

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCE DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCE EXACTE
MEMOIRE

Présenté pour L'obtention du Diplôme de
Magister

En : Chimie des Matériaux pour l'environnement

Thème



Par :

Meriem HENNI

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE IBN KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCE DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE SCIENCE EXACTE
MEMOIRE

Présenté pour L'obtention du Diplôme de
Magister

En : Chimie des Matériaux pour l'environnement

Par :
Meriem HENNI

Thème



Sous la direction du docteur :

Messaoud CHAIB : maître de conférences université Ibn Khaldoun Tiaret

Soutenu à Tiaret le : / / 2004 devant le jury composé de :

BOUAZA Amar

OUAFAI Aissa

GOURCHALA Freiha

MAATOUG Mohamed

CHAIB Messaoud

Président Maître de conférence Université de Tiaret

Examineur Chargé de cours Université de Tiaret

Examineur Chargé de cours Université de Tiaret

Examineur Chargé de cours Université de Tiaret

Rapporteur Maître de conférences Université de Tiaret

DEDICACE

je dédie ce travail

A mes très chers parents qui m'ont constamment soutenu

A mes soeurs

A mes belle soeurs

A mes frères

A toute ma famille

A mes amies

A tous ceux qui me sont

Liste des figures

Figure (II-1) :	Photo de Armoise blanche.....	18
Figure(II-2) :	Les différentes monoterpènes présentés dans l'huile de L'Arémisia herba alba.....	22
Figure(II-3):	La cellulose élément constitutif des tissus durs des végétaux..	25
Figure (II-4) :	Structure chimique de la cellulose.....	25
Figure (II-5) :	Structure chimique de l'acide polygalacturonique.....	26
Figure (II-6) :	Les principales unités phénylpropanes constitutives de la lignine.....	27
Figure(III.1):	Diagramme de spéciation du Cuivre (exprimé en pourcentage massique de cuivre. $C_0 = 1 \text{ méql}^{-1}$. force ionique = $0M$, $25^\circ C$, constantes de formation du tableau (III-3)).....	35
Figure (III-2) :	Diagramme de spéciation du zinc (exprimé en pourcentage massique de Zinc ,$C_0 = 1 \text{ méql}^{-1}$.force ionique = $0M, 25^\circ C$, constantes de formation du tableau III- 1).....	36
Figure (V-1) :	Spectre infrarouge de l'armoise non traitée.....	50
Figure (V-2) :	Spectre infrarouge de l'armoise traitée.....	51
Figure (V-3) :	Evolution du pH en fonction du temps.....	52
Figure (V-4) :	Dosage des fonctions carboxylique (groupe I).....	55
Figure (V-5) :	Dosage des fonctions carboxylique (groupe II).....	55
Figure (V-6) :	Dosage des fonctions phénolique (groupe III).....	56
Figure (V-7) :	Dosage des fonctions carbonyle (group IV).....	56
Figure (V-8) :	Dosage des fonctions basiques.....	57
Figure (V-9) :	Cinétique de fixation du zinc sur l'armoise traité.....	60
Figure(V-10):	Influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption du zinc.....	62
Figure(V-11):	Isotherme de fixation du zinc $Q_e = f(C_e)$	63
Figure(V-12) :	L'isotherme de fixation du zinc linéarisé à partir de la	

	relation de Freundlich.....	64
Figure(V-13) :	L'isotherme de fixation du zinc linéarisé à partir de la relation de Langmuir.....	64
Figure (V-14) :	Cinétique de fixation du Cuivre sur l'armoise traité.....	67
Figure(V-15) :	Influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption de cuivre.....	68
Figure (V-16) :	Isothermes de fixation du cuivre $Q_e = f(C_e)$	70
Figure(V-17) :	L'isotherme de fixation du cuivre linéarisé à partir de la relation de Freundlich.....	70
Figure(V-18) :	L'isotherme de fixation du cuivre linéarisé à partir de la relation de Langmuir.....	71

Liste des Tableaux

Tableau (I-1):	Végétaux étudiés pour la fixation des ions métalliques.....	13
Tableau (II-2):	Classification botanique de l'Artémisia herba alba.....	19
Tableau (II-3):	La composition de l'armoise blanche en macro éléments...	24
Tableau (II-4):	La Composition de l'armoise blanche En Oligo-éléments...	24
Tableau (III-1):	Propriétés physico-chimiques du zinc.....	30
Tableau (III-2):	Propriété physico-chimique du cuivre.....	32
Tableau (III-3):	Constantes de formation (log K) des espèces solubles et produits de solubilité (log K _s) des espèces insoluble de cuivre et de zinc avec l'ion hydroxyle (force ionique = 0M,25°C , d'après Martell et Smith 1976).....	34
Tableau (III-4):	Tableau comparatif de normes de l'eau potable(CEE et OMS).....	38
Tableau (III-5):	Substances chimiques toxiques dans l'eau (U.E et O.M.S)	39
Tableau (III-6):	Substances chimiques indésirables dans l'eau.....	39
Tableau (III.7):	Normes Algérienne requises pour les rejets industriels.....	40
Tableau (V-1):	La teneur en cendres et de matière sèches dans l'armoise...	48
Tableau (V-2):	Assignement des bandes en IR de l'armoise non traitée et armoise traitée	49
Tableau (V-3):	Les Concentrations des fonctions chimiques d'armoise obtenues d'après la méthode de Boehm	57
Tableau (V-4):	Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du Zinc.....	60
Tableau (V-5):	l'influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption de zinc.....	61
Tableau (V-6):	Isotherme de fixation du zinc sur l'armoise.....	63

Tableau (V-7):	les valeurs des paramètres de modèle de Freundlich pour le zinc.....	65
Tableau (V-8):	les valeurs des paramètres de modèle de Langmuir pour le zinc.....	66
Tableau (V-9):	Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du cuivre.....	66
Tableau (V-10):	Influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption de cuivre.....	68
Tableau (V-11):	Isotherme de fixation du cuivre sur l'armoise.....	69
Tableau (V-12):	les valeurs des paramètres de modèle de Freundlich pour le cuivre.....	72
Tableau (V-13):	les valeurs des paramètres de modèle de Langmuir pour le cuivre.....	72

Liste des abréviations

an : année

C₀ : concentration métallique initiale en solution (mg.l⁻¹).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg.l⁻¹).

C_{ad} : concentration métallique adsorbée (mg.l⁻¹).

C.E.E : Communauté Economique Européenne.

DBO : demande biochimique on oxygène

K_F et **n** sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

K_L : est la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption en (l⁻¹.mg).

m : masse sèche d'adsorbant introduite dans la solution (g).

MES : Matière en Suspension

MET : Matière en Suspension Totale

Ms : matière sèche

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

N.V : Niveau Guide.

O.M.S : l'Organisation Mondiale de la Santé

pH : potentiel hydrogène.

ppm : Partie par Million

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g d'adsorbant).

Q_{max} : est la capacité maximale de saturation de l'adsorbant en (mg.g⁻¹).

T.A : Titre Alcalimétrique.

T.A.C : Titre Alcalimétrique Complet.

T.H : Titre Hydrotimétrique.

U.E : Union Européenne.

Résumé

Ce travail concerne l'étude de l'adsorption des ions métalliques Zn^{+2} , Cu^{+2} par une substance naturelle sauvage et septique qui est l'armoise blanche.

Cette substance naturelle a été testée par voie optique de l'adsorption des métaux lourds en question. La réalisation de ce travail nous mène à suivre les étapes suivantes :

- 1- Détermination du taux d'humidité et de cendres du matériau.
- 2- Traitement chimique par l'acide sulfurique afin de dévoiler les sites fonctionnels présents sur la surface.
- 3- Caractérisation par voies spectroscopiques et chimiques afin de déterminer les sites responsables de l'adsorption.
- 4- Détermination du taux d'adsorption vis-à-vis des deux cations.

La caractérisation a montré que notre matériau est doté de fonctions carboxyliques en quantité considérable, par contre l'étude d'adsorption montre que le zinc est retenu d'une manière préférentielle par rapport au cuivre.

Cette étude donne l'accès à une dépollution des effluents industriels riches en cations métalliques Zn^{+2} et Cu^{+2} par l'armoise.

Mots clés : armoise blanche, adsorption, métaux lourds, traitement d'eau.

ملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة خواص الادمصاص لنبته الشيح الأبيض لشوارد الزنك و النحاس. هذه النبتة قد تمت معالجتها و ذلك بهدف زيادة حجم الادمصاص و قد اتبعنا الخطوات الآتية:

1. إيجاد نسبة الرطوبة و الرماد في النبتة.
2. معالجة كيميائية بحمض كلور الهيدروجين و ذلك لإظهار مناطق الادمصاص في النبتة.
3. تمييز النبتة بالطرق المطيافية و الكيميائية و ذلك بهدف تعيين المواضع المسؤولة عن الادمصاص.
4. تحديد نسبة الادمصاص من أجل كلى الشرجبتين.

قد بينت هذه الدراسة أن النبتة تتميز بكثرة وظائف الأحماض الكربوكسيلية، من جهة و من جهة أخرى دراسة الادمصاص أكدت لنا أن ادمصاص الزنك أكثر من النحاس.

Cu^{+2} , Zn^{+2} هذه الدراسة تفتح آفاق نحو تنقية الانبعاثات الصناعية الغنية بهاتين الشرجبتين.

الكلمات الجوهرية:

الشيخ الأبيض، ادمصاص، المعادن الثقيلة، معالجة المياه.

AVANT PROPOS

Cette thèse a été réalisée à l'université de Ibn Khaldoun de Tiaret, au sein du laboratoire de chimie pour l'environnement.

*Mes remerciements vont a mon directeur de thèse docteur **CHAIB Messaoud** maître de conférence pour m'avoir confié ce sujet pour ses conseils, sa patience et son soutien et l'aide précieuse qu'il m'a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.*

*Je suis très heureuse de témoigner au Monsieur **BOUAZA Amar** doyen de la faculté des sciences exacte de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements vont au **OUAFAI Aissa** de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, qui a Consentit à Participer au jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée de l'intérêt que **M^{lle} GROUCHALA freiha** de l'université de Ibn Khaldoun de Tiaret a bien voulu porter à ce travail an acceptant d'en être un examinateur. Je l'en remercie vivement.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Maartoug M'hamed** qui a consenti à participer au jury de cette thèse.*

Mes remerciements à mes collègues enseignants et au personnel du département de science et science Exacte de l'université de Ibn Khaldoun de Tiaret.

*Je tiens également à remercier **Boubeker.OUARABE** pour leur aide.*

*Mes remerciements les plus chaleureux à **M^{lle} C. Salikha** Technicienne au laboratoire de physiologie des plantes de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour précieuse aide qu'elle ma apportée.*

*Mes remerciements aux nombres de laboratoire de chimie pour l'environnement de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour leur soutien normal. et particulièrement l'informaticienne **G.Mokhtaria et M.mimouna**.*

*Mes plus vifs remerciement vont au **HADIDI.A, LARBI.A,MEZAITI.B** techniciens du laboratoire de chimie pour leur aide. Ainsi que tout le personnel de la bibliothèque qui nous ont aidés des wilaya de Tiaret (bibliothèque centrale de l'ITMA) et Oran (bibliothèque de recherche USTO).*

*Mes remerciements vont a **M^{elle} B. Mebarka** pour leur aide.*

En fin, je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Parallèlement au développement industriel du dernier siècle, le rejet des métaux et ions métalliques dans l'environnement a considérablement augmenté, entraînant même une altération globale de la composition chimique de certaines espèces végétales. Les effets aigus et chroniques des ions métalliques dus à leur non-biodégradabilité font apparaître des dangers importants sur les écosystèmes et la santé de l'homme. Ce dernier est exposé aux substances métalliques par la voie respiratoire, dermique et orale.

L'élimination des ions métalliques des effluents industriels peut être effectuée par diverses méthodes : la précipitation, les résines échangeuses d'ions, l'extraction par solvant, les techniques électrochimiques ou encore membranaires. Ces technologies peuvent montrer certaines limites en terme de coût et efficacité de traitement, aussi la perspective d'utiliser divers supports biologiques (algues, bactéries, biomasses...) pour adsorber les ions métalliques dissous est particulièrement attrayante. En effet, ces biosorbants souvent considérés comme des déchets industriels, trop peu d'industries ont recours aux technologies, de biosorption pour traiter leur rejets [1].

Dans ce contexte l'armoise blanche constitue une ressource disponible dans les steppes algérienne, elle recouvre trois millions d'hectares situés dans les étages arides et semi arides dans les steppes arbrissellées ou chamaephytiques, elles fournit des réserves estivales fourragères pour l'alimentation des ovins, la production primaire varie de 450-500 kg Ms/ha/an [2]. Cette recherche vise donc à définir les possibilités de traitement des effluents par ce matériau naturels dont les fonctions chimiques peuvent piéger les ions métalliques dissous. L'objectif principal de ce travail est de réaliser l'adsorption des cations métallique par les tiges de l'armoise blanche.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre : comporte une généralité sur l'eau et l'environnement et une présentation des procédés classiques utilisés pour traiter les effluents chargés en

ions métalliques permet de mettre en évidence l'intérêt économique des méthodes de biosorption.

Le deuxième chapitre : une synthèse bibliographique relative sur l'armoise blanche ainsi sa composition chimique.

Le troisième chapitre : notre but principal c'est la fixation des cations de zinc et de cuivre. Ce chapitre est consacré à exposer les aspects théoriques du cuivre et du zinc ainsi que leurs propriétés et leurs normes dans l'eau.

Le quatrième chapitre : une description du phénomène de l'adsorption et de ces paramètres.

Le cinquième chapitre : comporte la partie expérimentale ou nous sommes attachées à la préparation des tiges d'armoise puis nous avons procédé au traitement chimique et la caractérisation du matériau, dans une seconde étape nous avons étudié la capacité d'adsorption vis à vis les cations métalliques de zinc et de cuivre notamment avec certaines paramètres.

CHAPITRE I

L'EAU ET L'ENVIRONNEMENT

1.1 L'eau et l'environnement

Chacun de nous a une perception personnelle de l'environnement qui s'est construit sur notre manière de vivre, le terme environnement c'est l'ensemble des éléments naturels et artificiels qui conditionnent la vie de l'homme c'est à dire tout ce qu'il y a autour de l'homme ce qui englobe la protection de la nature (espèces animales et végétales), des ressources naturelles (eau, air, sol...) et des sites, l'aménagement du territoire[3]. Les différents êtres vivants de la biosphère, incluant l'être humain, sont en constant échange avec leur environnement chaque espace prend de l'environnement ce qu'il a besoin pour vivre, et rejette des résidus et des « déchets »[4].

