression de la plus grande partie restante des atomes non-carbonés et l'augmentation relative conséquente de la teneur en carbone, qui peut aller jusqu'à 90% (en poids) dans les biochars à partir de matières premières ligneuses (Antal et Gronli, 2003 ; Demirbas, 2004).

Il est communément admis que chaque particule de biochar se compose de deux principales fractions structurelles : feuilles de graphène cristallines empilées et structures aromatiques amorphes ordonnées au hasard. L'hydrogène, O, N, P et S sont principalement incorporés dans les cycles aromatiques sous forme d'hétéroatomes (Bourke *et al.,* 2007).

On pense que la présence d'hétéroatomes constitue une contribution importante de la chimie superficielle hautement hétérogène et de la réactivité du biochar (Verheijen *et al.*, 2010).

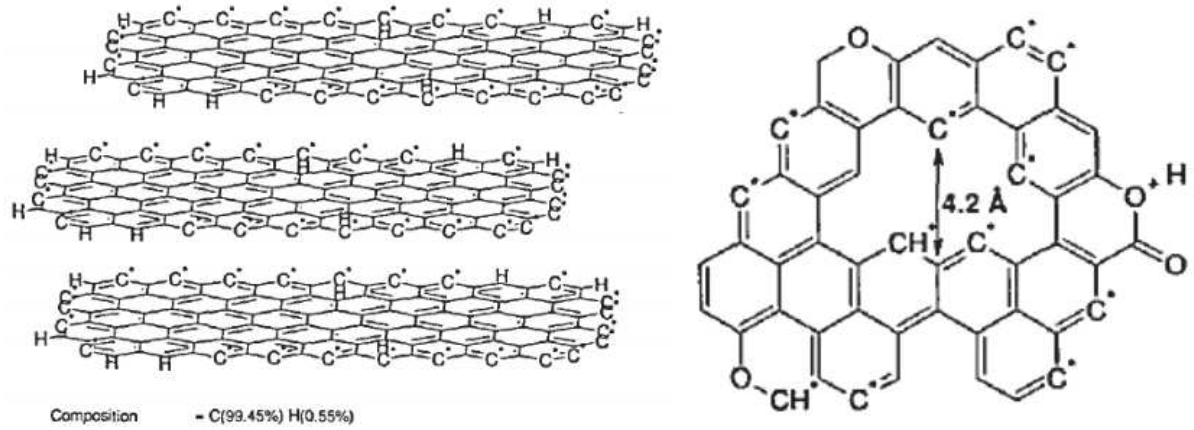


Figure I.13 : Structure putative de biochar (adaptée par Bourke et al., 2007). A gauche un modèle graphitique d'une structure microcristalline et à droite une structure contenant des radicaux libres d'oxygène et de carbone

3.2. pH

Le biochar peut être produit à presque n'importe quel pH entre 4 et 12 par sélection appropriée de la matière première et des conditions de production (Lehmann, 2007a). Typiquement, de faibles températures de pyrolyse (jusqu'à environ 400°C) produisent du biochar acide (pH <7), le pH augmente avec la température de pyrolyse ; au-dessus de ce point on peut produire un biochar alcalin (pH> 7). A des températures très élevées (~ 800°C), le biochar peut atteindre pH 12 (Sohi *et al*., 2009).

Les Ferralsols, Acrisols et Arenosols ont une grande acidité, environ pH = 4 ; ceux-ci libèrent de nombreux ions Aluminium (Al) échangeables, toxiques pour les plantes.

Les terra preta sont moins acides, pH de 5,2 à 6,4. Les plantes poussant sur ces sols n'auraient plus de problème de toxicité à l'Aluminium car il n'est plus bio-disponible pour un pH supérieur à 5, ce qui augmenterait la productivité (Glaser et Birk, 2011).

3.3. Ratios H/C, O/C

Les ratios H/C et O/C sont utilisés comme indicateurs du degré de carbonisation et de la composition chimique du biochar. Plus la température de combustion augmente, plus le ratio H/C diminue du fait de la formation de structures carbonées insaturées.

Baldock et Smernik (2002) ; Schimmelpfennig et Glaser (2012) recommandent d'utiliser des biochars aux différents seuils : ratio O/C < 0,4 ; ratio H/C < 0,6. Le respect de ces ratios permet d'avoir une structure aromatique condensée, donc plus stable.

3.4 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont une influence importante pour les fonctions du sol telles que les échanges d'éléments nutritifs, de l'eau et/ou de l'air. Ces fonctions sont essentielles à la fertilité des sols.

Dans un sol, les sables ont une surface spécifique de 0,01 à 0,1 $m^2.g^{-1}$, tandis que celles des argiles s'étend de 5 $m^2.g^{-1}$ pour la kaolinite à 750 $m^2.g^{-1}$ pour la montmorillonite. Les surfaces spécifiques des biochars sont généralement plus grandes que celles des sables et comparables voire plus grandes que celles des argiles (Downie *et al.,* 2009). D'autres auteurs donnent des valeurs de 5,8 à 61,6 $m^2.g^{-1}$ (Brewer *et al.,* 2011). Schimmelpfennig & Glaser (2012) recommandent d'utiliser des biochars ayant une surface spécifique supérieure à 100 $m^2.g^{-1}$.

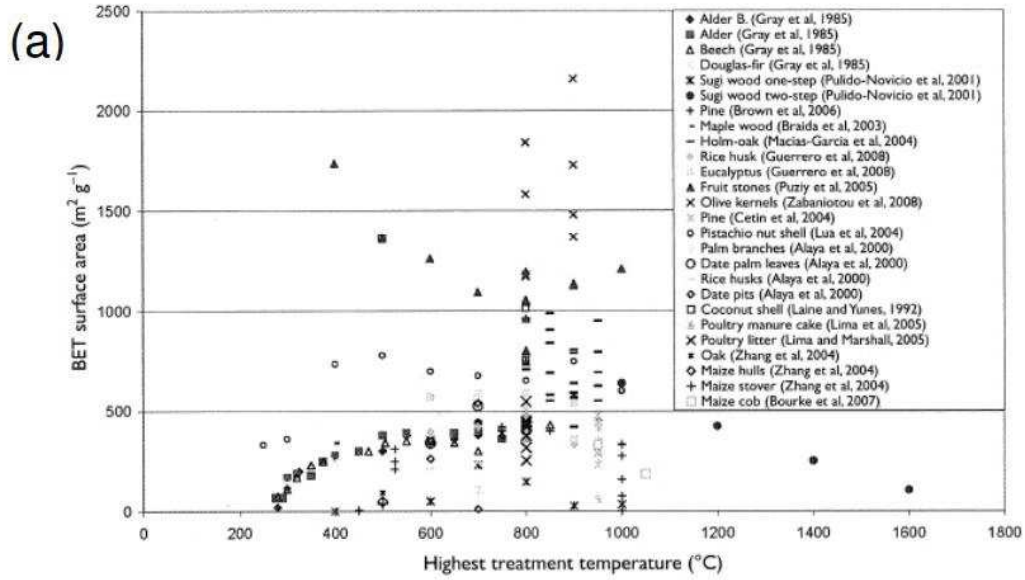


Figure I.14 : Influence de la température de pyrolyse sur la surface spécifique du biochar (Kurosaki et al., 2007)

À l'heure actuelle, il n'est pas clair de savoir si la surface supplémentaire, présentée par les micropores, joue un rôle aussi important dans les sols que les macropores, et donc s'il est avantageux de produire un biochar avec une surface spécifique extrêmement élevée. Il peut être possible de produire du biochar avec une surface spécifique élevée dans la gamme macropore. Cependant, la structure physique du biochar a tendance à être définie par la matière première de départ, de sorte qu'un broyage fin ou un compactage de la charge avant la pyrolyse est nécessaire pour obtenir un produit macroporique bien défini (Kurosaki *et al.,* 2007).

3.5. Porosité

Trois niveaux de porosité sont répertoriés pour les biochars :

• La microporosité en relation directe avec la surface spécifique. En effet, plus la structure du biochar tend vers une structure graphitique, plus les espaces interfeuillets sont étroits et plus la surface spécifique augmente par gramme de sol.

Les micropores, de taille inférieure à 2 nm, contribuent à la plus grande part des surfaces des biochars, et sont responsables de la haute capacité d'adsorption des molécules de petites dimensions (Downie *et al*., 2009). Les micropores à la surface des biochars peuvent être créés par la perte d'éléments volatiles tels que CO_2, H_2O, et CO (Schimmelpfennig & Glaser, 2012). Certains auteurs définissent une porosité des biochars encore plus fine : la nanoporosité de taille inférieure à 0,9 nm (Atkinson *et al.,* 2010).

• La mésoporosité correspond aux pores compris entre 2 et 50 nm, elle joue un rôle important dans les processus d'adsorption liquide/solide.

• La macroporosité correspond aux pores supérieurs à 50 nm ; ce sont les transporteurs principaux de molécules adsorbées vers les mésopores et les micropores.

En fonction des températures de pyrolyse, la recondensation de composés volatiles organiques sur le charbon peut bloquer ces pores et le potentiel d'adsorption des biochars (Atkinson *et al.,* 2010).

3.6. Densité des biochars

La densité apparente est liée directement à la porosité. En effet, plus il y a de vides dans un biochar, plus la densité apparente sera faible. Les relevés maximaux de densité réelle pour des biochars sont entre 2 et 2,1 $g.cm^{-3}$, la densité du graphite est de 2,25 $g.cm^{-3}$. La densité réelle augmenterait en fonction de la température de pyrolyse.

Mais les valeurs moyennes de densité réelle se situeraient entre 1,5 et 1,7 $g.cm^{-3}$. Les densités apparentes par contre sont en moyenne de 0,30 à 0,43 $g.cm^{-3}$ (Downie *et al.,* 2009). Ce qui signifie que le biochar est un matériau très poreux avec 79 à 85 % de porosité.

3.7. CEC (capacité d'échanges cationiques)

La Capacité d'Echange Cationique correspond au nombre de cations pouvant être adsorbés par le sol, disponibles pour la nutrition des plantes. Elle est dépendante des teneurs en argile et matière organique, électriquement négatives (Blanc, 2013).

Les récentes analyses de différents types de biochar faites au laboratoire des sols de hepia donnent des CEC effectives de 5,2 à 46 $cmolc.kg^{-1}$. Ces valeurs sont dépendantes à la fois du précurseur et de la taille des biochars.

D'autres auteurs donnent des valeurs comprises entre 29,2 et 51,1 cmolc.kg^{-1} (mesures faites à l'acétate d'ammonium). Les valeurs de CEC tendent à diminuer en fonction des températures de pyrolyse (Song et Guo, 2012). Ces valeurs de CEC sont variables de par le matériau d'origine et de la méthode de mesure utilisée. Les CEC effectives faites avec de la cobaltihexamine sont malheureusement peu pratiquées, elles donnent des indications variables en fonction du pH du composant, contrairement aux mesures faites à l'acétate d'ammonium qui mesure une CEC à un pH établi.

4. Effets du biochar dans le sol

L'incorporation de biochar peut influencer la structure, la texture, la porosité, les tailles des particules, et la densité du sol, modifiant la teneur en air et en oxygène, la capacité de rétention en eau et en nutriments (Atkinson *et al.,* 2010).

Selon plusieurs études, le biochar améliorerait la fertilité des sols et donc les rendements des cultures, comme décrit dans les recherches sur les terra preta. Cet effet « fertilisant » s'expliquerait d'une part par une stimulation de la vie microbienne avec pour conséquences une augmentation de la disponibilité en éléments nutritifs pour les plantes, et d'autre part par la taille des surfaces spécifiques des biochars qui augmenterait la rétention hydrique et la capacité d'échanges cationiques (Steinbeiss *et al.,* 2009).

Selon Chan & Xu (2009), il n'y a pas d'optimum dans le taux d'application de biochar aux champs. En effet, les propriétés de chaque biochar sont variables. L'idéal serait d'établir un taux pour chaque type de sol et pour chaque espèce végétale. Néanmoins, si le biochar se comporte comme du carbone organique, selon Dexter *et al.* (2008), au maximum 10 % de la teneur en argile du sol peut se complexer. Cette notion est importante pour comprendre les différentes expériences en plein champ. La connaissance des terra preta donne un taux de 50 t.ha^{-1}.m^{-1}, soit un amendement de 15 t.ha^{-1}sur une profondeur de 30 cm.

4.1. Influence sur la structure du sol

L'incorporation du biochar peut modifier les propriétés physiques du sol telles que la texture, la structure, la distribution de la taille des pores et la densité avec des incidences pour l'aération du sol, la capacité de rétention d'eau, l'amélioration des sols et facilite le travail du sol (Downie *et al.,* 2009). Le réarrangement des molécules amphiphiles par la chaleur provenant d'un feu, tel que proposé par Doerr *et al.* (2000), n'affecterait pas le sol, mais pourrait affecter le biochar lui-même pendant la pyrolyse. En outre, l'hydrologie du sol peut être affectée par un

blocage partiel ou total des pores du sol par la plus petite fraction granulométrique du biochar, ce qui réduit les taux d'infiltration d'eau. Dans ce sens, des recherches complémentaires visant à évaluer pleinement l'étendue et les implications de la distribution granulométrique du biochar sur les processus et le fonctionnement du sol sont essentielles, ainsi que son influence sur la mobilité et le destin du biochar.

4.2. Influence de la distribution des pores du biochar sur les propriétés physiques des sols

La prolifération des microorganismes dans les sols et la résistance du sol. Le réseau de pores du sol peut être affecté par la porosité intrinsèque du biochar ainsi que par ses autres caractéristiques. La taille des particules de biochar et la distribution de taille des pores et leur connexion ainsi que la résistance mécanique des particules de biochar et leur interaction sont des facteurs déterminants qui conduiront à des résultats différents dans la gestion des interactions sol-climat. Ces facteurs peuvent entraîner une augmentation ou une diminution de la porosité globale du sol.

Il existe des preuves qui suggèrent que l'application de biochar dans le sol peut augmenter la surface nette totale du sol (Chan *et al.,* 2007) et par conséquent, que le biochar puisse améliorer la rétention d'eau dans le sol (Downie *et al*., 2009) et l'aération du sol en particulier dans les sols à texture fine (Kolb, 2007). La surface spécifique des sols peut également augmenter pour être bénéfiques aux communautés microbiennes indigènes.

En outre dans le sol, l'hydrologie peut être affectée par un blocage partiel ou total des pores du sol par les plus petites fractions granulométriques du biochar, diminuant ainsi l'infiltration d'eau. Des preuves expérimentales pour des tels mécanismes sont rares et, par conséquent, tout effet de la distribution de la taille des pores du biochar sur les propriétés et les fonctions du sol est encore incertain à cette étape. Des recherches complémentaires visent à évaluer l'étendue de l'implication de la distribution granulométrique du biochar sur les processus de fonctionnement du sol.

4.3. Influence du biochar sur la rétention d'eau

La rétention en eau du sol est liée à la distribution et à la connectivité des pores, qui sont régulées par la taille des particules, combinée aux caractéristiques structurales, et à la teneur en matière organique.

L'eau peut être retenue par des forces capillaires liées à la porosité des biochars, ce qui favorise la rétention hydrique. Glaser *et al.* (2002) rapportent que des Anthrosols riches en biochar ont une capacité de rétention d'eau au champ de 18 % plus grande que les sols adjacents (témoins). Liu *et al.* (2012) confirment ce fait en comparant du compost et du biochar/compost. L'application de biochar/compost a un effet plus positif sur la disponibilité en eau qu'un compost seul.

4.4. Influence du biochar sur la rétention des éléments nutritifs

Le lessivage des nutriments réduit grandement la fertilité du sol, accélère l'acidification, augmente les coûts liés à la fertilisation, réduit le rendement et menace la santé de l'environnement (Yao *et al.,* 2012). La perte d'éléments mobiles dans le sol, comme les nitrates (NO_3-), se produit généralement sous des conditions élevées de fertilisation azotée et de minéralisation de la matière organique et s'accompagne assurément d'une perte de cations comme le calcium (Ca_2+), le potassium (K+) et le magnésium (Mg_2+). Des pertes en éléments nutritifs dans la rhizosphère aussi importantes que 80 % de N, 172 % de Ca_2+ et 136 % de Mg_2+ ont été rapportées (Pudasaini *et al.,* 2012). De telles pertes engendrent des coûts économiques et environnementaux considérables, en particulier les coûts liés aux apports en fertilisants utilisés dans le but de répondre aux besoins des cultures. L'impact environnemental des divers éléments minéraux lessivés dans les nappes phréatiques tel le phosphore est également important puisque ces nutriments contribuent à l'eutrophisation des cours d'eau qui menace les écosystèmes.

Il s'avère donc important de développer des technologies pour maintenir les éléments nutritifs dans le sol. Divers paramètres influencent le lessivage des nutriments dans le sol dont la chimie des argiles, le contenu minéral du sol, la présence de matière organique ainsi que les éléments minéraux dans la solution du sol. Les propriétés physiques du sol, notamment la structure, jouent un rôle important dans la rétention des nutriments. En effet, un sol possédant de plus petits pores présentera une meilleure rétention des éléments nutritifs (Lehmann, 2009). De plus, les cycles biogéochimiques des divers éléments nutritifs du sol (par ex. fixation, précipitation, immobilisation et minéralisation) sont aussi fortement impliqués dans le processus de rétention ainsi que les microorganismes qui y participent (Anderson *et al.,* 2011). À cet égard, l'amendement en biochar permettant d'améliorer les propriétés du sol pourrait être une solution afin de réduire les pertes par lessivage. En effet, l'une des qualités les plus attrayantes du biochar est sans doute son pouvoir de retenir les nutriments et donc d'augmenter la fertilité des sols

(Marchetti *et al.,* 2012), offrant ainsi une meilleure disponibilité des nutriments à la plante (Xu *et al.,* 2012).

4.5. Influence du biochar sur la capacité d'échange de cations (CEC)

Les biochars peuvent influencer la sorption et la désorption des nutriments en modifiant la capacité d'échange de cations (CEC) et ou la capacité d'échange d'anions (AEC).

La CEC est une mesure de la capacité d'un substrat à retenir des ions chargés positivement (par exemple Ca ++, K +) par des forces électrostatiques (Boehm, 2001) tandis que l'AEC fait référence à la rétention d'ions chargés négativement (par exemple NO_3-). Le biochar a été associé à l'amélioration de la CEC dans certains sols augmentant ainsi la disponibilité et la rétention des nutriments pour les plantes et augmentant potentiellement l'efficacité de l'utilisation des nutriments. Il a été suggéré que la CEC devrait augmenter au fil du temps au fur et à mesure que le biochar vieillit dans le sol, en raison de l'oxydation des surfaces de biochar, alors que l'AEC devrait diminuer (Joseph *et al.,* 2010).

4.6. Influence du biochar sur la teneur en carbone dans le sol

Les biochars sont des matières organiques récalcitrantes, ce qui signifie qu'ils sont très résistants à la décomposition biologique et chimique (McBeath et Smernik. 2009).

Le taux et l'étendue de la décomposition du biochar dans le sol dépend du type de matière première et des conditions de pyrolyse, des niveaux de matière organique du sol, du type de sol et les conditions environnementales (Nguyen et Lehmann, 2009 ; Nguyen *et al.,* 2010).

On a estimé que le temps de séjour moyen (MRT) des biochars dans le sol variait de plusieurs décennies (habituellement > 100 ans) à des millénaires, déterminé principalement par des études d'incubation en laboratoire. Cette stabilité élevée est un facteur important dans le potentiel de biochar à atténuer les émissions de gaz à effet de serre provenant du sol (Woolf *et al.,* 2010 ; Slavich *et al.,* 2012).

Le black carbon (BC) est la fraction carbonée la plus ancienne trouvée dans les sols, mais il peut subir des transformations pendant son temps de séjour dans les sols.

Brodowski *et al.* (2005) citent deux mécanismes de dégradation du BC : la biodégradation par les micro-organismes, et la dégradation abiotique en présence d'oxygène. De plus, le BC disparaît graduellement en se minéralisant en CO_2, en étant lessivé ou érodé, ses particules sont aussi chimiquement altérées par les interactions avec les autres composants non-BC (Nguyen *et al.,* 2009). Le taux de C qui subsiste dans les sols dépend essentiellement du type de biochar

et non du type de sols ou de l'interaction avec le sol, selon une expérience faite en incubation avec des sols arable et forestier. Les études courtes sur le thème du temps de résidence du carbone paraissent inappropriées puisque la cinétique est d'abord rapide, puis lente. Ainsi, dans une étude sur 4 mois, le temps de résidence était estimé entre 4 et 29 ans seulement (Steinbeiss *et al.,* 2009).

La plupart des études estiment ce temps de résidence plus long. En général, la moyenne du temps de résidence du biochar est estimée de l'ordre du millénaire (Kuzyakov *et al.,* 2009).

Le « priming effect » est défini comme une accélération du processus de dégradation du carbone dans les sols par un ajout de matériau carboné facilement décomposable. Plusieurs mécanismes peuvent être impliqués : changement de pH, modifications de la porosité, des structures d'habitat des micro-organismes, ou de la disponibilité en nutriments (Verheijen *et al.,* 2009).

Il est important de noter que ce n'est pas l'apport de carbone en tant que tel qui est important pour la fertilité des sols, mais plutôt la décomposition de la matière organique qui influe sur la vie du sol et les nutriments nécessaires aux agroécosystèmes. Ainsi, la matière organique doit être décomposée pour atteindre son objectif final et être utile dans les sols.

Globalement, on estime que la totalité du sol terrien contient plus de carbone organique (1100 Gt ; 1 Gt = 1.000.000.000 tonnes) que l'atmosphère (750 Gt) et la terre biosphère (560 Gt) (Post *et al*., 1990; Sundquist, 1993). Dans le Protocole de Kyoto sur le changement climatique de 1997, qui a été adopté aux Nations Unies dans la convention cadre sur les changements climatiques, l'article 3.4 permet d'inclure le carbone organique stocké dans les sols arables dans les calculs des émissions nettes de carbone (Smith *et al*., 2000a, b; Freibauer *et al.,* 2002; West et Post, 2002 ; Janzen, 2004; King *et al.,* 2004; Lal, 2004).

Le principe de l'utilisation du biochar pour la séquestration du carbone (C) est lié au rôle des sols dans le cycle du carbone (Figure 27). Comme le montre la Figure 27, le flux global de CO_2 des sols vers l'atmosphère se situe dans les 60 Gt de C par an. Ce CO_2 est principalement le résultat de la respiration microbienne ; dans le sol les microorganismes décomposent la matière organique du sol (SOM). Les constituants du biochar sont considérablement plus récalcitrants que la SOM et, en tant que tels, ne sont décomposés que très lentement, sur un certain temps qui peut être mesuré en des centaines ou des milliers d'années. Cela signifie que le biochar permet d'accroître considérablement l'apport de carbone dans le sol par rapport à la production de carbone issue de la respiration microbienne du sol, et c'est là la base de la négativité du carbone du biochar et donc son potentiel de réduction du changement climatique.

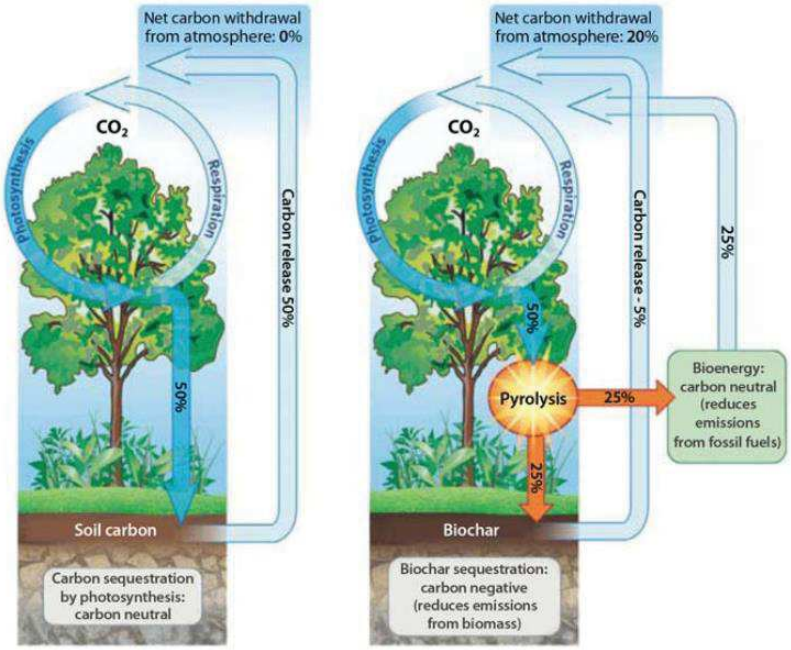


Figure I.15 : Biochar et séquestration du carbone (International Biochar Iniative, 2010)

Une fois que le biochar est appliqué dans le sol, le carbone devrait rester séquestré dans le sol (hors de l'atmosphère) pendant très longtemps. Les études de datation du carbone mesurant l'âge du carbone dérivé du charbon dans l'environnement (Downie *et al.,* 2011; Skjemstad *et al.,* 1999a) et des études d'incubation en laboratoire mesurant les taux de décomposition sur de courtes périodes de temps (Liang *et al.,* 2010; Nguyen et Lehmann, 2009), ont toutes démontré une durée de vie potentielle dans la gamme de centaines à des milliers d'années pour le carbone dérivé du charbon dans le sol. Pour mettre en évidence la différence entre le biochar et le compost, on estime que le biochar peut en moyenne séquestrer 25 à 50 % du carbone de ses matières premières pendant 100 à 1000 ans, alors que les additions de composés ou de résidus organiques séquestrent 10 à 20 % du carbone de sa charge pour 5 à 10 ans (Lehmann *et al*., 2006). En plus du potentiel de séquestration du carbone du sol, des recherches ont également suggéré que le biochar de par ses propriétés et ses effets de sorption sur les nutriments peut contribuer à réduire les émissions de N_2O et de CH_4 provenant de l'agriculture (du sol et des tas de compost) (Clough et Skjemstad, 2000 ; Van Zwieten *et al,* 2009).

4.7. Influence du biochar sur la biologie du sol

Les interactions entre les biochars et les microorganismes du sol sont complexes. D'une part, la diversité microbienne et sa taille ainsi que son activité peuvent être affectées par le biochar. D'autre part, ces microorganismes sont capables de modifier les propriétés du biochar dans le sol (Lehmann *et al.,* 2006).

La structure macromoléculaire du biochar est majoritairement aromatique. Ceci lui confère un caractère récalcitrant à la décomposition microbienne comparativement à sa matière organique (Baldock et Smernik, 2002). Mais certains biochars pourraient contenir quelques proportions de matière organique facilement dégradable (Bird *et al.,* 1999 ; Hamer *et al.,* 2004). Cette matière peut être utilisée comme source d'énergie par les microorganismes hétérotrophes, ce qui constitue la première étape de la décomposition des biochars (Lehman *et al,* 2006). Par ailleurs, Kuzyakov *et al.* (2009) ont démontré l'incorporation du carbone de biochar dans la biomasse microbienne du sol, ce qui peut avoir pour effet de stimuler la croissance de la biomasse microbienne et une augmentation des émissions de CO_2 via la respiration. Cependant, Steinbess *et al.* (2009) ont fait état d'une diminution de la respiration du sol après application de biochar. Cette diminution est la conséquence d'une baisse du taux de décomposition de la matière organique du sol stabilisée par le biochar.

Par ailleurs, la nature poreuse du biochar a un impact sur le milieu de vie des microorganismes du sol. Les pores des particules de biochar fourniraient un habitat aux microorganismes qui les colonisent (Pietikäinen *et al.,* 2000 ; Warnock *et al.,* 2007).

Du fait de la différence de taille entre les bactéries et les hyphes de champignons et les autres organismes du sol, il semble que les pores des biochars seraient colonisés par les bactéries et les hyphes plutôt que par leurs prédateurs (Warnock *et al.,* 2007). Ainsi, en l'absence de prédateurs, les microorganismes habitant le biochar vont proliférer, ce qui peut induire une immobilisation de l'azote du sol et, par conséquent, une réduction des émissions de N_2O par le sol.

Les changements dans les propriétés physico-chimiques du sol et l'introduction de composés carbonés métaboliquement disponibles par l'addition de biochar peuvent influencer la structure de la communauté microbienne et les fonctions biogéochimiques du sol (Anderson *et al.,* 2011). En effet, le biochar peut stimuler l'activité des microorganismes, les mycorhizes et leurs symbioses dans le sol (Warnock *et al.,* 2007 ; Steinbeiss *et al.,* 2009). Il favorise également l'activité enzymatique et la prolifération des microorganismes par sa grande surface spécifique et sa forte densité en macro et micropores (Lehmann *et al.,* 2011).

4.7.1. Influence du biochar sur les microorganismes bénéfiques

L'addition de biochar peut augmenter la biomasse microbienne du sol (taille de la population) et affecter la structure de la communauté microbienne (espèces présentes) et les activités enzymatiques (Awad *et al.,* 2012).

Il a été démontré que l'application de biochar augmente le taux de colonisation fongique au niveau des mycorhizies dans les racines, bien que le tout dépende du biochar, du type de sol et des espèces végétales (Ogawa et Okimori, 2010 ; Blackwell *et al.,* 2010).

Une analyse globale des études publiées sur le sujet a tenté de déterminer les causes de la colonisation accrue et a conclu qu'il y avait quatre mécanismes possibles :

- Le biochar modifie favorablement les propriétés physiques et chimiques du sol, en particulier la disponibilité des nutriments,
- Il peut affecter d'autres populations microbiennes et favoriser indirectement les mycorhizes,
- Il peut influencer les capteurs chimiques de signalisation entre les plantes et les champignons,
- Il peut fournir un habitat qui protège les champignons des ravageurs.

4.7.2. Influence du biochar sur les microorganismes pathogènes

Il est de plus en plus évident que l'addition de biochar peut réduire la gravité des maladies pour plusieurs espèces de cultures (McKenzie et Dixon, 2006 ; Lehmann *et al.,* 2011). Une étude en serre qui a surveillé deux agents pathogènes fongiques et un acarien nuisible chez le piment et les plants de tomates a révélé que le biochar de bois d'agrumes réduisait de 58% *Botrytis cinerea* (moisissure grise), de 58% *Leveillula aurica* (oïdium) et de 50 à 60% les dommages dus aux acariens (Elad *et al.,* 2010). La suppression de ces maladies et de l'infestation d'acariens ont provoqué chez les plantes une apparition de systèmes de défense activés, et la présence accrue de populations de microorganismes connus pour induire une résistance, par ex. *Trichoderma*.

Le mécanisme de suppression de la maladie a été attribué à la présence de précipités de calcium dans les biochars, ainsi qu'à des améliorations dans les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du sol.

Cependant, les résultats préliminaires provenant d'une étude australienne par utilisation d'un biochar issu de déchets verts ont montré une minime réduction de la maladie de *Rhizoctonia solani* (Guijarro *et al.,* 2010).

De toute évidence, la capacité de suppression des maladies par le biochar doit être testée sur une gamme de combinaisons de maladies, de biochars et de types de sols avant de généraliser cet impact du biochar.

4.7.3. Influence du biochar sur la faune du sol

Il existe peu d'informations disponibles sur l'impact du biochar sur les groupes fauniques du sol. Les vers de terre sont la faune du sol la plus étudiée, peut-être parce qu'ils ingèrent le sol (et le biochar) et présentent une plus grande sensibilité aux changements dans les conditions du sol que les autres groupes fauniques du sol.

Les vers de terre sont des organismes modèles du biote du sol puisqu'ils sont sensibles aux perturbations de leur environnement (Li *et al.,* 2011). De plus, ils représentent une bonne majorité de la macrofaune du sol et un changement dans les caractéristiques du sol peut influencer leur abondance (Nurhidayati *et al.,* 2012). Leur présence dans le sol est favorable à plusieurs processus pédologiques tels la formation d'agrégats, la décomposition de résidus, la minéralisation des nutriments, l'aération et l'infiltration d'eau, et l'addition de biochar au sol peut influencer leur population (Weyers et Spokas, 2011). Des impacts négatifs ont eu lieu car le biochar était trop sec, trop alcalin ou a affecté le comportement alimentaire des vers de terre. En effet, les travaux de Van Zwieten *et al.* (2010) ont montré que les vers de terre présentent une préférence pour un sol amendé en biochar dans le cas particulier d'un ferrosol. D'autre part, Weyers et Spokas (2011) après plusieurs études ont observé un impact négatif du biochar sur l'abondance en vers de terre sur une courte période alors que sur le long terme, l'impact sur leur abondance est nul. Malgré qu'il soit plutôt difficile d'expliquer les raisons d'une mortalité des vers de terre en présence de biochar, des hypothèses sur la modification du pH du sol et même la présence d'hydrocarbures dans le biochar pourrait expliquer le phénomène (Weyers et Spokas, 2011). Toute la réponse de la population de vers de terre est intimement liée aux propriétés du biochar selon les conditions de production (température de combustion et matière première utilisé).

4.7.4 Influence du biochar sur le système racinaire

Il a été démontré que l'addition de biochar peut améliorer la masse, la longueur et le diamètre de la racine, en raison de sa capacité à réduire le compactage du sol ; il améliore l'aération des sols et ses relations avec l'eau et augmente l'agrégation, ce qui favorise la croissance des racines fines (Lehmann *et al.,* 2011).

5. Utilisation du biochar en agriculture

Des expérimentations ont été conduites pour divers sols et sous des climats variés pour notamment évaluer l'intérêt agronomique de l'addition de biochar au sol.

Dans la littérature scientifique les quantités de biochars appliquées sont, cependant, très variables, tout comme la nature des biochars utilisés ; ces données ne sont parfois que partiellement renseignées.

Dans une synthèse de Glaser *et al.* (2002), on remarque la grande variété des taux d'application des biochars (0.5 à 135 t/ha) sur les sols. Chan *et al.* (2007) ont étudié l'effet de biochars sur la productivité des plantes et la qualité des sols en l'appliquant à des taux allant de 10 à 100 t/ha.

Les propriétés du sol sur lesquelles le biochar peut agir directement ou indirectement sont la porosité et la capacité de rétention en eau, le pH et la rétention des nutriments, la biomasse microbienne et l'activité des microorganismes.

Des biochars ont été appliqués dans de nombreux essais sur des terrains agricoles dans le monde entier pour évaluer leur impact sur la productivité, sur le processus de séquestration du carbone dans les sols, sur les émissions de gaz à effet de serre et pour fournir un environnement d'évaluation plus réaliste que le laboratoire ou la serre. Les cultures d'essai comprenaient le blé, le riz, le maïs, les bananes, le sorgho, les pâturages (par exemple, l'arachide fourragère, le seigle), les herbes indigènes, le soja, le manioc, l'arachide, les épinards, les fèves et les noix de cajou. Tous les essais ont été effectués avec des contrôles appropriés, une réplication adéquate, une analyse statistique des résultats par des spécialistes avant leur publication.

Les auteurs ont combiné de nombreux ensembles de données de haute qualité et des études complètes pour analyser les effets globaux du biochar et les effets de facteurs contributifs importants tels que le pH du sol, le type de sol, l'addition d'engrais, la charge et le taux d'application du biochar et les variétés cultivées (Cox *et al.,* 2001).

Ils ont observé sur la plupart des essais sur les terrains agricoles des effets bénéfiques du biochar sur le rendement des cultures : 58 % ont enregistré une augmentation du rendement avec une utilisation de biochar et 37 % n'ont enregistré aucune différence.

Il y a eu des cas de déclin de rendements dans des essais suivis par des augmentations globales de rendements : l'un a diminué au cours de la première année de l'essai, suivi d'une augmentation du rendement au cours de l'année suivante. Ces résultats contrastés ont été observés pour certaines variétés de riz. Il n'est pas encore clair pourquoi ces biochars ont réduit le rendement dans certains cas.

Un examen récent et une méta-analyse statistique des résultats du biochar dans le monde ont révélé un effet positif significatif sur le rendement de 10 % (Jeffery *et al.,* 2011).

III. Généralités sur la noix de cajou

1. Introduction et historique du cajou

La noix de cajou est prélevée sur *Anacardium occidentale* L., qui appartient à la famille des Anacardiaceae, qui comprend également la mangue et la pistache. L'arbre est originaire du Brésil, mais s'est propagé dans d'autres régions de l'Amérique du Sud et de l'Amérique centrale, du Mexique et des Antilles (Photo I.1). Dans les années 1600, les commerçants portugais ont introduit l'anacarde en Inde et en Afrique pour prévenir l'érosion des sols. Il est maintenant largement cultivé pour ses noix et d'autres produits dans les régions côtières d'Afrique du Sud, de Madagascar et de Tanzanie et en Asie du Sud, du Sri Lanka vers les Philippines.

La noix de cajou est un arbre à feuilles persistantes tropicales, résistant à la sécheresse. Il peut atteindre jusqu'à 12 mètres de hauteur et a une répartition symétrique allant jusqu'à environ 25 mètres. Il a des feuilles ovales. Les fleurs rougeâtres poussent en grappes et les fruits en forme de poire, sont appelés pommes de cajou, rouges ou jaunâtres. A la fin de chaque fruit se trouve une forme de forme rénale, la noix, avec une double coquille dure (Photo I.2). La noix de cajou se développe avec un minimum d'attention et est facilement cultivée. L'arbre dispose d'un système racinaire étendu, ce qui l'aide à tolérer une large gamme de niveaux d'humidité et de sols, mais la production commerciale n'est conseillée que dans des sols limoneux ou arides sablés bien drainés. L'arbre à noix de cajou peut prospérer dans le sable des plages ouvertes.

La plupart des arbres commencent à porter leurs fruits au cours de la troisième ou quatrième année. Le rendement moyen des noix d'un arbre mature se situe entre 7 et 11 kg par an.

C'est lorsque cette noix atteint son volume maximum (en 30-35 jours) que le pédoncule, qui jusque-là était normal, se met à se développer considérablement et très rapidement, devenant charnu et se transformant ainsi en une pomme de cajou tandis que la noix perdant de l'humidité, diminue de volume et durcit.

La durée du cycle végétatif de l'anacardier est de 20 à 30 ans en moyenne. La phase de floraison se situe vers la 7ème année. Lorsque l'arbre est très vieux, il exsude une gomme et devient improductif (Promer, 2015).

Photo I.3 : Anacardiers

2. Variétés de cajou

Les caractéristiques les plus importantes de la noix de cajou sont : taille des noix, forme de l'arbre, couleur de la pomme (jaune, orange ou rouge), résistance aux maladies, capacité de production des fruits, etc.

L'arbre se pollinise facilement et cela a contribué à une grande variabilité, bien qu'il y ait encore très peu de variétés de noix de cajou décrites.

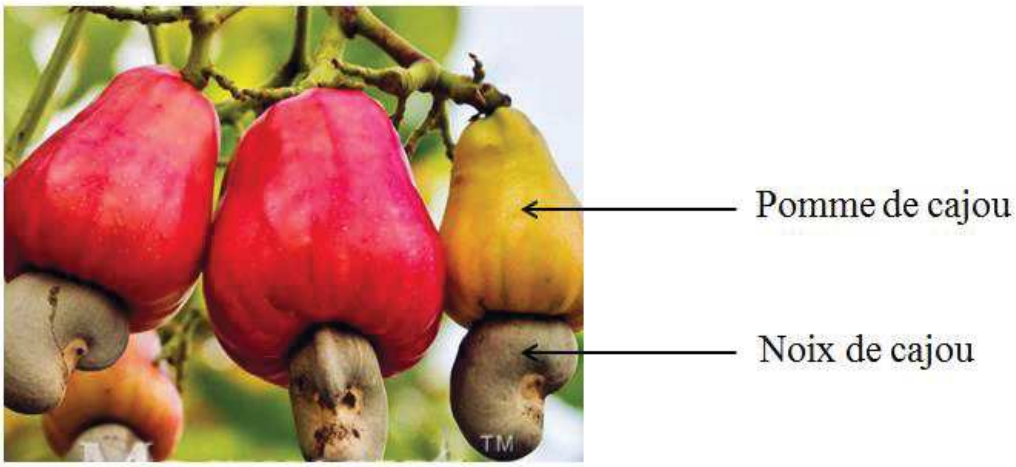


Photo I.4 : Différentes variétés de pommes de cajou cultivées au Mali

Généralement, une distinction n'est faite qu'entre les espèces qui ont des pommes de cajou jaunes ou rouges. Les tests ont montré que les noix très larges ont généralement des rendements inférieurs, une faible densité et une germination lente (Aliyu *et al.,* 2007).

Tableau I.6 : Comparaison entre les noix de cajou rouges et jaunes (Adeigbe et al., 2015)

Average mass and physical dimensions of matured cashew apple.

Sample	Mass (g)	Width (cm)	Length (cm)	References
Red cashew apple	50–120	3.5–4.0	4.0–5.5	CRDI, 1996; Morton and Dowling, 1987
Orange cashew apple	100–130	4.0–4.5	5.0–7.0	
Yellow cashew apple	100–140	4.0–5.0	6.0–7.5	

Variation in comparison for red and yellow cashew apples.

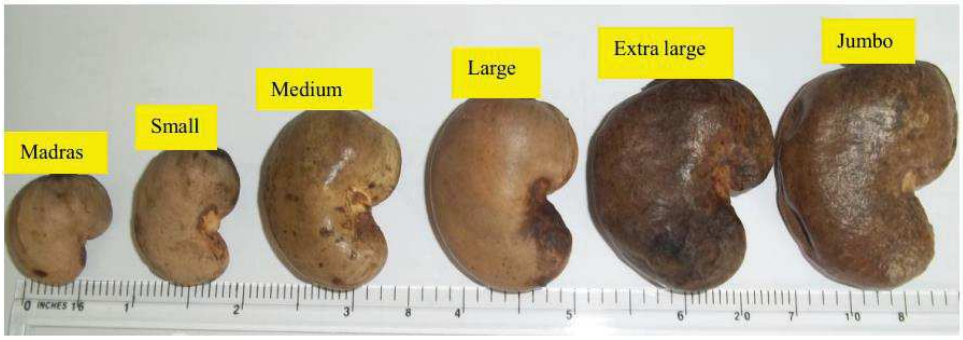
Component	Yellow variety	Red variety	Country	Reference
Ascorbic Acid, mg/100 ml	255–400	258–300	Ado-Ekiti, Nigeria	Daramola 2013
	226–403	210–342	Marahoué, Côte d'Ivoire	Naka et al., 2015
	476–480	406–407	Yamoussoukro, Côte d'Ivoire	Adou et al., 2012
	249.5	185.5	Ibadan, Nigeria	Yahaya et al., 2010
	210.7–268.6	206.2–250.4	Ghana	Lowor and Agyente-Badu, 2009
Total Sugar Content, g/100 ml	9.5	9.68	Ado-Ekiti, Nigeria	Daramola 2013
	27.0–36.4	37.6–38.1	Marahoué, Côte d'Ivoire	Naka et al., 2015
	16.1–16.8	16.2–16.5	Yamoussoukro, Côte d'Ivoire	Adou et al., 2012
	10.3–13.5	8.4–14.4	Ghana	Lowor and Agyente-Badu, 2009
Tannins, mg/100 ml	108–212	109–256	Marahoué, Côte d'Ivoire	Naka et al., 2015
	170–232	145–306	Ghana	Lowor and Agyente-Badu, 2009
Amino Acid Profile				
Lysine, %	1.84	2.22	Kogi State, Nigeria	Okpanachi et al., 2015
Glutamic acid, %	3.64	4.24		
Proline, %	2.24	2.65		
Leucine, %	2.79	3.11		
Serine, %	1.52	1.79		

2.1. Classification commerciale des noix par leur taille

Sur la base de la taille des noix, il existe six classes de tailles différentes permettant une description significative de la caractéristique de la noix de cajou.

Le poids des noix est significativement en corrélation avec la taille, dont six tailles différentes classées de jumbo (> 16g), extra large (12-15g), grande (8-11g), moyenne (6-7g), petite (2-5g) et madras (≤2g) (Adeigbe *et al*., 2015).

Tableau I.7 : Classification selon la taille (Adeigbe et al., 2015)



2.2. Résistance aux maladies et nuisibles

Bien que l'anacardier soit une espèce résistante, connue pour son adaptabilité et sa tolérance aux attaques parasitaires, elle est tout de même sujette à l'attaque de certains insectes et aux attaques fongiques. Les attaques fongiques les plus répandues sont celles qui causent l'anthracnose, la moisissure noire et l'oïdium, mais on peut citer d'autres phytopathogènes comme *Phytophthora palmivora* et *P. nicotianae*, *Septoria cajui* et *Sclerotium rolfsii* (De Logu et Haeusler, 1994).

Les attaques qui causent le plus de pertes sont celles qui concernent les inflorescences ou les fruits puisqu'elles nuisent directement à la production. Les insectes nuisibles les plus couramment rencontrés sont des chenilles dévoreuses et enrouleuses de feuilles (Eutelia et Sylepta), les cochenilles, les thrips, les flatides, ainsi que trois espèces d'Helopeltis (*H. anacardii, H. shoutedeni* et *H. antonii*) qui piquent les feuilles, les bourgeons et les pousses tendres créant des taches brunes qui se nécrosent en quelques jours. Dans certains pays d'Afrique, un insecte attaquant les cocotiers, *Pseudotheraptus wayi*, peut aussi affecter l'anacardier. Enfin, *Acrocercops syngramma* peut aussi causer des pertes dans la production en provoquant la chute des feuilles (Aogou, 1996).

La production de noix de cajou est principalement perturbée par certains parasites comme *Analeptes trifasciata* qui a provoqué des dommages significatifs dans les cultures au Nigeria. Ils sont aussi les principaux insectes nuisibles de l'anacarde en Afrique de l'Est et en Inde. La perte de rendement de la noix de cajou due à une infestation par le parasite *Trifasciata* pourrait atteindre 54,8 %.

En parallèle la production de l'anacarde est sérieusement affectée par trois maladies majeures. Ainsi les pathogènes du genre *Lasiodiplodia theobromae* provoquent une maladie qui peut réduire jusqu'à 70 % du rendement des noix et plus de 50 % de la mort des pousses végétatives (Hammed *et al.,* 2011).

Parmi les mesures de contrôle identifiées pour lutter contre ces insectes nuisibles et maladies au-dessous du seuil économique, on peut citer l'assainissement agricole, la collecte et le brûlage des brindilles infectées et l'utilisation d'agents chimiques (Topper, 2002).

3. Culture de la noix de cajou

L'anacardier se développe de préférence à des altitudes inférieures à 1 000 m, dans des zones au climat tropical chaud, avec une alternance de saisons sèches et humides. Il s'adapte à des régimes pluviométriques divers mais, pour une bonne fructification, une pluviométrie annuelle comprise entre 760 et 1 800 mm est préférable (Aogou, 1996).

L'anacardier s'adapte à divers types de sols. Il n'exige pas un sol riche mais préfère les sols légers, sableux, profonds, bien drainés et composés à 25 % d'argile. Sur les cuirasses latéritiques et les bas-fonds, il végète car son pivot est sensible aux obstacles indurés et à l'inondation. Les pH favorables varient de 4,5 à 6,5. Il peut être sensible à des carences en magnésium mais il est reconnu comme un arbre résistant, adapté à de nombreuses zones tropicales, car il est peu sensible à la sécheresse : une saison sèche de 6 mois favorise la fructification et permet une bonne conservation des graines. En revanche, la plante, qui supporte des températures s'échelonnant de 12 à 32 °C, est sensible aux écarts de température ainsi qu'au froid (Dogo *et al.,* 1999).

La sélection des variétés est très fréquemment mise en œuvre pour, principalement, améliorer la culture et augmenter la production. Les critères de sélection sont variés : rendement et hauteur des arbres, résistance à certaines maladies comme l'oïdium, dimension du fruit, caractéristiques physicochimiques des noix et des pédoncules, etc.

Les différents pays producteurs ont pris conscience que les plantations issues de graines présentaient un certain nombre d'inconvénients : production hétérogène, taux important de plantes atypiques et à faibles rendements (De Logu et Haeusler, 1994).

4. Utilisation de l'amande

Les noix peuvent être incorporées dans les pâtisseries, yaourts, glaces, biscuits, currys ou chutneys sous diverses formes (entières, poudre, granulés, beurre, huile).

La récolte des noix s'effectue soit au sol, soit lorsque la pomme de cajou est bien mûre. En effet, la noix atteint ses dimensions maximales avant que la pomme ne se développe.

Pendant la maturation de la pomme, la noix se dessèche, perd du volume et durcit, ce qui permet ensuite sa conservation. Au maximum de sa production, un verger d'anacardiers bien entretenu (apport de fumier ou d'engrais) produit entre une tonne et demie et deux tonnes de noix par hectare et environ 20 tonnes de pommes.

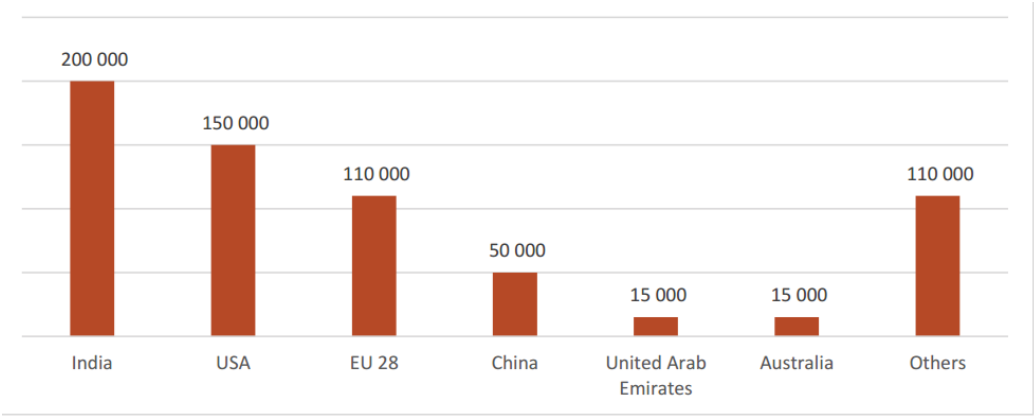
L'amande de cajou contient 45 % de matières grasses (35 % de lipides insaturées), 21 % de protides et de nombreuses vitamines et sels minéraux. Elle est utilisée dans l'agroalimentaire, en pharmacologie et en cosmétique. Elle peut être consommée crue mais également grillée et salée sous forme « d'amuse-bouche », cette utilisation est de plus en plus répandue en Europe et aux États-Unis et elle aurait de nombreux effets bénéfiques sur la santé (Decreux et Rinderknecht, 2013).

Tableau I.8 : Composition alimentaire des amandes de cajou (Lautié et al., 2001)

Nutriments	Pourcentage (%)
Eau	5,5
Glucides	26
Protides	21
Sels minéraux	2,5
Lipides	45
Vitamines PP	3,68 mg/100g
Vitamine E	2,10 mg/100g
Vitamine B1	0,56 mg/100g

La consommation de cajou est assez facile à estimer étant donné que la plupart des pays consommateurs n'en produisent pas. Seuls l'Inde, le Brésil et le Vietnam ont des marchés difficiles à estimer car ces pays sont en même temps producteurs et consommateurs. D'une façon générale la consommation de cajou dans le monde est présentée comme suit (Tableau I.4) (Rabany *et al.,* 2015).

Tableau I.9 : Quantité de noix de cajou consommée dans le monde par les principaux pays consommateurs (Tonnes de noix brutes). (Rabany et al., 2015)



5. Principales zones de production de noix de cajou dans le monde

En 2015, l'Afrique de l'Ouest et l'Asie du Sud-Est ont produit presque la même quantité de noix de cajou ; environ 1 500 000 tonnes chacune, ce qui représente environ 90 % de la production mondiale.

L'Afrique de l'Est et le Brésil sont de plus en plus dans un plan secondaire car les deux font face à une production en baisse, principalement parce que la majeure partie de leur superficie de plantations d'anacarde est ancienne et malade. L'évaluation de la production de noix de cajou

dans le monde n'est pas un exercice facile car la plupart des pays producteurs de noix de cajou n'ont pas de statistiques agricoles fiables (Rabany *et al*., 2015).

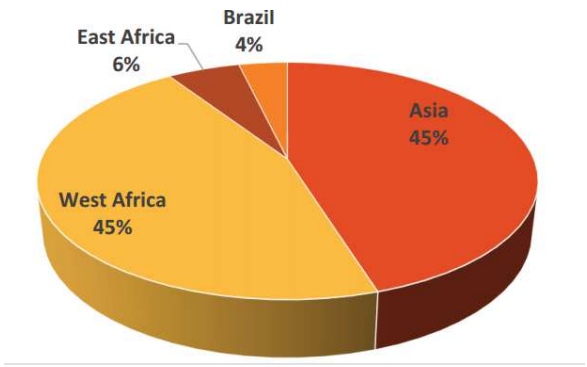


Figure I.16 : Part de la production mondiale de noix de cajou par région (Rabany et al., 2015)

La production mondiale 2015 de noix de cajou a été supérieure à 2 200 000 tonnes de noix brutes, soit l'équivalent de 440 000 tonnes d'amande de cajou. La Figure I.2 donne les pays producteurs d'anacarde dans le monde en 2015 et leur production estimée en tonnes de noix de cajou brute.

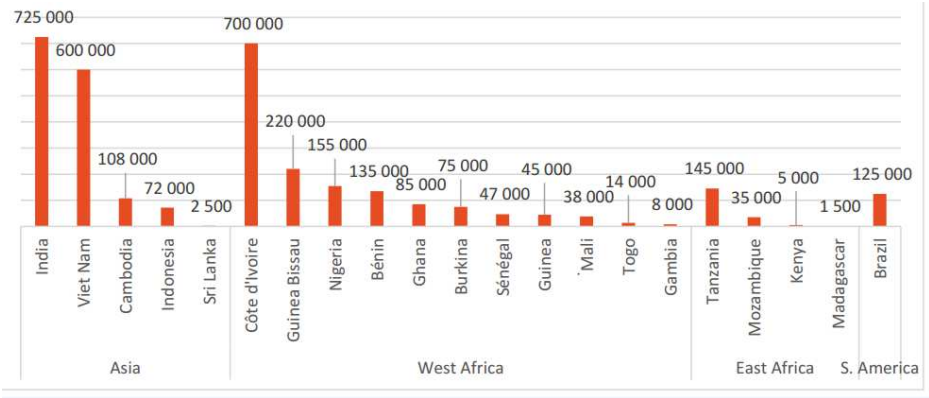


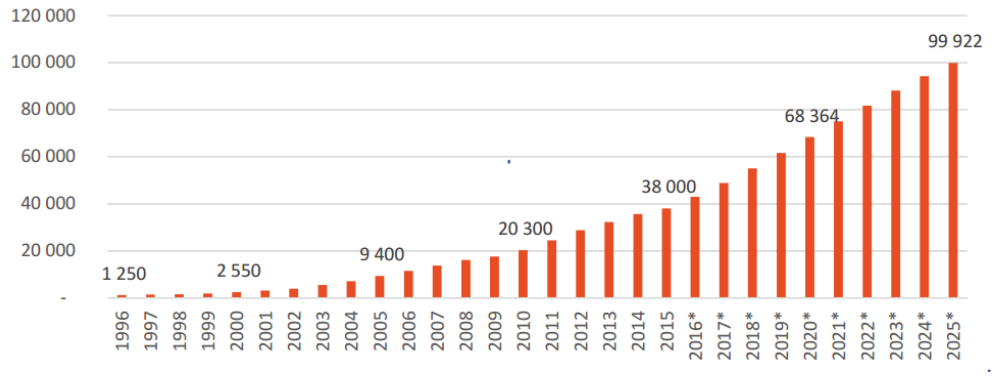
Figure I.17 : Estimation de la production mondiale de noix de cajou brutes (en tonnes) (Rabany et al., 2015)

6. Secteur de la production de noix de cajou au Mali

La filière anacarde s'est développée à travers le projet espagnol CTARS (Commercialisation et Transformation de l'Anacarde dans la Région de Sikasso), qui consiste à promouvoir la culture de l'anacarde comme alternative à l'agriculture de subsistance, et développer la filière de l'anacarde. Ce projet intervient dans les trois cercles de la région de Sikasso et tous les bassins de production du pays sont concernés. Avec l'accompagnement du projet, à travers les nouvelles variétés de semences, les productions des trois dernières années

se chiffrent à 95 000 tonnes dont 90 % sont exportées et 10 % seulement sont transformées par les unités de transformation de l'anacarde (Sall, 2016).

Tableau I.10 : Production de noix de cajou au Mali : passée et prévision (par tonnes de noix de cajou brutes) (Rabany et al., 2015)



7. Industrie de transformation de l'anacarde

Depuis 1970, le traitement industriel de la noix de cajou tend vers une mécanisation complète de la ligne de production. Cependant, des difficultés importantes se présentent, liées à la disparité de la taille des noix et à la nature cassante des amandes. En fonction de la variété, l'amande de cajou se caractérise par sa richesse en acides gras essentiels, notamment en acides linoléique et oléique qui composent 20 % et 60 % de la matière grasse (Dogo *et al.,* 1999). Elle est également riche en protéines et possède une composition en acides aminés semblable à celle de la graine de soja. Dans certains cas, elle peut cependant présenter une déficience en isoleucine. Les vitamines PP, E et B1 y sont présentes à des teneurs intéressantes soit, respectivement, 3,68, 2,10 et 0,56 mg pour 100 g d'amande (Dogo *et al.,* 1999).

7.1. Critères de qualités des noix de cajou

Les méthodes de transformation de la noix de cajou se sont considérablement améliorées au cours des années. Les difficultés dans le traitement des noix de cajou sont dues à la forme irrégulière des noix, la coque externe dure et le baume appelé en anglais CNSL (cashew nut shell liquid) dans la coque qui ne doit pas contaminer l'amande lors de son extraction.

Une méthode précoce utilisée pour éliminer le CNSL dans les pays producteurs de noix de cajou était de brûler les noix brutes pendant une courte période afin de brûler le baume sans affecter le goût ou l'apparence de l'amande. Il s'agit d'une opération délicate nécessitant un processeur expérimenté. Les amandes issues de cette méthode ne conviennent que pour la consommation domestique ou pour le marché local.

Les paramètres économiques les plus importants lors du traitement des noix sont le rapport des noix brutes/amandes entières obtenues et le pourcentage d'amandes entières obtenues. Les rendements varient généralement entre 22 et 24 % du poids total de la matière première traitée. Le pourcentage d'amandes entières à la fin du traitement varie entre 55 et 85 % en fonction de la méthode de traitement et de la gestion de l'usine. En général, 65 % peuvent être considérés comme un résultat satisfaisant (Azam-Ali et Judge, 2001).

7.1.1. Rendement en amandes ou Out-turn

Sur le marché international, pour conditionner les noix de cajou on utilise des sacs de jute de 80 Kg, généralement utilisés aussi pour stocker le cacao. On mesure donc la quantité d'amandes dans ces sacs de 80 kg. Les amandes sont ensuite vendues en livres anglaises. C'est pour cela que l'Out Turn représente des amandes pesées en lbs dans un sac de 80 kg.

Parfois appelé KOR (Kernel Output Ratio) ou rendement en amandes, l'out-turn représente la quantité en livre (lb) de bonnes amandes que l'on peut avoir dans un sac de 80 kg de noix après décorticage. Il s'exprime en lbs/sac de 80 kg. 1 lb = 0,45359 kg (ou encore 11,33 kg = 25lbs). 1 kg = 2,2 lbs. Exemple : un out-turn de 49 lbs/sac de 80kg veut dire qu'on peut avoir 49 lbs (22,2 kg) d'amandes utilisables par l'industriel si on décortique des noix d'un sac de 80kg.

L'Out Turn est un paramètre important qui permet à l'utilisateur de maîtriser la qualité des noix. Les prix des noix étant fonction de la qualité des noix, ces utilisateurs pourront être à l'abri des sous-estimations de leurs produits par des acheteurs véreux, en maîtrisant son calcul. La valeur de l'out-turn peut aussi leur permettre d'apporter des améliorations au niveau de l'itinéraire technique (ICA, 2015).

7.1.2. Taux de défaut

Le taux de défaut mesure la quantité de noix de l'échantillon présentant un défaut : noix immatures et piquées de la catégorie bleue + noix rabougries, noix vides, noix mitées, noix moisies, noix beurrées de la catégorie rouge. Pour le mesurer, on pèse les noix de ces deux catégories. Il s'exprime en pourcentage.

En général, un lot ayant un taux de défaut supérieur à 24 % est rejeté. Son calcul est plus rapide et plus simple que le calcul de l'Out Turn, il permet de donner une première idée de la qualité du lot (ICA, 2015)

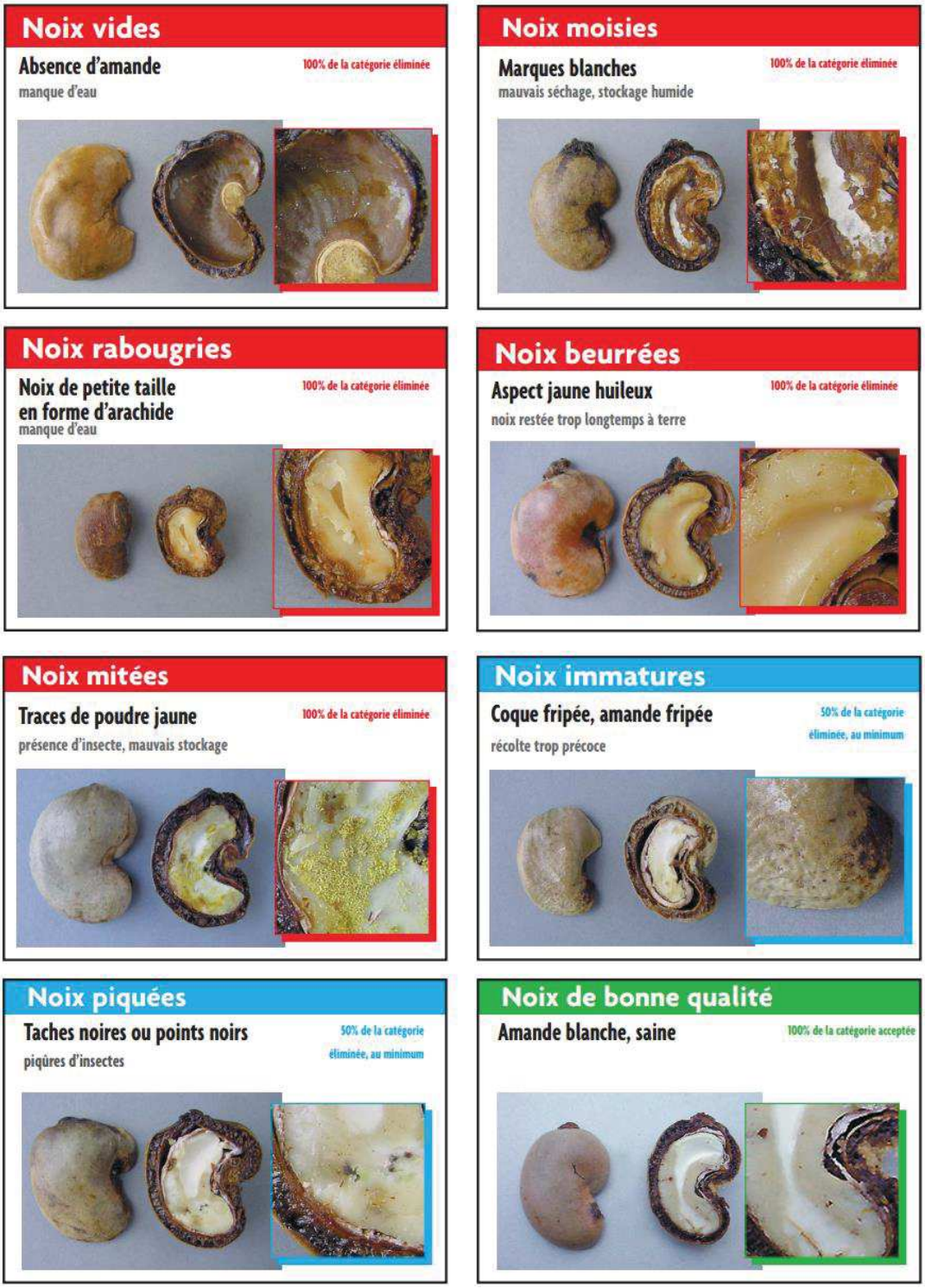


Photo I.5 : Photos de différentes qualités des noix (ICA, 2015)

7.1.3. Taux de grainage

Il représente le nombre de noix au kilogramme et est exprimé en Noix/kg. Il varie en général de 150 à 240 noix/kg. Plus le nombre est petit, plus les noix sont grosses. Associé à l'out-turn, il renseigne sur la taille des amandes qu'on pourrait avoir après le décorticage. Car

plus on a des grosses noix et un out-turn élevé, plus on a la chance d'avoir des amandes de gros calibre qui sont particulièrement bien vendues sur le marché mondial (ICA, 2015).

7.1.4. Taux d'humidité (amandes mouillées)

C'est un facteur important pour la conservation des noix. Exprimé en pourcentage, il est nécessaire qu'il soit maîtrisé depuis la récolte jusqu'au décorticage. Il est conseillé de maintenir ce taux inférieur à 10 % après le séchage. Quand il dépasse 10 %, les noix sont exposées aux moisissures, par contre s'il est très bas (inférieur à 6 %), les noix se dessèchent et perdent du poids. Par conséquent, il y a un manque à gagner pour le vendeur. Des noix trop sèches sont également trop fragiles lors de la transformation. Pour ces raisons, ce taux d'humidité doit se situer rentre 7 et 10 % (ICA, 2015).

Tableau I.11 : Dénombrement des noix et rendement en noix (ICA, 2015)

Dénombrement des noix/kg	Observations tirées du dénombrement des noix	Rendement (lbs)	Observations tirées du rendement
200 ou plus	petites noix : difficiles à transformer	< 48	mauvaises noix : quasiment impossibles à transformer
		49-50	acceptable, si les noix sont de taille moyenne ou de grande taille
169–199	noix de taille moyenne : bonne qualité (moyenne pour l'Afrique de l'Ouest)	51-52	bonne qualité : rendement moyen pour la région de la SeGaBi
		53-54	qualité allant de bonne à excellente: excellente, si les noix sont de grande taille
168 ou moins	grandes noix	55-56	excellente qualité (ne se trouve que dans certaines régions de la SeGaBi)

7.2. Technologie d'extraction des amandes

Le traitement industriel de la noix de cajou tend vers une mécanisation complète de la ligne de production. Cependant, des difficultés importantes se présentent, liées à la disparité de la taille des noix et à la nature cassante des amandes (Lautié *et al.,* 2001).

7.2.1. Nettoyage des noix

Toutes les noix brutes portent des corps étrangers, composés de sable, de cailloux, de résidus séchés de pommes, etc. La présence de corps étrangers dans l'opération de torréfaction peut être évitée grâce au nettoyage des noix. Les noix brutes peuvent être tamisées à la main à l'aide d'un tamis de pouces de maille (Promer, 2015).

7.2.2. Trempage

L'étape suivante consiste à faire tremper les noix dans de l'eau pour éviter qu'elles ne brûlent lors de l'opération de torréfaction. Pour ce faire, il faut disposer les noix dans une cuve ou un tambour de 40 à 45 gallons (170 litres) et le remplir avec d'eau jusqu'à ce que toutes les noix soient recouvertes. Après avoir laissé cette eau au repos durant une dizaine de minutes, elle doit être évacuée via un bouchon positionné à la base du tambour. Les noix sont à leur tour laissées pendant au moins 4 heures, afin que l'eau restée en contact avec la surface des noix puisse être absorbée. Les étapes, qui consistent à recouvrir les noix avec de l'eau, les tremper et les égoutter, doivent être répétées avec les mêmes noix au moins trois fois, jusqu'à ce qu'une teneur en humidité de 9 % soit atteinte (Promer, 2015).

7.2.3. Torréfaction

L'application de chaleur sur les noix libère le liquide de la coque de noix et rend la coque cassante, ce qui facilite l'extraction de l'amande lorsque la coque se casse en deux et s'ouvre. Trois méthodes de torréfaction existent : cuve ouverte, tambour de torréfaction et méthode de « l'huile chaude ». Cette dernière est plus appropriée à des opérations de moyenne échelle, avec des coûts plus élevés liés aux équipements, et adaptés à la collecte du baume de cajou (Promer, 2015).

7.2.4. Décorticage (manuel et automatique)

L'objectif du décorticage consiste à produire des amandes entières propres et sans fissure. En Inde, cette opération a toujours été effectuée manuellement. Les autres pays ont du mal à rivaliser avec la grande habileté et les bas salaires des travailleurs indiens. Par conséquent, l'Inde a bénéficié d'un quasi-monopole dans le traitement des noix de cajou pendant longtemps. Le décorticage manuel reste pertinent pour le traitement à petite échelle, même si une attention particulière sur l'option mécanique est recommandée dans tous les cas (Promer, 2015).

Selon les pays, le décorticage manuel permet de traiter de 2 à 7 noix par min et par opérateur. Dans ce cas, les risques de brûlures occasionnées par le baume de cajou présent dans la coque de la noix nécessitent impérativement le port de gants de protection. En utilisant un décorticage mécanique, la productivité est environ multipliée par 5 (Wardowski et Ahrens, 2015). Les différents procédés de concassage sont basés sur trois principes : la percussion, le cisaillement (principe du procédé Oltremare) ou le fraisage.