La menace de l'environnement par la dégradation du milieu naturel des ressources en terre, si rien n'est fait pour mettre fin à cette situation, les conséquences pour notre monde seront terribles, et nous le savons. L'avertissement expliquait les dangers pour l'environnement, c'est à dire l'atmosphère, les ressources hydriques, les océans, le sol, les forêts et les espèces vivantes. Il exigeait la cessation rapide de toutes les activités nuisibles à l'environnement [4]. L'un de ces ressources est l'eau qui est essentielle a toutes les forme de vie [5], elle joue un rôle important dans le processus naturel [6], elle nourrit nos écosystème, fournit de l'énergie a notre industrie [7]. Il existe qu'une quantité limité d'eau sur la plante, l' eau douce compte pour moins de 3 % des ressources en eau totale de la terre[8]. La disponibilité en eau de bonne qualité est indispensable pour le bien être de l'homme [9]. Sur la terre, nous ne trouvons pas l'eau qui répond aux exigences qualitatives exigées pour l'eau potable, c'est à dire que l'eau doit être :

- Claire, inodore, de saveur agréable.
- Aussi pauvre en germes microbiens que possible et en matière en su spension.
- Ne pas renfermer de substances chimiques pouvant provoquer des maladies.
- Ne pas avoir des propriétés agressives vis à vis des canalisations (métaux)[9].

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes et diverses utilisations de l'eau par l'homme ont entraîné sa pollution ou toute autre modification des propriétés physiques chimiques et biologiques de l'eau [10]. Cette pollution est liée aux rejets industriels des eaux usées d'origine urbaine [11] et comment les ressources en eaux sont limitées, il faut appliquer un traitement de ces eaux usées, cette opération a pour objectif de protéger la vie dans les cours d'eau du littoral, et de permettre l'usage de l'eau en aval (captage pour produire de l'eau potable, irrigation des cultures) [12].

1.1 *Caractéristiques d'une eau potable*

1.1.1 **Caractéristiques physiques**

Les caractéristiques physiques des eaux comprennent la turbidité, la couleur, l'odeur, la saveur, la température, le pH, la conductivité et les titres chimiques.

- **Turbidité** : *L'eau naturelle peut être limpide ou trouble. La turbidité est déterminée par la présence de particules minérales et organiques en suspension. En règle générale, l'eau limpide ne contient pas de particules en suspension. La turbidité est mesurée par des turbidimètre l'unité de mesure de la turbidité est le NTU qui correspond approximativement à 1 mg/l ou 1 ppm de matières en suspension (MES), à condition que ces matières en suspension soient de nature colloïdale et non sableuse [15].*
- **Couleur** : Une eau destinée à la consommation doit être incolore [13].
- **Odeur** : Dans la majorité des cas, les eaux naturelles sont inodores, une eau destinée à l'alimentation doit être inodore, En effet, toute odeur est un signe de pollution [16].

- **Saveur** : Le goût est conditionné par différents corps en solution. Les principaux corps donner à l'eau une saveur désagréable sont : le fer, le manganèse, et le phénol[17].
- **Température** : La température de l'eau varie d'une eau à une autre. La température de l'eau influe sensiblement sur la qualité des sels et des gaz qui y sont contenus[16]. Pour l'eau potable, la température maximale acceptable est de 15°C car on admet que l'eau doit être rafraîchissante[18].
- **pH**: Le pH est l'un des paramètres le plus important influençant, sa tendance entartrant ou agressive d'une eau naturelle, d'une manière générale une baisse de pH favorisera la tendance agressive et une élévation de pH, le caractère entartrant[16].
- **Conductivité** : Elle dépend de la concentration en sels dissous conducteurs, sa mesure est très utile poursuivant dans le temps d'une même eau, il est indispensable de préciser la température de référence à laquelle se rapporte la mesure, la conductivité augmente avec la température, l'unité de mesure est le $\mu\text{S}/\text{cm}$ [16].

1.1.2 Caractéristiques chimiques

- **La minéralisation** : La minéralisation de l'eau s'exprime par la somme des éléments et des combinaisons chimiques qu'elle contient. Les composantes chimiques principales qui se trouvent habituellement dans les eaux souterraines, sont les ions chlore (Cl), sulfates (SO_4^{2-}), hydrocarbonates et carbonates (HCO_3^- et CO_3^-), ainsi les ions des métaux alcalins et alcalino-terreux et des oxydes : de sodium, calcium, magnésium, de fer et de SiO_2 [16].

- **Gaz dissous** : Les principaux gaz dissous qu'on peut rencontrer dans l'eau sont l'oxygène et le gaz carbonique[14].
- **Titres chimiques TA et TAC** : Ces deux valeurs permettent de connaître les concentrations en bicarbonates, carbonates et éventuellement en hydroxydes contenus dans l'eau. Le TA et le TAC s'expriment généralement en degré français(°F)[17].
- **Titre hydrotimétrique TH** : Il indique la teneur globale en sel de calcium et de magnésium qui sont responsable de la dureté de l'eau, dans la plupart des eaux naturelles le calcium contribue au TH dans la proportion de 70 % à 90 %. Le TH temporaire : ou dureté carbonatée correspond aux carbonates et bicarbonates de calcium susceptibles de précipiter par ébullition[17]. Le TH permanent : la dureté non carbonatée correspond au sulfate et au chlorure de calcium stable.

La dureté exprimée en degré français donne le classement suivant des eaux:

- 0 à 7°F : eau très douce.
- 7 à 14°F : eau douce.
- 14 à 20°F : moyennement dure.
- 20 à 30°F : assez dure.
- 30 à 50°F : eau dure[19].

1.1.3 Caractéristiques bactériologiques

L'eau d'alimentation ne doit pas évidemment contenir ni parasite (protozoaire) ni micro-organismes pathogène (salmonella staphylocoques, Escherichia Coli)[18].

1.2 Catégories de la pollution des eaux

L'action humaine intervient de façon sensible dans la modification de la quantité et la qualité des eaux. La pollution induite est de ordre physique (eaux chaude ou froide), chimique (pollution minérale ou organique) et pollution microbienne (microorganismes virus, bactéries) [20].

2.1 Pollution physique

La modification de l'environnement risque également d'introduire des polluants dans le réseau hydrographique (Ensemble des rivières et autres cours d'eau permanents ou temporaires, ainsi que des lacs et des réservoirs, dans une région donnée) les mauvaises techniques agricole et la déforestation sont deux problèmes fréquents causant ainsi l'érosion du sol [20].

2.2 Pollution chimique

Provoquée par les particules organiques et minérales appelées les matière en suspension totale (MET). Elles peuvent (étroitement liées) présenté des variations extrêmes dans certains cours d'eau les MES sont principalement formées de petites particules minérales. Elles correspondent souvent a la mesure de la turbidité. Un taux élevé de MST (>100 mg/l) peut influencer sur l'utilisation des eaux et causant par la suite la sédimentation des particules en suspension sur la fluctuation des organismes aquatiques[20].

2.3 Pollution microbienne

Les eaux polluées par le rejet de matières fécales d'origine humaine ou animale (animaux domestiques ou sauvages) peuvent transporter divers organismes pathogènes comme des bactéries (samonella, vibrio cholerae, escherichia) des virus ou des protozoaires selon l'OMS les maladies d'origine hydrique sont la cause de 5 millions de morts chaque année dans le monde. Il est difficile de détecter tous les pathogènes d'origine hydrique potentiels c'est pour quoi la plupart des analyses de la qualité de l'eau utilisent

divers indicateurs de la contamination fécale comme la numération des coliformes totaux et des coliformes fécaux (la numération des bactéries exprimée en nombre de bactéries par 100 ml) [21].

La pollution est l'un des problèmes, qui devient une partie de nos préoccupations quotidiennes [22]. Pour cela on procède au traitement des eaux, le traitement effectué sur l'eau brute aura pour but ; De la clarifier par exemple élimination de micro-polluants. Dans la clarification on s'efforce à l'élimination de ces particules colloïdales et en suspension en retenant par leur passage dans une masse filtrante, éventuellement après un traitement approprié. Dans le but de rendre l'eau bactériologiquement pure, on la stérilise par oxydant tels que le chlore, l'ozone. Enfin pour éliminer les micro polluants on effectue un traitement dit affinage[23].

2.4 Effets de la pollution

Ils dépendent du type de pollution, de l'agent polluant, des organismes victimes (et de leur état général : Age, sexe, état de santé). On admet généralement que les effets sont beaucoup plus graves en milieu côtier qu'en pleine mer. Les écosystèmes peuvent être complètement déséquilibrés à la suite de la disparition des espèces sensibles et de la prolifération des espèces les plus résistantes. A plus ou moins long terme, l'homme est touché par ces pollutions: Empêchant ainsi l'utilisation des zones polluées, interdiction de la consommation des organismes marins. Dans ce cas, la pêche et la baignade sont interdites. [24].

2.5 Limitation des pollutions

Aujourd'hui, les pollutions domestiques et industrielles sont relativement limitées par l'implantation obligatoire (circulaire européenne récente) de stations d'épuration relativement efficaces (les réseaux de surveillance, notamment le réseau Posidonie, ont mis en évidence, plusieurs endroits, une nette amélioration de la

qualité du milieu). Il n'en demeure pas moins que la pollution reste le problème de chacun et qu'un petit effort personnel de comportement apporterait une contribution importante au confort de la qualité de la vie de tous[24].

1.3 Dépollution des eaux chargées en cation métallique

3.1 les méthodes physico-chimiques

3.1.1 la précipitation

La précipitation consiste à transformer des composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles pouvant être récupérés par des techniques classiques de séparation tels que la filtration, la sédimentation ou la flottation l'addition de l'adjuvant de floculation, de type polyélectrolyte est souvent nécessaire pour récupérer les particules précipitées sous forme d'agrégat d'une compacité et d'une densité les plus élevées possible, ce procédé ne peut s'appliquer qu'aux eaux à fortes teneurs en métaux. L'élimination des espèces métalliques nécessitent plusieurs étapes à des pH différents, du fait de l'existence de plages de pH optimal caractérisant chaque métal. La précipitation par les carbonates permet d'aboutir à des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente[25].

3.1.2 l'osmose inverse

Par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux du a un phénomène d'osmose classique; il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou propylène. Les pressions appliquées peuvent atteindre 150 bars, les concentrations résiduelles; sont de l'ordre de 0,01 ppm. Cependant le colmatage des membranes relativement rapide par les matières en suspension et de leur coût limitant l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement[25].

3.1.3 l'électrodialyse

Sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au sens d'écoulement de l'eau, les anions et les cations tentent de migrer vers l'anode ou la cathode. Il est alors pris en « sandwich » par une série de membranes disposées parallèlement au sens d'écoulement et semi perméable soit aux anions soit aux cations. Une succession de zones enrichies (plusieurs dizaines de g/l) et appauvries (quelques ppm) en cations métalliques s'établissent alors les cations métalliques des zones enrichies peuvent alors être recyclés dans le procédé industriel[22].

3.1.4 L'adsorption

L'adsorption consiste à fixer les cations métalliques sur une surface solide par divers mécanismes incluant les interactions électrostatiques, l'adsorbant le plus utilisée est le charbon actif quelle que soit son origine, qui il soit sous forme de grain ou de poudre (Ramos et col). Cependant, sa moindre capacité de fixation comparée a celle des résines limite son utilisation. De nouveaux matériaux parfois hybrides (organique-inorganique), ont été étudiés. On peut ainsi utilisée de Zeolithe, thorium et d'uranium de montmorillonite alors que des sources naturelles originale de carbone, telles que des coquilles d'œufs[25].

3.1.5 l'échange d'ions

les résines échangeuses d'ions sont généralement constitués d'une matrice polymérique de type polyacrylate au polystyrène, sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels définissant le caractère de la résine (fortement au faiblement acide ou basique) et son degré d'affinité pour les ions. Ce procédé est considéré comme une étape de finition de traitement des eaux chargées en cation métallique, après un traitement de précipitation à la chaux par exemple, les eaux présentent de fortes concentrations en calcium, sodium au magnésium qui vont saturer la résine[25].

3.1.6 les membranes liquides

Il s'agit d'un procédé de concentration et de recyclage issu des techniques d'extraction par solvant qui font, elles-mêmes l'objet de développement. Une phase organique non soluble dans l'eau séparé deux phase aqueuses, dont l'une constitue

l'effluent dont on veut extraire les métaux et l'autre la phase vers laquelle le transfert va s'opérer et présentant donc une plus grande affinité pour les cations métalliques[25].

3.1.7 l'utilisation des biorésource

De nouveaux procédés utilisant les bioressources ont été mis au point, ou adaptés des technologies déjà existantes mais qui employaient des matériaux de synthèse. La possibilité d'utilisation de bioproduits facilement renouvelables et de faibles prix (microorganismes ,végétaux) a suscité des recherches concernant le traitement des eaux chargées en cations métalliques ouvert une voie pour la valorisation de déchets ou sous produits d'industries .

En effet l'aptitude de certains micro-organismes tels que *saccharomyces-cerevisae* mais aussi de la matière végétale (algues, mousses, plantes) a fixé des cations métalliques est très connue. Suivant l'état de la matière naturelle employée (vivante ou morte) on peut distinguer deux types de procédés[27] :

➤ la bioaccumulation

Désigne les mécanismes de types actifs d'accumulation des métaux par des cellules vivantes, il dépend donc du métabolisme cellulaire. Il traduit des mécanismes de défense de certains microorganismes soumis à fortes concentrations en cations métalliques dans leur environnement proche. La résistance de ce type de microorganisme semble être liée à la présence d'enzymes réductrices capables de réduire le cation métallique de son état d'oxydation en solution à son état d'oxydation zéro.

Le terme de rhizofiltration est également utilisé dans le cas de dépollution d'eau par les racines de plantes alors que le terme phytoextraction peut être préféré pour la dépollution de sol au sein desquels des plantes sont cultivées [22].

➤ la biosorption

La biosorption est la fixation de métaux par des cellules dont le métabolisme est éteint (cellules mortes)[25]. Ainsi que par des morceaux ou de bris de cellules

tels que les parois des cellules végétales. Cette fixation des métaux est dépendante des divers types de mécanisme de fixation des espèces métalliques et des sites de fixation qui constituent la surface cellulaire.

L'utilisation de biosorbants disponibles à de faible prix et en abondance en remplacement des méthodes actuelles plus coûteuses, d'élimination des métaux lourds des effluents est très largement étudiée par de nombreux auteurs, le tableau (I-1) récence diverses études impliquant des adsorbant végétaux pour la récupération des métaux à partir d'effluents [25].

Tableau (I-1) : végétaux étudiés pour la fixation des ions métalliques[26]

Adsorbants végétaux	Référence
Bagasse de canne à sucre	Kumar et dara (1982) ;Marshall et champagne (1995) ;Gupta et al,(1998)
Déchets de riz	Marshall et al(1993) ; Low et al (2000)
Déchets de thé et café	Tee et Khan (1988) ; Orhon et Bayukgungor(1993)
Ecailles d'arachides	Marshalle et al (1993) ;2000) ; Brow et al, (200)
Enveloppes de graines de Soja	Marshalle et al (2000) ; Wartelle et Marshall (2000)
Envelopper et fibres de noix de coco	Quek et al (1998)
Paille d'orge	Larsen et schierup (1981) ; Kumar et al (2000)
Pelures d'oignons et d'ail	Kumur et dara (1982)
Pulpes de betteraves à sucre	Dronnet et al,(1997 ;1998a ;19998b), Gerente et al ,(2000)
Récidus de maïs	Bosinco et al .(19996) ; vaughan et al.(2001) ;Wartelle et Marshall

Résidus de transformations d'olives	(2000);Schneegust et al.(2001)
Sciures de bois	Gharaibel et al (1998)
Ecorces d'arbres	Bhargava et al (1987) ; Vaishya et Prasad (1991)
Feuilles d'arbres	Randall (1977)-al-asheh et duvnyak (1998) ; AL-asheh et al.(2000)
	Salim et al.(1992,1994) ;AL-subu (2002)

I.4 Les différents matériaux utilisés

Beaucoup d'attention a été dirigée vers la fixation des cations métalliques par les biosorbant du à ses applications potentielles dans la protection de l'environnement et au rétablissement des métaux lourds toxiques, parmi ces matériaux on peut cité :

4.1 charbon actif

Le charbon actif constitue le matériau adsorbant le plus fréquemment employé dans le traitement des eaux, il est obtenu par traitement spécial(carbonisation, oxydation puis activation chimique) de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale[25].