La séparation coque/amande est ensuite obtenue en utilisant un procédé pneumatique classique. Selon les procédés, les rendements varient de 60 à 83 % d'amandes entières (Dogo *et al.,* 1999). L'émondage consiste à séparer l'amande de la pellicule qui la recouvre, la testa.
Après séchage au soleil ou à l'air chaud dans un séchoir, la séparation est réalisée totalement manuellement, à l'aide de couteaux ou encore par brossage doux sous aspiration. Les rendements sont de l'ordre de 70 % et une finition manuelle est le plus souvent nécessaire Durant cette étape, un noircissement des amandes qui serait dû la complexation des tanins et du fer peut être observé. Un lavage acide permet alors d'y remédier (Dogo *et al.,* 1999).

7.2.5. Séchage

La surface de la noix est couverte d'un tégument, et pour faciliter son extraction, c'est-à-dire effectuer un pelage pour obtenir des noix blanches, la surface de la noix est séchée. Cela permet également de protéger les noix vulnérables à ce stade contre les attaques des parasites et des champignons. Le taux d'humidité est d'environ 6 % avant le séchage et de 3 % au terme du séchage. Il est important que la capacité de séchage soit supérieure à la capacité de décorticage, en cas de période de fortes précipitations, car l'opération de séchage sera plus longue puisque les noix absorbent l'humidité très rapidement. Le séchage au soleil est possible, où les noix sont étalées en couches minces sous un fort ensoleillement, toutefois, un séchage artificiel est nécessaire pour les productions à moyenne et grande échelle.
Le séchage dure généralement six heures, à une température d'environ 70°C. Une température constante durant tout le processus de séchage est essentielle pour éviter un séchage incomplet ou brûlant.
C'est à cette étape de séchage que les noix sont les plus vulnérables, étant à la fois fragiles est susceptibles d'être infestées par les insectes. Par conséquent, durant cette phase, elles doivent être manipulées avec soin et déplacées vers l'étape suivante d'épluchage le plus rapidement possible (Promer, 2015).

7.2.6. Épluchage

A ce stade, le tégument est encore un peu attaché à la noix, bien qu'une petite quantité de noix puisse déjà avoir perdu son tégument lors des phases précédentes. L'épluchage manuel s'effectue par de légers frottements avec les doigts. Les parties encore attachées au noyau sont enlevées à l'aide d'un couteau en bambou. Une personne peut éplucher environ 10 à 12 kg de noix par jour (Promer, 2015).

Avant que les noix soient emballées, il est nécessaire de s'assurer que leur taux d'humidité augmente, passant de 3 % à environ 5 %. Cela permet de produire des noix moins fragiles, réduisant ainsi le risque de casse durant le transport. Sous les climats humides, les noix peuvent absorber suffisamment d'humilité durant les phases d'épluchage et de tri, rendant inutile tout processus de réhumidification (Promer, 2015).

7.2.7. Conditionnement

Après le classement, généralement effectué à la main, les amandes sont le plus souvent conditionnées dans des bidons de fer blanc soudés de 25 livres (11,35 kg).

Le taux d'humidité doit être inférieur à 9 % et, de préférence, compris entre 4 et 6 % pour à la fois limiter la fragilisation des amandes trop sèches et éviter les contaminations fongiques (Wardowski et Ahrens, 2015). Il est aussi possible d'utiliser un conditionnement sous vide ou sous gaz neutres (N_2 ou CO_2) pour le conditionnement des amandes. Les amandes conditionnées sous vide peuvent ainsi être conservées 1 an, celles conditionnées sous CO_2, 2 ans.

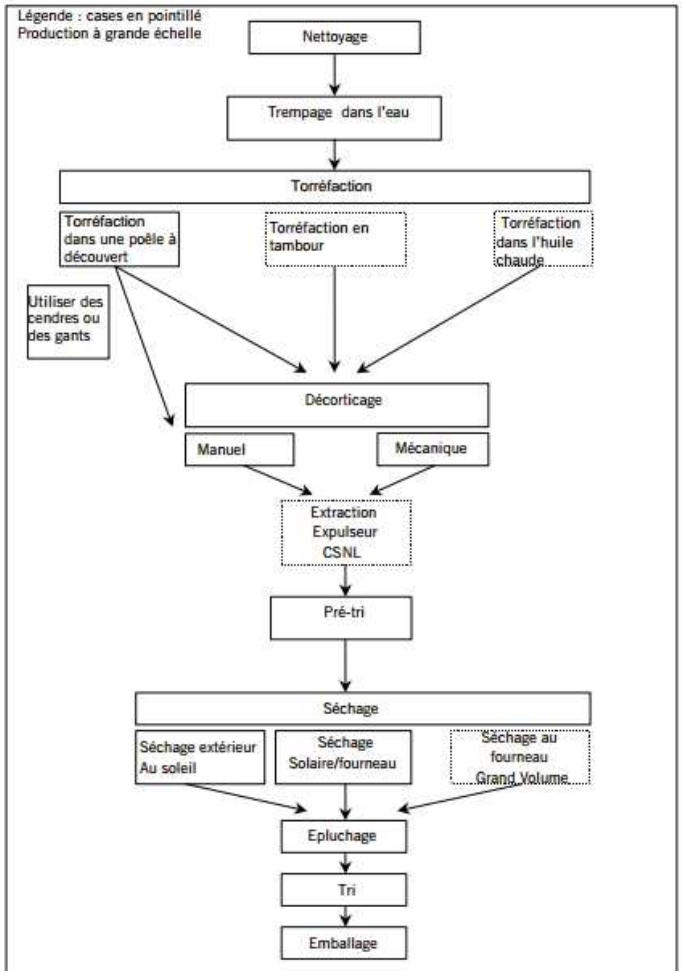


Figure I.18 : Vue d'ensemble du traitement des noix de cajou (Promer, 2015)

8. Normes de qualité des amandes à l'exportation

Afin de garantir aux acheteurs une qualité constante, la plupart des producteurs et importateurs se réfèrent à des normes de qualité définies au sein d'un même marché. La norme ISO 6477 de février 1988 réunit les deux types de classifications utilisées par l'Inde et les pays africains d'une part, et le Brésil d'autre part, en donnant un critère unique pour évaluer la qualité des lots d'amandes (De Logu et Haeusler, 1994). Cette classification est basée sur le fait que l'amande est entière ou pas, sur son aspect (blanche, colorée ou tachée) et sur la taille des amandes ou des morceaux.

Pour les amandes entières, la taille est évaluée par le nombre d'amandes contenues dans une livre. En revanche, pour les amandes brisées, une distinction est faite entre les moitiés, les bouts, les morceaux, les petits morceaux et les fragments. Pour chacune de ces catégories, un taux de 5 % d'amandes appartenant à une catégorie inférieure est toléré.

A titre d'exemple, les amandes entières blanches correspondent à la catégorie WW (White Wholes). Ces amandes doivent être réniformes et ne présenter aucune forme de contamination, ni dommage causé par les insectes, ni moisissures, ni goût de rance, ni résidus de pellicule ou de matières étrangères. Elles doivent être blanches, à tendance grise ou ivoire. Dans cette catégorie, les amandes bosselées sont autorisées à condition que leurs formes soient homogènes. Le classement indo-africain précise les codes WW180, WW210, WW240, WW320, WW400, WW450 et WW500 pour lesquels le chiffre indique le nombre d'amandes dans une livre (indication de taille) (Tableau I.7). Le classement brésilien ne spécifie, quant à lui, que trois catégories de tailles : SLW1 (de 160 à 180 amandes par livre), LW1 (de 180 à 210 amandes par livre) et W1 (pour les amandes plus petites). L'humidité maximale tolérée est de 5 % (Rongead, 2011).

Tableau I.12 : Critères de classement des amandes (Rongead, 2011)

Grades des amandes entières blanches (White Whole : WW)

GRADES	FORMES ET COULEURS	NOMBRE D'AMANDES DANS UNE LIVRE (Lb)
W180	entière blanche	150 à 180
W210	entière blanche	180 à 210
W240	entière blanche	220 à 240
W320	entière blanche	300 à 320
W450	entière blanche	420 à 450
W500	entière blanche	450 à 500

Amandes entières «marron» (scortched Whole : SW)

GRADES	FORMES ET COULEURS	NOMBRE D'AMANDES DANS UNE LIVRE (Lb)
W180	entière marron	150 à 180
W210	entière marron	180 à 210
W240	entière marron	220 à 240
W320	entière marron	300 à 320
W450	entière marron	420 à 450
W500	entière marron	450 à 500

NB : Souvent, les entières «marron» ne sont pas classifiées et sont regroupées sous un seul grade SW.

Amandes morceaux coupées ou fendues

GRADES	NOMS	FORMES ET COULEURS
B	Butt	Amande blanche coupée en deux
SB	Scorched butt	Amande marron coupée en deux
BD	Desert butt	Amande marron foncé coupée en deux

Amandes morceaux coupées et fendues

GRADES	NOMS	FORMES ET COULEURS
S	Split	Amande blanche fendue en 2
SS	Scorched split	Amande marron fendue en 2
LWP	Large White Pieces	Amande blanche fendue et coupée au 3/4
SWP	Small White Pieces	Amande blanche fendue et coupée au 1/4
SSP	Small Scorched Pieces	Petit morceau marron
BB	Babby bits	Très petit morceau

9. Voies de valorisation des coproduits de la filière cajou

Accessoirement, d'autres produits sont valorisés à partir de l'industrie de la noix. À partir des débris d'amandes émondées, il est possible d'obtenir du beurre de cajou, produit similaire au beurre d'arachide, ou de l'huile d'amande de cajou. Cette huile est obtenue avec un taux d'extraction de 37 % à 57 %, par pression des débris d'amandes (Haendler et Duverneuil, 1970). Elle est fluide, jaune pâle, inodore et d'excellente qualité nutritionnelle. En fait, sa composition en acides gras fait d'elle une huile intermédiaire entre l'huile d'arachide et l'huile d'olive (De Logu et Haeusler, 1994).

Les teneurs en acides oléique et stéarique sont importantes. Le rapport [acides saturés/acides insaturés] est de 4,1, la valeur idéale préconisée par les nutritionnistes étant de 5. La composition en acide linoléique (17,1 %) est également intéressante sur le plan nutritionnel.
Les tourteaux issus du pressage sont riches en protéines et en glucides. Après broyage, ils peuvent être utilisés pour l'alimentation du bétail. Les pellicules (testa) sont riches en protéines et servent, en Inde, d'alimentation pour les volailles à condition de ne pas contenir trop de baume. Après le grillage et le décorticage des noix, environ 30 kg de pellicules sont récupérées par tonne de noix. Par ailleurs, les coques issues du décorticage des noix se prêtent bien à la fabrication de panneaux agglomérés. En revanche, les coques trop finement broyées pour extraire le baume sont difficilement valorisables (Haendler et Duverneuil, 1970).

9.1. Valorisation de la coque de cajou

La coque qui correspond à 50-55 % du poids de la noix est constituée d'alvéoles qui contiennent un liquide acide. Cette résine phénolique vésicante et toxique est appelée baume de cajou.
Le baume de cajou ou « cashew nut shell liquid » (CNSL) est un liquide foncé et très visqueux constitué d'environ 14 % de cardol et de 80 % d'acide anacardique (Figure I.4). Lorsque le produit est chauffé, la composition chimique du baume se modifie. L'acide anacardique subit notamment une décarboxylation pour donner du cardanol, composé qui est utilisé dans l'industrie des peintures. Le baume de cajou est séparé par centrifugation des coques brisées. Cette opération permet de récupérer environ 90 % du produit et peut être complétée par une extraction par solvant. Le baume représente une source importante et économique de composés phénoliques naturels qui peuvent être utilisés dans la fabrication d'éléments de friction pour l'industrie automobile, dans l'industrie des revêtements spéciaux (vernis, matières plastiques) et pour la formulation d'insecticides. C'est à partir du milieu des années 1970 que le baume, sous-produit de l'industrie de la noix de cajou, a suscité un intérêt industriel.
En 1990, le principal producteur de baume a été le Brésil avec environ 30 000 t, puis l'Inde et le Mozambique. Les principaux importateurs de baume sont les États-Unis, le Royaume-Uni et le Japon (De Logu et Haeusler, 1994).

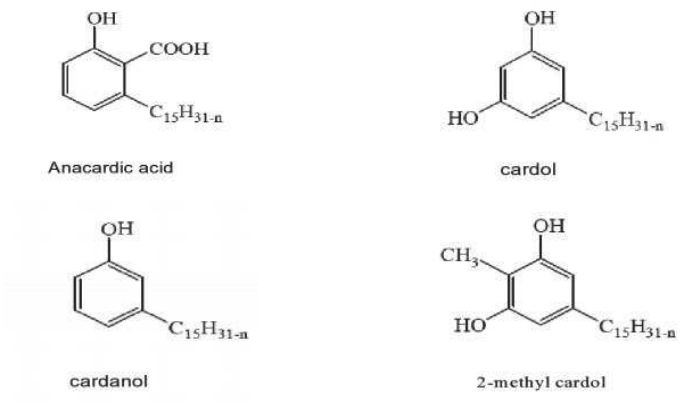


Figure I.19 : Structure des principaux composés caractéristiques du baume de cajou (Himabindu et al., 2015)

9.2. Extraction du baume de cajou

Diverses méthodes ont été rapportées dans la littérature pour l'extraction du baume de cajou appelé CNSL en anglais (cashew nut shell liquid) à partir de la noix de cajou brute, qui comprennent la torréfaction ouverte, à tambour rotatif, à baume chaud, l'extrusion à froid, l'extraction par solvant, etc. L'extraction de CNSL à l'aide de dioxyde de carbone supercritique (SC-CO2) a également été rapportée (Shobha et Ravindranath, 1991).

Photo I.6 : Coques de cajou après extraction de l'amande

9.2.1. Procédés d'extraction par torréfaction rapide (flash torréfaction)

Ce procédé consiste à soumettre les noix à un changement brusque de température dans l'ordre de la température de carbonisation (300°C). Cette variation brusque produit une pression explosive dans la structure cellulaire des coques de sorte que le baume est forcé à suinter hors

de la coque. On obtient un taux d'extraction de 30 % au maximum avec cette méthode (Smith *et al.,* 2003).

9.2.2. Procédés d'extraction à la vapeur surchauffée

Les noix de cajou sont emballées dans un récipient fermé et exposées à la vapeur surchauffée à une température allant de 150 à 300°C (270°C est recommandé). Sous l'effet de cette température, le baume s'échappe des coques et se mélange à la vapeur. Il est recueilli par condensation du mélange baume vapeur d'eau.

Le baume résiduel des fragments de coque obtenu après extraction à chaud ou à froid, peut encore être extrait en pressant les fragments de 175 à 250°C. Le liquide issu des fragments de coques peut également être extrait par les solvants comme le benzène, le toluène, l'éther de pétrole ou de l'alcool (Gedam et Sampathkumaran, 1986).

9.2.3. Procédés d'extraction au CO_2 supercritique

Ce procédé consiste à pomper du CO_2 à haute pression (30 bars) dans une enceinte fermée contenant les coques d'anacarde pendant environ une heure.

L'augmentation de la température augmente la solubilité du CO_2 et l'amène à pénétrer dans les coques pour atteindre le baume de cajou contenu dans les coques. Cette surpression dilate les cellules des coques. Au bout d'une heure, la pression est relâchée et la solubilité du CO_2 baisse. Cette baisse entraine l'expansion et la rupture des membranes des coques qui crée l'extraction du baume. Cette méthode conduit à un rendement théorique de plus de 70 à 94 % (Setianto et *al.,* 2008).

9.2.4. Procédés d'extraction du baume par solvants

D'une manière générale, la quantité et la qualité du baume (composition du CNSL) varient selon la méthode d'extraction du CNSL. Divers auteurs ont signalé une variation de la composition du CNSL extrait. Le CNSL extrait par procédé d'extrusion à froid contient environ 70 % d'acide anacardique, 18 % de cardol et 5 % de cardanol et le reste constitué de phénols substitués et de substances moins polaires (Das *et al.,* 2004).

Tableau I.13 : Rendement d'extraction par utilisation de différentes méthodes (Castro et García-Ayuso, 1998)

Gum, wax and CNSL amount (wt.%[a]) in crude extract obtained by various extraction methods.[b]

	Soxhlet extraction		SCW extraction	SC-CO_2 extraction	Two-step extraction	
	Hexane	Methanol			Hexane-SCW	Methanol-SCW
Gum	1.31 ± 0.809	3.48 ± 0.5814	3.27 ± 0.6715	1.18 ± 0.0766	1.16 ± 0.0166	3.48 ± 0.0524
Wax	8.65 ± 1.0013	6.5 ± 0.6781	0.17 ± 0.0015	1.34 ± 0.0809	7.75 ± 0.2650	6.39 ± 0.5921
CNSL	32.01 ± 0.3959	38.36 ± 0.5843	27.31 ± 1.8090	15.895 ± 0.8896	58.56 ± 0.9185	62.48 ± 1.3098

[a] Based on dry CNS weight
[b] Average of three independent experiments. Operation condition for each extraction method is described in Table 1.

Conclusion de l'étude bibliographique

Au terme ce chapitre qui fait l'objet de l'étude bibliographique, il apparait clairement que la contamination de certains produits de base de l'alimentation malienne par les mycotoxines (aflatoxines) est un problème de première importance et parmi les multiples technologies d'élimination des mycotoxines, l'adsorption sur biochar semble être l'une des plus prometteuses. Elle a des avantages par rapport aux autres technologies du fait de sa simplicité, de la disponibilité de la biomasse à partir de laquelle le biochar est produit.

L'objectif principal fixé pour cette thèse est de produire des biochars issus de coques de cajou brutes et prétraitées (par extraction du baume) à trois différentes températures (400, 600 et 800°C). Ces différents biochars seront ensuite caractérisés avant d'étudier leur capacité d'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A).

Le chapitre suivant présentera le matériel et les méthodes utilisés pour les travaux de cette thèse. Les derniers chapitres présenteront les résultats obtenus lors la caractérisation des différents biochars et les résultats des tests d'adsorption des mycotoxines.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériels et méthodes utilisés lors de la préparation des biochars à partir des coques de cajou (brutes ou prétraitées), ainsi que les tests utilisés pour l'adsorption des mycotoxines par le biochar et les modèles utilisés pour comprendre le phénomène d'adsorption. Avant tout essai les analyses suivantes ont été effectuées pour caractériser les biochars :

Caractérisation physico-chimique :

- ✓ Analyse élémentaire (C, H, N, S, O)
- ✓ Taux de cendres
- ✓ Matières volatiles
- ✓ pH

Caractérisation de la porosité et de l'état de surface :

- ✓ Surface spécifique
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Caractérisation thermique et fonctionnelle

- ✓ Analyse thermogravimétrique (ATG)
- ✓ Infrarouge à transformé de Fourier (IRFT)

Après caractérisation les tests d'adsorption ont été effectués par filtration et par agitation.

Pour décrire le mécanisme lors de l'adsorption des mycotoxines par le biochar, nous avons procédé par la méthode à l'équilibre en utilisant les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich.

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée en utilisant des modèles cinétiques du premier et second ordre.

I. Prétraitement des coques, production de biochar et caractérisation

Les biochars ont été produits à partir de coques de noix de cajou brutes et prétraitées (par extraction du baume) pour ensuite être caractérisés.

1. Prétraitement de la coque de cajou par extraction du baume

La coque de cajou qui constitue la biomasse a été collectée au Mali puis conditionnée dans une salle de stockage à 20°C avec une hygrométrie de 66 % pendant plus de 72 h afin d'avoir un échantillon homogène avant prétraitement et pyrolyse.

La coque de cajou contient naturellement un baume riche en acide anacardique, cardanol, cardol et isomères (Patel *et al*., 2006) ; l'objectif de ce prétraitement par extraction est d'enlever le baume afin d'aboutir à un nouveau produit (coque prétraitée) avec des nouvelles propriétés et qui par pyrolyse pourrait aboutir à des biochars avec des propriétés différentes (surfaces spécifiques et porosité plus élevées) de celles du biochar obtenu à partir de la coque brute.
Pour atteindre cet objectif nous avons utilisé différentes méthodes d'extraction tout en variant les solvants et les conditions d'extraction afin de choisir un protocole final pour la production de gâteau (coque prétraitée).
Toutes les extractions ont été réalisées en triplicata.

1.1. Extraction à l'Accelereted Solvent Extractor (ASE)

En moyenne 5 g de coque de cajou brute sont prélevés et placés dans la cellule d'extraction de l'ASE (au bout de chaque cellule se trouve un filtre en coton) ; l'ASE est programmé avec un nombre de cycle d'extraction par cellule et la température est réglée en fonction du type de solvant.
Nous avons utilisé 5 solvants qui sont les suivants : eau distillée, hexane, méthanol, acétone et un mélange eau-méthanol 50/50 (v/v) ; avec trois cycles d'extraction afin d'extraire le maximum de Cashew Nut Shell Liquilid (CNSL) et chaque cycle extraction dure 20 min. Les températures d'extraction sont les suivantes ; 60°C pour l'acétone ; 120°C pour l'hexane ; 80°C pour le méthanol ; 100°C pour l'eau et 80°C pour le mélange eau-méthanol 50/50 (v/v) et toutes les séries d'extractions ont été réalisées sous pression à 100 bar.
Le volume de solvant injecté par cellule varie en fonction du remplissage de la cellule ; en moyenne 6 mL de solvant sont injectés par cellule.
Un tube est pesé et placé au bout de chaque cellule afin de recueillir le CNSL ; nous avons appliqué un programme d'extraction avec 3 cycles de 20 min par cellule et les gâteaux (CNS après extraction) ont été séchés à l'étuve à 70°C pendant 24 h et pesés afin de calculer les rendements d'extraction.
L'application de 3 cycles d'extraction sur un même échantillon a permis d'avoir des informations sur la saturation du solvant lors des extractions.
Après avoir obtenu les résultats de l'extraction du CNSL à l'eau sous pression, nous avons appliqué le même protocole (décrit ci-dessus) avec l'eau comme solvant sans pression afin d'estimer l'effet de la pression sur l'efficacité et le rendement de l'extraction.
À la fin des extractions le tube contenant le CNSL est récupéré puis le solvant est évaporé et les gâteaux (coques ayant subies l'extraction) sont séchés à l'étuve à 70°C pendant 24 h pour

éliminer l'humidité et le solvant résiduel. Ils sont ensuite pesés pour calculer le rendement d'extraction selon l'équation suivante :

$$\text{Rendement extraction (\%)} = \frac{\text{Masse gâteau}}{\text{Masse coque brute}} * 100 \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

1.2 Extraction par utilisation de la rampe à pression atmosphérique

En moyenne 5 g de coque de cajou brute sont prélevés, découpés et placés dans un ballon en verre (500 mL) ; auxquels on ajoute 100 mL d'eau distillée et le tout est chauffé à 100°C pendant 2h. En parallèle cette même méthode d'extraction a été réalisée en utilisant 100 mL d'eau distillée à 100°C pendant 4 h (afin d'étudier l'effet du temps de contact sur le rendement d'extraction).

Aussi nous avons appliqué la même méthode d'extraction en augmentant le volume du solvant (eau) à 200 mL dans les mêmes conditions (décrites ci-dessus) à 2, puis 4 h afin d'étudier l'efficacité de l'extraction en fonction du temps et du volume de solvant.

À la fin des extractions le CNSL est récupéré dans des tubes puis le solvant est évaporé et les gâteaux sont séchés à l'étuve à 70°C pendant 24 h pour éliminer l'humidité et le solvant résiduel et par la suite ils pesés pour calculer le rendement d'extraction.

2. Production de biochar

La pyrolyse est réalisée dans un four tubulaire horizontal en acier et la température du four est contrôlée en utilisant un régulateur de type PID décrit par Bordoloi *et al.* (2015).

En moyenne, 20 g de biomasse sont déposés sur un creuset porté par une tige métallique, puis introduits dans le réacteur et chauffés progressivement jusqu'aux températures de 400, 600 et 800°C avec une vitesse de chauffe de 5°C par min et le tout sous un flux d'azote avec un débit continu et constant de 30 L d'azote par min. Le temps de séjour dans le réacteur est de 1 h après avoir atteint la température de consigne.

Le four est relié à un bain thermostaté (Julab) utilisant un réfrigérant qui permet de condenser les huiles et gaz de pyrolyse. Le refroidissement du biochar est fait par convection naturelle.

Photo II.1 : Équipement de production de biochar

Le rendement en biochar est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Rendement en biochar (\%)} = \frac{M1}{M2} \times 100 \qquad \text{(Eq.II.2)}$$

Où M_1 est la masse de biochar sec et M_2 la masse de la coque de cajou sans humidité.

3. Caractérisation des différents biochars

Avant analyse tous les biochars (issus des coques prétraitées ou non) ont été préalablement broyés puis tamisés jusqu'à l'obtention d'une granulométrie de 200 µm ou moins.

Toutes les analyses ont été réalisées en duplicata.

3.1. Mesure de l'humidité

L'humidité correspond à l'eau contenue dans le charbon (biochar) éliminée par chauffage à 105°C pendant 2 h ; et si le résultat de la pesée n'est pas stable, il sera maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en humidité est calculée à partir de la masse perdue de l'échantillon.

Deux grammes (2 g) de biochar préalablement broyés et tamisés (200 µm) sont transférés dans un verre rond équipés d'un couvercle (tare de la verrerie initialement connue) et le tout est placé à l'étuve à 105°C pendant 2 h.

3.2. Détermination de la teneur en cendres

Les cendres sont les résidus provenant du charbon (biochar) après avoir été chauffés sous air à 710 (± 10) °C.

En moyenne 2 g de biochar sont pesés et étalés de manière uniforme dans une capsule ; puis la capsule découverte est introduite dans le four à moufles à température ambiante.
Le programme est pré-réglé (P2) ce qui consiste à porter la température à 250 °C en 30 min, puis de 250 à 500°C pendant une autre période de 30 min, puis de 500°C à 710 ± 10°C en 60 min, et la température est maintenue à 710°C jusqu'à obtention d'une masse constante (au minimum 2 h).
La capsule du four est retirée du four une fois celui-ci refroidi en dessous de 300°C ; puis elle est placée dans le dessiccateur ; la teneur en cendres est calculée à partir de la masse du résidu après incinération.

3.3. Détermination de la teneur en matières volatiles

La teneur en matières volatiles est déterminée en chauffant les échantillons (biochars) sans contact avec l'air.
L'échantillon est chauffé à 900°C pendant 7 min. Le pourcentage de matières volatiles est déterminé en mesurant la perte de masse de l'échantillon après avoir soustrait la masse due à l'humidité.
En moyenne 1,00 g +/-10 % g de biochar est pesé puis introduit dans un creuset vide avec son couvercle ; puis l'aide d'une pince métallique, le support contenant les échantillons est introduit dans le four.
Les échantillons sont laissés dans le four pendant 7 min ± 5 sec ; puis sortis du four de la même manière et sont laissés sur une plaque isolante pour refroidissement pendant 10 min pour ensuite être placés dans un dessiccateur.

3.4. Détermination du pH

Le pH du biochar a été déterminé selon la méthode Novak *et al.* (2009) and Cheng et Lehmann (2009). En moyenne 2 g de biochar sont ajoutés à 40 mL d'eau distillée puis agités pendant 30 min. La suspension est laissée au repos pendant 10 min avant la mesure du pH à l'aide d'un pH-mètre (Mettler Toledo).

3.5. Analyse élémentaire (CHN)

Un gramme (1g) de biochar est utilisé pour déterminer la teneur en C, N, H en utilisant une méthode de combustion sèche (Variomacrocube CHN analyzer).

Une petite quantité de l'échantillon à analyser (1 - 2 mg) a été mise dans une nacelle en étain pour l'analyse élémentaire CHNS et une nacelle en argent pour l'oxygène, puis placée dans le passeur d'échantillon. La nacelle soigneusement fermée pour éviter toute contamination entre les échantillons, est introduite dans le four de combustion à 920 °C pour CHNS, et 990 °C pour l'oxygène avec flux de gaz d'hélium comme gaz porteur et une injection de l'oxygène. La température de la combustion flash est de 1800°C pour l'analyse élémentaire CHNS et 1060 °C pour l'oxygène. Lorsque la température de 1800°C est atteinte dans le tube, il y a combustion dans la nacelle et l'oxygène en excès sera fixé dans un tube en quartz.

Les produits de combustion (gaz de pyrolyse) seront ainsi envoyés à travers une colonne chromatographique à gaz (Colonne GC), où ils seront séparés avant d'être détectés par un catharomètre TCD. Ainsi apparaitra des pics chromatographiques dans l'ordre suivant : N_2, CO_2, H_2O et SO_2. Pour l'oxygène, c'est le pic CO qui sera obtenu. L'étalonnage a été réalisé en plaçant des produits standards contenant des pourcentages connus de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre et d'oxygène. Cette expérience a été réalisée deux fois au moins sur chaque échantillon pour ensuite pouvoir faire une moyenne.

L'analyseur permet de doser simultanément par combustion flash les éléments azote, carbone, hydrogène, soufre.

Les teneurs en en O+S sont déterminées en soustrayant les teneurs en cendres et en C, N, H de la masse totale de l'échantillon.

3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la perte en masse de l'échantillon (coque de cajou) en fonction de la température.

1 mg de biochar est pesé dans un creuset en alumine pour être placé dans un four (ATG-Rubotherm) sous un débit d'azote constant et à une pression d'un bar.

Afin de suivre l'évolution de la perte en masse de notre échantillon, il a été soumis aux températures suivantes 400, 600, 800 et 1000°C.

Les données de pertes de masses ont été recueillies sous format txt et traitées à l'aide du logiciel SCILAB.

Photo II.2 : Équipement pour l'analyse thermogravimétrique (ATG)

3.7. Caractérisation de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique par la méthode communément appelée la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) avec l'azote à 77 K n'a pas donné de résultats exploitables, ce qui nous a conduit à utiliser la méthode de Langmuir avec CO_2.

La détermination de la surface spécifique, la distribution de la taille des pores, et le volume microporeux ont été obtenus à partir de l'isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone à 273 K avec l'appareil 3FLEX Physisorption instrument (Micromeritics) à une pression relative comprise entre 0 et 1 atm. La méthode de Langmuir a été appliquée dans cette étude.

Une masse d'échantillon comprise entre 20 et 50 mg a été introduite dans un tube, puis mise en dégazage pendant 72 h. Le dégazage permet de débarrasser l'échantillon de tout gaz issu de l'atmosphère par chauffage puis mis sous vide. Au bout de 72 h, une nouvelle pesée est effectuée avant de plonger le tube contenant l'échantillon dans un récipient contenant du dioxyde de carbone. Le CO_2 permettra de maintenir dans le tube une température constante. Ainsi l'analyse est lancée avec l'admission du CO_2 dans le tube pour adsorption dans les différents pores disponibles du biochar, la durée de cette analyse dépend du caractère poreux du biochar. Plus le matériau développera une grande surface spécifique, plus la durée de l'analyse est longue. La plupart des matériaux comportent des mésopores et micropores, et donc le remplissage se fait par étapes. Les volumes microporeux ont été déterminés à pression relative de 0.028.

3.8. Caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation essentiellement utilisée pour obtenir des images de la surface d'un échantillon. La profondeur de son champ permet d'observer finement la morphologie de nombreux types de surfaces de matériaux.

Pour la caractérisation des biochars, les analyses ont été réalisées sur le modèle Hitachi-S4800 avec un grossissement compris en 12 µm et 1 mm et une tension accélératrice de 2.5 kV.

3.9. Détermination de la présence de groupements fonctionnels par IRFT

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) a été utilisée comme technique d'identification pour la présence de certains groupements fonctionnels sur les biochars.

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide spectromètre Perkin-Elmer sur une gamme de 650 à 4000 cm^{-1} ; en faisant passer directement quelques mg de chaque échantillon de biochar sur l'appareil pour lecture.

II. Essais d'adsorption des mycotoxines sur les biochars

Avant tout essai d'adsorption, des solutions et phases ont été préparées pour la dilution et la détection des mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A - OTA) afin de pouvoir les quantifier après adsorption.

1. Préparation de la solution de dilution des mycotoxines

Une solution d'un mélange eau-méthanol 50:50 (v/v) est préparée à partir d'eau millipore à laquelle on ajoute une solution d'un standard de mycotoxine pure (Biopharm, UK) afin d'obtenir les concentrations finales désirées ; c'est à partir de cette préparation que les essais d'adsorption ont été réalisés.

2. Préparation des différentes phases mobiles pour la détection des mycotoxines (aflatoxines et OTA)

L'analyse HPLC pour la détection des aflatoxines et de l'OTA utilise des conditions de gradient et deux solutions sont préparées pour cela ; il s'agit de la phase mobile pour le dosage des aflatoxines et de la phase mobile pour le dosage de l'OTA.

2.1. Préparation de la phase mobile-Aflatoxine

Pour 1 litre de solvant phase mobile-aflatoxines :

- Prendre 550 mL d'eau millipore dans un bocal
- Ajouter 450 mL de méthanol 100%
- Ajouter 119 mg de bromure de potassium
- Ajouter 350 µl à 4 M d'acide nitrique
- Bien homogénéiser, puis soniquer pendant 15 min

2.2. Préparation de la phase mobile-OTA

Pour 1 litre de solvant phase mobile-OTA :

- Prendre 300 mL d'eau millipore dans un bocal
- Ajouter 690 mL de méthanol 100%
- Ajouter 10 mL d'acide acétique
- Bien homogénéiser, puis soniquer pendant 15 min

3. Procédure d'adsorption des mycotoxines

Afin d'étudier l'effet du biochar sur les aflatoxines (B1, B2, G1, G2) et l'ochratoxine A, deux méthodes d'adsorption ont été choisies (adsorption par filtration et adsorption par agitation).
Après analyse des concentrations résiduelles par HPLC, les taux d'adsorption ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\text{Taux d'adsorption (\%)} = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100 \qquad \text{(Eq.II.3)}$$

Avec C_i et C_f étant la concentration initiale et la concentration finale exprimées en ng / mL.
Tous les essais (filtration et agitation) ont été réalisés en triplicata.

3.1. Adsorption des mycotoxines par filtration

Cette méthode a été choisie parce qu'elle est proche des conditions naturelles ; elle consiste à recouvrir le fond d'un entonnoir avec du coton hydrophile sur lequel on dépose des masses constantes de biochar qui sont les suivantes ; 25, 100, 175, 250, 500 et 1000 mg pour l'adsorption de l'OTA et 25, 45, 60, 80 et 100 mg pour d'adsorption des aflatoxines.
Par la suite on fait passer 5 mL de la solution eau-méthanol 50/50 (v/v) contenant la mycotoxine à la concentration voulue (en moyenne 32 ng/mL pour l'OTA et 1100 ng/mL pour les aflatoxines) sur le biochar. Le temps de contact dure entre 1 à 2 min.
Le filtrat est récupéré et filtré à l'aide d'une seringue puis analysé par HPLC ; la différence entre la concentration initiale et finale constitue la quantité de mycotoxine captée par le biochar.