4.2 La tourbe

La tourbe est un matériau d'origine biologique relativement bon marché et largement disponible, qui possède des capacités d'adsorption forte pour les métaux lourds. La formation de la tourbe correspond à la première étape de la formation du charbon. Le processus commence avec l'inhibition de la décomposition de végétaux préservée par l'eau, la végétation est lentement transformée par des microorganismes pour formés la tourbe dans les premier mètre de sol [25].

4.3 sciures, écorces et autres matériaux riches en tannins

L'écorce de bois est un sous produit de l'industrie du bois, et de ce fait un biosorbant potentiel grâce à sa disponibilité et sa faible valeur ajoutée. Selon les critères définis par Volesky (1990). Les écorces sont valorisées pour l'élimination des métaux lourds des effluents [25].

4.4 La lignine

La forte capacité de la lignine est due aux nombreux groupes fonctionnels en particulier les fonctions phénol. Srivastava et al (1994) étudient l'adsorption de plomb et du zinc par de la lignine issue de l'extraction de la liqueur noire un déchet de l'industrie du papier[25].

4.5 Les chitosanes

La chitine rencontrée dans l'exosquelette des crabes et des autres arthropodes et dans les cellules de certains champignons. En terme d'abondance dans la nature, la chitine est un déchet de l'industrie de la conserve du crabe. Ces matériaux sont de bons ligands vis à vis des ions métalliques et en particulier les ions Cu^{+2} [28].

4.6 les bactéries

La composition intrinsèque et l'organisation structurale de l'enveloppe cellulaire dans toutes ses variations fournissent aux surfaces des cellules bactériennes une forte densité de charges négatives qui permettent en conséquence une forte capacité de fixation vis à vis des cations métalliques[25].

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE SUR L'ARMOISE BLANCHE

II.1. Introduction

L'armoise blanche est considérée parmi les plantes médicinales aromatiques les plus utilisées comme remède traditionnel [1], Les hommes connaissent les plantes médicinales depuis des millénaires le savoir sur la flore s'est affiné avec le temps, la plante médicinale agit par l'ensemble de ses constituants actifs (sont des substances chimiques bien définies présents dans le règne végétal qui ont une action sur la physiologie humaine et animale, on distingue plusieurs catégories; Les alcaloïdes, les hétérosides et les autres composés tels que tanins et huiles essentielles)[2].

Le genre armoise est un membre de grande famille composite. Plus de 300 différentes espèces comportent ce genre qui est principalement trouvé dans des régions arides et semi-arides de l'Europe, Amérique, Afrique du Nord aussi bien qu'en Asie (Heywood et humphries, 1977)[3], plus d'une dizaine d'espèces d'armoise ont été déterminées en Algérie ; Certaines sont rares et disséminées en hautes montagnes ou cantonnées dans certaines limites; D'autre sont au contraire particulièrement abondant et répandues sur de grandes étendues exemple : *Artemisia herba alba* espèce typique du paysages steppique et saharien[4].

Des espèces d' *Artémisia* sont largement répandues, ces plantes sont utilisée dans la médecine traditionnelle telles qu' *A. absinthium*, *A. annua* ou *A. vulgaris* ont été même incorporés aux pharmacopées de plusieurs pays européens et asiatiques (proksch, 1992)[3].

L'armoise blanche(ou bien l'*Artémisia herba alba*) est employée dans la médecine traditionnelle afin de traiter les maladies respiratoires, l'entérite, les perturbations intestinales et le mellitus de diabète (Al-Shamaony, 1995;Twaij et AL-Badr, 1988; Yashphe 1987; Ziyat 1997) [3].

Ces plantes poussent en abondance dans nos régions montagneuse ou saharienne, elles constituent un trésor des remèdes naturels [5]. Les parcours à armoise recouvrent en moyenne une superficie de 3 millions d'hectares environ de steppe algérienne. Ils se situent dans les étages arides et semi-aride frais, avec des précipitations comprises entre 100 et 300 mm, souvent sur des croûtes plus moins profondes. Ainsi la production primaire varie de 450 à 500 Kg Ms/ an. La production annuelle peut être estimée à 500Kg Ms/Ha(1970), ce type de parcours faisant des réserves estivales fourragères pour l'alimentation pour ovins(Lapeyronie, 1982)[6].

II.2 Habitat et climat de la plante

L'armoise blanche c'est une plante steppique très abondante sur les hauts plateaux plus rare au Sahara septentrional (zousfane, El Golea Hamada) aussi on la rencontre assez fréquemment sur les sols riches en azotes, en terrains steppes argileuses rocailleux en montagne. Elle est spontanée en Afrique du nord [9] et caractéristique des steppes de Moyen-Orient (Feinbrum-dothan, 1978)[3], des Canaries a l'Egypte et Aise occidental région sud méditerranéenne [8].



Figure (II-1): Photo de Armoise blanche [10]

II.3 Etude botanique de la plante

Synonymes : thym des steppes **semen contre de barbarie.**

Nom Botanique : Artémisia herba alba ,asso.

Nom Vermaculaire : chihl , chiha, alala, ifsi , seri, abedel , azzeri ,zezzeri , odessir.

Famille : Composées.

Odeur : forte, aromatique.

Saveur : Chaude, amère, très aromatique.

Biotope : très répandue sur les hauts plateaux et Sahara (c'est une plante steppique).

Récolte : printemps, été.

Parties Utiliser : feuilles et sommités fleuries.

Propriétés : vermifuge antispasmodique , stomochique, emmenagogue, antidiarrhéique , sédatif nerveux [11].

II.4. Classification De l'armoise blanche (Artemisia Herba –Alba)

La classification de l'armoise blanche est représentée dans le Tableau (II-1)

Classification	Espèce
Classe	Decotyledone
Sous classe	Gamopetales
Serie	Epigynes
Ordre	Asteralles
Famille	Composées
Sous famille	Radieés
Tribe	Authémideés
Genre	Artémisia

Tableau (II-1): Classification botanique de l'Artémisia herba alba [12]

II.5 Courte description de l'armoise blanche

L'armoise blanche ou l'Artémisia herba alba c'est une plante vivace ou petit buisson a racines obliques nombreuses peu profonde[13], elle est une herbe perenial accroît 20-40 centimètres de hauteur; [3]

L'armoise blanche c'est un chamèphyte (ce sont des plantes ligneuses et vivaces elle se protègent du froid ou du vent desséchant par leur faible hauteur au dessus du sole elles forment donc de petits bassons à l'aspect de touffe) [5], ces tiges sont rigides et érigent et dressées ligneuses à la base, ces feuillées pubescentes divisées en petites et fines languettes d'un vert argenté ainsi que les rameaux pétiolées très découpées, capitule ovoïdes [4], ces capitules sont formées de deux à quatre fleurs, ces derniers sont de couleur jaune et de tailles très petite[11].

L'Artémisia herba alba représente un aspect sec et blonchater, ses feuilles dégagent une forte odeur aromatique[12].

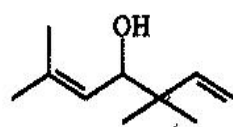
II.6 La composition biochimique de l'armoise blanche

L'armoise blanche c'est une plante fourragères, médicinale et aromatique donc elle est Caractérisée par la présence des principes actifs (d'huiles essentielles, flavonoïdes, dérivés phénoliques, tanins, alcaloïdes, et sponosides)[1] elle est constitue de 56 % en matière sèche MS dont elle constitue 96 % de matière organique (la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines)[14] et des d'éléments minéraux (K,N,P...) [14]

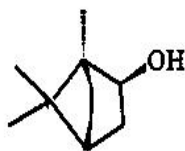
L'armoise blanche contienne de 14.4 % de protéines brutes, 26.3 % de fibres brutes, 4.1 % de lipide, et 11.7 % de cendres 39 % de phosphore, 27 % magnésium 97 % , sodium [20].

6.1 Les principes actifs de la plante

6.1.1 Les huiles essentielles : sont des mélanges complexes de différentes substances organiques odorantes et volatiles situées le plus souvent dans les fleurs et les feuilles aussi dans les fruits et les racines dont les composants principaux sont les terpenoïdes et leurs dérivées - alcools, aldéhydes, éthers, phénols, cétones et terpènes. Les différentes monoterpènes présentes dans l'huile de l'Artémisia herba alba sont regroupés dans la figure (II-1).



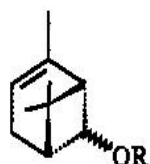
artemisia alcohol



borneol



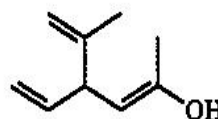
camphor



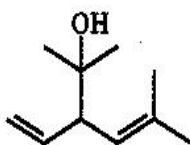
R = Ac, chrysanthenyl acetate
R = OH, chrysanthenol



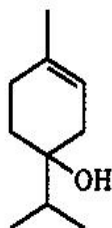
1,8-cineole



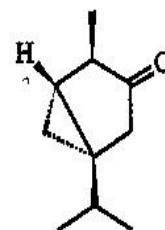
lyratol



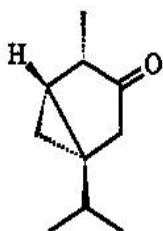
santolina alcohol



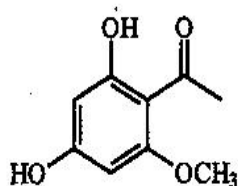
terpinen-4-ol



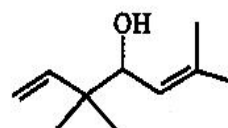
α -thujone



β -thujone



xanthoxylin



yomogi alcohol

Figure(II-2): Les différentes monoterpènes présentés dans l'huile de l'Artémisia herba alba[3]

6.1.2 les Alcaloïdes : Ce sont des substances toxiques. Les alcaloïdes sont des substances organiques azotées d'origine végétale à caractère alcalin de structure complexe. On trouve des alcaloïdes dans plusieurs familles de plantes comme la quinine et la caféine[4].

6.1.3 les Flavonoïdes : groupes de substances tels que les flavonols et les flavonones, dont la structure permet de les rattacher aux flavones: pigments aromatiques qui colorent les fleurs en jaunes. Les flavonoïdes sont responsables de la coloration des fleurs et des fruits, et parfois de feuilles, les flavonoïdes est liée à la fonction antispasmodique.

6.1.4 Tanins : *ce sont des composées phénoliques accumulés dans les racines, l'écorce et les feuilles. Ils se caractérisent par leur saveur amère et astringente. Ils emprisonnent aussi les sel des métaux lourds(plomb, mercure,...).*

6.1.5 Saponines (ou saponosides) : Ensemble de composées chimiques définis comme des hétérosides d'alcools aliphatiques (saponosides). l'hydrolyse des saponines libère des oses(ce sont des sucres simples tel que ; fructose, mannos, galactose) variés. Les saponines sont de deux types : triterpénoïdes utilisées comme agents émulsionnants et comme détergents [15]

6.2 La composition minérale

La composition minérale est déterminée sur un résidu végétal sec, après incinération ou minéralisation par voie humide elle divise en macro élément et les oligo-éléments[16].

6.2.1 Les macro éléments : Comprennent plusieurs élément comme l'azote, le potassium, le calcium, magnésium[16].

Elément	N	P	K	Mg	Na	Ca
Teneur %	0,40	0,10	0,18	0,73	0,45	2,9

Tableau (II-2): La composition de l'armoise blanche en macro éléments [16]

6.2.2 Oligo-éléments : Comprennent une vingtaine d'éléments comme le fer le cuivre. La teneur de ces éléments sont exprimés en ppm dans le tableau suivant [16].

Elément	Fe	Cu	Mn	Mo	B	Zn
Teneur (ppm)	70	4,2	44	0,44	7,24	30

Tableau (II-3): La Composition de l'armoise blanche En Oligo-éléments [16]

6.3 Composés organiques essentiels

L'armoise blanche est constituée de 96 % de la matière organique dont 36,48 % de cellulose brute, de lipide et matière azoté [14] .

6.3.1 La cellulose : est la substance principalement responsable de la structure et de propriétés mécaniques des parois cellulaires des végétaux, la figure (II-2) donne la structure d'un fibre de la paroi cellulaire des végétaux, la cellulose est représentée par un système de microfibrille et microfibrille qui forme lieu même par des chaînes de glucoses.

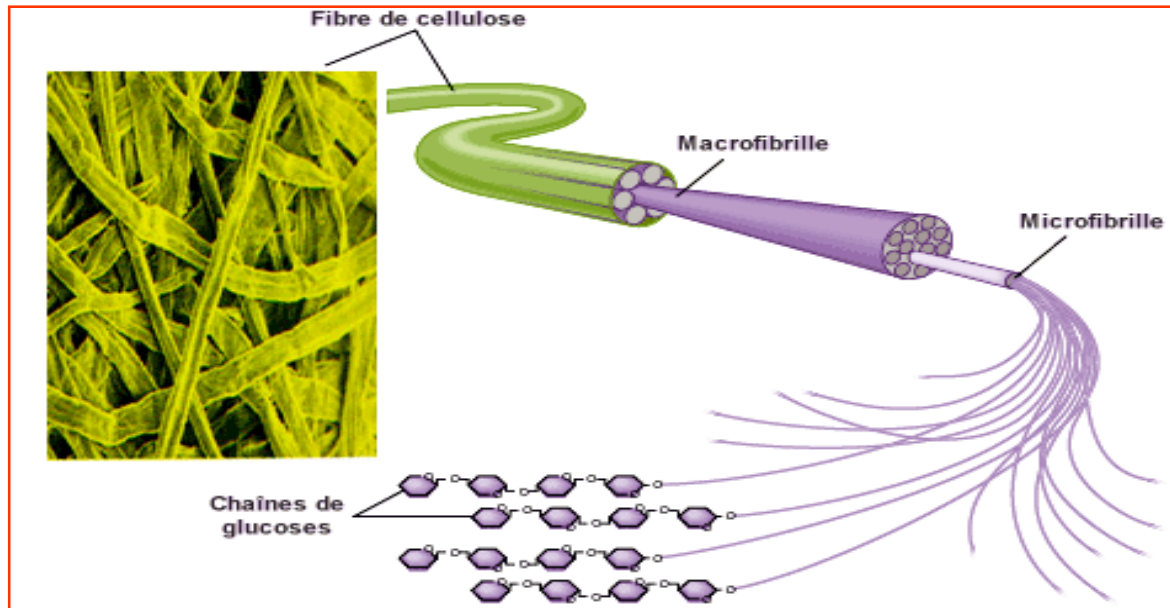


Figure (II-3): La cellulose élément constitutif des tissus durs des végétaux[17]

La cellulose est un polymère osidique linéaire formé exclusivement d'unités β D glucopyranose liées en 1,4 avec des liaisons osidique intermoléculaires confèrent une grande stabilité et rigidité à ces chaînes[18], la figure (II.2) représente la structure chimique de la cellulose

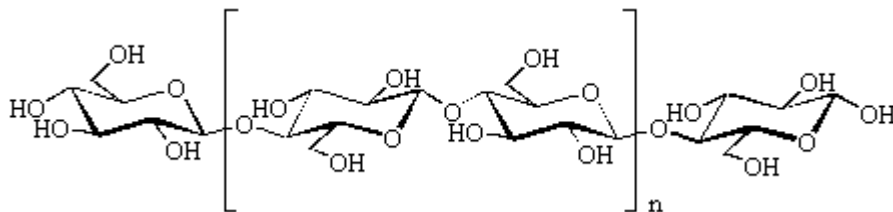


Figure (II-4): Structure chimique de la cellulose [19]

6.3.2 L'hémicellulose : Est un polysaccharide proche de la cellulose, est l'un des constituants de la matrice des parois cellulaires des végétaux. il est constitué d'environ 50 unités de sucres simples (xylose, arabinose, mannose), ces sucres sont solubles dans les solutions alcalines et en milieu neutre [15].

6.3.3 Les pectines : Les pectines sont des polysaccharides de parois cellulaires végétales. Les pectines constituent un ensemble complexe de macromolécules. Elles sont constituées de molécules d'acide galacturonique [20].

Les pectines sont des acides galacturoniques à 100 % méthylés, sa structure chimique est présentée dans la figure (II-5).

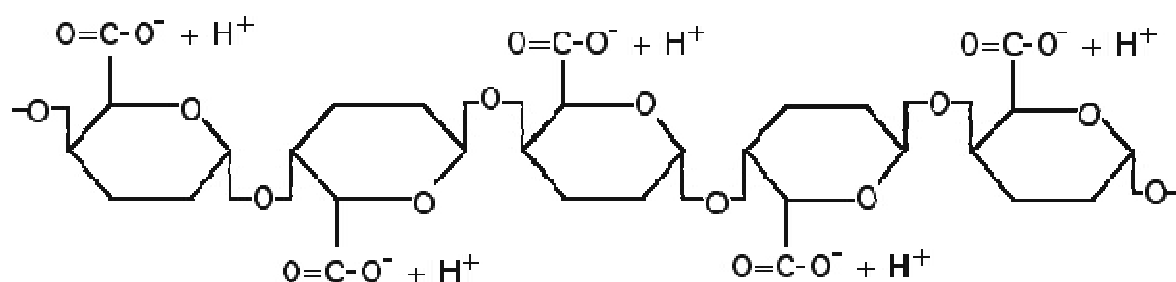
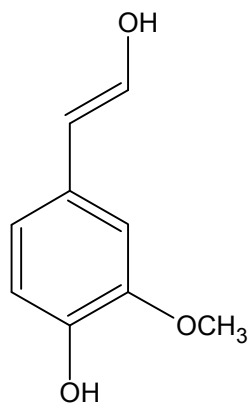
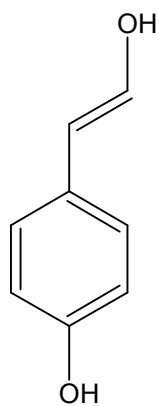


Figure (II-5) : Structure chimique de l'acide polygalacturonique

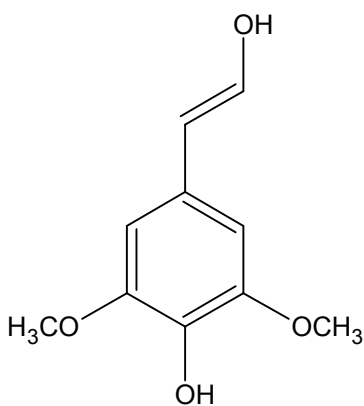
6.3.4 La lignine : La lignine est une substance phénolique polymère hétérogène tridimensionnelle formée principalement de trois unités phénylpropanes (figure II-4) : Les alcools p-coumarique, coniférique et sinapique qui se présentent alors des fonctions phénoliques dont l'acidité est faible [18].



alcool coniférylique



alcool p-coumarylique



alcool sinapylique

Figure (II-6): Les principales unités phénylpropanes constitutives de la lignine

CHAPITRE III

LES METAUX LOURDS

III.1 Introduction

Des secteurs variés de l'industrie utilisent des métaux qui sont susceptibles d'être rejetés dans l'environnement [1]. L'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatiques a mené à beaucoup de souci au-dessus de leur influence sur l'homme, les plantes et à la vie des animaux [2]. La toxicité des métaux pour les systèmes biologiques provient principalement de leur non dégradabilité au cours du temps mais aussi de leur accumulation le long des chaînes trophiques. Les deux éléments considérés par cette étude sont zinc et cuivre, la détection et la détermination de ces derniers dans les eaux normales sont d'une importance considérable non seulement au tant qu' un moyen d'établir leur influence sur de divers écosystèmes, mais également pour surveiller et commander les voies par lesquelles elles atteignent l'hydrosphère [3].

III.2 Définition des métaux lourds

La définition actuelle est celle qui attribue le terme de métaux lourds à ceux qui sont faciles à séparer des autres métaux par formation de sulfures insolubles dans des conditions de pH légèrement acide. Le terme couramment employé pour les « métaux lourds » n'a aucune définition propre; il se réfère en général à leur toxicité. En ce sens, ce terme ne devrait s'appliquer qu'aux As, Cd, Pb, et Hg pour lesquels des effets négatifs ont été uniquement démontrés à ce jour. En fait, selon Nieboer et richardson (1980) on ne peut donner une définition stricte et rigoureuse pour les métaux lourds, c'est pourquoi ces auteurs proposent une classification de ces éléments en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné [4].

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm^3 , bon conducteur de

chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément

avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie [5].

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélanges à d'autres minerais (Cadmium associé au zinc ou au plomb, arsenic présent dans les sulfures métalliques) ou sous forme de gisements (mines de chrome, de nickel, ...) [6].

2.1 Aspects théoriques sur le zinc

Le zinc est un élément essentiel et indispensable pour la santé de l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants, d'où l'interaction relativement complexe entre cet élément et l'environnement [6].

L'utilisation du zinc est très répandue et les contaminations du milieu naturel proviennent des industries des alliages de galvanoplastie et de la production du papier. Présent dans de très nombreuses eaux naturelles et même dans les eaux de pluie [7]. Cependant le zinc étant un élément essentiel pour la vie des cellules, il est vraisemblablement le moins toxique des métaux lourds [8]. Sa valeur limite dans les eaux destinées à la consommation est de 5 mg l^{-1} .

2.1.1 Propriétés physico-chimiques du zinc

Il est soluble dans les acides et les hydroxydes alcalins. Ces sels sont le plus souvent solubles dans l'eau. Le zinc appartient au sous-groupe secondaire II_B. C'est un élément dont l'orbital atomique d est complètement occupé. Il a comme configuration électronique de la dernière couche $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ [9].

Il possède 15 isotopes et est constitué de 5 isotopes stables

^{64}Zn (48,87 %), ^{66}Zn (27,62 %), ^{67}Zn (4,12 %), ^{68}Zn (18,71 %), ^{70}Zn (0,69 %)[3].

Ces propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau (III-1).

Tableau (III-1) : propriétés physico-chimiques du zinc [9]

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la dernière couche de valence	$3d^{10}4s^2$
Masse atomique	65,39
Densité (g/cm ³)	7,13
Isotopes stables	64,66,67,68,70
Point de fusion (°C)	419,5
Point d'ébullition (°C)	906
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{er} 2 ^{ème}	9,39 17,89
Electronégativité	1,7
Potentiel normal /H ₂ Zn ²⁺ / Zn (v)	-0,763
Rayon atomique (A°)	1,31
Rayon ionique (A°) Zn ²⁺	0,74
Résistivité à 20°C(micro ohm.Cm)	5,92
Capacité calorifique (cal /g°C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3°C	$1,3 \times 10^{-7}$ Pa

2.1.2 Propriétés biochimiques

Nous savons aujourd'hui que toutes les formes de vie sur la terre ont évolués en présence de concentration en zinc. En raison de sa disponibilité pour les organismes vivants (bio disponibilité) et de ses caractéristiques, le zinc a été utilisé par la nature pour un rôle spécifique dans diverses réactions biologiques. Il est par conséquent un élément essentiel pour toute forme de vie, depuis le plus petit organisme jusqu'à l'être humain. Lorsque leurs exigences cellulaires en ces éléments sont satisfaites, ces organismes peuvent croître et se développer de façon optimale. Tandis que la consommation trop faible en ces éléments essentiels pose des problèmes de carence et des effets défavorables peut être observés tels que la

réduction des sensation de goût et d'odorat, des troubles de la peau, une léthargie mentale ainsi qu'une diminution de la fertilité. Le zinc est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux.

Le corps humain contient 2 à 3g de zinc, que l'on trouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate [6].

2.2 Aspects théoriques sur le cuivre

Le cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connu à l'état natif [10]. Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. Les déchets de fabrication, comme les produits de récupération en cuivre, fournissent un tiers de la quantité de cuivre consommée [11].

Le recyclage est effectué soit au niveau de l'affinage soit par procédé hydrométallurgique [12]. C'est un métal noble, possédant l'éclat métallique [3]. Pour l'homme, le cuivre est un élément essentiel et le corps peut réguler son taux homéostatiquement. Il constitue avec le zinc et le nickel un oligo-élément pour les végétaux, mais à des doses élevées peuvent avoir des effets néfastes [13]. Le cuivre est suspecté d'être cancérigène et peut causer des dommages à une très grande variété de la faune aquatique (poissons et invertébrés). De plus, il est également phyto-toxique (bouillie bordelaise) et employé comme algicide lors de développements importants des algues. Le cuivre est très largement utilisé dans les secteurs industriels et son absorption massive conduit à la maladie de « Wilson » ou des dépôts de cuivre se font dans le cerveau la peau le foie, le pancréas et le myocarde [14].

2.2.1 Propriétés physico-chimiques

Le cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique. Il fait partie des éléments du bloc « d » appelés couramment les éléments de transition. Sa structure électronique à l'état fondamental est : $[Ar] 3d^{10}4s^1$.

La structure du cuivre avec son électron extérieur célibataire semble autoriser le rapprochement du cuivre avec les éléments du groupe (I_A) ou alcalins. Le cuivre naturel possède 11 isotopes et constitué de 31 % de ⁶³Cu et de 69 % ⁶⁵Cu non radioactifs. Il possède 4 états d'oxydations 0, +I, +II, +III et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement [6].

Les principales propriétés physico- chimique du cuivre sont regroupées dans le tableau (III-2) suivant :

Tableau (III-2) : Propriété physico-chimique du cuivre[6]

Nombre atomique	29
Masse atomique	63,546
Densité (g/cm ³)	8,96
Isotopes stables	63 et 65
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition (°C)	2595
ΔH sublimation (cal/ mole)	79,2
ΔH vaporisation (K cal/g)	72,81
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{ere} 2 ^{eme} 3 ^{eme}	7,98 20,34 29,50
Electronégativité	1,9
Potentiel électronique (ev) Cu/Cu ⁺ , Cu ⁺ /Cu	0,522 , 0,345
Rayon atomique (A°)	1,57
Rayon ionique (A°) Cu ⁺ Cu ²⁺	0,96 0,72
Conductivité thermique à 20°C (Ω ⁻¹ Cm ⁻¹)	0,948
Résistivité (micro ohm.cm) à 20°C	1,673
Viscosité (CP) à 1100	4,5
Tension de surface (dynes/ cm) à 1150°C	1104
Le potentiel d'ionisation (K cal/ mole)	178
Cu → Cu ⁺ + 1e ⁻	646
Cu → Cu ²⁺ +2e ⁻	

2.2.2 Propriétés biochimiques

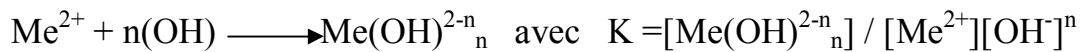
Le cuivre est un élément indispensable à de nombreux processus vitaux, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre que chez l'adulte, d'où son importance pour le métabolisme [6]. Certaines personnes particulièrement sensibles peuvent déguster un goût de cuivre lorsque les aliments ainsi que l'eau potable contiennent une teneur en cuivre au-dessus de $1,5 \text{ mg l}^{-1}$.

Si le cuivre joue un rôle bénéfique vis-à-vis des organismes supérieurs (les plantes), son comportement est totalement différent vis-à-vis des formes de vie inférieures (les microorganismes tel que les bactéries), c'est le métal bactéricide le plus actif (un gramme de cuivre peut détruire jusqu'à 5000 grammes de dangereux micro-organismes comme les colibacilles ou les staphylocoques dorés) [6].

III.3 Spéciation des métaux

De la même façon que la forme sous laquelle est présent le métal est important en terme toxicologique, la spéciation de métaux est un paramètre important à prendre en compte en vue de leur élimination quel que soit le traitement utilisé. Par spéciation, on entend la distinction entre les différentes formes de liaisons possibles (espèces) d'un élément, par exemple on distingue les espèces dissoutes et liées en phase solide. Les complexes formés avec différents ligands en solution et les différents états d'oxydoréduction. Les effets des éléments traces sur les organismes vivants dépendent surtout sur quelle forme et espèces chimiques ils sont présents dans le milieu naturel. De même, la spéciation est à la base de la compréhension du sort des métaux traces dans les eaux (transport dans les sédiments, infiltration dans les eaux souterraines). Ainsi l'élimination de cations métalliques est également conditionnée par la chimie du métal dans l'effluents et il est important de connaître la forme du métal éliminé pour comprendre les mécanismes impliqués dans son élimination les figures (III-1) et (III-2) montrent les diagrammes de spéciation des métaux du cuivre et zinc à des concentrations de 1 méq.l^{-1} en solution aqueuse à pH variable [15]. Seule la complexation par les ions

hydroxydes est envisagée et visé à prédire la forme dominante du cation métallique en fonction du pH de la solution de sorte que



Le tableau (III-3) présente les espèces prises en compte pour chaque métal ainsi que les valeurs des constantes de formations (log K) par Martell et des produits de solubilité (log K_s) des complexes données par Smith (1976) pour une force ionique nulle à 25°C. Ces constantes sont celles correspondant au mieux aux conditions utilisées lors des différentes expériences de cette étude (force ionique initiale égale à 1,610⁻³M, température de 20°C) [15].