3.2. Adsorption par agitation

L'agitation est une méthode d'adsorption sous conditions expérimentales améliorées et l'adsorption des mycotoxines par les différents biochars dépend de plusieurs facteurs comme les propriétés intrinsèques du biochar, des conditions d'essais et de la durée du temps contact entre le biochar et la mycotoxine testée. En ce sens nous avons voulu étudier les effets de différents paramètres importants comme le pH, la masse de biochar utilisée, la température de production du biochar et le temps de contact.

3.2.1. Etude de l'effet de la température de production du biochar sur l'adsorption des mycotoxines

La température de pyrolyse est un paramètre important qui joue sur les propriétés physico-chimiques d'un biochar ; afin d'étudier les effets de la température de production des biochars sur l'adsorption des mycotoxines, 100 mg et 1000 mg de chaque biochar issu de coques prétraitées ou non et produits à 400, 600 et 800°C ont été mis sous agitation dans un tube Falcon de 50 mL avec 5 mL du mélange eau-méthanol 50:50 (v/v) contenant des aflatoxines à 1100 ng/mL et de l'OTA à 38 ng/mL respectivement.

Apres agitation à 500 vibrations / min pendant 45 min, 2 mL de chaque filtrat sont recueillis et filtrés à l'aide une seringue et sont ensuite analysés par HPLC pour déterminer les concentrations résiduelles en mycotoxine.

3.2.2. Étude l'effet de la masse de biochar utilisée sur l'adsorption des mycotoxines

Le protocole consiste à placer chaque masse de biochar (mentionnée ci-dessus) avec 5 mL de la solution eau-méthanol 50:50 (v/v) contenant la mycotoxine (OTA : 32 ng / mL ; aflatoxines : 1100 ng / mL) dans un tube Falcon de 50 mL ; et le tout est agité pendant 45 min à 500 vibrations par min.

Après essai les filtrats sont recueillis et filtrés à l'aide d'une seringue et sont par la suite analysés par HPLC pour déterminer les concentrations résiduelles en OTA et en aflatoxines.

3.2.3. Étude de l'effet du pH sur l'adsorption des mycotoxines

Le pH est un paramètre qui joue sur l'adsorption des molécules ioniques ou ionisées. De plus le biochar est destiné à être utilisé en agriculture dans des sols pouvant avoir des pH divers ou en alimentation animale sachant le pH varie en fonction du niveau du tractus digestif.

Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption des mycotoxines par les différents biochars, le pH du mélange eau-méthanol 50:50 (v/v) contenant des aflatoxines à 1100 ng / mL et de l'OTA à 32 ng / mL a été ajusté à 4.15, 6.54 et 9.05 en utilisant des solutions de HCl ou NaOH à 1 M.
Des masses de 100 mg (essai sur aflatoxines) et 250 mg (essai sur OTA) de chaque biochar ont été mises en contact avec 5 mL du mélange eau-méthanol 50:50 (v/v) contenant des aflatoxines et de l'OTA (aux concentrations mentionnées ci-dessus) à pH 4.15, 6.54 et 9.54 dans un tube Falcon de 50 mL, sous une agitation constante de 500 vibrations / min pendant 45 min. Ensuite 2 mL de chaque filtrat sont recueillis et filtrés avec une seringue et sont par la suite analysés par HPLC pour déterminer les concentrations résiduelles en mycotoxines.

3.2.4. Étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des mycotoxines

Les essais d'adsorption des mycotoxines en fonction du temps ont permis d'étudier leurs vitesses de sorption et les conditions d'équilibre, car l'étude de la cinétique permet de décrire la diminution de la concentration en mycotoxine dans la solution en fonction du temps de contact avec le biochar.
Respectivement 100 et 250 mg de biochar ont été utilisés pour les essais sur les aflatoxines à (1100 ng / mL) et sur l'OTA (32 ng / mL).
Le biochar a été mis en contact avec 5 mL du mélange eau-méthanol 50:50 (v/v) contenant des aflatoxines et de l'OTA (aux concentrations mentionnées ci-dessus) dans un tube Falcon de 50 mL, sous une agitation constante de 500 vibrations / min pendant 45 min, puis un prélèvement est effectué chaque 15 min afin de suivre l'évolution de la sorption de la mycotoxine en fonction du temps.
Après chaque prélèvement, 1.5 mL de chaque filtrat sont recueillis et filtrés avec une seringue et sont par la suite analysés par HPLC pour déterminer les concentrations résiduelles en mycotoxines.

3.3. Étude des isothermes d'adsorption des mycotoxines

Au total, 6 échantillons de biochars (issus de coques brutes et prétraitées) ont été utilisés pour l'adsorption des mycotoxines et les essais ont été réalisés à température ambiante.
Pour construire l'isotherme d'adsorption ; respectivement 100 et 250 mg de chaque biochar ont été utilisés pour les essais sur les aflatoxines à 409, 846, 1056 et 1425 ng / mL et sur l'OTA à 35, 55, 75 et 100 ng / mL.

Le biochar a été mis sous agitation constante à 500 vibrations par min avec 5 mL du mélange eau-méthanol 50/50 (v/v) contenant des aflatoxines et de l'OTA (aux concentrations mentionnées ci-dessus) dans un tube Falcon de 50 mL, puis un prélèvement est effectué chaque 15 min afin de suivre l'évolution de la sorption de la mycotoxine en fonction du temps (pour la construction des modèles cinétiques)

Après agitation, 2 mL de chaque filtrat sont recueillis et filtrés avec une seringue et sont par la suite analysés par HPLC pour déterminer les concentrations résiduelles en mycotoxines.

A partir de cette concentration résiduelle, la capacité d'adsorption à l'équilibre est calculée à l'aide de l'équation (Eq. I.1).

$$q_e \text{ (ng / mg)} = \frac{(Co - Ce) * V}{m} \qquad \text{(Eq.II.4)}$$

Avec C_0 et C_e étant la concentration initiale et la concentration à l'équilibre exprimées en ng / mL, V (mL) est le volume de la solution de l'adsorbat, et m (mg) représente la masse de l'adsorbant (biochar) utilisée.

Le mécanisme d'adsorption des mycotoxines a été étudié en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich et l'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée en appliquant les modèles cinétiques du premier et second ordre.

- Modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir (Eq. I.2) donne la forme suivante :

$$C_e/q_e = 1/q_m C_e + 1/q_m K_L \qquad \text{(Eq.II.5)}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m.K_L$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre q_m et K_L

- Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l'équation de Freundlich (Eq. I.3) s'exprime comme suit :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \qquad \text{(Eq.II.6)}$$

Les constantes de Freundlich, K_F et n peuvent être obtenus à partir de la courbe de Log q_e versus Log C_e. Le tracé devrait donner une ligne droite avec une pente de l/n et une ordonnée à l'origine de Log K_F

- Essais de désorption des mycotoxines

L'étude de la désorption permet d'observer le détachement des mycotoxines adsorbées sur le biochar. Afin d'évaluer la force de la liaison biochar-mycotoxine nous avons réalisé l'essai suivant.

Respectivement 100 et 250 mg de biochar préalablement contaminé par des aflatoxines à 1100 ng / mL et par l'OTA à 35 ng / mL ont été séchés et mis sous agitation dans un volume de 5 mL

d'un mélange eau-méthanol 50:50 (v/v) à 500 vibrations par min pendant 45 min dans un tube Falcon de 50 mL, suivi d'un passage aux ultrasons pendant 20 min.
Après filtration et analyse par HPLC, les concentrations résiduelles en mycotoxines ont été déterminées.

4. Analyse des mycotoxines par HPLC

Elle consiste à séparer les molécules sur la base de transfert de masse entre phase liquide et phase stationnaire à travers une colonne chromatographique.
Il est recommandé de réaliser au 3 à 5 points pour la courbe d'étalonnage. La concentration de l'échantillon à analyser doit se situer dans la gamme de concentration des étalons (dilution parfois nécessaire).
La préparation des étalons se fait à partir d'une solution standard d'aflatoxines totales (TSL 108) de concentration 5µg/ml (2µg/ml AFB1, 2µg/ml AFG1, 0.5µg/ml AFB2, 0.5µg/ml AFG2) et d'une solution standard aflatoxine (TSL 504) de concentration 10µg/ml.
Les concentrations des mycotoxines sont déterminées par le calcul de l'aire des pics obtenus sur les chromatogrammes des échantillons et à l'aide de la courbe de calibration.

4.1. Ochratoxine A

L'OTA a été quantifiée par HPLC avec un détecteur à fluorescence (Shimadzu RF 20A, Japan) (Nakajima *et al.,* 1997). Les conditions d'utilisation sont les suivantes : injection d'un volume de 100 µL dans une colonne HPLC de type C18 (reverse-phase), la pré-colonne est thermostatée et contrôlée à 35°C sous un flux isocratique de 1 mL min^{-1} de phase mobile (méthanol/eau/acide acétique, 69/30/1). La longueur d'onde d'excitation est de 333 nm et la longueur d'onde d'émission est de 460 nm. Les constantes ont été calculées à partir de la courbe de calibration établie du standard OTA (1 µg mL^{-1}; ref PD 226 R. Biopharm Rhône Ltd, Glasgow, UK).
Les concentrations en OTA sont déterminées par le calcul de l'aire des pics obtenus sur les chromatogrammes des échantillons et à l'aide de la courbe de calibration obtenue à partir du standard OTA (1 µg.mL^{-1}; ref PD 226 R. Biopharm Rhône Ltd, Glasgow, UK).

4.2. Aflatoxines

Les aflatoxines ont été quantifiées par HPLC avec un détecteur à fluorescence (Shimadzu RF 20A, Japan) (Nakajima *et al*., 1997) après dérivatisation post-colonne avec un système électrochimique (Kobra Cell™ R. Biopharm Rhône Ltd, Glasgow, UK).

Les conditions d'utilisation sont les suivantes : injection d'un volume de 100 µL dans une colonne HPLC de type C18 (reverse-phase), la pré-colonne est thermostatée et contrôlée à 40°C sous un flux isocratique de 0.8 $mL.min^{-1}$ de phase mobile (eau / méthanol, 55:45 avec 350 µL d'acide nitrique 4 M et 119 $mg.L^{-1}$ de bromure de potassium). La longueur d'excitation est de 362 nm et la longueur d'émission est de 425 nm.

Les concentrations en aflatoxines sont déterminées par le calcul de l'aire des pics obtenus sur les chromatogrammes des échantillons et à l'aide de la courbe de calibration obtenue à partir du standard du mix aflatoxines composée de la B1, B2, G1 et G2 (ref TSL-108 R. Biopharm Rhône Ltd, Glasgow, UK).

III. Essais des biochars sur les moisissures toxinogènes

Les moisissures toxinogènes sont responsables de la production des mycotoxines dans certaines conditions ; l'objectif de cette étude est de voir l'effet du biochar sur deux souches de moisissures toxinogènes, il s'agit d'*Aspergillus flavus* (productrice d'aflatoxines*)* et *Aspergillus carbonarius* (productrice d'ochratoxine A).

Les essais sont effectués en duplicata.

1. Préparation du milieu de culture

Le milieu PDA (potato dextrose agar) est utilisé pour la culture et la numération des moisissures toxinogènes.

La préparation est la suivante :

Extrait de pomme de terre	4 g
Glucose	20 g
Agar	15 g
Eau distillée	1 litre

Stériliser à l'autoclave à 121°C pendant 15 min, le pH final est de 5.6 (pH obtenu en utilisant de l'acide tartrique).

2. Essais biochar sur moisissures toxinogènes

Afin de voir l'effet du biochar sur les deux souches de moisissures (*Aspergillus flavus* et *Aspergillus carbonarius*) plusieurs tests ont été réalisés sur les différents biochars.

Les différents biochars sont pesés (200 mg) et mis dans des vials pour ensuite être stérilisés à 200°C pendant 1 h.

Tous les essais ont été effectués en duplicata selon les protocoles suivants :

2.1. Essais par dispersion, en tas et par confrontation

Ils consistent à déposer de l'eau physiologique sur une boite de pétri avec du PDA contenant des moisissures complètement développées pour récolter la suspension de conidies en aspirant l'eau déposée après avoir secoué la boite de PDA ; puis la concentration de conidies est ajustée à 1.0 x 10^4 cellules / mL en observant les conidies dans un hémocytomètre sous un microscope. Par la suite, les 200 mg de biochar sont étalés sur toute la surface de la boite contenant du PDA (dispersion) ; ou déposés en un seul point (tas) ; ou déposés en une seule bande au beau milieu de la boite (confrontation).

Chaque boite est inoculée avec 10 µL de chaque suspension de conidies ; l'inoculum est déposé au milieu de la boite pour les deux premiers cas (biochar en tas et biochar dispersé) ; pour le cas du biochar déposé en bande, l'inoculum est déposé loin de la bande afin de voir si la bande ferait office de barrage (test de confrontation).

Tous les essais sont incubés dans un incubateur à 25°C pendant 5 jours.

Après 24 h d'incubation, la croissance du mycélium est notée et observée tous les jours en prenant des photographies de chaque boîte de pétri et en mesurant le diamètre de la surface du mycélium.

2.2. Essais par immersion de biochar le milieu PDA

Les 200 mg de biochar sont versés dans une boite de pétri contenant du PDA tiède, puis le tout est mélangé et laissé à température ambiante jusqu'à refroidissement.

En parallèle on procède à une culture des moisissures sur PDA pour récolter les conidies ; 100 µL de la suspension de conidies à 1.0 x 10^4 cellules / mL seront prélevés et déposés sur la boite contenant le biochar + l'agar.

Les boites sont incubées dans une étuve à 25°C pendant 5 jours ; la taille du mycélium (mesure du diamètre) est mesurée et photographiée tous les jours afin de voir son évolution.

Le test d'immersion du biochar dans le PDA a été réalisé afin de voir si le biochar changerait la nature du milieu de culture ou s'il capterait des nutriments nécessaires au bon développement des moisissures toxinogènes.

2.3. Essais par inoculation de biochar dans la suspension de spores avant ensemencement

L'objectif de ces essais est d'étudier l'effet direct du biochar sur les spores après un long contact ; voir s'il peut capter des éléments indispensables au bon développement des spores.

Une suspension de conidies de moisissures toxinogènes est ensemencée avec 200 mg de biochar dans de l'eau physiologique sous agitation constant dans un bain marie thermostaté pendant 24 h à 25°C, puis 5 µL de la suspension à 1.0 x 10^6 cellules / mL sont prélevés pour être déposés sur des boites de pétri contenant du PDA.

Les boites sont incubées dans une étuve à 25°C pendant 5 jours ; la taille du mycélium est mesurée (mesure du diamètre) et photographiée tous les jours afin de voir son évolution.

CHAPITRE III : RÉSULTATS PRODUCTION ET CARACTÉRISATION DES BIOCHARS

Au terme de l'étude bibliographique, il apparait clairement que la contamination de certains aliments de base par les mycotoxines touche plusieurs pays en voie de développement. La présence des mycotoxines dans les aliments peut être la cause de diverses maladies notamment le cancer, des problèmes néphrologiques, etc.

La technique d'adsorption mettant en œuvre du biochar issu de résidus agricoles est en effet un moyen d'élimination de ces métabolites toxiques.

Ce chapitre présente et discute les résultats d'élaboration de trois biochars issus des coques de noix de cajou brutes ou prétraitées et leurs caractérisations. Il s'agit des résultats de :

- ✓ L'analyse élémentaire (C, H, N, S, O)
- ✓ Taux de cendres
- ✓ Teneur en matières volatiles
- ✓ pH
- ✓ Surface spécifique et volume microporeux
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB)
- ✓ Analyse thermogravimétrique (ATG)
- ✓ Infrarouge à transformé de Fourier (IRFT)

I. Prétraitement, production et caractérisation des biochars

Avant pyrolyse la coque de cajou brute a subi un prétraitement par extraction du baume afin d'aboutir à un nouvelle forme de biomasse (coque prétraitée) pouvant avant avoir des nouvelles caractéristiques et aussi un moyen potentiel de valorisation du baume.

Le baume est un coproduit de la coque qui peut être valorisé dans l'industrie de la peinture ; il peut aussi être un composant de certains produits phytosanitaires utilisés contre la lutte des insectes.

1. Extraction du baume (CNSL) avec un Extracteur de Solvant Accéléré (Accelereted Solvent Extractor, ASE)

Lors de l'extraction du baume à l'ASE, différents rendements d'extraction ont été obtenus et ils varient en fonction du solvant utilisé et de la durée et du nombre de cycles (Figure III.1).

Au premier cycle, les rendements d'extractions du CNSL sont les suivants ; 50.14 % en utilisant le mélange eau/méthanol 50/50 (v/v), 47.20 % pour l'eau, 46.36 % pour le méthanol, 39.86 % pour l'hexane et 39.10 % pour l'acétone.

Le meilleur rendement d'extraction du CNSL qui est de 50.14 % est obtenu avec le mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) ; suivi par l'eau et le méthanol qui ont un rendement moyen de 46 % et le rendement d'extraction pour l'hexane et l'acétone est le même avec 39 %. L'écart entre le rendement d'extraction le plus élevé (50.14 %) et le plus bas (39.10 %) est de 11,04 %.

En appliquant un 2ème cycle d'extraction sur le même échantillon (ayant déjà subi le premier cycle d'extraction), nous avons obtenu un rendement d'extraction de 14.49 % pour le mélange eau/méthanol 50/50 (v/v), 10.85 % pour l'eau et 9.05 % pour le méthanol. L'hexane et l'acétone ont donné un rendement d'extraction <1 % lors du second cycle ; ce qui montre leur inefficacité sur un échantillon ayant déjà subi une première d'extraction et surtout que les composés lipophiles ont été extraits dès le premier cycle.

Enfin l'application du 3ème et dernier cycle d'extraction sur le même échantillon (ayant subi le premier et deuxième cycle d'extraction) a donné les rendements d'extraction suivants ; 7,93 % pour le mélange eau/méthanol 50/50 (v/v), 7,54 % pour l'eau et 4,63 % pour le méthanol.

Les rendements d'extraction pour l'hexane et l'acétone restent logiquement inferieurs à 1%, c'est-à-dire aucune extraction du CNSL.

Cependant malgré la diminution des rendements d'extraction au cours des trois cycles ; les mélanges eau/méthanol 50/50 (v/v), l'eau et le méthanol n'ont montré leur limite qu'après le troisième cycle d'extraction et cela sans atteindre un rendement d'extraction nul.

Les plus grands rendements d'extraction du CNSL sont obtenus au cours du premier cycle d'extraction.

En comparant les différents rendements d'extraction obtenus à l'ASE et quel que soit le cycle (1, 2 et 3) ; selon leur efficacité d'extraction du CNSL, les solvants utilisés peuvent être classés dans un ordre croissant d'efficacité qui est le suivant ; mélange eau/méthanol 50/50 ; eau, méthanol ; hexane et acétone (même rendement).

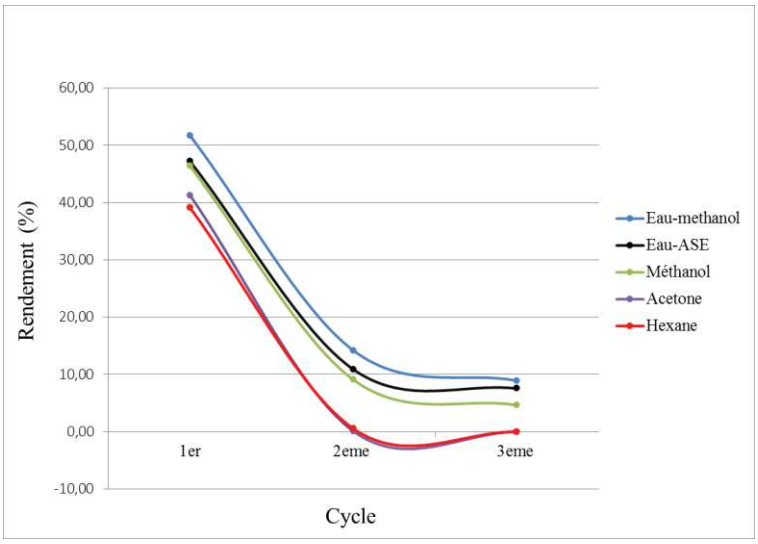


Figure III.1 : Extraction du baume à l'ASE

2. Extraction du baume (CNSL) à la rampe à pression atmosphérique

La Figure III.2 montre les résultats de l'extraction du baume à la rampe ; on observe une augmentation croissante du rendement d'extraction en fonction du temps de contact et du volume de solvant (eau) utilisé.

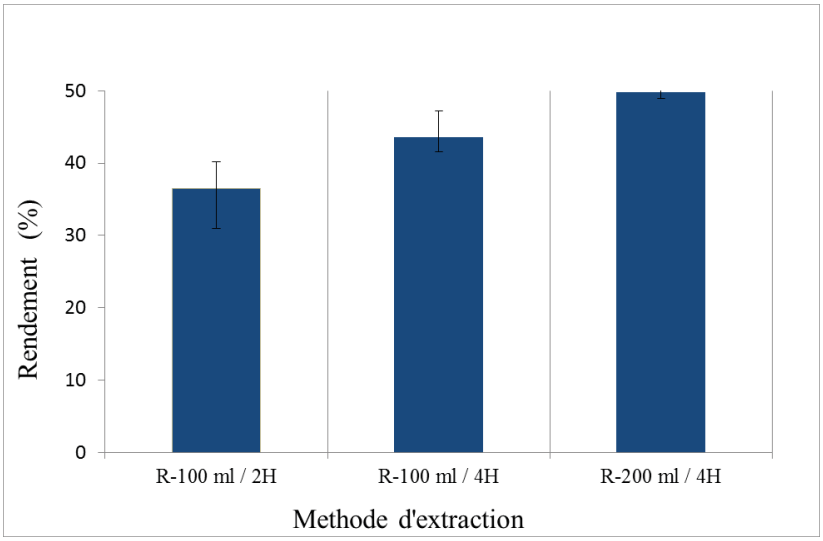


Figure III.2 : Extraction du baume à la rampe à pression atmosphérique

Selon les conditions expérimentales les rendements d'extraction du baume sont les suivants 36.49 %, 43.56 % et 49.81 % à 100 mL / 2 h ; 100 mL / 4h et 200 mL / 4 h respectivement.

Le meilleur rendement d'extraction est obtenu avec 200 mL / 4 h.

En comparant les différents rendements d'extraction obtenus à la rampe et à l'ASE on constate qu'à partir de 2 h de contact les rendements d'extraction à la rampe sont quasi égaux à ceux obtenus à l'ASE et après comparaison de tous les différents rendements d'extraction obtenus,

on peut classer (en terme d'efficacité) la méthode d'extraction à la rampe à 200 mL / 4 h en deuxième position (49.81 %) après celui obtenu à l'ASE à l'eau/méthanol (51.69 %).
L'extraction à la rampe avec 200 mL / 4 h a été choisie comme protocole final d'extraction du baume pour le prétraitement des coques avant pyrolyse car ce protocole garantit un rendement d'extraction élevé dans des conditions expérimentales simples avec de l'eau, solvant pas cher et non dangereux et ne nécessite pas l'utilisation de matériel d'extraction coûteux.

3. Production de biochar et caractérisation

3.1. Analyse immédiate

Une analyse immédiate et élémentaire (humidité relative, cendres, matières volatiles et carbone fixe) a été réalisée sur les deux précurseurs ; les résultats sont répertoriés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultats de l'analyse immédiate

Biomasse	Température pyrolyse (°C)	Humidité (%)	MV (%)	CF (%)	Cendres (%)	pH
Coque brute	0	6,60	-	-	-	-
	400	5,17	21,90	69,85	8,25	10,61
	600	5,21	14,08	77,39	8,53	9,83
	800	5,61	10,22	77,13	12,65	9,81
Coque prétraitée	0	5,85	-	-	-	-
	400	2,75	18,42	75,24	4,69	9,41
	600	2,65	9,44	83,85	4,07	9,99
	800	2,06	4,76	85,63	7,56	11,02

MV : Matières Volatiles
CF : Carbone Fixe

Le Tableau III.1 présente la composition des matériaux en matières volatiles, carbones fixes, cendres qui varient entre 4.76 et 21.90 % ; 69.85 et 85.85 % ; 4.07 et 12.65 % respectivement. Les coques brutes et prétraitées ont des teneurs en humidité de 6.60 et 5.85 % respectivement ; et les biochars issus des coques brutes ont une teneur en humidité moyenne de 5.35 %, tandis que ceux issus des coques prétraitées ont une teneur en humidité moyenne de 2.66 %.

Les coques de cajou prétraitées présentent des teneurs en matières volatiles et les taux de cendres les plus faibles ; ces résultats peuvent s'expliquer par la diminution de la teneur en baume dans les coques après prétraitement.

Pour tous les biochars, on observe une diminution de la teneur en matière volatiles en fonction de l'augmentation de la température de pyrolyse ; les teneurs en matières volatiles les plus élevées sont observées pour les biochars produits à 400°C (18.42 et 21.90 %) ; car à cette température la décomposition thermique de la biomasse est incomplète.

A températures de production égales, les biochars issus des coques prétraitées par extraction du baume ont des taux de cendres deux fois inférieurs comparés à ceux issus des coques brutes ; or dans la littérature il est dit que moins il y a de cendres, plus le charbon produit présentera potentiellement des caractéristiques poreuses importantes et un pourcentage de carbone élevé (García *et al.,* 2013). A l'inverse des matières volatiles, les teneurs en cendres augmentent logiquement avec l'augmentation de la température de pyrolyse.

Les résultats des pourcentages en carbone fixe montrent une augmentation de ces derniers avec l'augmentation de la température de pyrolyse et les biochars issus des coques prétraitées présentent les meilleurs pourcentages en carbone fixe, variant entre 75.24 et 83.85 %.

Les résultats des mesures du pH des différents biochars montrent des pH qui varient entre 9.41 et 11.02 en fonction des précurseurs et des températures de pyrolyses appliquées ; tous les biochars ont des pH alcalins et le prétraitement des coques augmente légèrement la valeur des pH. Ces résultats sont en adéquation avec ceux trouvés dans la littérature ; car selon Zhao *et al.* (2013) le pH de biochars issus de biomasses agricoles varie entre 8.8 et 10.8 selon les conditions de pyrolyse et en fonction du précurseur (biomasse) utilisé.

3.2. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents biochars (carbone, hydrogène, azote) ainsi que les rendements obtenus sont répertoriés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Résultats de l'analyse élémentaire

Biomasse	Température pyrolyse (°C)	Composition élémentaire			Rendement Biochar (%)
		C (%)	H (%)	N (%)	
Coque brute	0	50,04	6,89	0,42	-
	400	70,04	3,65	0,61	25,02
	600	83,51	2,06	0,59	23,13
	800	87,42	0,85	0,89	21,54
Coque prétraitée	0	55,99	6,99	0,50	-
	400	75,35	4,12	1,46	23,18
	600	82,70	2,43	2,40	21,07
	800	83,38	1,46	1,50	19,56

Avant pyrolyse les coques de cajou brutes et prétraitées sont composées de carbone à des pourcentages de 50.04 et 55.99 % respectivement.

Leur composition respective en hydrogène est de la même (en moyenne 6.94 %) ; et l'élément azote a aussi été détecté, mais son pourcentage centésimal est inférieur 1 % dans les deux précurseurs. Quant au soufre, sa présence n'a été détectée dans aucun des deux précurseurs.

Selon Rashidi *et al.* (2012), un matériau ligno-cellulosique est composé en moyenne de 48 % de carbone, 6 % d'hydrogène, 45 % d'oxygène ; le reste étant constitué des matières inorganiques.

Ainsi par comparaison avec ces différentes valeurs, les biomasses utilisées dans cette étude sont bien dans cette fourchette. Lorsqu'un matériau (précurseur) issu de résidus agricole par exemple a un pourcentage de carbone élevé c'est-à-dire > 40 %, ce matériau fera un précurseur prometteur pour la production de biochar. Par conséquent, les coques de noix de cajou ayant un taux de cendres relativement faible et un pourcentage de carbone supérieur à 40, devraient être des bons adsorbants.

Après carbonisation et au-delà de 400°C, on observe pour tous les biochars un pourcentage en carbone > 80 %. En effet, lors de la carbonisation ou pyrolyse, un matériau carboné (biochar) est obtenu du fait de la volatilisation de l'hydrogène, de l'oxygène, et de l'azote présents dans la biomasse.

La carbonisation a permis d'augmenter le pourcentage de carbone dans les biochars allant de 50.04 % à 87.42 % pour les biochars issus des coques de cajou brutes et de 55.99 % à 83.38 % pour les biochars issus des coques de cajou prétraitées.

Lorsque la température de carbonisation atteint les 800°C, la dégradation thermique des matériaux engendre suivant la nature de ces derniers une perte de masse conséquente. La dégradation thermique des matériaux conduit à la formation de produits gazeux tels que CO, CO_2, des hydrocarbures légers et lourds que l'on retrouve sous forme condensée à température ambiante, etc. Ainsi en fonction de la nature et de la morphologie d'un précurseur une perte de masse de plus de 70 % peut être observée après la carbonisation. Par conséquent, dans cette étude, les rendements en biochars varient entre 19.56 et 25.02 % en fonction de la température de pyrolyse et du type de biomasse.

Pour tous les biochars, une augmentation de la température de pyrolyse entraine une diminution du rendement en biochar et les coques brutes ont donné des rendements en biochar légèrement plus élevés.

Quant aux teneurs en hydrogènes des différents biochars, elles baissent avec l'augmentation de la température de pyrolyse et à l'inverse les pourcentages en azote augmentent avec cette

dernière et le prétraitement des coques augmente légèrement les teneurs en azote (Tableau III.2).

3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Selon Fisher *et al.* (2002) la décomposition de la lignine commence à des températures relativement basses (160-170°C) et continue jusqu'à 900°C ; la plus grande perte de masse est observée dans l'intervalle de température comprise entre 200°C et 600°C. Cette perte de masse correspond à la libération du CO_2 et CH_4 sous l'effet de la température. En général, ces gaz proviennent de la dégradation de l'hémicellulose qui intervient vers des températures comprises entre 190°C et 320°C, la cellulose se dégrade à son tour vers 280°C et 400°C.

Par ailleurs les Figures III.3 et III.4 permettent de voir l'évolution de la perte de masse caractérisée par les pics de la courbe correspondant au rendement en biochar. Le premier pic (le plus petit) est consécutif à une légère perte de masse qui correspond à l'humidité du précurseur vers les températures comprises entre 70 et 105°C et il est plus accentué pour les coques brutes à cause de la présence du baume qui est thermosensible. Ce pic est observé sur les deux précurseurs, son intensité dépend du prétraitement et la de la teneur en humidité de chaque échantillon.

D'après García *et al.* (2012), il existe deux types d'humidités qui peuvent être observées dans une biomasse, il s'agit de l'humidité intrinsèque qui est propre au matériau sans l'effet de la teneur en eau de l'air ambiant et l'humidité extrinsèque, qui est impactée par la teneur en eau de l'air ambiant.

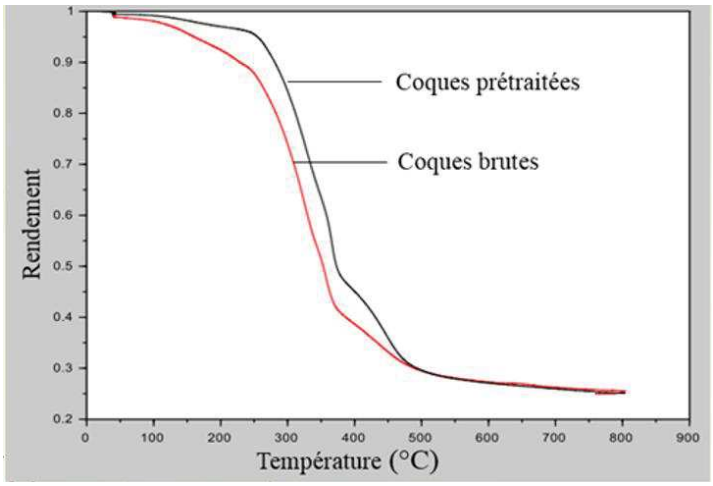


Figure III.3 : Suivi de la dégradation de la masse des coques de cajou en fonction de la température

En observant la Figure III.3, il apparait que la dégradation de masse la plus importante s'observe dans l'intervalle de température compris entre 250°C et 500°C. En effet, cette dégradation de

masse est due à la libération de CO_2, CH_4 et CO. Ces gaz proviennent en particulier de la dégradation de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine qui composent ces deux biomasses.

Par ailleurs le suivi de la décomposition des extractibles et autres composés organiques a montré que leur décomposition thermique débute autour de 100°C, et la plus grande perte en masse est observée aux alentours de 350°C et se stabilise à partir de 500°C (Figure III.4).

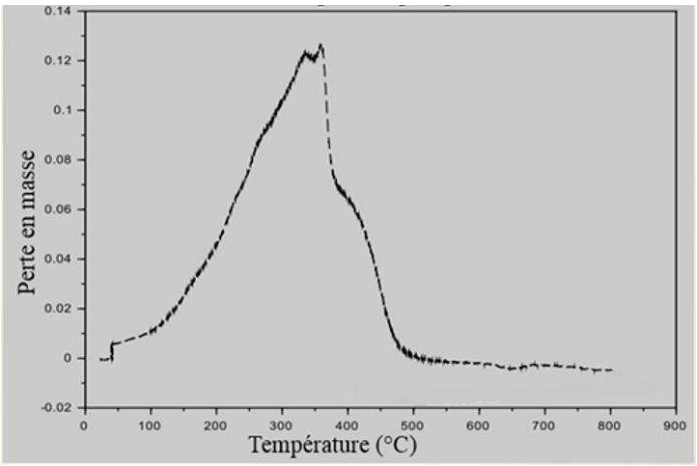


Figure III.4 : Suivi de la décomposition thermique des extractibles et autres composés organiques

3.4. Surface spécifique et volume microporeux

La surface spécifique du biochar est un des paramètres caractéristiques importants dans les réactions d'adsorption puisqu'elle traduit un équilibre solide/liquide. Le Tableau III.3 regroupe les différentes valeurs obtenues lors des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone. Dans ce tableau, la surface spécifique des biochars issus des coques brutes varie entre 151 et 306 m^2/g, alors que celle des biochars issus des coques prétraitées varie entre 145 et 255 m^2/g.