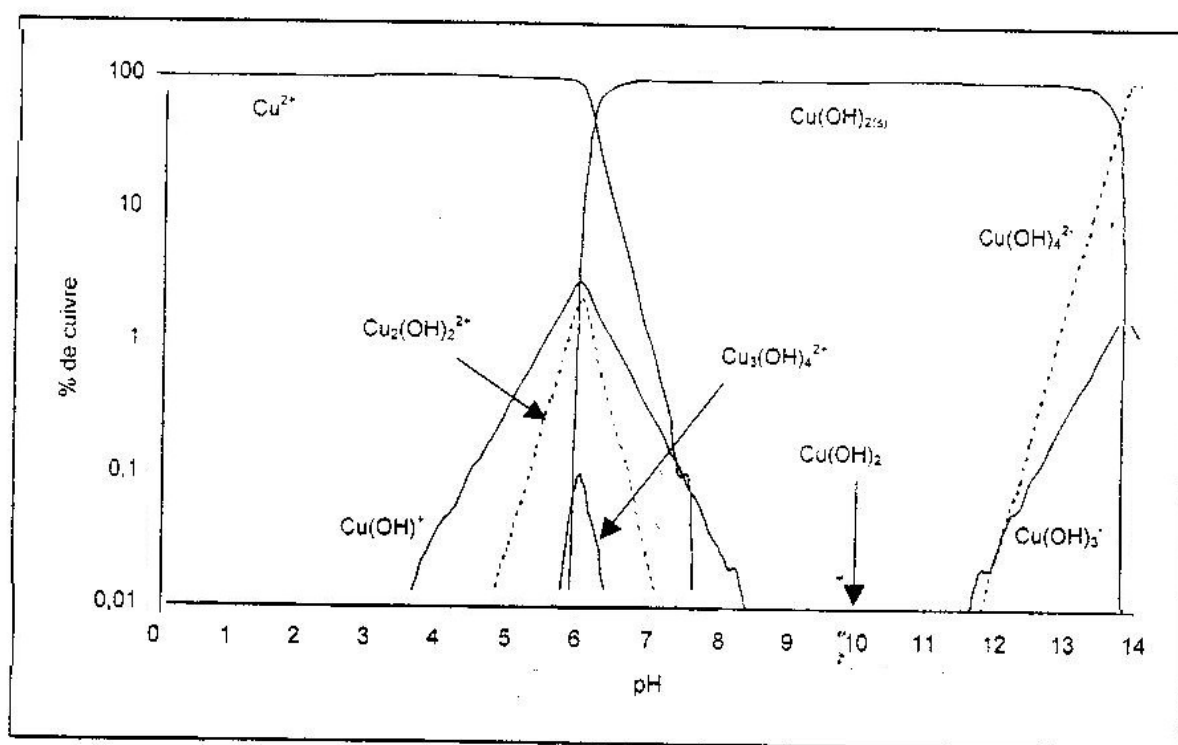
Constantes de formation des complexes (log K) et produit de solubilité (log K _s)		
Metal (Me)	Cu	Zn
Espèces solubles		
Me ²⁺ /Me(OH) ⁻	6,5	5,0
Me ²⁺ /Me(OH) ₂	11,8	10,2
Me ²⁺ /Me(OH) ₃ ⁻	14,5	13,9
Me ²⁺ /Me(OH) ₄ ²⁻	16,4	15,5
Me ²⁺ /Me(OH) ₃ ⁺	-	5,0
Me ²⁺ /Me ₂ (OH) ₂ ²⁺	17,4	-
Me ²⁺ /Me ₃ (OH) ₄ ²⁺	35,0	-
Me ²⁺ /Me ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-	-
Me ²⁺ /Me ₆ (OH) ₈ ⁴⁺	-	-
Espèces insolubles : Me(OH) _{2(s)} / Me ²⁺	-19,32	-15,52

Tableau (III-3) : Constantes de formation (log K) des espèces solubles et produits de solubilité (log K_s) des espèces insoluble de cuivre et de zinc avec l'ion hydroxyle (force ionique = 0 M, 25°C, d'après Martell et Smith 1976)

3.1 Cas du cuivre

Le domaine de prédominance de l'ion Cu⁺² s'étend des pH les plus faibles jusque à une valeur de pH égale à 6,0 (figure 1). Néanmoins les espèces

complexées Cu OH^+ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ apparaissent à des valeurs de pH respectivement égales à 3,2 et 4,8, à pH 6,0 ou la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ prend place. Les deux espèces précédentes ne sont cependant présentes que dans des proportions de 2,9 et 2,1 %. Pour les pH supérieurs à 6,2 et jusqu'aux pH les plus basiques. La forme insoluble $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ devient prépondérante et le pourcentage massique de l'espèce soluble $\text{Cu}(\text{OH})_2$ reste inférieur à 0,01 % enfin, à pH supérieur à 13,7 la forme anionique $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ est majoritaire.



Figure(III.1) : Diagramme de spéciation du Cuvre (exprimé en pourcentage massique de cuivre. $C_0 = 1 \text{ méqL}^{-1}$. force ionique = $0M$, 25°C , constantes de formation du tableau (III-3))[15]

3.2 Cas du zinc

Le diagramme de spéciation du zinc (figure III-2) plus que celui du plomb fait apparie que la forme libre Zn^{2+} est majoritaire pour des pH inférieurs à 7,8. Des la valeur de pH égale à 4,8 l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})^+$

apparie pour atteindre un maximum de 6,4 à pH 7,8 et enfin disparaître complètement a des pH supérieurs a 11,1. Pour une large gamme de pH compris entre 6,9 à 13,4 l'espèce soluble $Zn(OH)_2$ est visible avec un maximum de 1% pour des pH allant de 8,0 à 12,0 ou l'espèce $Zn(OH)_{2(s)}$ est prépondérante. Entre pH 12,1 et 12.4 , la forme $Zn(OH)_3^-$ devient majoritaire pour enfin laisser , aux pH les plus basique, la place à l'espèce anionique $Zn(OH)_4^{2-}$ [15].

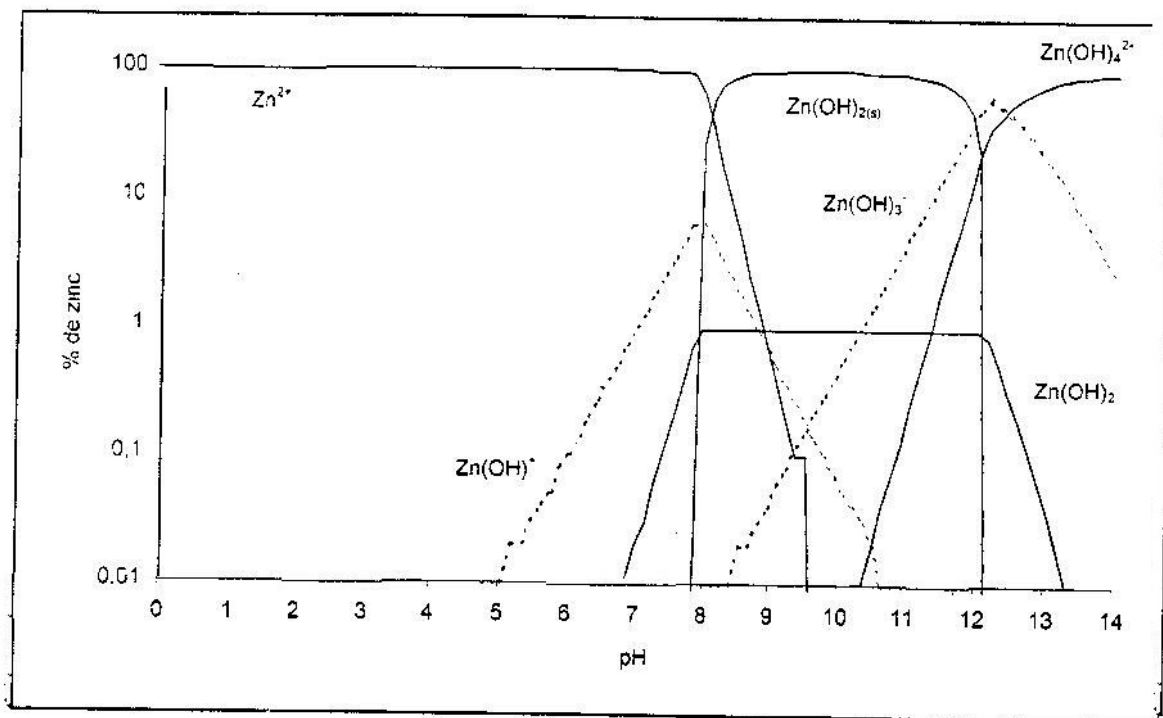


Figure III-2 Diagramme de spéciation du zinc (exprimé en pourcentage massique de Zinc , $C_0=1\text{m}\acute{e}qL^{-1}$.force ionique = 0M,25°C, constantes de formation du tableau III-1)[15].

III.4 Toxicité des métaux lourds

4.1 Toxicité chez l' homme

Alors que le cuivre et le zinc sont définis comme des oligo-éléments à faible concentration, le cuivre peut se fixer sur certaines protéines et perturbe leur fonctions physiologiques, peut aussi provoquer un reflux sanguin dans les membranes nasales et mucoales, les vapeurs d'oxyde de zinc peut provoquer la 'fièvre des fondeurs' qui se manifeste par les symptômes suivant: Accès fébrile, douleurs, fatigue, frissons et transpiration abondante [14].

4.2 Toxicité chez les végétaux

Le zinc à forte dose provoque la nécrose, chlorose, et inhibe la croissance des végétaux, tandis que le cuivre provoque la lésions radiculaires, détruisant ainsi la structure de la membrane[14].

III.5 Normes applicables

5.1 Normes appliquées à l'eau potable

Les eaux brutes disponibles ne respectent pas toujours les conditions prescrites de potabilité, soit naturellement, soit à cause des phénomènes de pollution[16]. Alors qu'une eau potable est une eau qui ne porte pas atteinte à la santé du consommateur et ce à court comme à long terme, et doit présenter des critères chimiques, physiques et organoleptiques précise [17]. Pour cela, des directives de la CEE (actuellement l'UE) et de l'OMS ont été instaurée pour protéger le consommateur.

Ces directives sont sous forme de concentration maximale admissible (CMA) et de niveau guide (NV). Les directives de l'OMS ne sont pas restrictives comparativement aux normes de l'UE qui sont destinées aux pays de la communauté économique européenne, alors que les normes OMS sont beaucoup plus destinées aux pays en voie de développement et tiennent compte

des contraintes de ces pays[18], comme montré sur les tableaux (III-4) (III-5)(III-6).

Tableau (III-4): Tableau comparatif de normes de l'eau potable(CEE et OMS) [19]

<i>Législation d'origine</i>	Directive C.E.E (31/11/98)		O.M.S 1993
	Niveau Guide (NV)	Concentration Maximale Admissible (CMA)	
<u>1/ Facteurs Organoleptiques :</u>			
-Couleur (mg/1 PT-Co)	1	20	15
-Turbidité (NTU)	0.4	4	5
-Température (C°)	12	25	-
<u>2/facteurs Physico-Chimiques :</u>			
-PH	6.5 à 8.5	9.5	6.5 à 8.5
-Conductivité (µS/ cm)	400	1250	-
-Dureté totale (mg/l)	35	-	500
- Calcium Ca (mg/l)	100	-	75 à 200
- Magnésium Mg (mg/l)	30	50	30 à 150
-Sodium NA (mg/l)	20	100	200
-Potassium K (mg/l)	10	12	-
-Sulfates SO ²⁻ (mg/l)	5	250	250
-Chlorures Cl ⁻ (mg/l)	5	200	250
-Nitrates NO ₃ ⁻ (mg/l)	25	50	25 à 50
-Ammoniaque NH ₄ ⁺ (mg/l)	0.05	0.5	-

Tableau (III- 5): substances chimiques toxiques dans l'eau [18] (U.E et O.M.S)

Législation d'origine	DIRECTIVE U.E 1999 Limites acceptables	O.M.S 1998 Limites Acceptables
Arsenic As	10 µg/l	0.05 mg/l
Cyanure CN	50 µg/l	100 µg/l
Mercure Hg	1 µg/l	1 µg/l
Cadmium Cd	5 µg/l	5 µg/l
Plomb pb	25 µg/l en (2003)	50 µg/l
Chrome Cr	50 µg/l	50 µg/l
Antimoine Sb	10 µg/l	-
Selenium Se	10 µg/l	10 µg/l

Tableau (III-6): Substances chimiques indésirables dans l'eau [20]

Législation d'origine	DIRECTIVE U.E		O.M.S
	NG	CMA	NG
Nitrates NO ₃ ⁻	25 mg/l	50 mg/l	10 mg/l
Ammonium NH ₄ ⁺	0.05mg/l	0.5 mg/l	-
Fer Fe	50 µg/l	200 µg/l	300 µg/l
Manganèse Mn	2 µg/l	50 µg/l	100 µg/l
Bore B	1000 µg/l	-	-

5.2 Normes requises pour les rejets industriels

Les normes algériennes requises pour les rejets industriels sont portés dans le tableau (III-7). Ces normes se rapportent aux valeurs limites admissibles[16].

Tableau (III.7) : Normes Algérienne requises pour les rejets industriels.

<i>Elément</i>	Valeurs admissibles (mg/l)
Ca ²⁺ (mg/l)	0.2
Cr ³⁺ (mg/l)	3.0
Cr ⁶⁺ (mg/l)	0.1
Cu ²⁺ (mg/l)	3
Fe ²⁺ (mg/l)	5
Mn ²⁺ (mg/l)	1
Pb ²⁺ (mg/l)	1
Zn ²⁺ (mg/l)	5

CHAPITRE IV

LE PHENOMENE DE L'ADSORPTION

IV.1 Définition et description générale

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide [1]. Le phénomène est général pour toutes les surfaces « selon Weber : tout solide est un adsorbant potentiel », mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide à porosité élevée. Aux interfaces, les interactions moléculaires ne sont pas composées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur [2].

Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface comparable à la tension superficielle des liquides [3]. Elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface. On dit qu'elles adsorbent. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée aux champs de forces moléculaires se créant à la surface du solide [4].

Le phénomène d'adsorption peut être soit physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent [2].

1.1 Adsorption physique

Elle est due essentiellement à la présence de faibles interactions, c'est un processus entre les interfaces solide-liquide, solide-gaz. Les forces en présence sont des forces de type Van Der Waals. Cette adsorption est réversible, peu spécifique, et s'accompagne d'une faible variation de l'énergie. La désorption résultante de ce phénomène est plutôt facile et totale [5].

1.2. Adsorption chimique

A l'inverse du phénomène précédant, ce phénomène est caractérisé par l'irréversibilité, la spécificité. Les Liaisons qui se forment sont des liaisons de valence ou de covalence et s'accompagne d'une forte variation de l'énergie. La désorption est plutôt difficile [6].

Ce transfert de matière peut être représenté et étudié d'un point de vue cinétique ou la quantité adsorbée évolue au cours du temps. L'adsorption peut aussi être analysée par les courbes isothermes.

IV.2 Les études cinétiques

La cinétique d'élimination de cations métalliques est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau biosorbant et la solution à dépolluer contenant les cations métalliques, paramètre à connaître pour réaliser des isothermes de sorption à l'équilibre chimique. Classiquement les cinétiques sont réalisées en mettant en contact pendant des temps variables, dans différents flacons des masses identiques du matériau avec un volume constant d'une solution de cations métalliques de concentration connue. Il est également possible de préparer une unique suspension du biosorbant dans une solution de cations métalliques et de prélever à différents temps un petit volume de cette suspension dans ce second cas, on s'assurera néanmoins qu'au terme de la cinétique le volume total des prélèvements ne représente qu'un faible pourcentage du volume de la solution initiale afin d'éviter une variation trop importante des conditions initiales. Les filtrations de ces suspensions à des instants différents permettent de séparer la phase solide de la phase liquide et de connaître après dosage la concentration résiduelle de cet élément en solution. La cinétique exprime alors la

concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément (correspondant à la différence des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) ou encore le pourcentage de l'élément éliminé (correspondant aux rapports des concentrations aux différents instants et à l'instant initial) en fonction de temps [2].

IV.3 Les isothermes de sorption

Une isotherme de sorption consiste en la mise en contact pendant un temps déterminé par la cinétique, dans différents flacons, des masses croissantes du matériau adsorbent avec un volume constant d'une solution de cations métalliques de concentration connue [7].

Il est également possible de prendre une masse constante de matériau et de faire varier la concentration de l'adsorbât dans les différents flacons. Alors que la première méthode ne nécessite qu'un seul dosage de la concentration initiale, la seconde impose plusieurs dosages (de la solution initiale) et de mesurer des masses identiques de matériau. Après dosage des concentrations résiduelles, l'isotherme représente la quantité de l'adsorbât fixé par l'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbât en solution, ces dernières représentant pour des conditions de température et de pression données, la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la concentration du soluté C_e en solution et à l'équilibre. La quantité métallique Q_e fixée à l'équilibre est obtenue par le bilan de conservation de la matière [8]

$$Q_e m = (C_0 - C_e)V \quad (4-1)$$

Où

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g d'adsorbant).

m : masse sèche d'adsorbant introduite dans la solution (g).

C_0 : concentration métallique initiale en solution (mg.L^{-1}).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

V : volume de solution.

Afin de déterminer les capacités d'adsorption du matériau vis à vis de l'élément que l'on souhaite éliminer, différents modèles d'adsorption sont disponibles. On citera ainsi le modèle de Freundlich et de Langmuir, les plus couramment utilisés.

3.1 Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich permet une représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption mono couche à l'équilibre [9]. Il existe peu de restrictions à l'utilisations de ce modèle, d'adsorption pouvant être physique, la relation de Freundlich est défini par

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4-2)$$

si en introduisant le logarithme sur les deux membre de l'équation (4-2), celle ci prend alors la forme linéaire suivante :

$$\text{Log} Q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (4-3)$$

en traçant graphiquement la fonction $\text{Log} Q_e$ en fonction de $\text{Log} C_e$, on doit obtenir une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log} K_F$. Ces deux paramètres définissent des termes reliés à l'intensité de l'adsorption et a la capacité de l'adsorbant pour l'adsorbat.

Ou

Q_e : est la capacité de l'adsorbât fixé à l'équilibre par l'adsorbant en (mg.g^{-1}).

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre en (mg.l^{-1}).

K_F et n sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

3.2 Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, issu de considérations thermodynamiques et cinétiques est basée sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant ou l'adsorption du soluté se réalise.

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée mono couche et physique, une énergie d'adsorption identique pour les sites

et indépendante de la présence d'autres molécules ou voisinage des sites[2], le modèle est défini par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(Q_{\max} K_L C_e)}{(1 - K_L C_e)} \quad (4-4)$$

La linéarisation de cette relation donne

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (4-5)$$

en traçant graphiquement la fonction $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on doit obtenir une

droite de pente $\frac{1}{K_L Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max}}$

Q_e : est la quantité de l'adsorbât fixé à l'équilibre par l'adsorbant en (mg.g⁻¹).

C_e : est la concentration résiduelle à l'équilibre en (mg.l⁻¹).

Q_{\max} : est la capacité maximale de saturation de l'adsorbant en (mg.g⁻¹).

K_L : est la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption en (l⁻¹.mg).

IV.4 Les paramètres influent sur l'adsorption

4.1 Effet du pH

Le pH de la solution est un paramètre très important dans la mesure ou l'influence de la charge de surface du matériau biosorbant et contrôle le phénomène de sorption, le pH de la solution joue un rôle sur la charge de surface et la dissociation des fonctions acides portées par les sites de fixation.

4.2 Effet de la concentration en ions métalliques

La concentration du cation métallique en solution influence la qualité de métal éliminé par le biosorbant puisque l'augmentation de

concentration déplace l'équilibre dans le sens de la fixation du cation métallique.

4.3 Effet de la granulométrie

La granulométrie du matériau adsorbant joue un rôle important dans le transfert du cation, de la solution vers l'adsorbant, ainsi une granulométrie plus faible, qui peut parfois augmenter la surface d'échange (surface spécifique) suivant la porosité du matériau facilite l'accès aux sites actifs du biosorbant responsable de la fixation.

4.4. Effet de la nature du cation métallique

Le comportement des biosorbants est généralement étudié vis à vis de différents cations métalliques, les caractéristiques physico-chimique des cations (électroneutralité, charge, rayon ionique hydraté, rayon ionique) sont souvent suspectées d'être à l'origine des différences des capacités d'un adsorbant [10].

4.5. Effet de la température

La température a des effets sur l'adsorption d'ions métalliques puisque des études montrent l'influence de la température sur les quantités de métal fixé [10].

4.6. Effet de la présence de cations

La présence d'autres cations dans la solution de cation métalliques à dépolluer engendré une diminution de l'adsorption du cation étudié car les cations simultanément présent jouent le rôle de compétiteurs vis à vis des sites de fixation du biosorbant.

4.7. Effet de la Surface Spécifique

Elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées [11].

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ADSORPTION

DES METAUX LOURDS

Dans le premier temps nous procédons à la préparation et la caractérisation de l'adsorbant les tiges d'armoise(voire le protocole expérimental dans l'annexe E), puis nous étudions leur capacité d'adsorption.

V.1 Préparation de l'adsorbant

L'armoise utilisée est récoltée dans la région de Kser Chellala, cette commune se situe au sud de la wilaya de Tiaret à environ 120 km de son chef lieu. Elle est limitée administrativement par :

- ✓ Au Nord : la wilaya de Djelfa.
- ✓ Au Nord Ouest : la commune de Rechaiga.
- ✓ Au Sud Est : la commune de Serguine.
- ✓ Au Sud : la commune de Z'malet El Emir Abdelkader [1].

1.1 Broyage

Après un séchage des tiges d'armoise (son feuilles) dans l'étuve à 50 °C pendant 2 heures, le broyage est effectuée à l'aide d'un broyeur à couteaux (type SM 100) jusqu'à un diamètre de 0.25 mm.

1.2 Lavage

La poudre d'armoise a été lavée à l'eau de robinet (environ 3 l), filtrée à l'aide d'une membrane whatman N°4, et séchée à l'étuve à 50 °C pendant 24 h. Le lavage de l'armoise est nécessaire pour enlever les matières organiques solubles dans l'eau (ces matières organiques solubles peuvent provoquer des problèmes de coloration accompagnée de fortes concentrations de demande biochimique en oxygène (DBO)[2].

1.3 Le traitement chimique

Le traitement chimique consistait à traiter 10 g d'armoise dans 200 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 0,75 M le mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition pendant 15 mm, puis filtrés à l'aide de membranes whatman N°4, le matériau recueilli sur les membranes est lavé avec de l'eau distillée (environ 3 l) puis séchés dans l'étuve à 50 °C pendant 24 h [2].

V.2 Caractérisation du matériau

2.1 Détermination de la matière sèche et teneur en cendres

Le taux d'humidité de l'armoise correspond à la perte en masse de 10g de matériau placé dans l'étuve à $105 \pm ^\circ C$ pendant 24 heures jusqu'à poids constant, puis mis dans un dessiccateur jusque à la température ambiante [3]. La teneur en cendres correspond au poids du résidu d'incinération de l'échantillon après 16 heures à $550^\circ C$ [3].

Le taux d'humidité est exprimé en pourcentage de la matière fraîche de l'armoise, la teneur en cendre est exprimée en pourcentage de la matière sèche de l'armoise

Taux d'humidité : $H = (m_0 - m_S)(100/m_0)$.

m_0 : masse en g de la prise d'essai

m_S : est la masse de l'échantillon après séchage pendant 24 h à $105^\circ C$.

Teneur en cendre (%) = $(m_C/m_S).100$

m_C : est la masse de l'échantillon après calcination pendant 16h à $500^\circ C$.

m_S : est la masse de l'échantillon après séchage pendant 24 h à $105^\circ C$.

Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau (V-1).

Masse de matière fraîche (g)	Masse de matières Sèche (g)	Masse de cendre (g)	Taux d'humidité %	Teneur en cendre %
10	2.548	0.577	25,48	22.64

Tableau (V-1) : La teneur en cendres et de matière sèches dans l'armoise

2.2 Caractérisation chimique de matériau

2.2.1 Spectroscopie

2.2.1.1 Spectre IR de l'armoise non-traitée et armoise traitée

Les spectres IR de l'armoise non traitée et l'armoise traitée sont montrée dans la figure (V-1) et la figure (V-2) et les principales bandes caractéristiques sont données sur le tableau (V-2).

Tableau (V-2) : Assignement des bandes en IR de l'armoise non traitée et armoise traitée

Spectroscopie Infrarouge	Armoise non traitée	Armoise traitée
V_{NH_2}	3417 - 3490	3400 - 3550
V_{OH}	3200 - 3620	3230 - 3580
V_{CH}	2920	2920
$V_{C=O}$	1732	1735.8
$V_{C=C}$	1622	1618.2

2.2.1.2 Interprétation des résultats

d'après le tableau si- dessus on peut conclure les résultats suivants :

1. Elargissement de la bande OH ce qui implique son engagement dans la liaison hydrogène.
2. Même chose pour le groupement NH_2 .
3. La liaison $C=C$ aromatique et la fonction carbonyle sont stable vis à vis le traitement chimique de l'armoise