La température de pyrolyse est un paramètre qui affecte fortement la surface spécifique car on observe une augmentation graduelle de cette dernière avec l'augmentation de la température de production du biochar.

L'augmentation de la surface spécifique en fonction de la température de pyrolyse est due à la décomposition des composés organiques (hémicellulose, cellulose, lignine) et à la libération rapide du H_2 et du CH_4, car plus la température augmente et plus la décomposition thermique de la biomasse est poussée, ce qui entraine une densité et un volume microporeux importants.

Pour les biochars issus des coques brutes et produits à 400, 600 et 800°C les valeurs des volumes microporeux sont respectivement 0,05, 0,09 et 0,11 cm^3/g et 0,04, 0,08 et 0,09 cm^3/g (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Paramètres structuraux et poreux des biochars issus de coques brutes

Biomasse	**coques brutes**			**coques prétraitées**		
Température de pyrolyse (°C)	800	600	400	800	600	400
Surface spécifique (m^2/g) #	306	250	151	255	225	145
Volume microporeux (cm^3/g) §	0,11	0,09	0,05	0,09	0,08	0,04

#Théorie de Langmuir ; §Volume microporeux déterminé à p/p 0,028 atm

La Figure III.5 représentant les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 273 K lors de la détermination des surfaces spécifiques des biochars confirment le rapport entre le pourcentage en carbone d'un charbon et la surface spécifique qu'il peut développer. Il apparait une proportionnalité entre la surface spécifique du biochar et la quantité de CO_2 adsorbée. Le biochar obtenu à 800°C issu de coques brutes ayant la plus grande surface spécifique (306 m²/g) a adsorbé plus de 60 cm^3 en volume de CO_2 pour 1 g.

En se basant sur la classification faite par l'IUPAC, ces isothermes sont toutes du type I révélant ainsi le caractère microporeux des biochars.

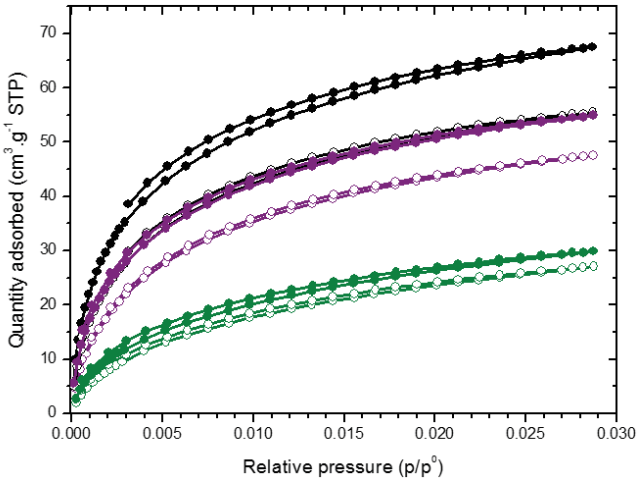


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 273 K (0°C) pour les biochars issus de coques brutes (ronds pleins) et les biochars issus de coques prétraitées (ronds vides). Code couleurs : traitements à 800°C représentés par les isothermes noirs ; traitements à 600°C représentés par les isothermes violets ; traitements à 400°C représentés par les isothermes verts.

3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.6 représente les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées sur les biochars issus de coques brutes produits à 400, 600 et 800°C.

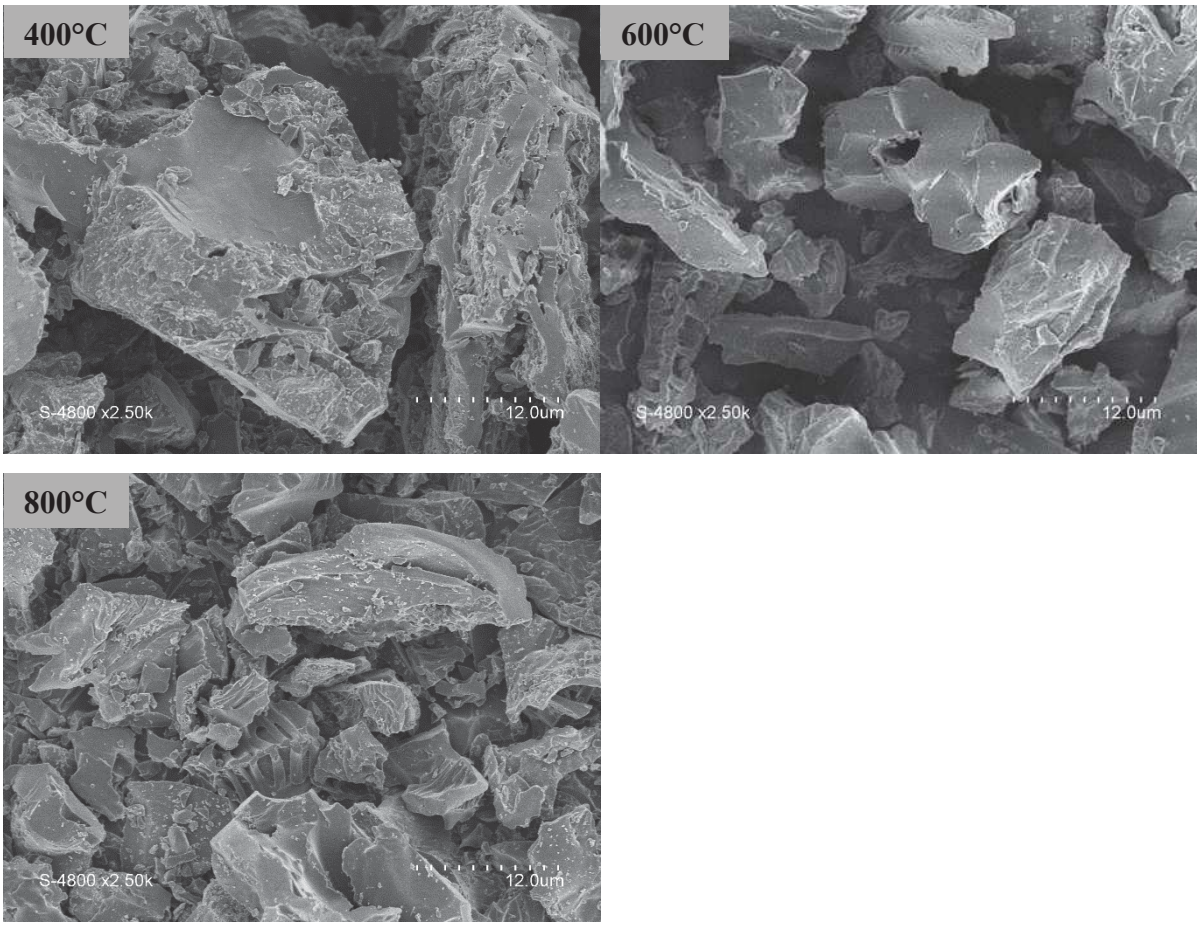


Figure III.6 : Topographie de la surface des biochars produits à 400, 600 et 800°C à partir des coques de noix de cajou brutes

Sur les images MEB, les micro et mésopores ne peuvent pas être mises en évidence ; mais néanmoins il est possible de voir des particules avec des formes et des tailles variées en fonction de la température de production du biochar.

Quant à la Figure III.7, elle représente les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) réalisées sur les biochars issus de coques de cajou prétraitées produits à 400, 600 et 800°C.

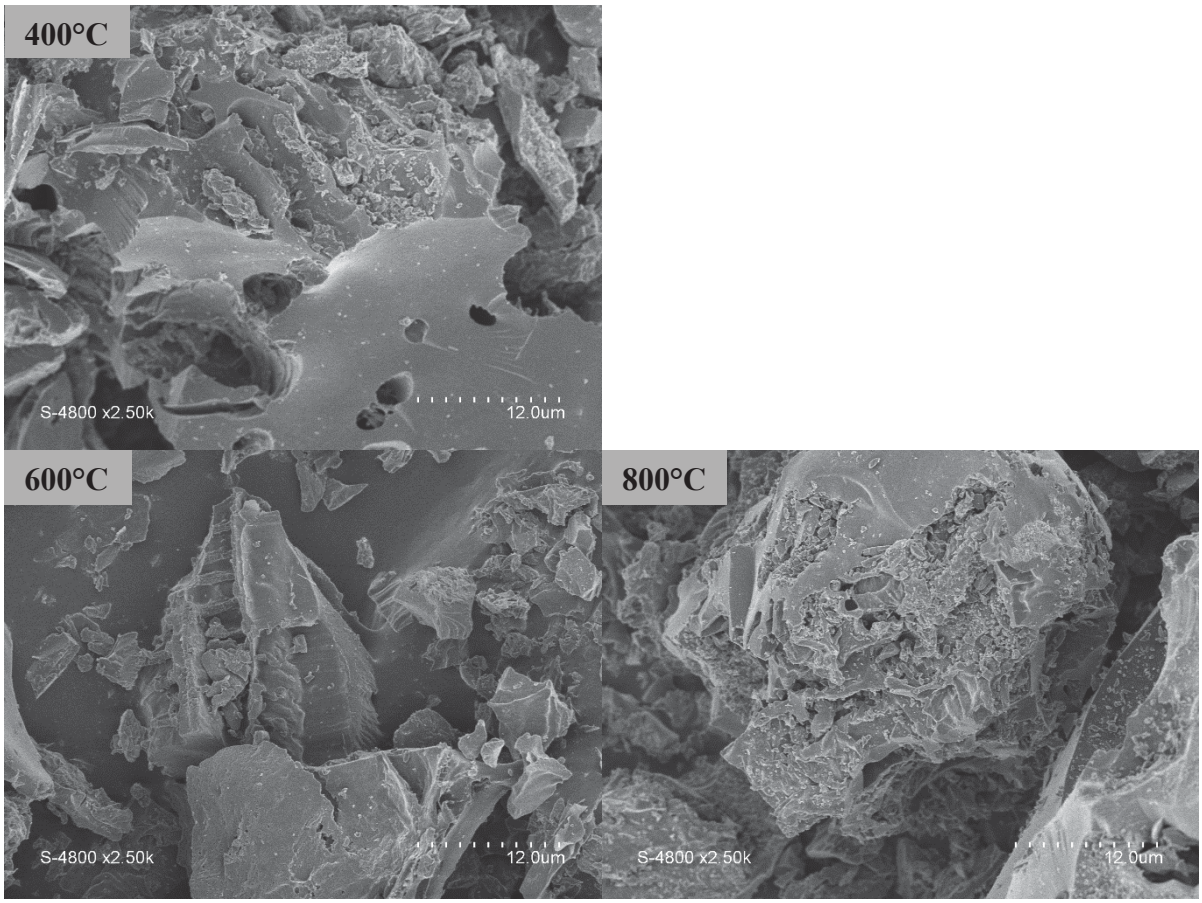


Figure III.7 : Topographie de la surface des biochars produits à 400, 600 et 800°C à partir des coques de noix de cajou prétraitées

Les images MEB des trois différents biochars issus de coques prétraitées montrent des particules avec des formes et des tailles variées en fonction de la température de production du biochar.

3.6. Infrarouge à transformé de Fourier (IRFT)

Les figures III.8a et IIII.8b présentent les résultats de l'analyse FTIR des biochars issus des coques de cajou, ces derniers se présentent comme des matériaux ayant très peu de groupements fonctionnels sauf pour le biochar produit à 400°C à partir de la coque brute où on observe la présence de bandes caractéristiques de certains groupements fonctionnels.

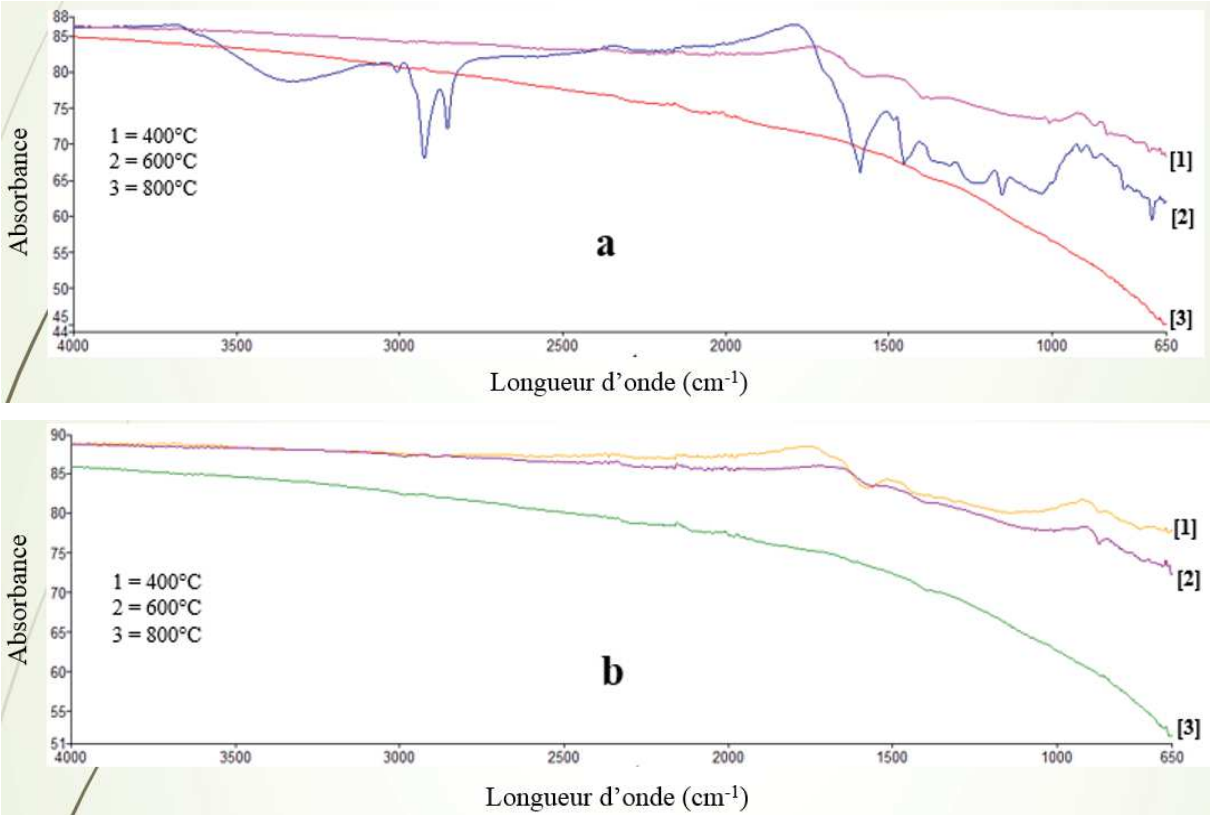


Figure III.8 : Spectres IR des différents biochars : a (biochars issus de coques brutes), b (biochars issus de coques prétraitées)

La bande située dans l'intervalle 3800-3200 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH.

Les bandes situées entre 3000 et 2800 cm^{-1} correspondent aux C-H aliphatiques symétriques et asymétriques qui ont graduellement baissé avec l'augmentation de la température de pyrolyse résultant de l'élimination des composés aux points d'ébullition bas.

Le pic à 1700 cm^{-1} est attribué à l'élongation des esters (C=O) et a baissé pour disparaitre ; quant au pic aux alentours de 1000 cm^{-1} il correspond aux groupements éthers (C-O) et est attribué à la décomposition de la cellulose et de la lignine.

Sur la base de ces résultats on peut observer que l'augmentation de la température de pyrolyse a entrainé une perte conséquente des groupements fonctionnels oxygénés ; ces résultats concordent avec ceux de l'analyse élémentaire.

Conclusion

Au terme de ce chapitre présentant les résultats du prétraitement, production et caractérisation, les biochars produits à partir des coques de noix de cajou apparaissent clairement comme étant des matériaux carbonés et poreux.

Une méthode simple et efficace de prétraitement des coques par l'extraction du baume a été développée et les rendements en biochars varient entre 21 et 25 % pour les biochars issus des coques brutes et de 19 à 23 % pour les biochars issus de coques prétraitées (l'extraction du baume n'affecte pas les rendements en biochar) avec un pourcentage de carbone variant entre 70 et 87 % en fonction de la température de pyrolyse et du précurseur (coque brute ou prétraitée).

La caractérisation poreuse des biochars réalisée par adsorption du dioxyde de carbone à 273 K a permis de déterminer les surfaces spécifiques que développent chacun des trois biochars issus des coques brutes et prétraitées. Les biochars produits à 800°C issus des coques brutes et prétraitées ont développé les plus grandes surfaces spécifiques (306 et 255 m^2/g respectivement).

L'analyse MEB a permis aussi de mieux observer le caractère poreux surfacique de chaque biochar ainsi que la morphologie des particules.

La température de pyrolyse semble être le paramètre principal qui détermine les différentes propriétés du biochar et tous les biochars ont un pH alcalin compris entre 9 et 11.

CHAPITRE IV

APPLICATION DES BIOCHARS POUR L'ADSORPTION DES MYCOTOXINES (AFLATOXINES ET OCHRATOXINE A) ET ÉTUDE DE LEURS EFFETS SUR LES MOISISSURES TOXINOGÈNES

Après avoir atteint le premier objectif de cette thèse qui consistait à produire des biochars à partir de coques de cajou brutes ou prétraitées, le deuxième objectif était l'utilisation de ces biochars pour la réduction des mycotoxines. En effet, à la suite l'étude bibliographique (Chapitre I), il est clairement apparu que la problématique de la contamination en mycotoxines touche sévèrement certaines régions du Mali (Tableau I. 12), et qu'il est bien possible de réduire cette contamination en utilisant des adsorbants.

Certains auteurs ont travaillé sur l'utilisation de charbons actifs commerciaux (assez onéreux) pour l'élimination de certaines mycotoxines, mais il y a très peu de données dans la littérature concernant l'utilisation de biochar produit à partir de résidus agricoles comme adsorbant pour réduire les mycotoxines ; les résultats qui seront issus de ces travaux peuvent être des alternatives pour la réduction des mycotoxines avec des moyens peu coûteux et applicables dans les pays en voie de développement.

Ainsi, des tests d'adsorption de mycotoxines ont été réalisés sur chacun des biochars issus de coques de noix de cajou brutes ou prétraitées avant de réaliser expérimentalement des isothermes d'adsorption et d'utiliser des modèles connus (Langmuir et Freundlich) pour les décrire.

Avant de pouvoir réaliser les isothermes d'adsorption, il a fallu au préalable faire une étude sur les paramètres qui influent sur l'adsorption (pH, masse de biochar, concentration en mycotoxines) et aussi faire une cinétique d'adsorption pour déterminer le temps de réaction, c'est-à-dire au bout de combien de temps (minutes voire heures), le point d'équilibre de l'adsorbé est atteint sur l'absorbant.

I. Résultats de l'adsorption des mycotoxines

Lors des premiers tests préalables d'adsorption, nous avons utilisé les mêmes masses de biochar et les mêmes concentrations en mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A) ; et nous avons vite constaté que dans les mêmes conditions d'essais, le biochar adsorbe beaucoup plus d'aflatoxines que d'OTA ce qui nous a conduit à réduire progressivement les masses de biochar

tout en augmentant les concentrations en aflatoxines afin de pouvoir déterminer les limites des capacités d'adsorption du biochar.

1. Résultats de l'adsorption des mycotoxines par filtration

Les tests d'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et OTA) par filtration ont été réalisés avec des masses de biochar variant entre 25 et 100 mg pour les essais sur les aflatoxines et 25 à 1000 mg pour les essais sur l'OTA. La concentration en mycotoxine dans 5 mL du mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) est en moyenne de 1100 ng/mL pour les aflatoxines et 32 ng/mL pour l'OTA.

- ✓ Adsorption des aflatoxines par filtration

Les résultats de l'adsorption des aflatoxines par filtration (court temps de contact) sont présentés dans sur la figure IV.1

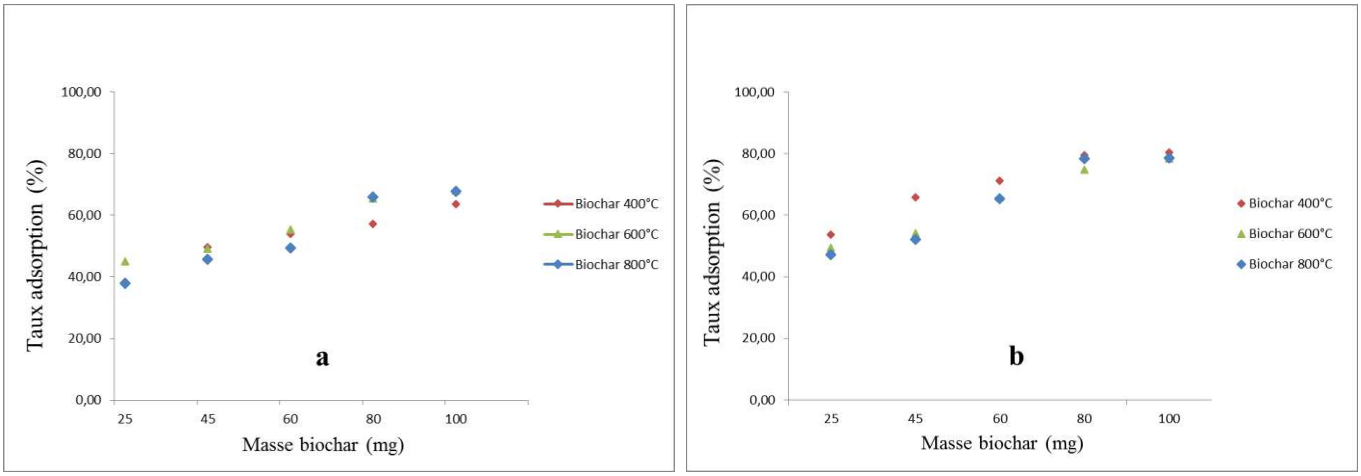


Figure IV.1 : Adsorption des aflatoxines (1100 ng/mL) par filtration : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

Les trois biochars produits à 400, 600 et 800°C ont presque les mêmes capacités d'adsorption à masses égales et pour la même origine de biomasse (coque brute ou prétraitée) ; la température de pyrolyse à très peu d'effets sur l'adsorption des aflatoxines par filtration. Les taux d'adsorption des aflatoxines (à 1100 ng/mL) pour 100 mg de biochars produits à 400°C, 600 et 800°C sont respectivement les suivants ; 63,57 %, 68,04 % et 67,75 % pour les biochars issus des coques de cajou brutes et de 76,69 %, 75,48 % et 75,87 % pour les biochars issus de coques prétraitées. Le prétraitement améliore légèrement capacité d'adsorption des biochars.

- ✓ Adsorption de l'OTA par filtration

Les résultats de l'adsorption de l'ochratoxine A par filtration (court temps de contact) sont présentés dans sur la Figure IV.2.

Les taux d'adsorption de l'OTA ont varié en fonction de la masse de biochar et de la température de pyrolyse.

En moyenne 1000 mg de biochars produits à 400, 600 et 800°C adsorbent l'OTA (à 32 ng/mL) respectivement aux taux suivants ; 29,00, 47,47 et 50,40 % pour les biochars issus des coques de cajou brutes et de 47,35, 63,26 et 67,75 % pour les biochars issus de coques prétraitées. Le prétraitement augmente capacité d'adsorption des biochars.

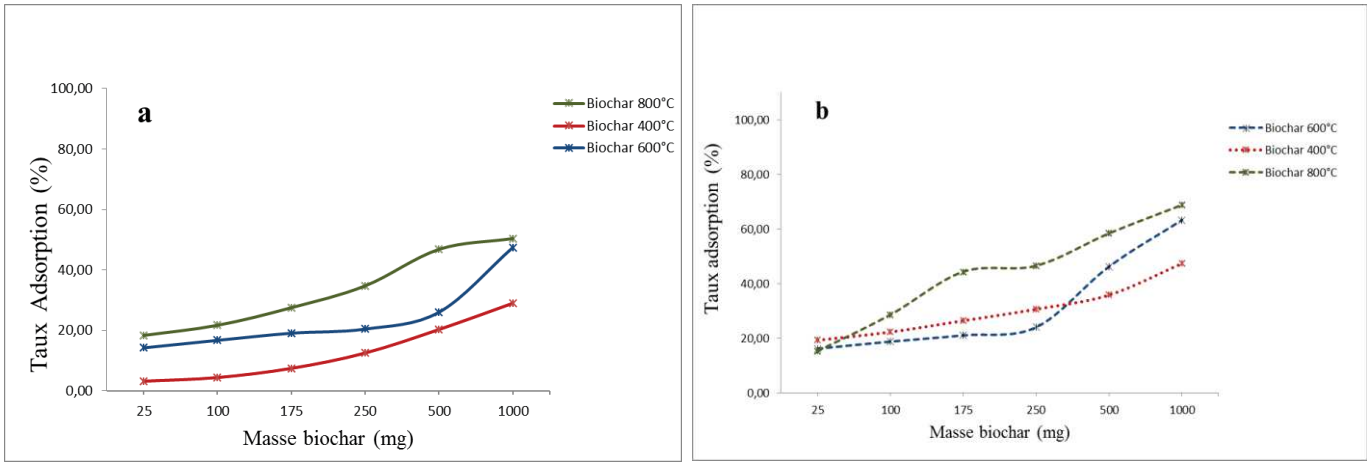


Figure IV.2 : Adsorption de l'ochratoxine A (32 ng/mL) par filtration : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

Les meilleurs taux d'adsorption de l'OTA par filtration sont obtenus avec les biochars produits à 800°C issus de coques prétraitées et de coques brutes qui sont de 67,75 et 50,40 % respectivement.

2. Résultats de l'adsorption des mycotoxines par agitation

Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des tubes falcon de 50 mL contenant de masses de biochar variant entre 25 et 100 mg pour les essais sur les aflatoxines et 25 à 1000 mg pour les essais sur l'OTA. La concentration en mycotoxine dans 5 mL du mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) est en moyenne de 1100 ng/mL pour les aflatoxines et 32 ng/mL pour l'OTA.

Ces essais ont permis de déterminer l'influence de certains paramètres importants comme la masse de biochar utilisée, la température de pyrolyse, le pH et le temps de contact sur l'adsorption des aflatoxines et de l'ochratoxine A par les différents biochars produits à 400, 600 et 800°C à partir des coques de noix de cajou brutes et prétraitées.

2.1. Effets de la masse de biochar utilisée et de la température de pyrolyse sur l'adsorption des mycotoxines

- ✓ Effets sur l'adsorption des aflatoxines

Les résultats de l'adsorption des aflatoxines (1100 ng/mL) par des masses de biochar variables et de la température de pyrolyse sont présentés dans sur la Figure IV.3.

Une augmentation du taux d'adsorption des aflatoxines a été observée avec l'augmentation de la masse de biochar. De même les masses de biochar les plus petites (25 mg) ont donné des taux d'adsorption assez élevés (> 40 %) pour tous les biochars.

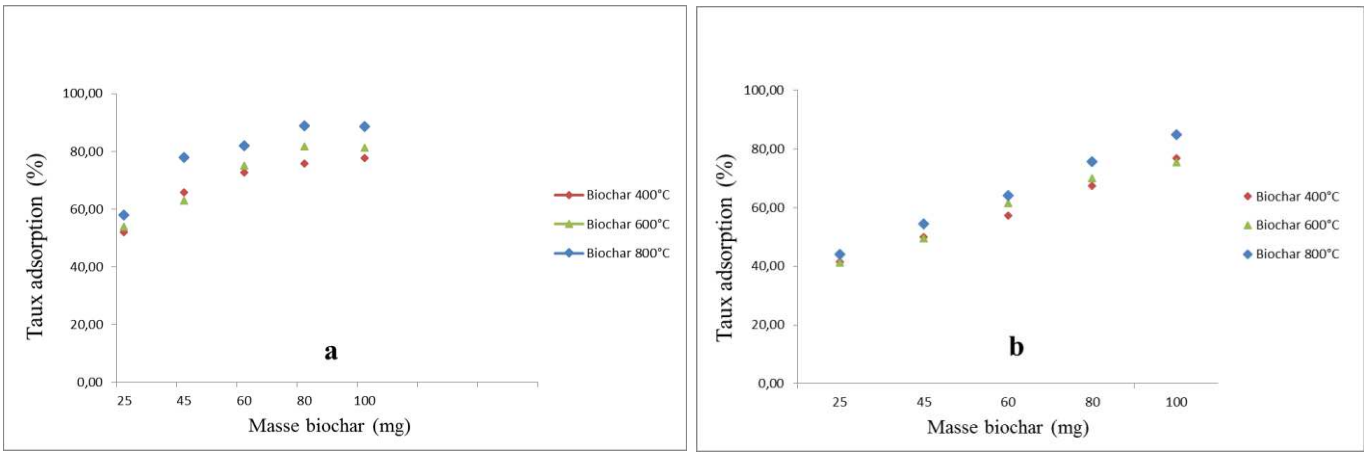


Figure IV.3 : Adsorption des aflatoxines en fonction de la masse de biochar et de la température de pyrolyse : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

Nous avons constaté que la température de production des biochars avait très peu d'effet sur l'adsorption des aflatoxines car dans les mêmes conditions d'essais et pour la même origine de biomasse, les différents biochars ont donné des taux d'adsorption assez proches. Pour 100 mg de biochar, les taux d'adsorption à 400, 600 et 800°C sont respectivement les suivants ; 77,62, 81,33 et 88,77 % pour les biochars issus de coques de noix cajou brutes et 76,89, 75,48 et 84,87 % pour les biochars issus de coques prétraitées. Le prétraitement des coques n'a ainsi pas d'influence sur l'adsorption des aflatoxines.

Les courbes d'adsorption des aflatoxines par les différents biochars ayant des allures assez linéaires (augmentation du taux d'adsorption avec la masse de biochar), nous avons choisi 100 mg de biochar comme masse de référence pour les essais de construction des isothermes d'adsorption.

- ✓ Effets sur l'adsorption de l'ochratoxine A

Les taux d'adsorption de l'OTA (32 ng/mL) varient en fonction de la masse de biochar utilisée et la température de pyrolyse. Une augmentation du taux d'adsorption de l'OTA a été observée avec l'augmentation de la température de pyrolyse. A partir de 500 mg de biochar, des taux d'adsorption très élevés et proches de ceux obtenus avec 1000 mg de biochar ont été obtenus. Les meilleurs taux d'adsorption de l'OTA sont obtenus pour les biochars produits à 800°C (Figure IV.4).

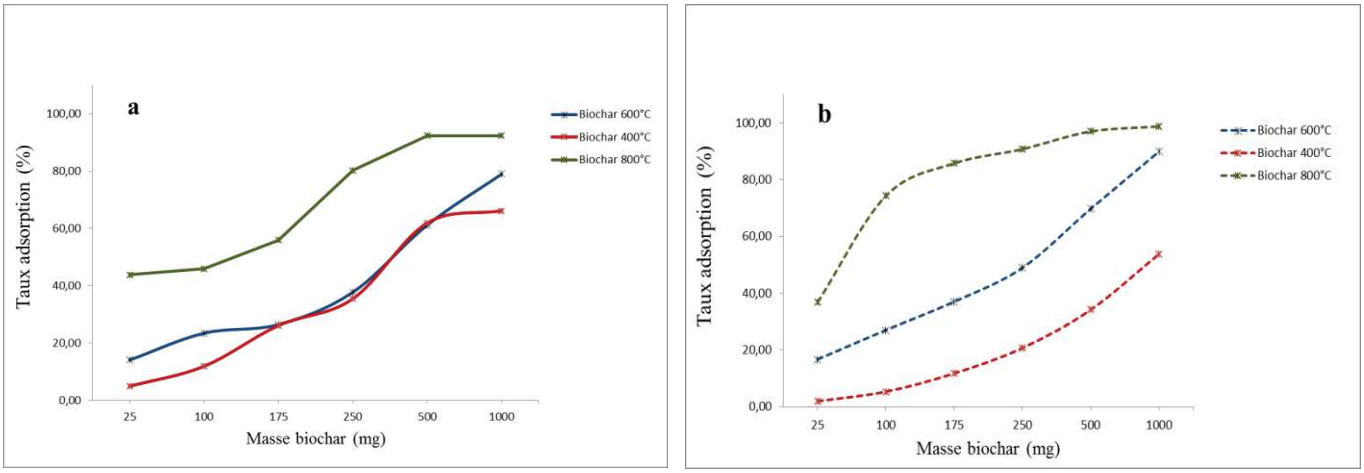


Figure IV.4 : Adsorption de l'ochratoxine A en fonction de la masse de biochar et de la température de pyrolyse : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

Afin d'éviter un surdosage en biochar inefficace, il serait donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant ≤ 500 mg. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons donc choisi de travailler avec des masses de biochar de 250 mg

Sous l'effet de l'agitation et du temps contact entre le biochar et l'OTA, le prétraitement semble avoir moins d'effets et les taux d'adsorption pour 1000 mg de biochar issus de coques de cajou brutes et prétraitées produits à 400, 600 et 800°C sont de 66,21, 78,98, 92,35 et 59,79, 90,88 et 97,77 % respectivement. L'agitation améliore le contact entre le biochar et l'OTA, ce qui favorise son adsorption l'adsorption.

2.2. Effets du pH sur l'adsorption des mycotoxines

- ✓ Effet du pH sur l'adsorption des aflatoxines

La Figure IV.5 montre les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption des aflatoxines.

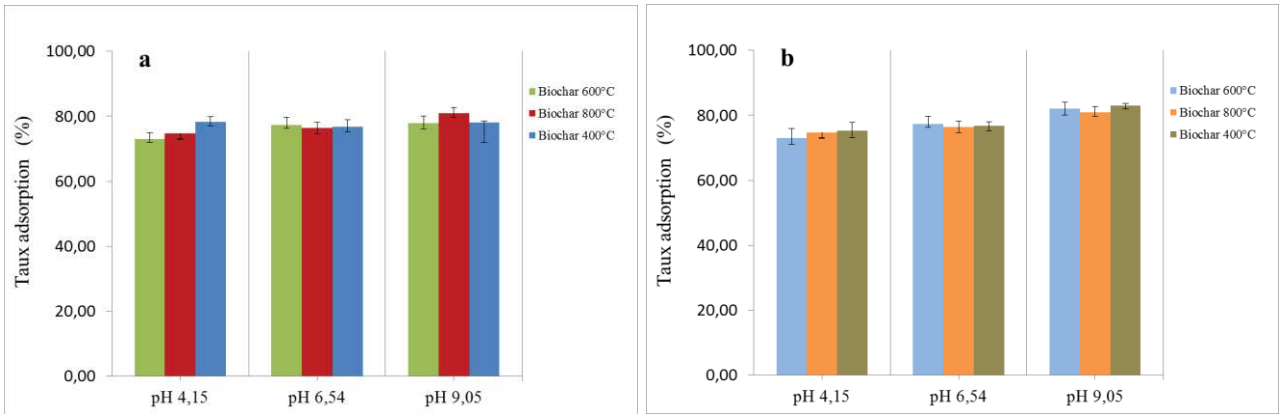


Figure IV.5 : Effets du pH sur l'adsorption des aflatoxines : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

A tous les pH testés (4,15, 6,54 et 9,05), les taux d'adsorption des aflatoxines par les différents biochars produits à 400, 600 et 800°C issus de coques cajou brutes et prétraitées varient en moyenne entre 76 et 80 %. Le pH n'a donc pas d'effet notable sur l'adsorption des aflatoxines.

- ✓ Effet du pH sur l'adsorption de l'OTA

Les essais ont été réalisés à pH 4,15, 6,54 et 9,05 et les résultats obtenus montrent un léger effet du pH sur l'adsorption de l'OTA par les différents biochars issus de coques de cajou brutes et prétraitées (Figure IV.6).

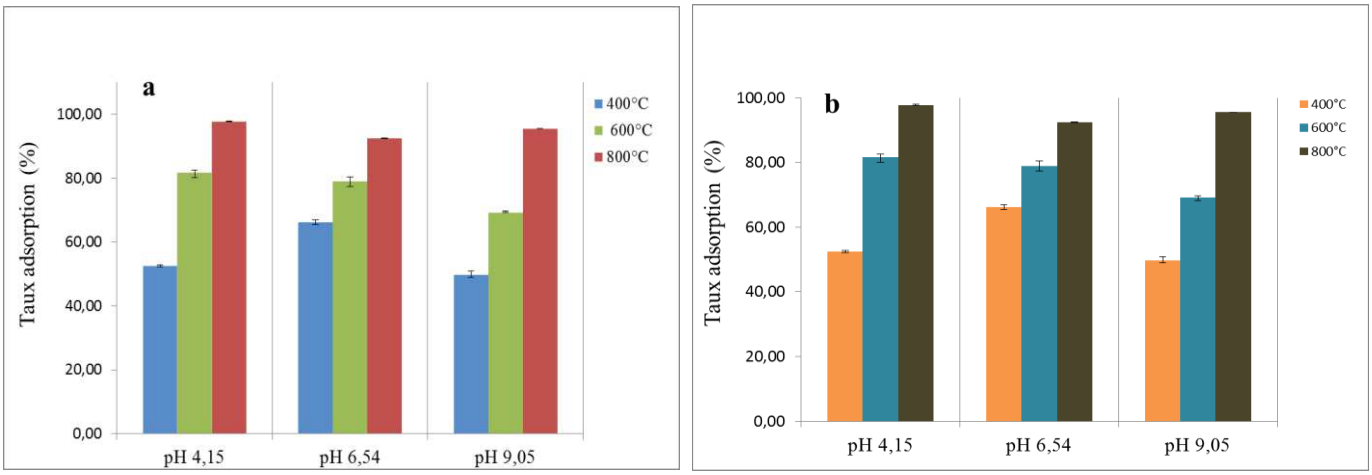


Figure IV.6 : Effets du pH sur l'adsorption de l'ochratoxine A : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

L'effet du pH sur l'adsorption de l'OTA est surtout lié à la température de production du biochar. Les biochars produits à 400 et 600°C sont légèrement affectés par le changement de pH.

Les meilleurs taux d'adsorption de l'OTA pour tous les biochars sont obtenus à pH 4,15 et pH 6,54.

2.3. Effets du temps de contact sur l'adsorption des mycotoxines

✓ Cinétique d'adsorption des aflatoxines

Les résultats de l'adsorption des aflatoxines en fonction du temps sont donnés sur la Figure IV.7. L'adsorption des aflatoxines par les différents biochars est rapide et la plus grande quantité d'aflatoxines est adsorbée dans les 10 premières min de contact et en moyenne l'équilibre est atteint après 15 min de contact et au-delà de cette durée on ne remarque plus de sorption supplémentaire d'aflatoxines. Le prétraitement des biochars et la température de pyrolyse n'ont pas d'effets sur les cinétiques d'adsorption des aflatoxines.

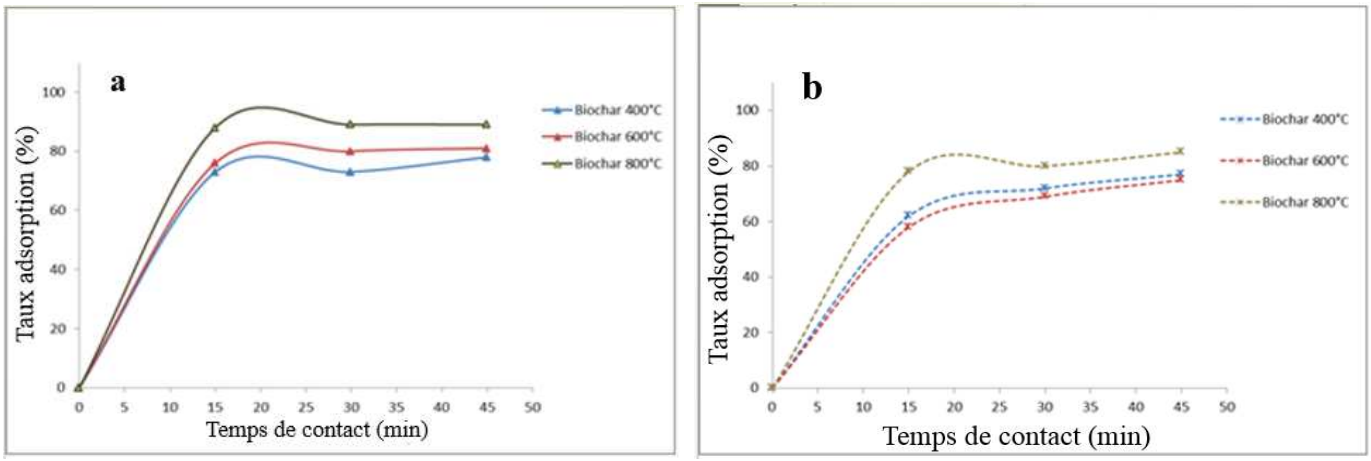


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption des aflatoxines par les différents biochars : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

✓ Cinétique d'adsorption de l'OTA

Les résultats des cinétiques et équilibres d'adsorption de l'OTA sont donnés sur la Figure IV.8.

L'analyse des courbes résultant de l'effet du temps de contact entre le biochar et l'OTA a montré deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 15 premières min, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre le biochar et l'OTA.

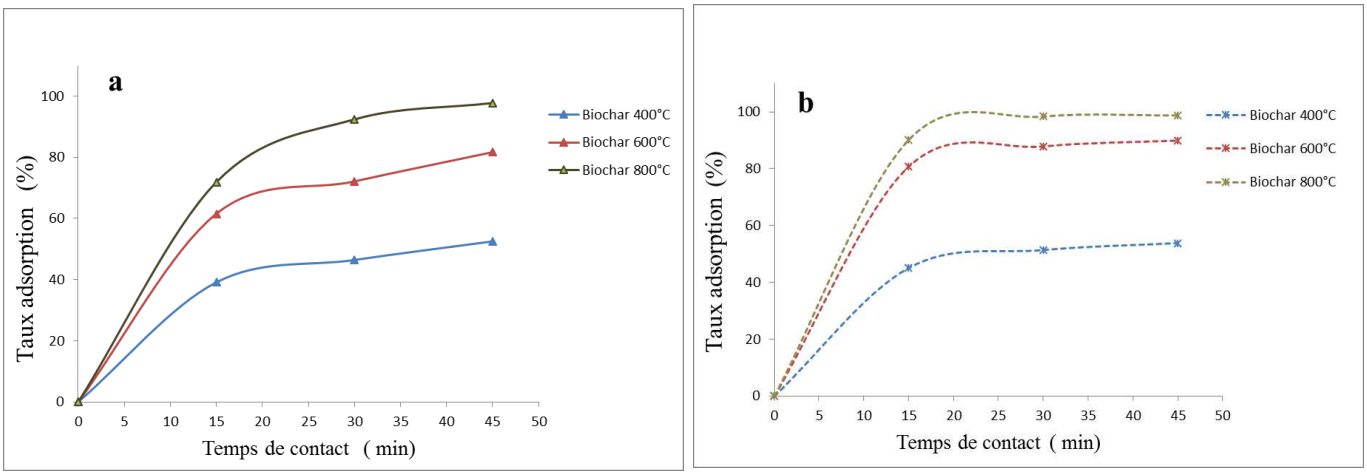


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de l'ochratoxine A par les différents biochars : a : biochars issus de coques de cajou brutes, b : biochars issus de coques de cajou prétraitées

Les taux d'adsorption changent en fonction du type de biochar utilisé (400, 600 et 800°C).
La plus grande quantité d'OTA est adsorbée par les différents biochars dans 20 premières min et l'équilibre est atteint après 30 min de contact pour les biochars issus des coques de cajou brutes et il s'établit après 20 min de contact pour les biochars issus de coques prétraitées.

3. Étude des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption a été réalisée en préparant des solutions de 5 mL d'eau/méthanol 50/50 (v/v) contenant des aflatoxines et de l'OTA à des concentrations initiales comprises entre de 340 et 1500 ng/mL et de 35 à 100 ng/mL respectivement. Dans chaque tube Falcon, une masse de biochar de 100 mg (essai sur aflatoxines) et 250 mg (essai sur OTA) est introduite, puis les tubes Falcon sont mis en agitation (500 vibrations/min) pendant 45 min.
Après 45 min d'agitation, les résultats exprimés en concentration à l'équilibre et en capacités d'adsorption à l'équilibre sont représentés dans les tableaux IV. 1. et IV. 2.

Tableau IV.1 : Capacité d'adsorption des biochars en fonction de l'origine du précurseur (coques brutes ou prétraitées) et de la concentration en OTA

Coques de noix de cajou brutes						
Concentration initiale	Biochar 400°C		Biochar 600°C		Biochar 800°C	
C_o (ng/mL)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)
35	27	0,16	22	0,26	5	0,60
55	48	0,14	42	0,25	10	0,90
75	68	0,14	62	0,24	28	0,94
100	92	0,16	85	0,28	49	0,94
Coques de noix de cajou prétraitées						
Concentration initiale	Biochar 400°C		Biochar 600°C		Biochar 800°C	
C_o (ng/mL)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)
35	26	0,18	16	0,38	3	0,64
55	47	0,16	32	0,45	7	0,96
75	67	0,16	45	0,59	24	1,02
100	88	0,23	70	0,58	45	1,10

Tableau IV.2 : Capacité d'adsorption des biochars en fonction de l'origine du précurseur (coques brutes ou prétraitées) et de la concentration en aflatoxines

Coques de noix de cajou brutes						
Concentration initiale	Biochar 400°C		Biochar 600°C		Biochar 800°C	
C_o (ng/mL)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)
409	66	13	15	19	9	20
846	164	34	126	36	65	39
1059	238	41	199	43	120	47
1454	471	49	174	55	281	57
Coques de noix de cajou prétraitées						
Concentration initiale	Biochar 400°C		Biochar 600°C		Biochar 800°C	
C_o (ng/mL)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)	C_e (ng/mL)	q_e (ng/mg)
409	55	17	21	19	7	20
846	110	36	150	35	85	38
1059	245	40	260	40	160	45
1454	320	55	373	52	242	59

Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption des mycotoxines sur les différents biochars, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués sur les valeurs des Tableaux IV.1 et IV.2.

Avec les équations Eq. I.1 et Eq. I.2 correspondant aux formes linéaires de l'équation de Langmuir et de celle de Freundlich, les paramètres de Langmuir et ceux de Freundlich sont déterminés par régression linéaire.

- ✓ Isothermes d'adsorption de l'OTA

La forme linéaire de l'équation de Langmuir et de celle de Freundlich (Eq. II.8 et Eq. II.9 respectivement) sont utilisées pour tracer Ce en fonction Ce/qe pour Langmuir et Log (ce) en fonction de Log (qe) pour Freundlich (Figure IV.9 et IV 10).

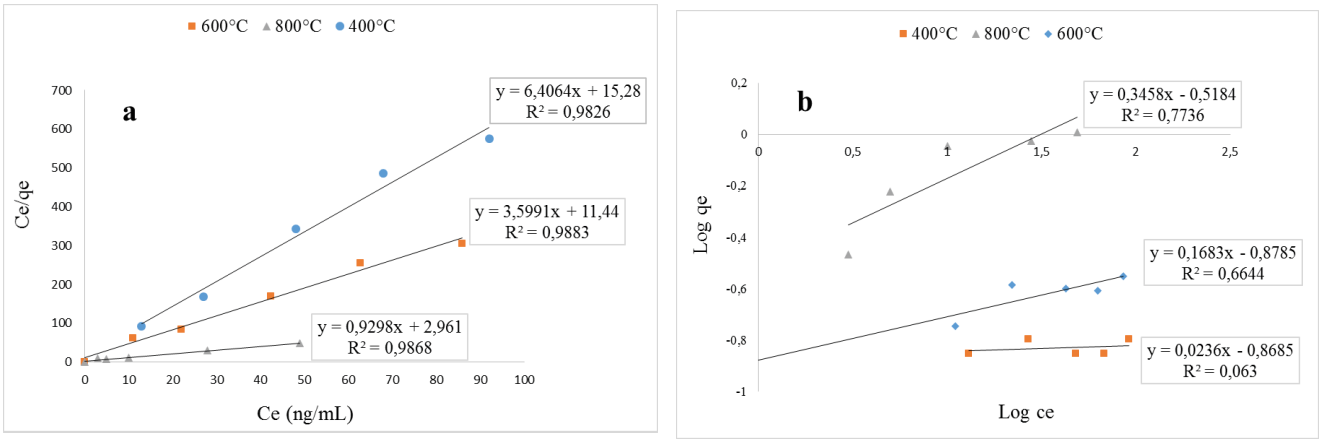


Figure IV.9 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption de l'OTA sur les biochars issus de coques brutes

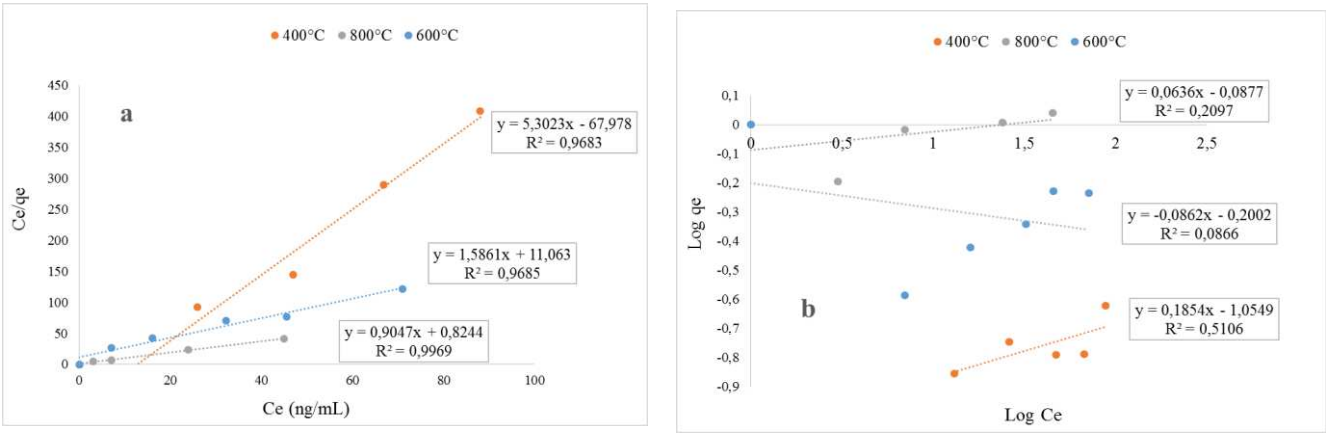


Figure IV.10 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption de l'OTA sur les biochars issus de coques prétraitées

A partir de ces équations sur les deux graphes de la forme y = ax + b, les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont déterminés par identification. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption de l'OTA pour les biochars issus de coques de noix de cajou brutes et prétraitées

Biomasse	**Température de Pyrolyse (°C)**	**$q_{e\ exp}$ (ng/mg)**	**Modèle de Langmuir**				**Modèle de Freundlich**			
			q_e	**Q_{max}**	**K_L**	**R^2**	**q_e**	**K_F**	**$1/n$**	**R^2**
Coques brutes	400	0,15	0,15	0,15	0,41	0,982	0,15	0,75	0,04	0,773
Coque brutes	600	0,26	0,26	0,27	0,31	0,988	0,25	0,75	0,02	0,664
Coque brutes	800	0,87	0,90	1,08	0,31	0,986	0,95	0,60	0,10	0,063
Coques prétraitées	400	0,19	0,15	0,19	0,07	0,968	0,18	0,08	0,18	0,209
Coques prétraitées	600	0,50	0,51	0,63	0,14	0,968	0,54	0,13	0,36	0,086
Coques prétraitées	800	0,93	0,99	1,11	1,09	0,996	1,06	0,83	0,06	0,510

$q_{e\ exp}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir des données expérimentales

Tableau IV.4 : Paramètres des isothermes d'adsorption des aflatoxines pour les biochars issus de coques de noix de cajou brutes et prétraitées

Biomasse	**Température de Pyrolyse (°C)**	**$q_{e\ exp}$ (ng/mg)**	**Modèle de Langmuir**				**Modèle de Freundlich**			
			q_e	**Q_{max}**	**K_L**	**R^2**	**q_e**	**K_F**	**$1/n$**	**R^2**
Coques brutes	400	35	37	59,36	0,02	0,925	36	5,98	0,66	0,910
Coque brutes	600	38	45	60,97	0,01	0,961	40	8,24	0,31	0,991
Coque brutes	800	41	50	64,00	0,03	0,990	44	10,13	0,31	0,996
Coques prétraitées	400	38	41	55,74	0,01	0,859	39	2,05	0,56	0,882
Coques prétraitées	600	37	42	57,14	0,01	0,934	40	7,10	0,32	0,973
Coques prétraitées	800	41	48	62,50	0,02	0,938	45	11,29	0,28	0,975

$q_{e\ exp}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir des données expérimentales

En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2, il apparait que celui de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption pour tous les trois biochars ont un R^2= 0,98 (Tableau IV.3). Ainsi, les molécules d'OTA pourraient être adsorbées sur des sites homogènes en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions elles et il ne peut y avoir qu'une seule molécule d'OTA par site.

Les biochars 800 et 400°C issus des coques brutes et prétraitées ont respectivement les capacités d'adsorptions maximales suivantes : 1,08, 1,11 ng/mg et 0.15 et 0,19 ng/mg.

On observe une augmentation de la capacité d'adsorption du biochar avec l'augmentation de la température de pyrolyse ce qui peut s'expliquer par la disponibilité d'un nombre important de sites libres et une surface spécifique plus importante. Les biochars 800°C issus des coques brutes et prétraitées ont les surfaces spécifiques les plus importantes (306 et 255 m^2/g).

Les biochars produits à 800°C ont des capacités d'adsorption 5 à 6 fois supérieures à celles des biochars produits à 400°C.

La nature favorable de l'adsorption peut être exprimée en fonction du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre, qui est défini par :

$$R_L = \frac{1}{1+KlCo}$$

Les valeurs de R_L indiquent le type d'isotherme comme étant irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0< R_L <1$), linéaire ($R_L = 1$) ou non favorable ($R_L > 1$)

Les valeurs de R_L sont présentées dans le Tableau IV.5 :

Tableau IV.5 : Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre (RL)

Concentration	R_L biochar (coques brutes)			R_L biochar (coques prétraitées)		
OTA (ng/mL)	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C
35	0,063	0,083	0,084	0,2677	0,1666	0,0253
55	0,041	0,054	0,041	0,1888	0,1129	0,0163
75	0,030	0,040	0,031	0,1457	0,0853	0,0120
100	0,023	0,030	0,031	0,1134	0,0654	0,0090

Les valeurs du facteur de séparation adimensionnel pour l'adsorption de l'OTA sur les trois biochars (400, 600 et 800°C) issus de coques de noix de cajou brutes et prétraitées sont inférieures à 1 et très proches 0, ce qui indique une adsorption favorable et irréversible. Nos essais de désorption ont montré que l'adsorption OTA sur les différents biochars était irréversible.

✓ Isothermes d'adsorption des aflatoxines

Les formes linéaires des équations de Langmuir et de celle de Freundlich (Eq. I.1 et Eq. I.2 respectivement) sont utilisées pour tracer Ce en fonction Ce/qe pour Langmuir et Log (ce) en fonction de Log (qe) pour Freundlich (Figure IV.11 et IV.12).

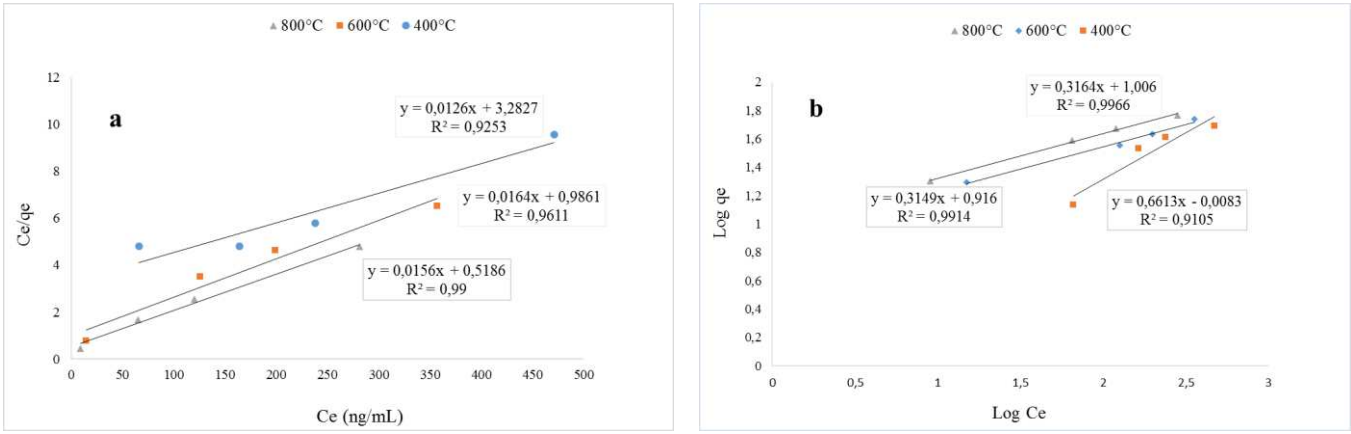


Figure IV.11 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption des aflatoxines sur les biochars issus de coques brutes

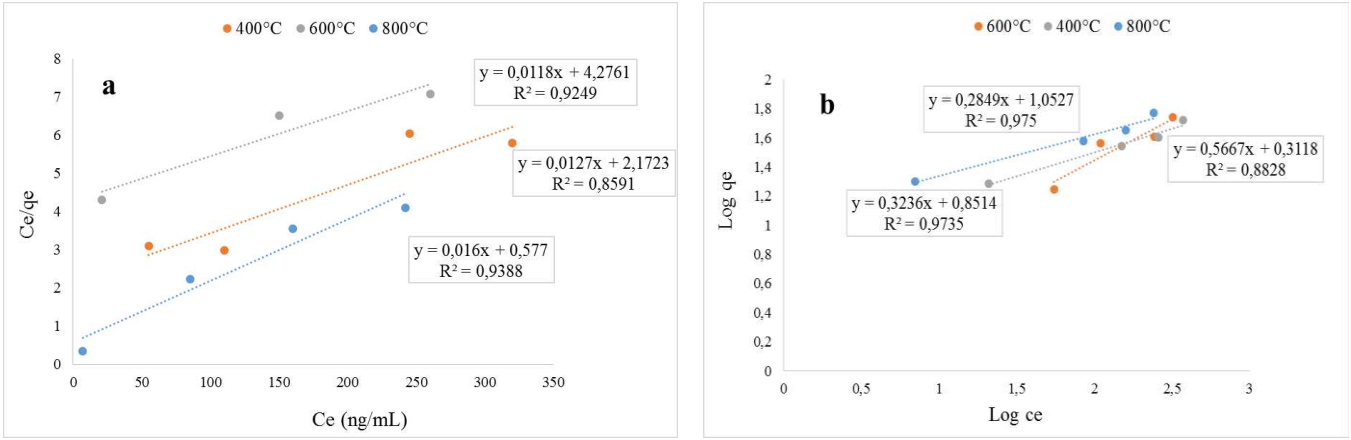


Figure IV.12 : Isotherme de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisés pour l'adsorption des aflatoxines sur les biochars issus de coques prétraitées

A partir de ces équations sur les deux graphes de la forme y = ax + b, les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont déterminés par identification. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Pour tous les biochars (issus de coques brutes et prétraitées), la modélisation des données expérimentales avec le modèle de Langmuir a permis d'obtenir des coefficients de corrélation R^2 = 0,952 et 0.910 ; et celui de Freundlich a donné des R^2 = 0,992 et 0.943 respectivement

(Tableau IV.4). La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation, ainsi que les quantités d'aflatoxines adsorbées calculées à partir des données expérimentales ($q_{e\ exp}$) avec celles obtenues (q_e) à partir des deux modèles montrent que le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption des aflatoxines. Ce qui présage la présence de sites hétérogènes à la surface des différents biochars.

Les constantes de Freundlich (K_F) ainsi obtenues pour les biochars produits à 400, 600 et 800°C et issus des coques brutes et prétraitées sont respectivement de 5,98, 8,24, 10,13 et 2,05, 7,10 et 11,29 ; ces valeurs indiquent une forte affinité entre les biochars et les aflatoxines. La deuxième constante (*1/n*) de l'équation empirique de Freundlich est inférieure à l'unité, indiquant que l'adsorption est bien favorable entre l'adsorbant (Biochar) et l'adsorbât (aflatoxines). Ainsi l'adsorption des aflatoxines est plutôt multicouche sur des sites hétérogènes avec des possibilités d'interactions entre les molécules et chaque site peut fixer plusieurs molécules d'aflatoxines.

3. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique de transfert des mycotoxines (aflatoxines et OTA) sur les biochars a été réalisée en préparant des solutions de 5 mL d'eau/méthanol 50/50 (v/v) contenant des aflatoxines et de l'OTA à des concentrations initiales comprises entre de 340 et 1500 ng/mL et de 35 à 100 ng/mL respectivement. Dans chaque tube Falcon, une masse de biochar de 100 mg (essai sur aflatoxines) et 250 mg (essai sur OTA) est introduite, puis les tubes Falcon sont mis en agitation (500 vibrations/min) pendant 45 min et des prélèvements sont effectués toutes les 15 min.

Afin d'évaluer les cinétiques d'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et OTA) sur les biochars, les modèles théoriques de cinétique d'adsorption du pseudo de premier ordre et pseudo de deuxième ordre ont été appliqués pour déterminer celui qui correspond le plus à notre système.

Les Tableaux IV.6 et IV.7 montrent les données, résultats et paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre de l'adsorption des aflatoxines et de l'OTA par les différents biochars.

Tableau IV.6 : Paramètres des cinétiques d'adsorption de l'OTA pour les biochars issus de coques brutes et prétraitées

Biomasse	Température de Pyrolyse (°C)	$q_{e\ exp}$ (ng/mg)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
			q_e (ng/mg)	K_1	R^2	q_e (ng/mg)	K_2	R^2
Coques brutes	400	0,15	0,06	0,1425	0,900	0,15	1,225	0,954
Coques brutes	600	0,26	0,06	0,0414	0,507	0,23	1,237	0,969
Coques brutes	800	0,87	0,03	0,0138	0,677	0,82	1,446	0,971
Coques prétraitées	400	0,19	0,96	0,0398	0,822	0,18	0,992	0,997
Coques prétraitées	600	0,50	0,96	0,0359	0,791	0,48	1,070	0,999
Coques prétraitées	800	0,93	0,97	0,0264	0,186	0,87	1,215	0,999

$q_{e\ exp}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir des données expérimentales

Tableau IV.7 : Paramètres des cinétiques d'adsorption des aflatoxines pour les biochars issus de coques brutes et prétraitées

Biomasse	Température de Pyrolyse (°C)	$q_{e\ exp}$ (ng/mg)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
			q_e (ng/mg)	K_1	R^2	q_e (ng/mg)	K_2	R^2
Coques brutes	400	35	3,81	0,0497	0,814	28	0,038	0,999
Coques brutes	600	38	6,32	0,0212	0,807	35	0,008	0,999
Coques brutes	800	41	11,72	0,0522	0,954	36	0,008	0,999
Coques prétraitées	400	38	6,54	0,0337	0,870	32	0,009	0,999
Coques prétraitées	600	37	6,44	0,0133	0,946	34	0,009	0,999
Coques prétraitées	800	41	5,63	0,0511	0,819	35	0,013	0,999

$q_{e\ exp}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir des données expérimentales

- ✓ Application des modèles cinétiques sur l'adsorption de l'OTA

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de Log (qe-qt) vs. t. Les valeurs des quantités adsorbées (q_e), des constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour tous les biochars sont données dans le Tableau IV.6. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,507 et 0,900. Le calcul de q_e pour les trois biochars (issus de coques brutes et prétraitées) montre que les quantités d'OTA adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous amènent à dire que l'adsorption de l'OTA ne suit pas l'équation du pseudo premier ordre. Ce qui veut dire que l'adsorption de l'OTA n'est pas physique et ni réversible.

L'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption de l'OTA nous a permis de calculer les valeurs des quantités adsorbées (q_e), les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 pour tous les biochars testés et les résultats sont donnés dans le Tableau IV.6. Au vu de ces résultats, il apparait que la quantité d'OTA adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la température de production du biochar. Par ailleurs, les valeurs de R^2 (0.998) sont très élevées et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre (q_e) sont de l'ordre de 0,15, 0,23, 0,82 ng/mg respectivement pour les biochars produits à 400, 600 et 800°C issus de coques brutes et de 0,18, 0,48 et 0,87 ng/mg pour les biochars issus de coques prétraitées ; ces valeurs sont très proches des valeurs trouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Les tracés des droites t/qt vs. t, pour les trois biochars (issus de coques brutes et prétraitées), permet de déterminer, par extrapolation, les constantes du pseudo-second ordre, à différents temps de contact (Figure IV.9 et I.10).

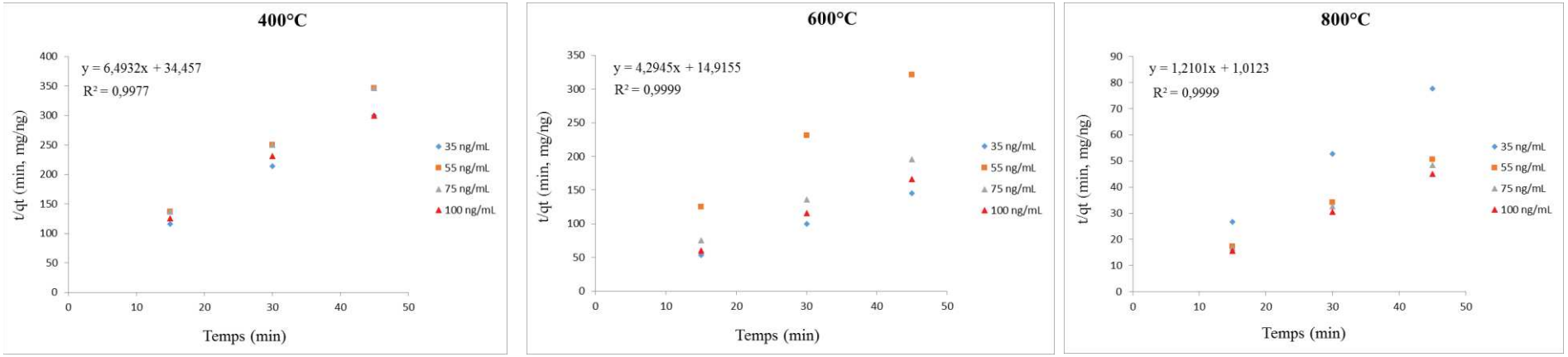


Figure IV.13 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'OTA par les biochars issus de coques brutes

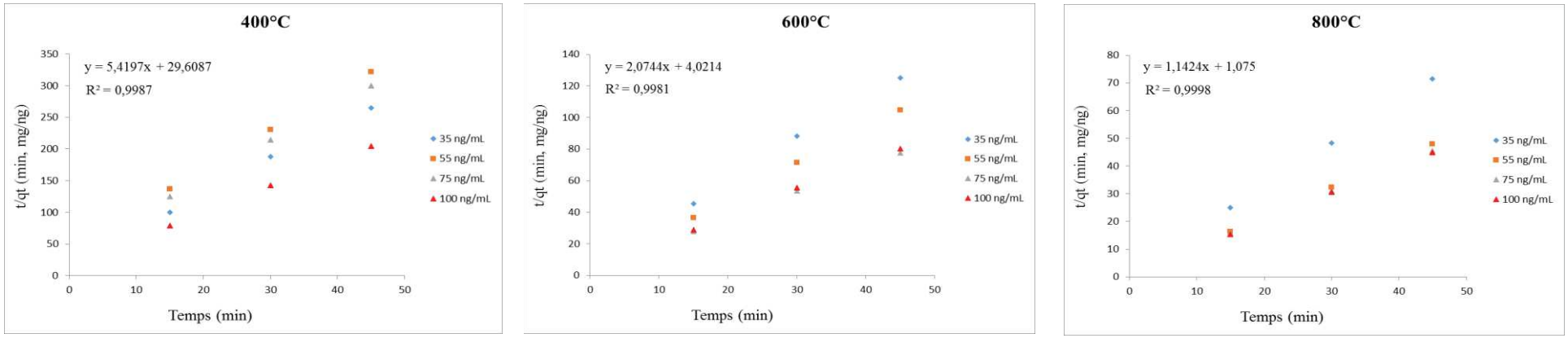


Figure IV.14 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'OTA par les biochars issus de coques prétraitées

- ✓ Application des modèles cinétiques sur l'adsorption des aflatoxines

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de Log (qe-qt) vs. t. Les valeurs des quantités adsorbées (q_e).

Le Tableau IV.7 montre les paramètres, données et résultats du modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption des aflatoxines par les biochars issus de coques brutes et prétraitées.

Les tracés des droites t/qt vs. t, pour les trois biochars (issus de coques brutes et prétraitées), permet de déterminer, par extrapolation, les constantes du pseudo-second ordre, à différents temps de contact (Figure IV.11 et IV.12).

Les coefficients de régression obtenus pour les biochars issus de coques brutes et prétraitées sont respectivement 0,858 et 0,878. Ces valeurs de ne sont pas très faibles mais ne sont pas satisfaisantes, et les valeurs des quantités d'aflatoxines adsorbées (q_e) calculées à partir du tracé de Log (qe-qt) vs. t. sont très faibles par rapport aux quantités expérimentales ; ce qui démontre une applicabilité non satisfaisante de ce modèle.