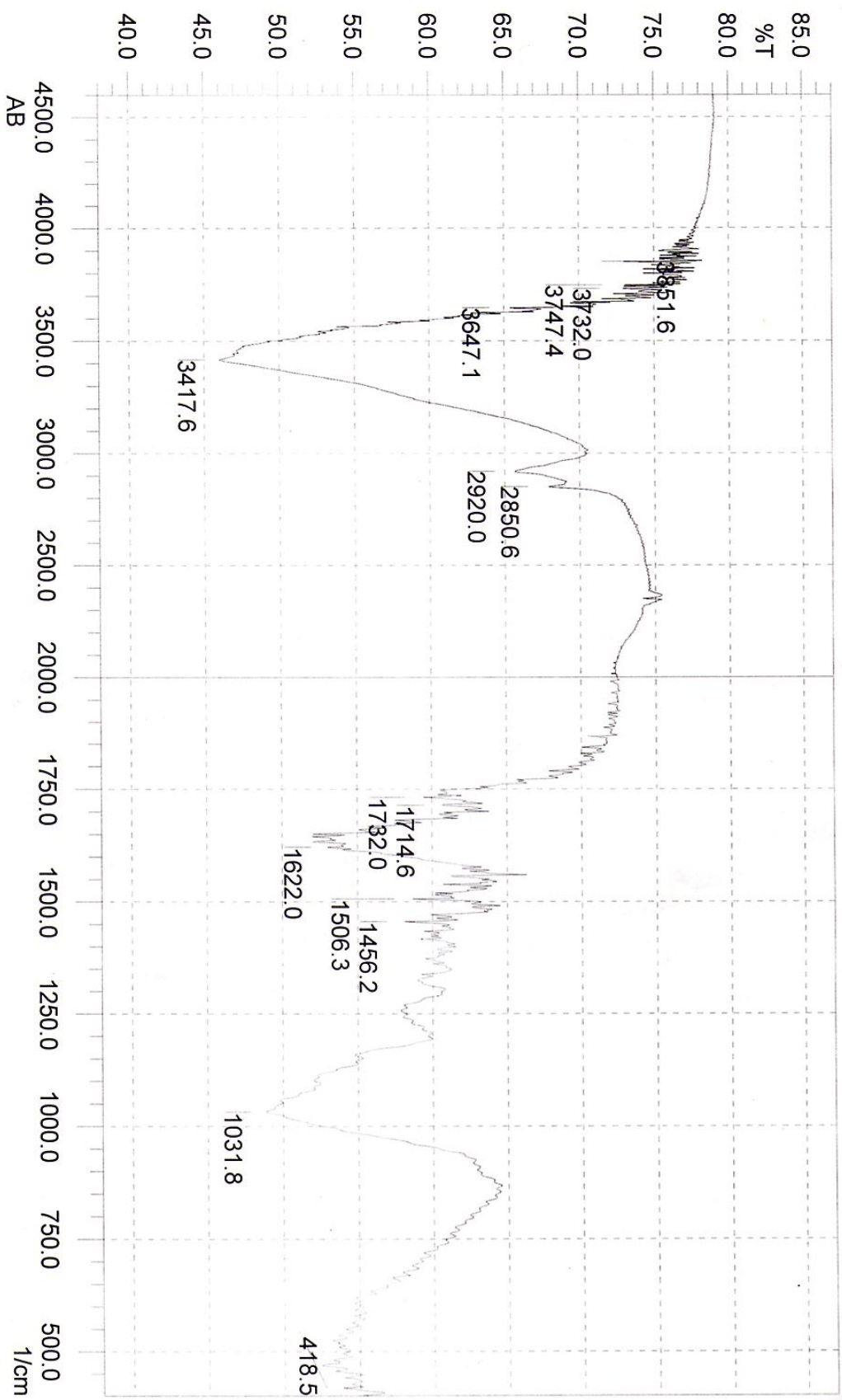


Figure (V-1) : Spectre infrarouge de l'arnoise non traitée

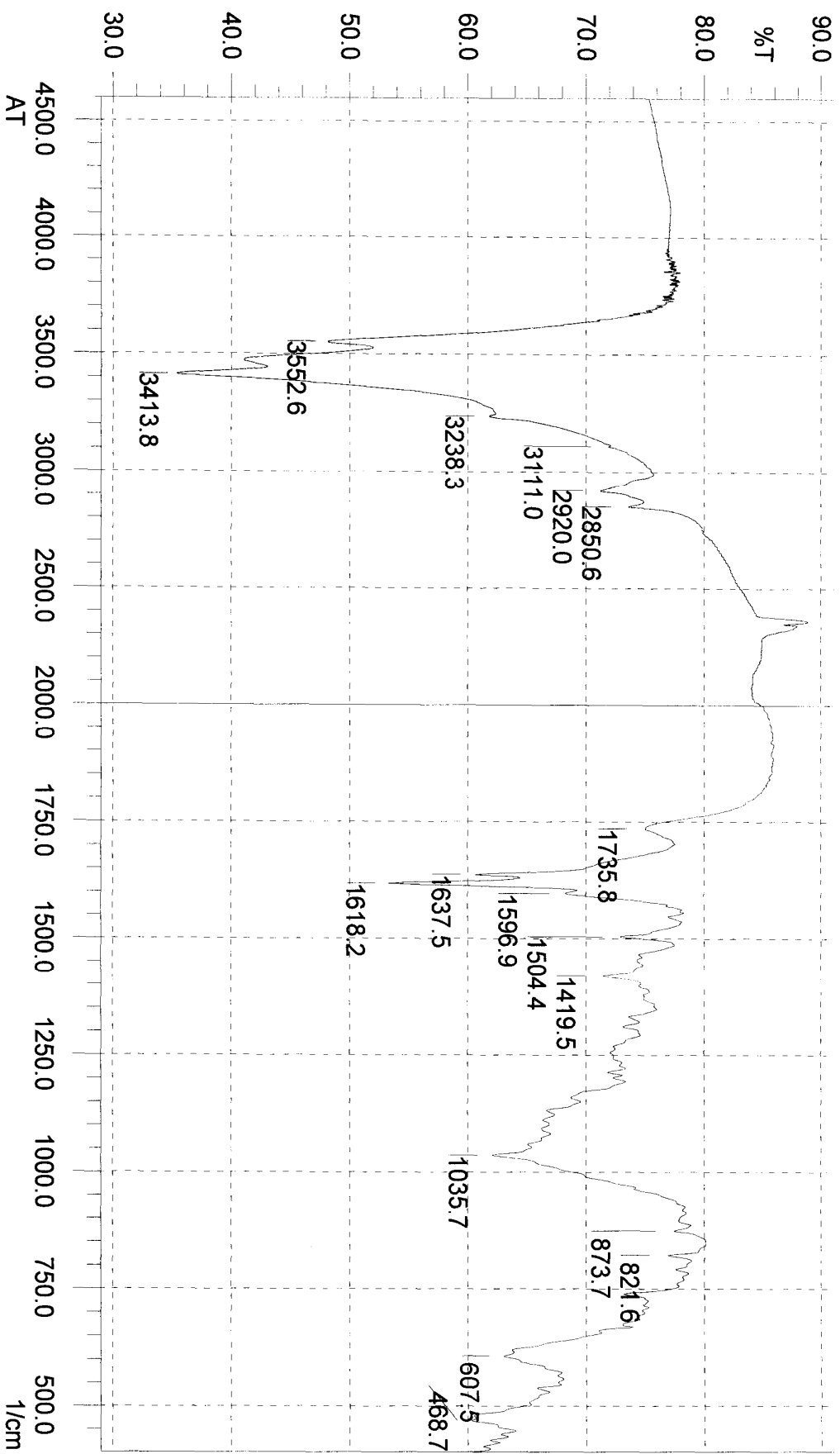


Figure (V-2) : spectres Infra Rouges de l'armoïse Traitée

2.2.2 Electrochimique

2.2.2.1 Suivi du pH de suspensions aqueuses d'armoise

L'influence de l'armoise sur le pH est déterminée par ajout de 1 g d'armoise dans 400 ml d'eau distillée.

Le pH de l'eau distillée est ajustée à 3,1 ; 5 par une solution de HCl 1M. Cette opération a été répétée avec de l'eau distillée pure a pH égale à 7,7. L'évolution du pH en fonction du temps a été mesuré chaque 25 min [3].

Les résultats sont rapportés sur la figure(V-3).

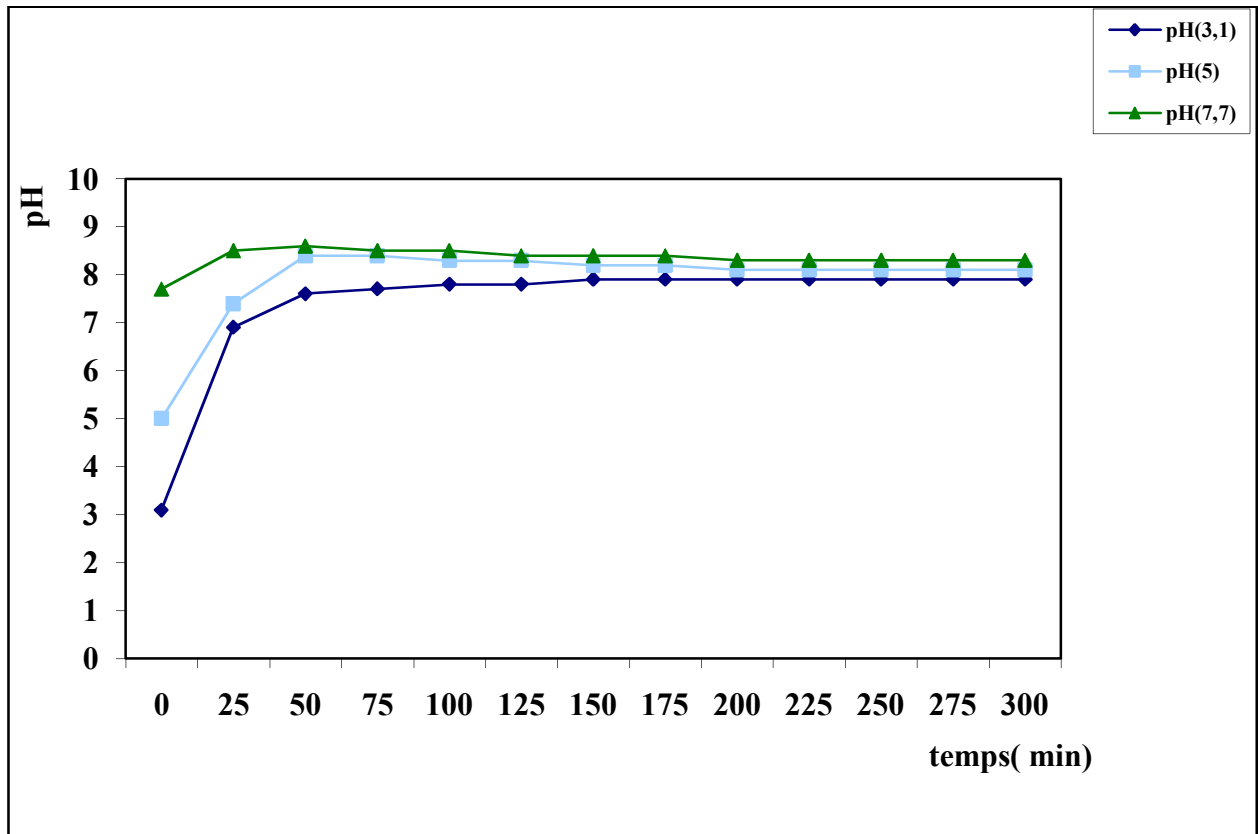


Figure (V-3): Evolution du pH en fonction du temps

2.2.2.1 Interprétation des résultats

Suivant les résultats obtenus figure(V-3) on constat que le pH de la solution (1g) d'armoïse augmente rapidement puis se stabilisent après 150 minutes, les pH obtenu à l'équilibre sont

- 7.9 pour le pH initial 3,1.
- 8.1 pour le pH initial 5.
- 8.33 pour le pH initial 7,6.

Cette évolution du pH explique le caractère basique du matériau armoïse.

2.2.3 Volumétrie

2.2.3.1 Dosage des groupements fonctionnels

Afin de savoir l'acidité extérieure de notre matériau, on utilise la méthode de Boehm (1966) qui consiste à neutraliser le matériau avec des bases bien déterminer. Le protocole consiste à prendre des échantillons avec une série de base de force croissant est utilisée pour évaluer les différents groupements chimiques fonctionnels présentés dans l'armoïse. NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5 ces solutions sont préparées a une concentration 0,1 N.

Quatre groupements chimiques acides sont distingués

1. Les fonctions carboxyliques de forte acidité (groupe I) mesurées par la neutralisation avec NaHCO_3 .
2. Les fonctions carboxyliques faibles de type lactones (groupe II) déterminées par la différence de neutralisation entre NaHCO_3 et Na_2CO_3 .
3. Les fonctions phénoliques (groupe III) mesurées par la différence de neutralisation de Na_2CO_3 et NaOH .
4. Les fonctions carbonyles (group IV) sont dosées par la base la plus forte, NaOC_2H_5 [4].

2.2.3.1 Mode opératoire

Plusieurs titrages sont réalisées on utilisant une série de bases de forces différentes, pour cela 0,5 g de l'armoise (lavée et séché) est mis en contact pendant 1h avec 100 ml d'une solution (0,1 N) de chacune des bases suivantes NaHCO_3 , $\text{Na}_2 \text{CO}_3$, NaOH , NaOC_2H_5 , 25 ml du mélange sont en suite filtrés sur une membrane, puis dosés par une solution d'acide chlorhydrique (0,1N). Après chaque ajout 1 ml de HCl on mesure le pH à l'équilibre. Les courbes de dosage obtenues sont représentées sur les figures (V-4) (V-5) (V-6) (V-7) .

La basicité de l'armoise a été également évaluée par neutralisation avec une solution de l'acide chlorhydrique de concentration 0,1 N par mélange 0,5 g de l'armoise (lavée et séché) avec 100 ml d'une solution HCl (0,1N) agiter pendant 1h, après filtration 25 ml du filtra sont doses avec une solution de NaOH 0,1 N. Après chaque ajout de 1ml de soude on mesure le pH, la courbe obtenus est représenté sur la figure (V-8).

Les résultats obtenues du dosage sont présenté dans le tableau (V-3) et sur les figures (V-4) (V-5) (V-6) (V-7) (V-8) .

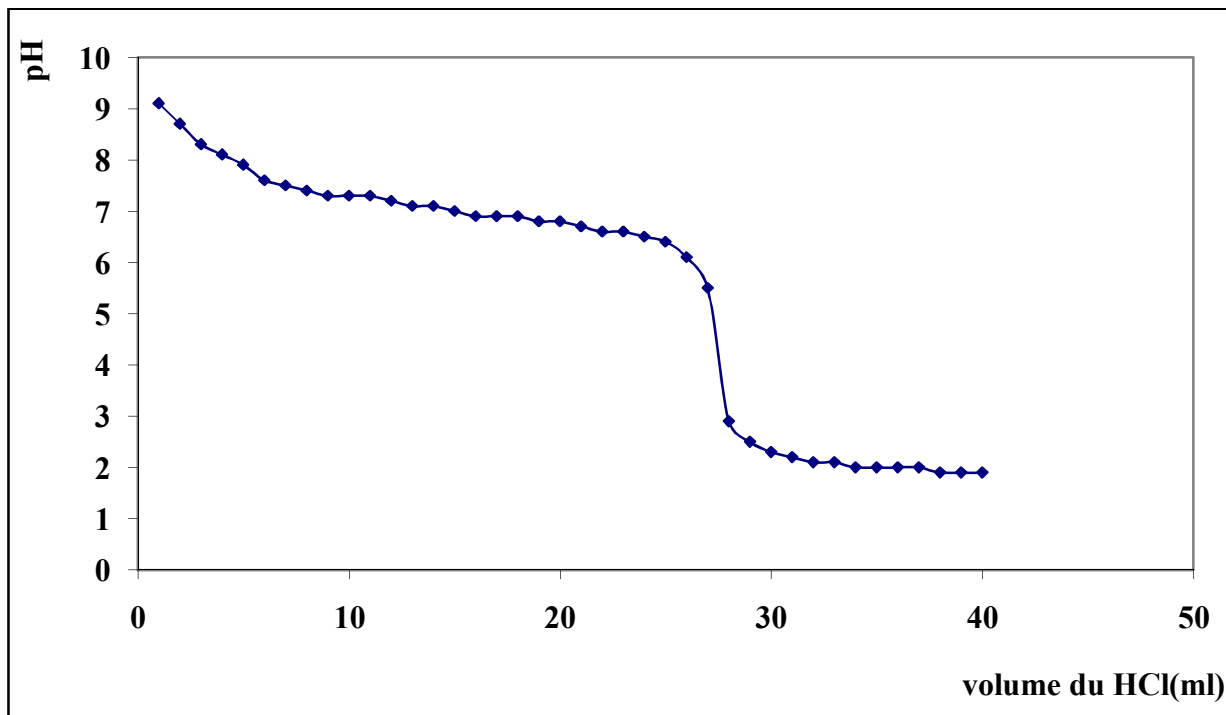


Figure (V-4) : dosage des fonctions carboxylique (groupe I)

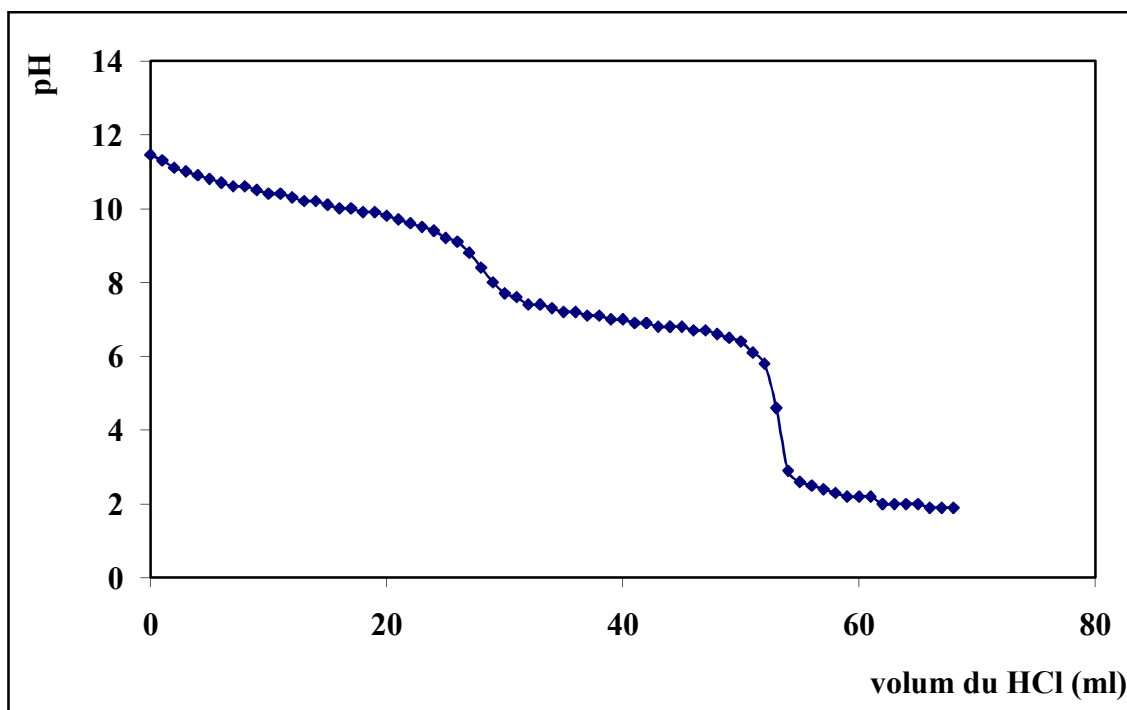


Figure (V-5) : dosage des fonctions carboxylique (groupe II)