Le Tableau IV.7 montre les paramètres, données et résultats du modèle cinétique pseudo deuxième ordre. Les Figures IV.11 et IV.12 permettent d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire. Le coefficient de corrélation de ce modèle pour tous les biochars (issus de coques brutes et prétraitées) est 0,999, ce qui permet une excellente estimation de la quantité d'aflatoxines adsorbée à l'équilibre et de la constante d'équilibre. Les quantités d'aflatoxines adsorbées calculées sont très proches des valeurs expérimentales et sont respectivement de 28, 35 et 36 ng/mg pour les biochars produits à 400, 600 et 800°C issus de coques brutes et 32, 34 et 35 ng/mg pour les biochars issus de coques prétraitées produits à 400, 600 et 800°C.

Le modèle pseudo deuxième ordre est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption des aflatoxines sur tous les biochars. Par conséquent, plus d'une étape peut être impliquée dans le processus d'adsorption. La première étape correspond au transfert des aflatoxines sur la surface du biochar ; puis s'en suit un passage de la surface vers les pores du biochar (seconde étape).

Avec ce modèle cinétique du deuxième ordre, l'adsorption entre l'adsorbat (mycotoxine) et la surface adsorbable correspond à la chimisorption, car il y a une présence d'interactions chimique entre l'adsorbat (mycotoxine) et l'adsorbant (biochar) (Ho et McKay, 1998).

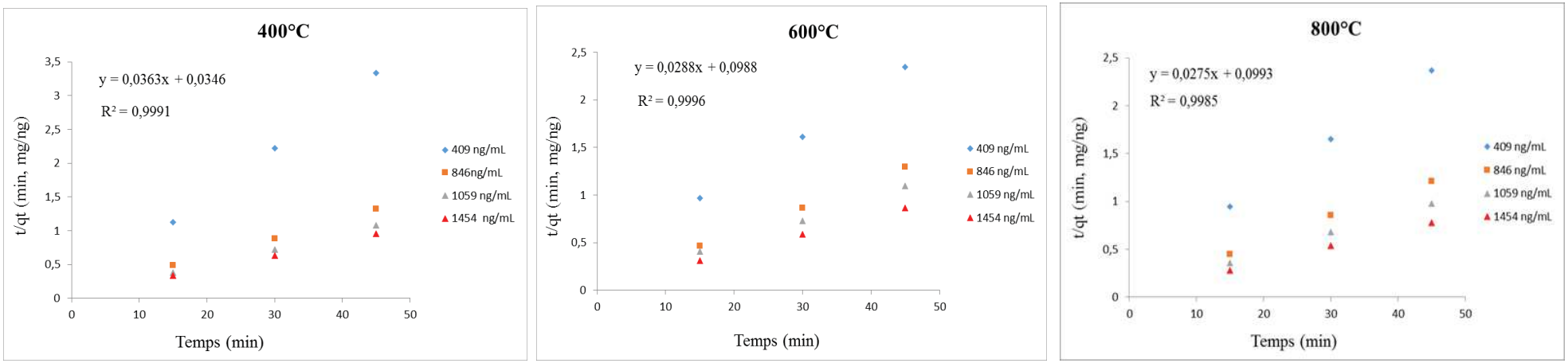


Figure IV.15 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des aflatoxines par les biochars issus de coques brutes

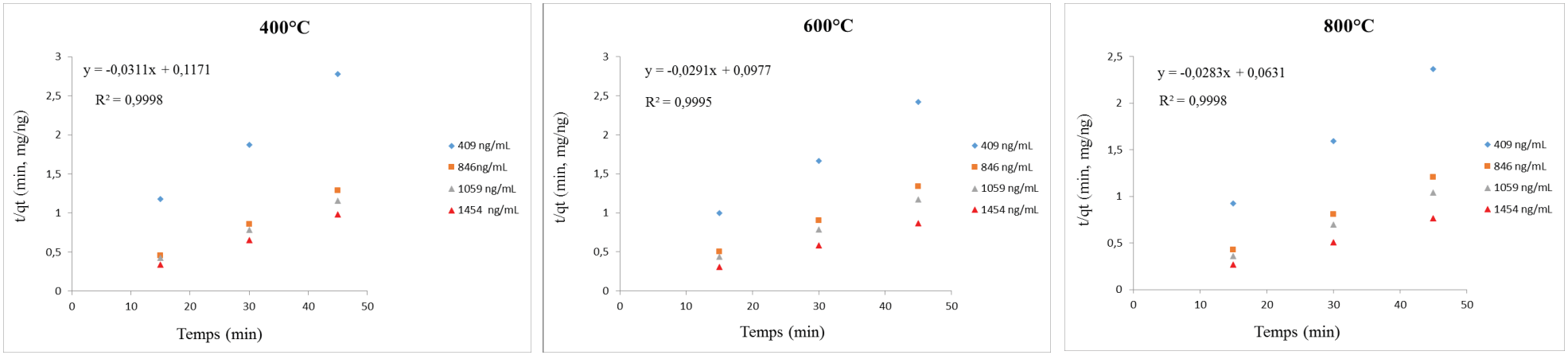


Figure IV.16 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des aflatoxines par les biochars issus de coques prétraitée

- Essais de désorption

Afin d'évaluer la force de la liaison biochar-mycotoxine, nous avons appliqué 2 essais de désorption ; l'étude de la désorption permet d'observer le détachement d'espèces chimiques adsorbées sur un adsorbant.

Pour le premier essai nous avons mis 5 mL du mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) dans un flacon de 50 mL contenant 100 et 250 mg de chaque biochar ayant été en contact avec l'OTA et les aflatoxines à 38 ng/mL et 1100 ng/mL respectivement. Le tout est soumis à une agitation pendant 45 min à 500 vibrations/min, puis après un passage aux ultrasons de 20 min la solution a été filtrée et analysée par HPLC.

Dans le second essai le mélange eau/méthanol a été remplacé par une solution de 5 mL de 10 mM de TRIS-EDTA à 20 % de méthanol (les mycotoxines sont solubles dans le méthanol) qui est un tampon d'élution assez performant pour séparer les mycotoxines d'adsorbat et après agitation pendant 45 min, puis après un passage aux ultrasons de 20 min la solution a été filtrée et analysée par HPLC.

Les résultats obtenus pour tous les trois biochars (issus de coques brutes et prétraitées) ont donné un taux de désorption de 1 % avec le mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) et un taux de désorption de 4 % avec le TRIS-EDTA, ce qui montre l'intensité de la force de la liaison biochar/mycotoxine et qu'après adsorption des mycotoxines sur le biochar il n'est plus possible de les séparer dans les conditions expérimentales que nous avons appliquées.

- Adsorption double

Les résultats des études des isothermes d'adsorption ont montré que l'adsorption des aflatoxines obéit au modèle de Freundlich (adsorption multicouche) et celle de l'OTA au modèle de Langmuir (adsorption monocouche). Etant donné que les mécanismes d'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et OTA) sont différents, nous avons voulu explorer la question suivante ; à savoir si un biochar ayant préalablement adsorbé des aflatoxines jusqu'à saturation (biochar contaminé par aflatoxines) serait-il encore capable d'adsorber de l'OTA ?

Pour y répondre, des biochars produits à 400, 600 et 800°C (issus de coques brutes et prétraitées) ayant déjà adsorbés des aflatoxines à 1100 ng/mL avec des taux d'adsorption variant entre 76 et 88 % ont été séchés à l'étuve à 70°C pendant 24 h. Par la suite 100 mg de chaque biochar ont été mis sous agitation à 500 vibrations/min pendant 45 min dans un tube Falcon avec 5 mL du mélange eau/méthanol 50/50 (v/v) contenant de l'OTA à 32 ng/mL.

Après agitation (500 vibrations/min pendant 45 min), le filtrat a été recueilli puis filtré à l'aide d'une seringue pour être analysé par HPLC.

La Figure IV.13 montre les résultats de l'adsorption de l'OTA sur des biochars ayant déjà adsorbés des aflatoxines.

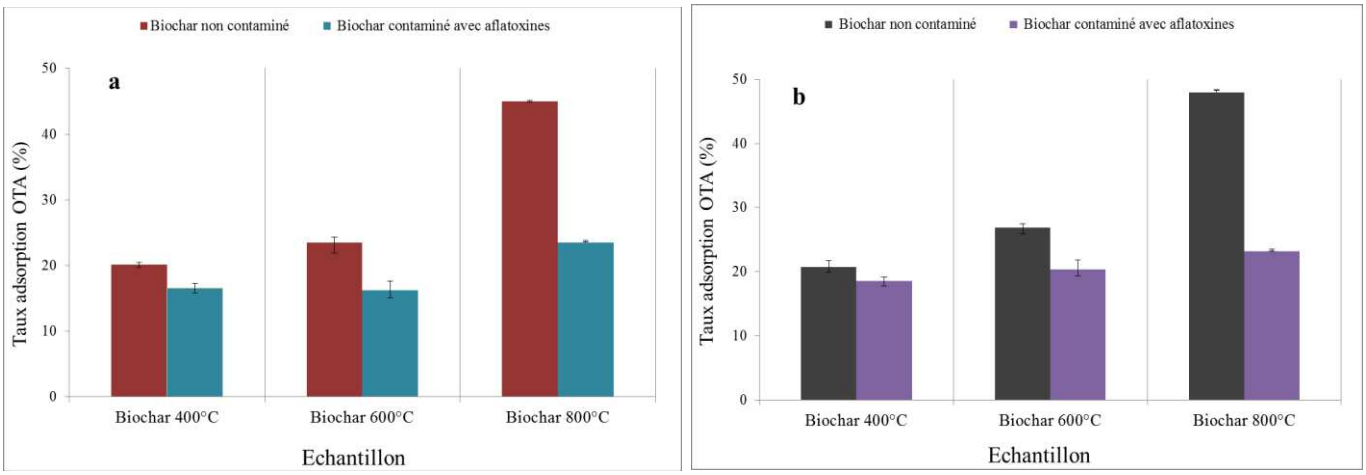


Figure IV.17 : Adsorption de l'OTA (32 ng/mL) sur 100 mg de biochar issus de coques brutes (a) et de coques prétraitées (a) ayant déjà adsorbés ou non des aflatoxines

Les taux d'adsorption des différents biochars non contaminés (issus de coques brutes et prétraitées) varient entre 18 et 48 % en fonction de la température de production du biochar et du précurseur.

Les essais d'adsorption de l'OTA sur les biochars ayant déjà adsorbé des aflatoxines (biochars contaminés) montrent des taux d'adsorption assez proches de ceux obtenus pour des biochars n'ayant pas adsorbé des aflatoxines (non contaminés) et sont respectivement de 20 et 25 % pour des biochars non contaminés produits à 400 et 600°C et en moyenne de 18 % pour des biochars contaminés. Par contre à partir de 800°C l'écart est plus considérable, car on observe que pour un biochar non contaminé et produit à cette température (800°C), le taux d'adsorption moyen de l'OTA est de 46 % et de 23 % pour ce même biochar quand il est contaminé.

L'analyse de ces résultats nous laisse penser que l'OTA et les aflatoxines ne sont pas adsorbées sur les mêmes sites d'adsorption ; car même après avoir adsorbé des aflatoxines jusqu'à saturation, le biochar contaminé est encore capable d'adsorber de l'OTA au même taux d'adsorption qu'un biochar non contaminé (à 7 % près). Par contre on remarque qu'à partir de 800°C il peut y avoir la formation de sites d'adsorption communs aux deux mycotoxines, raison pour laquelle à cette température il y'a une baisse considérable du taux d'adsorption de l'OTA (pour les biochars contaminés) car les sites requis pour l'adsorption totale de l'OTA ont déjà été occupés par les aflatoxines.

II. Effet du biochar sur les moisissures toxinogènes

L'étude des effets du biochar sur les moisissures toxinogènes a été réalisée en ensemençant *Aspergillus parasiticus* (productrice d'aflatoxines) et *aspergillus carbonarius* (productrice d'OTA) avec 200 mg de biochar sur du PDA à 25°C pendant 5 jours dans différentes conditions (dispersion, dépôt en tas, incorporation, confrontation et incubation) qui sont bien détaillées dans les paragraphes II.2.1, II.2.2 et II.2.3. La taille du mycélium a été mesurée tous les jours et des photographies ont été prises.

Les figures IV.14 et IV.15 montrent respectivement les résultats des effets du biochar sur *Aspergillus parasiticus* et *Aspergillus carbonarius.*

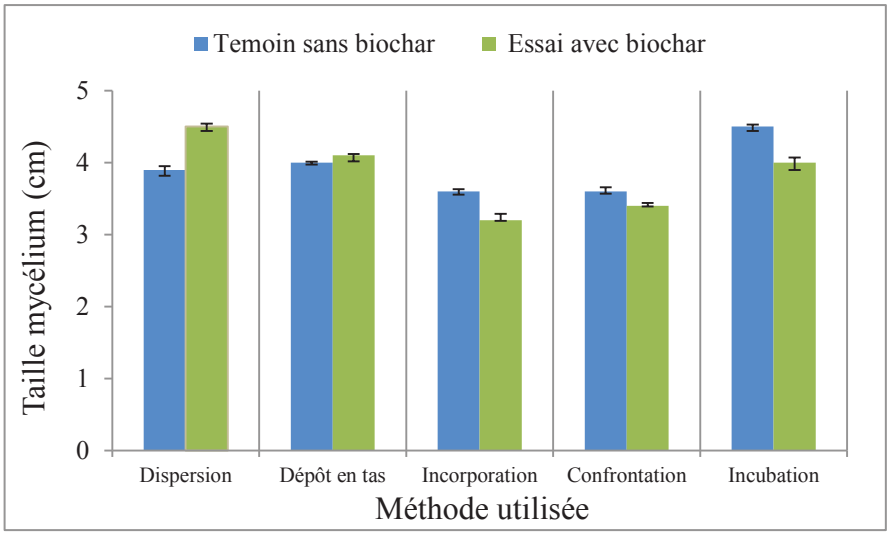


Figure IV.18 : Effets du biochar sur Aspergillus parasiticus en fonction de la méthode utilisée

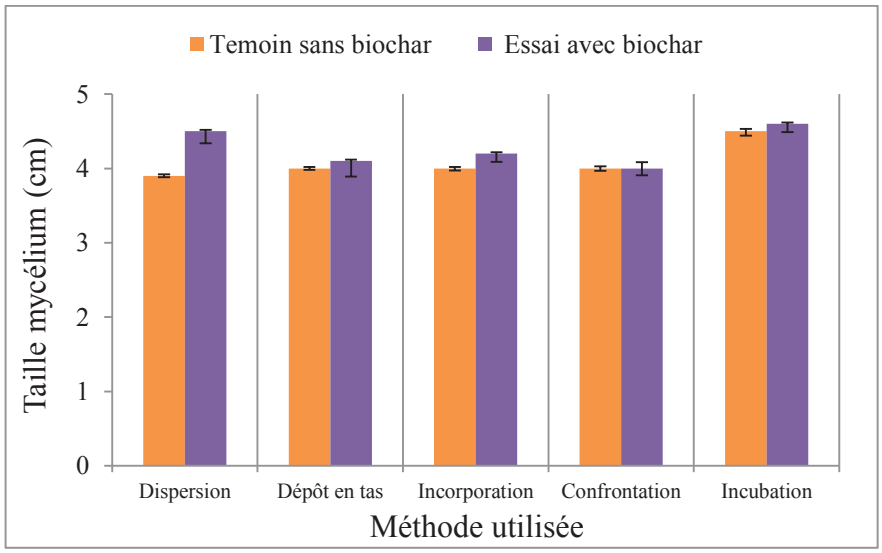


Figure IV.19 : Effets du biochar sur Aspergillus carbonarius en fonction de la méthode utilisée

La comparaison de la taille des mycéliums issus des boites de pétri incubées avec ou sans biochar (témoins) permet de mesurer les effets du biochar sur les moisissures toxinogènes.

L'analyse globale des résultats des effets du biochar sur les moisissures toxinogènes en fonction de la souche testée et de la méthode d'essai montre que le biochar à très peu d'effets notables sur la croissance ou l'inhibition des moisissures toxinogènes (*Aspergillus parasiticus* et *Aspergillus carbonarius*).

Conclusion

En conclusion de ce chapitre dédiée à l'application des biochars produits à partir des coques de noix de cajou brutes ou prétraitées, il apparait clairement qu'il est bien possible de réduire la contamination en mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A) par adsorption.

Le prétraitement des coques avant pyrolyse à peu d'effets sur les capacités d'adsorption des biochars ; par contre la température de production des biochars a une très grande influence sur les capacités d'adsorption de l'OTA et n'affecte pas l'adsorption des aflatoxines. Parmi les trois biochars produits à 400, 600 et 800°C, celui produit à 800°C sort du lot en termes de capacité d'adsorption de l'OTA.

Dans les Tableaux IV.3 et IV.4 sont regroupées les capacités d'adsorption de l'OTA et des aflatoxines à l'équilibre, pour tous les biochars issus de coques brutes et prétraitées. La capacité d'adsorption des aflatoxines est largement supérieure (45 fois) à celle de l'OTA avec une valeur de 41 ng / mg pour les aflatoxines pour un biochar produit à 800°C et 0.90 ng / mg pour l'OTA et pour le même biochar.

Afin de décrire les isothermes d'adsorption expérimentales, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés. Pour ce qui concerne l'OTA, le modèle de Langmuir décrit mieux que le modèle de Freundlich l'isotherme expérimentale ; ce qui permet de conclure que l'OTA se lie aux sites en surface et ensuite elle vient combler les sites restants dans les pores. L'adsorption est donc monocouche et irréversible.

Concernant les aflatoxines, c'est plutôt le modèle de Freundlich qui permet une meilleure description de l'isotherme d'adsorption expérimentale. L'adsorption des aflatoxines est donc multicouche et irréversible.

Les essais de désorption ont montré que la liaison mycotoxine-biochar est très forte et irréversible ; et les essais d'adsorption des deux mycotoxines sur le même biochar laissent penser que les molécules d'OTA et d'aflatoxines sont adsorbées sur des sites différents.

Pour ce qui est des modèles de cinétique, pour tous les biochars et pour les deux mycotoxines (aflatoxines et OTA), le modèle pseudo deuxième ordre donne la meilleure concordance comparé au pseudo premier ordre. L'adsorption rapide au départ est liée à l'adsorption de surface, ensuite l'adsorption se produit dans les pores.

En ce qui concerne l'étude des effets du biochar sur les moisissures toxinogènes (*Aspergillus parasiticus* et *Aspergillus carbonarius*) ; les différents essais réalisés ont montré que le biochar n'a pas d'effet (ni positif, ni négatif) sur le développement des moisissures toxinogènes.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont été réalisés avec comme premier objectif, la production et la caractérisation de trois types de biochars, issus de coques de noix de cajou récoltées au Mali auprès des unités de transformations agroalimentaires. Le second objectif était d'étudier la réduction de la contamination en mycotoxine à partir de l'utilisation du biochar.

Au terme de nos travaux de thèse, les deux objectifs fixés au départ ont été atteints : produire des biochars répondant aux conditions nécessaires pour qu'un matériau soit considéré comme adsorbant (%C > 70 et surface spécifique élevée) et évaluer la fixation des mycotoxines (aflatoxines et OTA) par adsorption sur ces biochars. Le précurseur choisi est issu de la biomasse locale au Mali (coque de noix de cajou). Le mode de production est respectueux de l'environnement dans la mesure où une seule montée en température est nécessaire pour la carbonisation et aucun produit n'est ajouté lors de la production.

Une autre originalité de ce travail a consisté à développer une technique pour l'extraction du baume avec une méthode simple, efficace et peu coûteuse tout en garantissant un rendement d'extraction élevé.

Cette technique permet d'envisager des valorisations potentielles des coproduits de la coque de noix de cajou comme le baume et ainsi de proposer une démarche globale de la valorisation de la biomasse. A notre connaissance, ce type d'approche n'a jamais été publié dans la littérature.

Enfin, l'étude sur l'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A) a permis de montrer l'influence de certains paramètres comme la température de pyrolyse ainsi que le type de mycotoxine testé sur les capacités d'adsorption du biochar. En effet les interactions biochar/aflatoxines sont complètement différentes des interactions biochar/ochratoxine A et les quantités de mycotoxine adsorbées varient en fonction de la mycotoxine et du type de biochar.

Perspectives

Les différents essais d'adsorption des mycotoxines ont été réalisés à l'échelle du laboratoire dans des conditions expérimentales bien maitrisées. Une application en alimentation animale pour l'adsorption de mycotoxines peut être une voie prometteuse pour nos biochars.

Les biochars étant moins couteux que les résines habituellement utilisées à cet effet. De plus, le faible cout des biochars permettrait une ouverture de ces technologies d'adsorption des mycotoxines aux pays en développement. Cependant afin de valider ces résultats, il faudrait envisager des essais *in vitro* (sur des cellules) et par la suite des essais *in vivo* sur des animaux afin de valider les résultats de ces travaux de laboratoire.

Par ailleurs, ces biochars peuvent aussi faire l'objet de test sur leur capacité à éliminer d'autres mycotoxines (patuline, zéaralénone, etc.), ou de molécules organiques présentes dans les effluents domestiques et difficilement biodégradables comme les molécules pharmaceutiques par exemple, car souvent la gestion des effluents industriels pose un réel problème dans les pays en développement.

Aussi une utilisation du biochar comme charbon actif pour l'élimination des métaux lourds présents dans certaines eaux de boissons pourrait aussi être envisagée.

Des applications médicales dans le traitement des intoxications alimentaires seraient aussi envisageables et diminueraient le cout des traitements.

Références bibliographiques

Initiative cajou Africain. *Apprecier la qualité des noix de cajou brutes.* 2015.

(AIE), Agence internationale de l'energie. «Caracteristiques physico-chmique du biochar.» 2007.

(CAST), Council for Agricultural Science and Technology. *Mycotoxins: Economic and health risks. Task force report* . Iowa, United States.: www.cast-science.org/Publications, 1989.

(CRA), Corn Refiners Association. *Food Safety Information* . 2011. http://corn.org/wpcontent/uploads/2009/12/mycotoxins.pdf.

(IBI), International biochar initiative. «Guidelines for the development and testing of pyrolysis plants to produce biochar.» London, 2010.

Abeigbe, O.O., Olasupo F.O, Adewale, B.D., Muyiya, A.A. «A review on cashew research and production in Nigeria in the last four decades.» *Academicjournals*, 2015: 7.

Afolabi, C.G., Bandyopadhyay, R., Leslie, J.F., Ekpo, E.J. «Effect of sorting on incidence and occurrence of fumonisins and Fusarium verticillioides on maize from Nigeria.» *J. Food Prot* 2019-2023 (2006): 69.

Alborch, L., Bragulat, M.R., Abarca M.L., Cabañes F.J. «Temperature and incubation time effects on growth and ochratoxin A production by Aspergillus sclerotio niger and Aspergillus lacticoffeatus on culture media.» *Letters in Applied Microbiology* , 2011: 52.

Aliyu, O.M., Awepetu J.A. «Chromosome studies in Cashew (Anacardium Occidentale L).» *African journal of Biotechnology*, 2007: 2.

Amonette, J.E., Joseph, S. «Characteristics of biochar: microchemical properties.» *In Biochar for environmental management : science and technology.' (Eds J Lehmann and S Joseph Earthscan: London; Sterling, VA, USA*, 2009. : 33-52.

Anderson, C. R., Condron, L. M., Clough, T. J., Fiers, M., Stewart, A., Hill, R. A. Sherlock, R., R. «Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus.» *Pedobiologia* 309-320 (2011): 54.

Anderson, K., Norgren, M., Eriksson, M. «Lignin removal from wastewater by adsorption.» *International mechanical pulping.* 2009.

Antal, Jr., M.J., Grönli, M. «The art, science, and technology of charcoal production.» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1619-1640. (2003): 42(8).

Aogou S.A. «L'anacardier, Anacardium occidentale, famille des anacardiacées.» *Le Flamboyant*, 1996: 7-11.

Asao, T., Buchi, G., Abdelkader M.M., Chang, S.B., Wick, E.L ., Wogan, G.N. «Aflatoxins B and G.» *J Am Chem.Soc.* 1706-1707. (1963): 85.

Asao, T., Buchi, G., Abdelkader, M.M., Chang, S.B., Wick, E.L., Wogan, G.N. «Structures of Aflatoxins B and G1. .» *J Am Chem.Soc.* 822-826. (1965): 87.

Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D., & Hipps, N.A. «Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. .» *Plant and Soil* 1–18 (2010): 337.

Awad, Y.M., Blagodatskaya, E., Ok, Y., Kuzyakov, Y. « Effects of polyacrylamide, biopolymer, and biochar on decomposition of soil organic matter and plant residues as determined by 14C and enzyme activities.» *European Journal of Soil Biology* 1-10 (2012): 48.

Azam-Ali, S.H, Judge, E.C. *Small-scale cashew nut processing.* United Kingdom: FAO, 2001.

Baldock, J. A., Smernik, R. J. «Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus resinosa(red pine) wood. .» *Organic Geochemistry* 1093-1109. (2002): 33.

Bankole, S.A, Adebanjo A. «Mycotoxins in food in West Africa: current situation and possibilities of controlling it.» *Afr. J. Biotechnol.2:* 254-263 (2003): 2.

Barrier-Guillot, B., Pons, B., Delambre, L., Gouet,H. «Effet des pratiques culturales sur le niveau de production de DON sur blé : synthèse de trois années d'enquêtes.» *Congrès Mycotoxines fusariennes des céréales –.* Arcachon , 2007.

Bejaouii, H., Mathieu, F., Taillandier, P., & Lebrihi, A. (2004), Ochratoxin A removal in synthetic and natural grape juices by selected oenological Saccharomyces strains. Journal of Applied Microbiology, 97, 1038–1044.

Bennett G.A. et Anderson R.A. : Distribution of aflatoxin and/or zearalenone in wet-milled corn products : a review. J. Agric.Food Chem., 1978, 26, 1055-60.

Betina, V. «Bioactive secondary metabolite of microorganisms. .» *Progress in industrial microbiology. Elsevier.*, 1994.

Bhat, R.V, Basanthi S. (2003). «Food safety in Food Security and Food Trade: Mycotoxin food safety risks in developing countries. 2020 vision for food, agriculture and environment.» Washington.: International Food Policy Research Institute, s.d.

Bird, M.I., Veenendaal, E., Moyo C., Lloyd J., Frost, P. «Stability of elemental carbon in a savanna soil.» *Global biogeochemical cycles* 933-932 (1999): 13.

Blackwell, P., Krull, E., Butler, G., Herbert, A., Solaiman, Z. «Effect of banded biochar on dryland wheat production and fertiliser use in south-western Australia: an agronomic and economic perspective.» *Australian Journal of Soil Research* 53 (2010): 48(6/7).

Blanc, A. «Propriétés physico-chimique d'un sol amandé en biochar.» Geneve Suisse , 2013.

Boehm, H. «Carbon surface chemistry.» *Graphite and precursors (Ed P Delhaes) Gordon & Breach: Australia* , 2001: 141-178. .

Boken, V.K., Hoogenboom, G., Williams, J.H., Diarra, B., Dione, S., Easson, G.L. «Monitoring peanut contamination in Mali (Africa) using the AVHRR satellite data and a crop simulation model.» *Int. J. Remote Sens.* 117-129 (2008): 29.

Bordoloi, N, Narzari, R., Chutia, R.S., Bhaskar, T., Kataki, R. «Pyrolysis of Mesua and Pongamia glabraseed cover: characterization of bio-oil and its subfractions.» *Bioresour. Technol*, 2015: 83–89.

Boudra, H., D.P. Morgavi, Galtier, P., Michalet-Doreau, B. «Présence des moisissures toxinogènes et des mycotoxines dans les fourrages conservés. Signification et prévention. Rencontre Recherche Ruminants.» 17-23. (2002): 9.

Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T., Antal, M. J. Jr.,. «Do all carbonised charcols have the same structure ? A model of the chemical structrue of carbonized charcoal.» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 5954-5967. (2007): 46.

Brewer, C.E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., Brown, R.C. «Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties.» *Bioenergy Research* 312–323. (2011): 4.

Brodowski, S., Amelung, W., Haumaier, L., Abetz, C., Zech, W. «Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.» *Geoderma* 116–129 (2005.): 128.

Bullerman L.B et Bianchini A : Stability of mycotoxins during food processing. Int J Food Microbiol 2007, 119:140–146

Burges, H.D., Burell, N.J. «cooling bulk grain in the british climate to control storage insects and to improve keeping quality.» *Science of food and agriculture* 32-50 (1964): 15(1).

Burges, H.D., Burrell, N.D. «Cooling of bulk grain in the British climate to control storage insects and to improve keeping quality.» *J. Sci. Food. Agric* 32-50 (1964): 15.

Cahagnier, B., Melcion D., Richard-Molard D. «Growth of Fusarium moniliforme and its biosynthesis of fumonisin B1 on maize grain as a function of different water activities.» *Letters in Applied Microbiology* 247–251 (1995): 20.

Cairns-Fuller, V., Aldred, D., Magan, N. «Water, temperature and gas composition interactions affect growth and ochratoxin A production by isolates of Penicillium verrucosum onwheat grain. .» *Journal of Applied Microbiology* 1215-1221 (2005): 99.

Castegnaro, M., Pfohl-Leszkowicz, A. *Les mycotoxines : contaminants omniprésents dans l'alimentation animale et humaine. Sécurité alimentaire du consommateur.* 2ème édition; Moll, M.; Moll, L., Editions TEC&DOC, Lavoisier., 2002.

Castro, M D.L, García-Ayuso L.E. «Soxhlet extraction of solid materials : an outdated technique with a promising innovative future.» 1998.

Chabasse, D., Bouchara, J-P., Brun, S., Cimmon, B., Penn, P., De gentile, L. *Cahier de formation sur les moisissures d'intérêt médicale.* Masson, 2002.

Chabasse, D., Guiguen, C.I., Contet-Audonneau, N. *Mycologie Médicale.* Masson, 1999.

Champeil, A., Fourbet, J.F., Doré, T., Rossignol, L. «Influence of cropping system on Fusarium head blight and mycotoxin levels in winter wheat.» *Crop Prot* 531-537 (2004): 23.

Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaro,s .I, Downie, A., Joseph, S.,. «Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment.» *Australian journal of soil research* 629-634. (2007): 45.

Chan, K., & Xu, Z. «Lehmann, J., Joseph, S. (eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan. London.» *Biochar : Nutrient properties and Their Enhanced*, 2009: 67-84.

Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros,I., Downie, A., Joseph, S. « Agronomic values of greenwastebiochar as a soil amendment.» *Australian Journal of Soil Research* 629-634 (2007): 45(8).

Chen, Zhou D, Zhu L,. «Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures.» *Environ. Sci. Technol*, 2008: 42, 5137–5143.

Cheng, C.H, Lehmann J. «Ageing of black carbon along a temperature gradient.» *Chemosphere* , 2009: 75, 1021–1027.

Clough, A., Skjemstad, J. O. «Physical and chemical protection of soil organic carbon in three agricultural soils with different contents of calcium carbonate.» *Australian Journal of Soil Research* 1005-1016 (2000): 38.

Conway H.F., Anderson R.A. et Bagley E.B. : Detoxification of aflatoxin-contaminated corn by roasting.Cereal Chem., 1978, 55, 115-118

Cox, D., Bezdicek, D., Fauci, M. «Effects of compost, coal ash, and straw amendments on restoring the quality of eroded Palouse soil.» *Biology and Fertility of Soils.* 365-372 (2001): 33.

Dai, J., Park, G, Perry, J.L., Ill'ichev Y.V., Bow, D.A.J., Pritchard, J.B., Faucet, V., Pfohl-Leszkowicz, A., Manderville, R. & Simon, J.D. «Molecular aspects of the transport and toxicity of ochratoxin A .» *Account Chem Res* 874-881 (2004): 37 (11).

Das, P., Sreelatha, T., Ganesh, A. «Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterization and related properties.» *Biomass and bioenergy*, 2004.

De Logu, A.M., Haeusler, G. «The world.» 1994.

Decker W.J. et Corby D.G. : Activated charcoal adsorbs aflatoxin B1. Vet. Hum. Toxicol., 1980, 22, 388-9.

Decreux, Y., Rinderknecht, F. «Evaluation du potention à l'exportation des noix de cajou.» 2013.

Demirbas, A. «Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 243-248. (2004): 72(2):.

Dexter, A.R., Richard, G., Arrouays, D., Czyż, E.A., Jolivet, C., & Duval, O. «Complexed organic matter controls soil physical properties.» *Geoderma* 620–627. (2008): 144.

Dickens J.W. et Whitaker T.B. : Efficacity of electronic color sorting and hand picking to remove aflatoxin contaminated kernes from commercial lot of shelled peanuts. Peanut Sci., 1975, 2, 45-50

Do, D.D. «Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering.» *, Imperial College Press (vol.2).* 2 (1989): 67.

Doerr, S. H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D. «Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance.» *Earth Science Reviews* 33-65 (2000): 51.

Dogo, N.N., Nguetta, M., Neves, E. «L'anacardier, valorisation du faux fruit et du fruit.» *Ensia-Siarc*, 1999.

Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. «Physical Properties of Biochar.» *Lehmann, J., Joseph, S. (eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan. London.*, 2009: 13–32.

Downie, A., Van Zwieten, L. «Slow Pyrolysis Technology: Bioenergy and Biochar.» *Advanced biofuels and bioproducts (Ed J Lee) Springer: USA.*, 2012.

Doyle M.P. et Marth E.H. : Bisulfite degrades aflatoxins: effect of citric acid and methanol and possible mechanism of degradation. J.Food Protect., 1978,41, 774-780.

Doyle M.P. et Marth E.H. : Bisulfite degrades aflatoxins: effect of temperature and concentration of bisulfite. J. Food Protect., 1978,41, 891-896

Driehuis, F., Oude-Elferink, S.J. « The impact of the quality of silage on animal health and food safety: a review. .» *Veterinary Quaterly* 212-216 (2000): 22.

Dupuy J., Le bars P., Boudra H. et Le bars J. : Thermostability of fumonisin B1, a mycotoxin from Fusarium moniliformein corn. Appl. Environ. Microbiol., 1993,59, 2864-67

Duval J. : Utilisation de la bentonite et autres argiles en alimentation animale, http://www.eap.mcgill.ca/AgroBio/ab370-03.htm

El Aldouni, C., Tozlovanu, M., Naman, F., Faid, M., and Pfohl-Leszkowicz, A. «Preliminary data on the presence of mycotoxratoxins (ochratoxin A, citrinin and aflatoxin B1) in black table olives "Greek style" of Moroccan origin.» *Mol.Nutr Mol.Nutr.Food Res.* 507-512 (2006): 50.

Elad, Y., David, D.R., Harel, Y.M., Borenshtein, M., Kalifa, H.B., Silber, A., Graber, E.R. «Induction of systemic resistance in plants by biochar, a soil-applied carbon sequestering agent.» *Phytopathology* 913-921 (2010): 100(9).

Freibauer, A., rounsevell, M.D.A., Smith, P. Verhagen, J.,. «Background paper on carbon sequestration in agricultural soils.» *Kyoto Protocol.* Kyoto , 2002.

Freundlich, H.M. «Over the adsorption in solution. .» *J Phys Chem* , 1906: 57, 385–470.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., and Bueno, J.L. «Characterization of Spanish biomass wastes for energy use .» *Bioresour. Technol.* 249–258 (2012): 103 .

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., and Bueno, J.L. «Biomass proximate analysis using thermogravimetry.» *Bioresour. Technol.* 1–4 (2013): 139.

Gedam, P.H, Sampathkumaran P.S. «Cashew nut shell liquid : extraction, chemistry and applications.» 1986.

Gilleo, J, Jassey K, Yeager Sallah J.A. «Les bases de la filières cajou.» 2011.

Glaser, B., Birk, J.J. «State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio).» *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39–51 (2011): 82.

Godbout, S., Larouche, J-P., Pelletier, F. «Bilan energetique, émissions gazeuses et particulaires, de la combustion de la biomasse agricole à la ferme.» Quebec, 2012.

Guijarro, M., Mattner, S., Wiechel, T., Brett, R., Edwards, J., Porter, I. «Suppression of damping–off of radish caused by Rhizoctonia solani AG2.1 with soil carbon

amendments. In ‘Proceedings, Sixth Symposium ‘.(Ed. G S.» *Australasian Soilborne Diseases*, 2010: 49.

Hadjeba-Medjdoub, K.., Tozlovanu, M., Pfohl-Leszkowicz, A., Frenette,C., Paugh,R.J., Manderville, R.A. «Structure−Activity Relationships Imply Different Mechanisms of Action for Ochratoxin A Mediated Cytotoxicity and Genotoxicity.» *Chem. Res. Toxicol* 181–190. (2012): 25 (1).

Haendler, L, Duverneuil G. «Note sur les possibilités de transformation des fruits et des faux fruits de l'anacardier.» 1970.

Hamer, U., Marschner, B., Brodowski, S., Amelung, W. «Interactive priming of black of black carbon and glucose mineralization.» *Organic Geochemistry* 823-830 (2004.): 35.

Hammed, L.A, Lawal B.A, Kolapo k.A. «Growth and nutrient uptake of cashew (acanardium occidentale L.) seedlings as affected by nutsize in the nursery .» *African journal of Agriculture*, 2011: 6.

Herzallah S, Al Shawabkeh K, Al Fataftah A : Aflatoxin decontamination of artificially contaminated feeds by sunlight, g-radiation,and microwave heating. J Appl Poult Res, 2008, 17:515–521

Himabindu, T, Raguram V, Thenesh kumar S. «Review on various methods of extraction of cashew nut shell liquid and isolation of anacardic acid.» *Internation Journal of Institutional pharmacy and life sciences*, 2015: 3.

Hinz, C. «Description of sorption data with isotherm equations.» *Geoderma*, 2000: 99, 225-243.

Ho, Y.S., and Mckay, G. «Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood.» *Process Saf. Environ. Prot.* 183–191 (1998): 76.

Hubert, J., Stejskal, V., Munzbergova, Z., Kubatova, A., Vanova, M., Zd'arkova, E. «Mites and fungi in heavily infested stores in the Czech Republic.» *Journal of Economic Entomology* 2144-2153 (2007): 97(6).

Huff W.E, et Hagler W.M (1985) Density segregation of corn and wheat naturally contaminated with aflatoxin, deoxynivalenol and zearalenone. J Food Prot 48:416–420

Hussain, N., Jaitley, V. and Florence, A.T. «Recent advances in the understanding of uptake of microparticulates across the gastrointestinal lymphatics.» *Advanced Drug Delivery Reviews* 107-142. (2001): 50(1-2).

IARC. «IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans. Volume 31 : Some food additives, feed additives and naturally occurring substances.» Lyon, 1993.

Janzen, H.H. « Carbon cycling in earth systems - a soil science perspective.» *Agriculture Ecosystems & Environment* 399-417. (2004.): 104.

Jard G, Liboz T, Mathieu F, Guyonvarc’h A, Lebrihi A. «Review of mycotoxin reduction in food and feed: From prevention in the field to detoxification.» *Food Additives and Contaminants*, 2011: 28.

Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., Van der Velde, M., Bastos, A.C. «A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis.» *Agriculture, Ecosystems and Environment* 175-187 (2011): 144(1) .

Joseph S.D, Camps-Arbestain M, Lin Y, Munroe P, Chia C.H., Hook J, van Zwieten L, Kimber S, Cowie A, Singh B.P, Lehmann J, Foidl N, Smernik R.J, Amonette J.E. «An investigation into the reactions of biochar in soil.» *Soil Resource*, 2010: 48.

Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., Van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B.P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J., Amonette, J.E. «An investigation into the reactions of biochar in soil.» *Australian Journal of Soil Research* 501-515. (2010): 48(6/7).

Kabak, B., Dobson, A.D., Var, I. «Strategies to prevent mycotoxin contamination of food and animal feed: a review.» *Crit. Rev. Food Sci. Nutr* 593-619. (2006): 46.

Karlovsky P, Suman M, Berthiller F, De Meester J, Eisenbrand G, Perrin I. «Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination.» *Mycotoxin Research*, 2016: 32.

Keller, S.E., Sullivan, M.T., Chirtel, S. «Factors affecting the growth of Fusarium proliferatum and the production of fumonisin B1 : oxygen and pH.» *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 305-309. (1997): 19.

King, J. A., Bradley, R. I., Harrison, R., Carter, A. D. «Carbon sequestration and saving potential associated with changes to the management of agricultural soilsin England. .» *Soil Use and Management* 394-402 (2004): 20.

Kolb, S.E., Fermanich, K.J. Dornbush,M.E. «Effect of Charcoal Quantity on Microbial Biomass and Activity in Temperate Soils.» *Soil Science Society of America Journal* 1173-1181 (2009): 73(4).

Kurosaki, F., Koyanaka, H., Hata, T., and Imamura, Y. «Macroporous carbon prepared by flash heating of sawdust.» *Carbon* 671-673 (2007): 45.

Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I., Xu, X. «Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by 14C labeling.» *Soil Biology and Biochemistry*, 2009: 41, 210–219.

Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I., Xu, X. «Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by 14C labeling. .» *Soil Biology and Biochemistry* 210–219 (2009): 41.

Lal, R. «Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security.» *Soil Science (304)* 1623-1627 (2004): 304.

Langmuir, I. «The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. J .» *J.Am Chem Soc*, 1918: 40, 1331–1403.

Lautié, E, Dornier, M., De Souza Filho, M., Reynes, M. «Les produits de l'anarcadier : caracteristiques, voies de valorisation et marchés.» *Ensia-Siarc*, 2001: 5.

Lehmann, J, Gaunt J, Rondom M. «Bio-char sequestration in terrestrial Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change.» 2007: 11.

Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M. «Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. .» *Mitigation and adaptation strategies for global change* 403-427 (2006): 11.

Lehmann, J., Joseph, S. «1 Biochar for Environmental Management : An Introduction In Biochar for Environmental Management. .» *Earthscan. London.*, 2009: 35-52.

Levi C. : Mycotoxins in coffee.J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1980, 63,1282-5

Li, D., Hockaday,W.C. , Masiello, C.A., Alvarez, P.J.J. «Earthworm avoidance of biochar can be mitigated by wetting.» *Soil Biology and Biochemistry* 1732-1737 (2011): 43(8).

Liang, B., Lehmann, L., Sohi, S. P., Thies, J. E., O'Neill, B., Trujilo, L., Gaunt, J., Solomon, D., Grossman, J., Neves, E., Luizão, F. J. «Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil.» *Organic Geochemistry* 206-213 (2010): 41.

Liu, J., Schulz, H., Brandl, S., Miehtke, H., Huwe, B., Glaser, B. «Short-term effect of biochar and compost on soil fertility and water status of a Dystric Cambisol in NE Germany under field conditions.» *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 698–707. (2012): 175.

Lovett, J., Thompson, R.G. Boutin, BK. «Trimming as a means of removing patulin from fungus-rotted apples.» *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 909-911. (1975): 58.

Luter L., Wyslouzil W. et Kashyap S.C. : The destruction of aflatoxins in peanuts by microwave roasting. Can. Inst. Food Sci. Technol. J., 1982, 15

Macleod, A.J, De Troconis N.G. «volatile flavour components of cashew apple (anacardium occidentale).» *Phytochemestry*, 1982: 21.

Malekinejad, H., Mass-Bakker, R., Fink-Gremmels., J. «Species differences in hepatic biotransformation of zearalenone. .» *The Veterinary Journal* 96-102. (2006): 172.

Marchetti, R., Castelli, F., Orsi, A., Sghedoni, L., Bochicchio, D. «Biochar from swine manure solids: influence on carbon sequestration and Olsen phosphorusand mineral nitrogen dynamics in soil with and without digestate incorporation.» *Italian Journal of Agronomy* 189-195 (2012): 7.

Masimango N., Remacle J. et Ramaut J. : Elimination of aflatoxin B1 by clays from contaminated substrates, Ann. Nutr. Aliment., 1979, 33, 137-47.

Mateo, J.J., Mateo R., Jimenez M. «Accumulation of type A trichothecenes in maize, wheat and rice by Fusarium sporotrichioides isolates under diverse culture conditions.» *International Journal of Food Microbiology* 115-123 (2002): 72.

McBeath, A.V., Smernik. R.J. «Variation in the degree of aromatic condensation of chars.» *Organic Geochemistry* 1161-1168 (2009): 40(12).

McKenzie, N.J., Dixon, J. *Monitoring soil condition across Australia: recommendations from the expert panel.* Canberra: National Land and Water Resources Audit, 2006.

Merabtine, E. «Valorisation de la pomme de cajou : différentes voies d'obtention de produits déshydratés pour une incorporation dans les produits laitiers.» Montpellier, 1998.

Meredith T.J. et Vale J.A. : Treatment of paraquat poisoning in man: methods to prevent absorption. Hum. Toxicol., 1987, 6, 49-55.

Meyer, S., Glaser B., Quicker. P. «Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies:A literature review.» *Environmental Science and Technology* 9473-9483. (2011): 45(22):.

Miazzo R., Rosa C.A., DE Queiroz Carvalho E.C., Magnoli C., Chiacchiera S.M., Palacio G., Saenz M., Kikot A., Basaldella E. et Dalcero A. : Efficacy of synthetic zeolite to reduce the toxicity of aflatoxin in broiler chicks. Poult. Sci., 2000, 79, 1-6

Mitchell, D., Parra, R., Aldred, D., Magan, N. «Water and temperature relations of growth and ochratoxin A production by Aspergillus carbonarius strains from grapes in Europe and Israel.» *Appl. Microbiol* 439-445 (2004): 97.

Montet, D., Eddine Hazm J., Ouadia A., Chichi A., Samba Mbaye M., Diop M., Mobinzo Kapay P., Biloso Moyene A., Diansambu I., Scher J., Scippo M., Barreto Crespo M. «Contribution of the methodology of Collective Expertise to the mitigation of food safety hazards in low- or medium-income countries.» *Food control* 84-88 (2019): 99.

Moshtaghian J., Parsons C.M., Leeper R.W., Harrison P.C. et Koelkebeck K.W. : Effect of sodium aluminosilicate on phosphorus utilization by chicks and laying hens. Poult.Sci., 1991, 70, 955-62

Mukome, F.N.D, Zhang X, Silva L.C.R, Six J, Parikh S.J. «Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks.» *Journal of Agriculture and Food Chemestry.*, 2013: 61, 2196–2204.

Munkvold, G.P. «Cultural and genetic approaches to managing mycotoxins in maize.» *Ann. Rev. Phytopathol* 99-116. (2003): 41.

Murphy P.A., Rice L.G. et Ross P.F. : Fumonisins B1, B2, and B3 content of Iowa, Wisconsin, and Illinois corn and corn screenings. J. Agr. Food Chem., 1993, 41

Nguyen, B.T., Lehmann, J. «Black carbon decomposition under varying water regimes.» *Organic Geochemistry* 846-853. (2009): 40(8).

Nguyen, B.T., Lehmann, J., Hockaday, W.C., Joseph, S., Masiello, C.A. «Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation.» *Environmental Science & Technology* 3324-3331 (2010): 44(9).

Nguyen, M.T., Tozlovanu, M., Luyen Tran,T., Pfohl-Leszkowicz, A. «Occurrence of aflatoxin B1, citrinin and ochratoxin A in rice in five provinces of the central region of Vietnam.» *Food Chemistry* 42–47 (2007): 105.

Niandou M.A.S, Novak J.M, Bansode R.R, Yu J, Rehrah D, Ahmedna M. «Selection of pecan shell based activated carbons for removal of organic and inorganic impurities from water.» *J. Environ. Qual*, 2012: 902–911.

Novak J.F, Busscher W.J, Laird D.L, Ahmedna M, Watts D.W, Niandou M.A.S. «Impact of biochar amendment on fertility of a Southeastern coastal plain soil.» *Soil Science* , 2009: 174, 105–112.

Nurhidayati, Arisoesilaningsih, E., Suprayogo, D., Hairiah, K. «Earthworm population density in sugarcane cropping system applied with various quality of organic matter.» *Journal of Tropical Life Science* 103-109 (2012): 2.

Ogawa, M., Okimori, Y. «Pioneering works in biochar research, Japan.» *Australian Journal of Soil Research* 489-500 (2010): 48(6/7).

Okello D.K, Kaaya, A.N, Bisikwa J, Were M, Oloka H.K. «Management of aflatoxins in groundnuts : A manual for farmers,processors, traders and consumers in Uganda.» *National Agricultural Research Organisation*, 2016: 978-970.

Okello D.K., Kaaya, A.N., Bisikwa J., Were M., Oloka H.K. «Management of aflatoxins in groundnuts: A manual for farmers, processors, traders and consumers in Uganda. .» *National Agricultural Research Organisation, Entebbe, Uganda*, 2010.

Osborne B.G. : Reverse-phase high performance liquid chromatography determination of ochratoxin A in flour and bakery products. J. Sci. Food. Agric., 1979, 30, 1065-1070.

Pankaj S.K, Shi H, Keener K.M. «A review of novel physical and chemical decontamination technologies for aflatoxin in food.» *Elsevier, Trends in Food Science & Technology*, 2018: 73, 1-11.

Park D.L., Lee L.S., Price R.L. et Pohland A.E. : Review ofthe decontamination of aflatoxins by ammoniation : current status and regulation. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1988, 71, 685-703.

Patel, R.N., Bandyopadhyay, S., Ganesh, A. «Extraction of cachew (Anacardium occidentale) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide.» *Bioresour Technol* 847-53 (2006): 97 (6).

Pattono, D.P., Gallo, F., Civera, T. «Detection and quantification of Ochratoxin A in milk produced in organic farms.» *Food Chemistry* 374-377 (2011): 127.

Paul, P.A., Lipps, P.E., Hershman, D.E., McMullen, M.P., Draper, M.A., Madden, L.V. «Efficacy of Triazole-Based Fungicides for Fusarium Head Blight and Deoxynivalenol Control in Wheat: A Multivariate Meta-Analysis.» *Phytopatholgy* 999-1011. (2008): 98.

Peet, R.L., Mccarthy, M.R., BARBETT, M.J. «Hyperthermia and death n feedlot cattle associated with the ingestion of Claviceps purpurea.» *Australian Veterinary Journal* 121 (1991): 68.

Peltonen K, el-Nezami H, Haskard C, Ahokas J, Salminen S. : Aflatoxin B1 binding by dairy strains of lactic acid bacteria and bifidobacteria 2001 Oct ; 84(10):2152-6.

Peraica M., Radic B., Lucic A., Pavlovic M. «Toxic effects of mycotoxins in humans.» *Bulletin of the World Health Organisation,* 754-766 (1999): 77(9).

Pfohl-Leszkowicz, A. « Les mycotoxines dans l'alimentation, évaluation et gestion du risque.» *Editions TEC&DOC, Lavoisier* 307-310 (1999): 113-115, 299.

Pfohl-Leszkowicz, A. «Définition et origines des mycotoxines. Les mycotoxines dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque.» 2001, 3-14.

Pfohl-Leszkowicz, A., Manderville, R. «Review on Ochratoxin A: an overview on toxicity and carcinogenicity in animals and humans .» *Mol Nutr Food Res* 61-99 (2007): 51.

Pfohl-Leszkowicz, A., Molinié, A., Tozlovanu, M., Manderville, R.A. *mycotoxins & food allergen Combined toxic effects of ochratoxin A and citrinin, in vitro and in vivo. In : Food contaminats mycotoxins & food allergen.* Vol. 56-80. DP Siantar, MW Trucksess, PM Scott & EM Herman (eds), 2008.

Phillips T.D., Clement B.A. et Park D.L. : Approaches to reduction of aflatoxins in foods and feeds. In : D.L. Eaton et J.D. Groopman (éd.) : The toxicology of aflatoxins, Academic Press,London, 1994, 383-406.

Phillips T.D., Kubena L.F., Harvey R.B., Taylor D.R. et Hedelbaugh N.D. : Hydrated sodium calcium aluminosilicate : a high affinity sorbent for aflatoxin. Poult. Sci., 1988, 67, 243-7.

Phillips T.D., Clement B.A., Kubena L.F. et Harvey R.B. : Detection and detoxification of aflatoxins: prevention of aflatoxicosis and aflatoxin residues with hydrated sodium calcium aluminosilicate. Vet. Hum. Toxicol., 1990, 32, 15-9.

Pietikäinen, J., Kiikkilä, O., Fritze, H. «Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus.» *Oïkos* 231-242 (2000): 89.

Plank G., Bauer J., Grunkemeier A., Fishcer S., Gedek B. et Berner H. : The protective effect of adsorbents against ochratoxin A in swine. Tierarztl. Prax., 1990, 18, 483-9

Plante E.C et Sutherland K.L (1944) The physical chemistry of flotation. X.The separation of ergot from rye. J Phys Chem 48:203–223.doi:10.1021/j150436a008

Pons W.A., Cucullu A.F., LEE L.S., Janssen H.J. et Goldblatt L.A. : Kinetic study of acid-catalyzed conversion of aflatoxin B1 and G1 to B2a and G2a. J. Am. Oil Chem. Soc., 1972, 49.

Post, W. M., Peng, T. H., Emanuel, W. R., King, A. W., Dale, V. H., Deangelis, D. L. «The Global Carbon-Cycle. .» *American Scientist* 310-326. (1990): 78.

Prandini, A., Sigolo, S., Filippi, L., Battilani, P., Piva, G. «Review of predictive models for Fusarium head blight and related mycotoxin contamination in wheat Food.» *Chem. Toxicol* 927-931 (2009): 47.

Preston, C. M., and Schmidt, M. W. I. «Black (pyrogenic) carbon in boreal forests: a synthesis of current knowledge and uncertainties.» *Biogeosciences Discussions* 211-271. (2006): 3.

PROMER. *Fiche technique amandes de cajou.* Senegal : Ministere de l'agriculture, 2015.

Pudasaini, K., Ashwath, N., Walsh, K. et Bhattarai T. «Biochar improves plant growth and reduces nutrient leaching in red clay loam and sandy loam. .» *Hydro Nepal: Journal of Water, Energy and Environment* 86-90 (2012).

Qi, F., Dong Z, Lamb D, Naidu R, Bolan N.S, Ok Y.S, Liu C, Khan N, Johir M.A.H. «Effects of acidic and neutral biochars on properties and cadmium retention of soils.» *Chemosphere* , 2017a: 180.

Qi, F., Kuppusamy, S., Naidu, R., Bolan, N.S, Ok, Y.S, Lamb, D., Li, Y., Yu, L., Semple, K. «Pyrogenic carbon and its role in contaminant immobilization in soils.» *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2017b: Accepted.

Rabany, C., Rullier, N., Ricau, P. *Analysis of cashew production, processing and trade in Africa.* RONGEAD, 2015.

Ramos A.-J., Fink-Gremmels J. et Hernandez E. : Prevention of toxic effects of mycotoxins by means of nonnutritive adsorbent compounds. J. Food Protect., 1996, 59, 631-641.

Rashidi, N.A., Yusup, S., Ahmad, M.M., Mohamed, N.M., and Hameed, B.H. «Activated Carbon from the Renewable Agricultural Residues Using Single Step Physical Activation : A Preliminary Analysis. .» *APCBEE Procedia* 84–92 (2012): 3 .

Reboux, G.,. «Mycotoxins : health effects and relationship to other organic compounds.» *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique* 208-212. (2006): 46.

Redy, k.R.N, Salleh, B., Saad, B., Abass, H.K., Abel, C.A, Shier, W.T. «An overview of mycotoxin contamination in foods and its implications for human health.» *Toxin Reviews*, 2010: 29, 3-26.

Reynes, M. «La valorisation de la pomme de cajou.» Montpellier, 1998.

Ross P.F., Rice L.G., Plattner R.D., Osweiller G.D., Wilson T.M., Owens D.L., Nelson H.A. et Richard J.L. : Concentrations of fumonisin B1 in feeds associated with animal health problems. Mycopathologia, 1991, 114, 129-35.

Ringot, D., Chango, A., Schneider, Y.J., and Larondelle, Y. «Toxicokinetics and toxicodynamics of ochratoxin A, an update .» *Chemico-Biological Interactions* 18-46 (2006a): 159.

Roberts, K.G., Gloy, B.A., S. Joseph, ., Scott N.R., Lehmann J. «Life Cycle Assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential.» *Environmental Science and Technology* 827-833 (2009): 44(2).

Rongead. «Diagnostic des unités de transformation d'anacarde.» 2011.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. «Assessment of Surface Area. In Adsorption by Powders and Porous Solids.» *London: Academic Press* (London: Academic Press), 1999 (b): 165–189.

Sargeant, K., O'Kelly, J., Carnaghan, R.B.A., Allcroft, R. «The essay of a toxic principle in certain groundnut meals.» *Vet Rec* 1219-1222. (1961): 73.

Scheideler S.E. : Effects of various types of aluminosilicates and aflatoxin B1 on aflatoxin toxicity, chick performance, and mineral status.Poult. Sci., 1993, 72, 282-8.

Schell T.C., Lindemann M.D., Kornegay E.T., Blodgett D.J. et Doerr J.A. : Effectiveness of different types of clay for reducing the detrimental effects of aflatoxin-contaminated diets on performance and serum profiles of weanling pigs. J. Anim. Sci., 1993, 71, 1226-31.

Schimmelpfennig, S., Glaser, B. «One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars.» *Journal of Environment Quality* 1001 (2012): 41.

Schmidt, M.W.I., Skjemstad, J.O., Gehrt, E. and Kögel-Knabner, I. «Charred organic carbon in German chernozemic soils.» *European Journal of Soil Science* 351-365. (1999.): 50(2).

Schneweis, I., Meyer, K., Ritzmann, M., Hoffmann, P., Dempfle, L., Bauer, J. «Influence of organically or conventionally produced wheat on health, performance and mycotoxin residues in tissues and bile of growing pigs.» *Arch. Anim. Nutr.* 155-163 (2005): 59.

Scott P.M. : Effects of food processing on mycotoxins. J. Food Protect., 1984, 47, 489-99.

Setianto, W. B, Yoshikawa S, Smith Jr R. L , Inomata H, Flonisse L. J, Peters C. J. «Pressure profile separation of phenolic liquid compounds from cashew (Anacardium Occidentale) shell with supercritical carbon dioxide and aspects of its phase equilibria .» 2008.

Shepard, G.S. «Determination of mycotoxins in human foods.» *Chemical Society Reviews*, 2008: 37.

Shetty P.H et Bhat R.V (1999) A physical method for segregation of fumonisin-contaminated maize. Food Chem 66:371–374

Shobha, S.V, Ravindranath B. «Supercritical carbon dioxide and solvent extraction of the phenolic lipids of cashew nut (anacardium occidentale) shell.» *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1991: 39.

Singh, R.N, Jena U, Patel JB, Sharma AM. «Feasibility study of cashew nut shells as an open core gasifier feedstock.» *Renewable Energy*, 2006: 7.

Sinha, A.K., Sinha, K.K. «Insect pests, Aspergillus flavus and aflatoxin contamination in stored wheat: a survey at north Bihar (India).» *Stored Prod. Res* 223-226. (1990): 26.

Sjöström, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications.* San Diego, U.S.A: Academic Press, 1993.

Skjemstad, J. O., Taylor, J. A., Janik, L. J., Marvanek, S. P. «Soil organic carbon dynamics under long-term sugarcane monoculture.» *Australian Journal of Soil Research* 151-164 (1999a): 37.

Slavich, P.G., Sinclair, K., Morris, S.G., Kimber, S.W.L., Downie, A., Van Zwieten, L. «Contrasting effects of manure and green waste biochars on the properties of an acidic ferralsol and productivity of a subtropical pasture.» *Plant and Soil*, 2012. .

Smith E.E., Phillips T.D., Ellis J.A., Harvey R.B., Kubena L.F., Thompson J. et Newton G. : Dietary hydrated sodium calcium aluminosilicate reduction of aflatoxin M1 residue in dairy goat milk and effects on milk production and components. J. Anim. Sci., 1994, 72, 677-82.

Smith T.K. et Carson M.S. : Effect of diet on T-2 toxicosis. Adv.Exp. Med. Biol., 1984, 177, 153-67.

Smith, R.L, Malaluan R.M, Setianto W.B, Inomata H, Arai K. «Separation of cashew (Anacardium occidentale) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide .» *Journal of Bioresource*, 2003.

Snijders, C.H.A. «Resistance in wheat to Fusarium infection and trichothecene formation.» *Toxicol. Lett.* 37-46. (2004): 153.

Sohi, S.P, Krull E, Lopez-Capel E, Bol R. «A review of biochar and its use and function in soil.» *Advances in Agronomy*, 2010: 105.

Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., et Bol, R. « Biochar, climate change and soil: A review to guide future research.» *CSIRO Land and Water Science Report.* 17-31. (2009): 5(09) .

Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E., Bol, R. «A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil.» *In Advances in Agronomy.* 47–82 (2010): 2.

Song, W., Guo, M. «Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 138–145 (2012): 94.

Sparkes, J., Stoutjesdijk P. *Biochar: Implications for agricultural productivity.* Canberra.: Australian Bureau of Agricultural and Resource Economics and Sciences, 2011.

Steinbeiss, S., Gleixner, G., Antonietti, M. «Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity.» *Soil Biology and Biochemistry* 1301–1310 (2009): 41.

Sundquist, E. T. «The Global Carbon-Dioxide Budget.» *Soil Science* 1812-1812 (1993): 259.

Suttajit, M. «Prevention and control of mycotoxins. FAO Corpporate Document Repository.» *http://www.fao.org/waicent/404/NotFound.asp?404;/docrep/x5036e/x5036EOq.htm Accessed on 21/08/2014.* 1989.

Tabuc, C. *Flore fongique de différents substrats et conditions optimales de production de mycotoxines.* Toulouse, 2007.

Tagni E.K et Pussemier L. : Ochratoxin A and citrinin loads in stored wheat grains : Impact of grain dust and possible prediction using ergosterol measurement. Food Additives & Contaminants Volume 23, 2006 - Issue 2

Topper, C.P. «Issues and constraints related to the development of cashew nuts from five selected African countries (Côte d'ivoire , Guinea , Guinea Bissau and Nigeria).» 2002.

Van Zwieten, L., Kimber, S., Downie, A., Herridge, D., Cowie, A., Petty, S., Rust, J., Morris, S. «Influence of biochar on nitrogen fixation by field-grown fababean assessed using natural 15N abundance.» *2nd Asia Pacific Biochar Conference.* Kyoto, 2011.

Verheijen, F.G.A., Jones, R.J.A., Rickson, R.J. and Smith, C.J. « Tolerable versus actual soil erosion rates in Europe.» *Earth-Science Reviews* 23-38. (2009): 94(1-4).

Visconti, A., Haidukowski, E.M., Pascale, M., Silvestri, M. «Reduction of deoxynivalenol during durum wheat processing and spaghetti cooking.» *Toxicol. Lett.* 181-189 (2004): 153.

Wagacha, J.M., Muthomi, J.W. « Mycotoxin problem in Africa: Current status, implication to food safety and health and possible management strategies. .» *Food Microbiology,* 1-12 (2008): 124 (1).

Waliyar, F., Umeh V.C., Traoré A., Osiru M., Ntare B.R., Diarra B., Kodio O., Vijay Krishna Kumar K., Sudini H. «Prevalence and distribution of aflatoxin contamination in groundnut (Arachis hypogaeaL.) in Mali, West Africa .» *Crop Protection* 1-7 (2015): 70.

Ward T.L., Watkins K.L., Southern L.L., Hoyt P.G. et French D.D. : Interactive effects of sodium zeolite-A and copper in growing swine: growth, and bone and tissue mineral concentrations. J. Anim. Sci., 1991, 69, 726-33

Wardowski, W.F., Ahrens M,J. «Cashew Apple.» 1990.

Warnock, D.D., Lehmann, J., Kuyper, T.W., Rillig, M.C. «Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms.» *Plant and soil* 9-20 (2007): 300.

West, T. O., Post, W. M. «Soil organic carbon sequestration rates by tillage and crop rotation: A global data analysis.» *Soil Science Society of America Journal* 1930-1946 (2002): 66.

Weyers, S. L., Spokas, K. A. «Impact of biochar on earthworm populations : a review.» *Applied and Environmental Soil Science.* , 2011: 1-12.

Whitlow, W., Hagler, W.M. «Mycotoxin contamination of feedstuffs - An additional stress factor for dairy cattle .» *25e symposium sur les bovins laitiers.* Quebec, October 2001.

Wicklow, D.T., Shotwell, O.L. « Intrafungal distribution of aflatoxins among conidia and sclerotia of Aspergillus flavus and Aspergillus parasitucus .» *Can J Microbial,* 1-5 (1983): 29.

Wingate, J. R., De Leij, F. A. A. M., and Hutchings, T. *Method of forming ion exchange charcoal.* London, United Kingdom: UK Intellectual Property Office, 2009.

Winsley. «Biochar and Bionenergy Production for Climate Change.» *New Zealand Science Review* 1-10. (2007): 64 (1).

Wiseman D.W., Applebaum R.S., Brackett R.E. et Marth E.H. : Distribution and resistance to pasteurization of aflatoxin M1 contaminated whole milk, cream and skim milk. J. FoodProtect., 1983, 46, 530-532.

Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A, Lehmann, J., Joseph, S. «Sustainable biochar to mitigate global climate change.» *Nature Communications*, 2010: 1(56).

Wu, F., Narod, C., Tiongco, M., Liu, Y. The health economics of aflatoxin: the global burden of disease http://www.ifpri.org/sites/default/files/publications/aflacontrol_wp04.pdfaccessed 28/01/2015., 2011.

Wu, F. «Measuring the economic impacts of Fusarium toxins in animal feeds.» *Animal Feed science and Technology*, 2007: 137.

Xu, G., Lv, Y., Sun, J., Shao, H., Wel, L. «Recent advances in biochar applications in agricultural soils: Benefits and environmental implications .» *Clean -Soil, Air, Water.* 1093-1098 (2012): 40.

Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.,. «Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil.» *Chemosphere* 1467-1471 (2012): 89.

Yiannikouris, A., Jouany, J-P. «Les mycotoxines dans les aliments des ruminants, leur devenir et leurs effets chez l'animal.» *INRA Prod. Anim*, 2002: 15.

Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A., Fang, J., Sun, Y., Cao, X. «Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects.» *Chemical Engineering*, 2013: 231.

Zimmerman, A.R. «Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar).» *Environmental Science and Technology*, 2010: 44, 1295–1301.

<u>Résumé</u> : Réduction de la mycotoxicité dans l'agriculture malienne à partir de l'utilisation de biochar obtenu des sous-produits de la filière cajou

Trois biochars issus de coques de noix de cajou brutes ou prétraitées ont été produits par pyrolyse à 400, 600 et 800°C sous azote. Une surface spécifique allant de 145 à 306 m²/g a été développée par les différents biochars en fonction de la biomasse (coques brutes ou prétraitées) et de la température de pyrolyse. L'augmentation de la température de pyrolyse entraine une augmentation de la porosité et les biochars sont microporeux.

Lorsqu'ils sont produits à 400, 600 et 800°C, les rendements en biochars sont de 25, 22 et 20 % respectivement. Le pourcentage de carbone pour les différents biochars varie entre 70 et 87 % en fonction de la température de production ; le pH de ces trois matériaux carbonés est basique et se situe entre 9 et 11.Les biochars produits à 800°C présentent les meilleures capacités d'adsorption des mycotoxines (aflatoxines et ochratoxine A) en solutions aqueuses. La modélisation avec les équations de Freundlich et de Langmuir ont permis de comprendre le mécanisme d'adsorption des aflatoxines et l'ochratoxine A respectivement. La cinétique d'adsorption des deux mycotoxines obéit au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre. L'étude des interactions entre le biochar et les moisissures toxinogènes (*Aspergillus carbonarius* et *Aspergillus parasiticus*), a révélé que le biochar n'a pas d'influence sur elles.

Mots clés : biochar ; mycotoxines ; adsorption ; moisissures toxinogènes ; coques de cajou.

<u>Abstract</u>: Reducing mycotoxicity in malian agriculture by using biochar issued from cashew co-products

Three biochars issued from raw or pretreated cashew nut shell were produced at 400, 600 and 800°C under nitrogen by pyrolysis in inert atmosphere. The specific surface area developed by these biochars were between 145 and 306 m²/g depending on biomass (raw or pretreated shell) and pyrolysis temperature. The increase of pyrolysis temperature leads to an increase in biochar porosity and the biochars were microporous materials.

The carbon contain of these different biochars ranged between 70 and 87 % depending on pyrolysis temperature.

The pH of these three carbonaceous materials were basic between 9 and 11. When produced at 400, 600 and 800°C, the biochars yields were 25, 22 and 20 % respectively. Biochars produced at 800°C had the best adsorption capacity of mycotoxins (aflatoxins and ochratoxin A) in aqueous solutions. Modeling with the Freundlich and Langmuir equations made it possible to understand the adsorption mechanism of aflatoxins and ochratoxin A respectively. The adsorption kinetics of both mycotoxins follow the pseudo-second order kinetic model. The

study of interactions between biochar and toxigenic molds (*Aspergillus carbonarius* and *Aspergillus parasiticus*) revealed that biochar had no influence on them.
Key words: biochar ; mycotoxins ; adsorption ; toxigenic molds ; cashew nut shell.