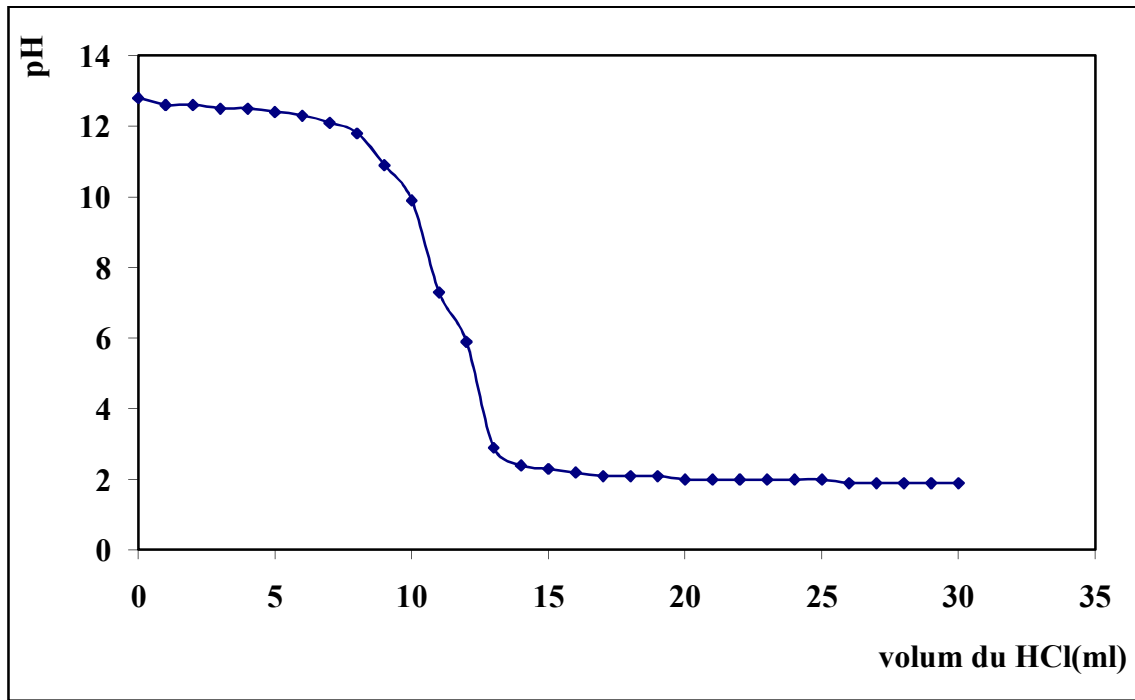


Figure (V-6) : Dosage des fonctions phénolique (groupe III)

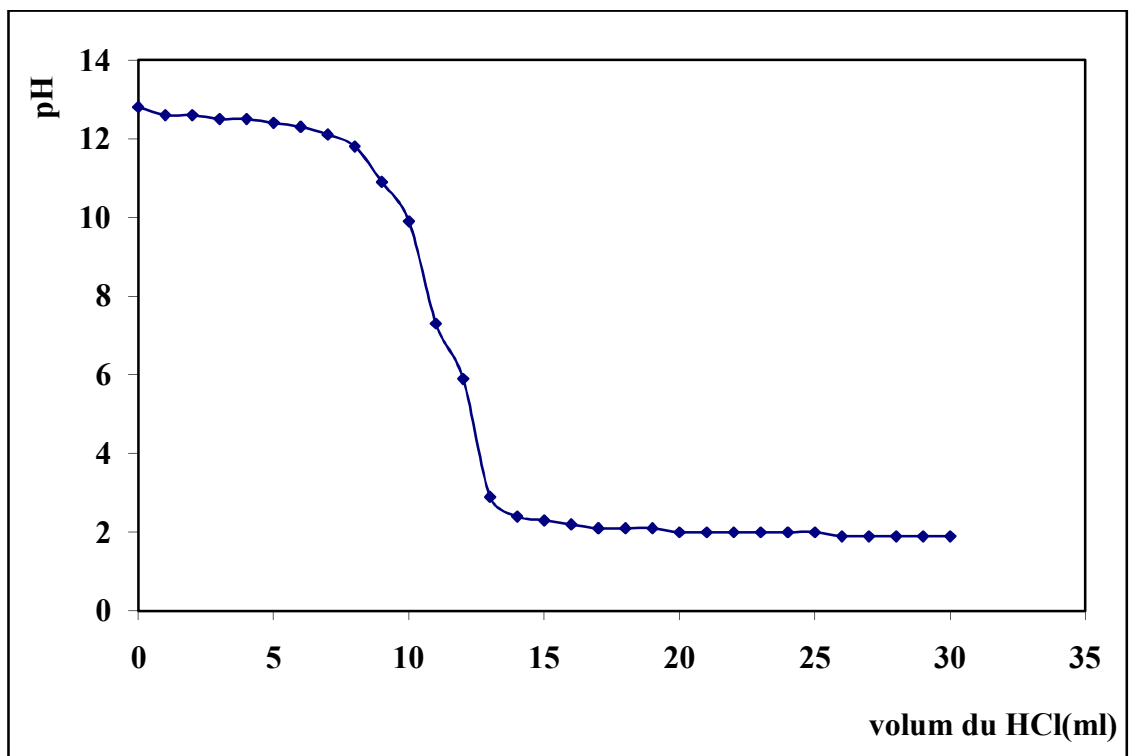


Figure (V-7) : Dosage des fonctions carbonyle (groupe IV)

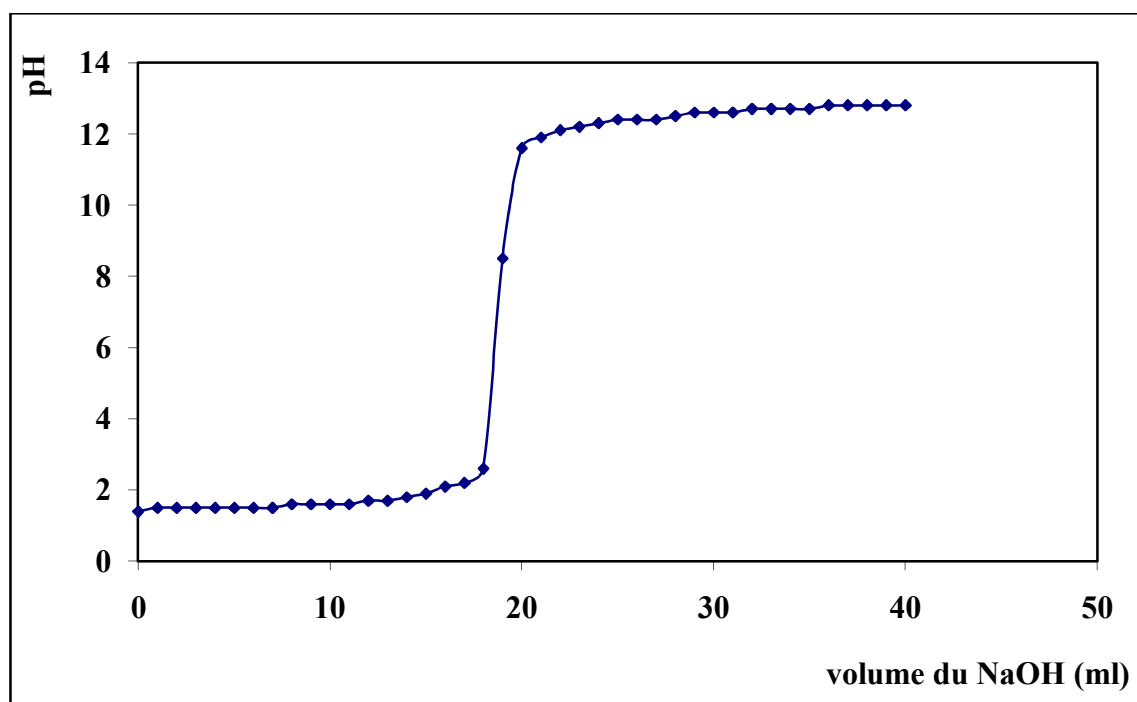


Figure (V-8) : Dosage des fonctions basiques

Tableau (V-3) : Les Concentrations des fonctions chimiques d'armoise obtenues d'après la méthode de Boehm .

Les groupements fonctionnels	(meq g⁻¹)
fonctions carboxyliques forts (I)	16
fonctions carboxyliques lactones (II)	216
fonctions phénoliques (III)	224
fonctions carbonyles (IV)	110.4
fonctions basiques	48

2.2.3.2 Interprétation des résultats

A partir des résultats obtenus on constate que l'armoise contient une teneur majoritaire en fonctions carboxyliques qui est de 232 meqg^{-1} alors que les fonctions basiques ne représente qu'une teneur de 48 meqg^{-1} .

La capacité d'adsorption de d'armoise est fortement influencée par la structure chimique de sa surface.

V.3 Etude expérimentale de l'adsorption de cuivre et de zinc

3.1 Méthodes analytiques

3.1.1 Les ions métalliques

Les ions métalliques de cuivre et zinc dont nous avons choisi d'étudier leurs comportement vis a vis de l'armoise proviennent des sels suivants :

ZnCl_2 : pureté 98%

CuSO_4 : pureté 99%.

3.1.2 Dosage des cations par spectrophotomètre à filtre

Le dosage des cations métalliques (Cu^{+2} , Zn^{+2}) sont effectués par le spectrophotomètre à filtre de type PHOTOLAB S12 (voire l'annexe A).

3.1.2.1 Le principe de mesure photométrique

La photométrie permet la détermination de la concentration de nombreux paramètres. Le principe de base reste cependant toujours le même. Au moyen de réactifs, on convertit en substance colorée le paramètre de l'échantillon dont on cherche la concentration dans l'eau. Cette substance semble colorée car elle absorbe certaines longueurs d'onde de lumière du spectre de la lumière blanche. La mesure photométrique se fait à la longueur d'onde la plus influencée par la substance colorée. Le photomètre mesure l'intensité de la lumière de cette longueur d'onde avant et après le passage de la lumière à travers le tube. Les données de mesure serrant enregistrées dans le photomètre, permettent de calculer la

concentration à partir de cette mesure, de l'afficher et de la mémoriser[5], la méthode de dosage des cations Cu^{+2} et Zn^{+2} par le spectrophotomètre à filtre (voire l'annexe B et C).

3.1.3 Préparations des solutions

Les solutions aqueuse diluées sont préparées a partir de sel ZnCl_2 et CuSO_4 .

IL s'agit du sulfate du cuivre et chlorure de zinc. Nous travaillons dans un domaine de concentration faible.

V.4 Etude expérimentale de l'adsorption de zinc

4.1 Cinétique de fixation du Zinc sur l'armoise

200 ml de solution aqueuse de ZnCl_2 de concentration initiale C_i égale à 8.64 mg/l en cation métallique Zn^{+2} , est mise en contact avec une masse de 100 mg de l'armoise, sous agitation constante de 600 tours/min, à la température 20°C à pH égale à 4, pendant différent temps de contact ; 1 ; 2 ; 4 ; 7 ; 10 ; 15 heures.

Lorsque l'état d'équilibre de la solution ainsi préparée sera atteint, la solution sera filtrée ensuite elle sera analysée par spectrophotomètre. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V-4), et représentés dans la figure (V-9).

Tableau (V-4): Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du Zinc

$C_i \text{ Zn}^{+2}$ (mg/l)	8.64							
Masse de l'armoise (mg)	100							
Volume de solution (ml)	200							
Temps de contact (h)	0	1	2	4	5	7	10	15
C_e (mg/l)	0	4.13	2.75	2.44	2.38	2.41	2.15	1.87
C_{ad} (mg/l)	8.64	4.51	5.89	6.20	6.26	6.23	6.49	6.77
Q_e (mg/g)	0	9.02	11.78	12.4	12.52	12.46	12.98	13.54
% adsorption	0	52.19	68.17	71.75	72.45	72.10	75.12	78.36

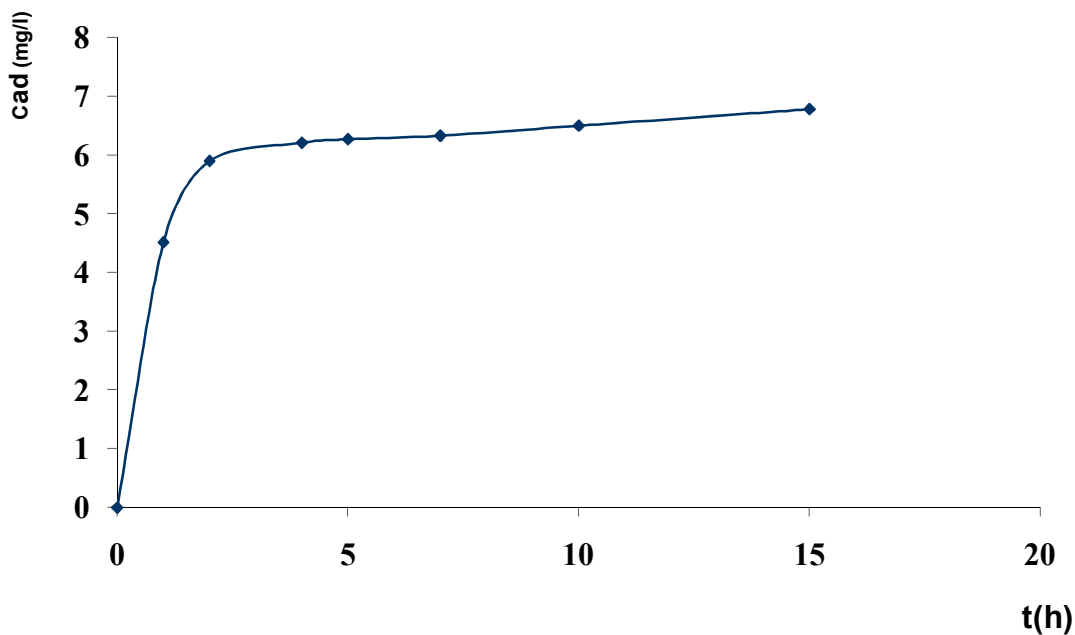


Figure (V-9): Cinétique de fixation du zinc sur l'armoise traité

4.2 Influence de la masse d'armoise sur l'adsorption du Zinc

Afin d'étudier l'influence de la masse de l'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences avec différentes masses d'armoise traitée qui choisies varie

entre 10 mg et 200 mg. Chaque masse est mise en contact avec une solution aqueuse de $ZnCl_2$ de concentration initiale égale à 8.64 mg l^{-1} en cation métallique Zn^{2+} , le pH est ajusté à 4 par des solutions de NaOH et HCl 0.01 M, le mélange est agité à une vitesse de 600 tours/min à la température de 20°C pendant un temps de contact préalablement déduit de la cinétique de fixation qui est de 2 heures.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V-5) et représentés dans la figure (V-10).

Tableau(V-5): L'influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption de zinc.

Volume de solution (ml)	200											
Temps de contact (h)	2											
C_0 (mg/l)	8.64											
Masse d'armoise (g)	0	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
C_e (mg/l)	8.64	8.50	8.23	7.6	6.69	4.08	2.75	1.56	0.41	0.24	0.14	0.13
Q_e (mg/g)	0	2.8	4.1	5.2	6.5	10.21	11.78	11.8	11.76	10.59	9.44	8.5
% adsorption	0	1.62	4.74	12.04	22.57	52.37	68.17	81.94	95.25	97.22	98.38	98.37

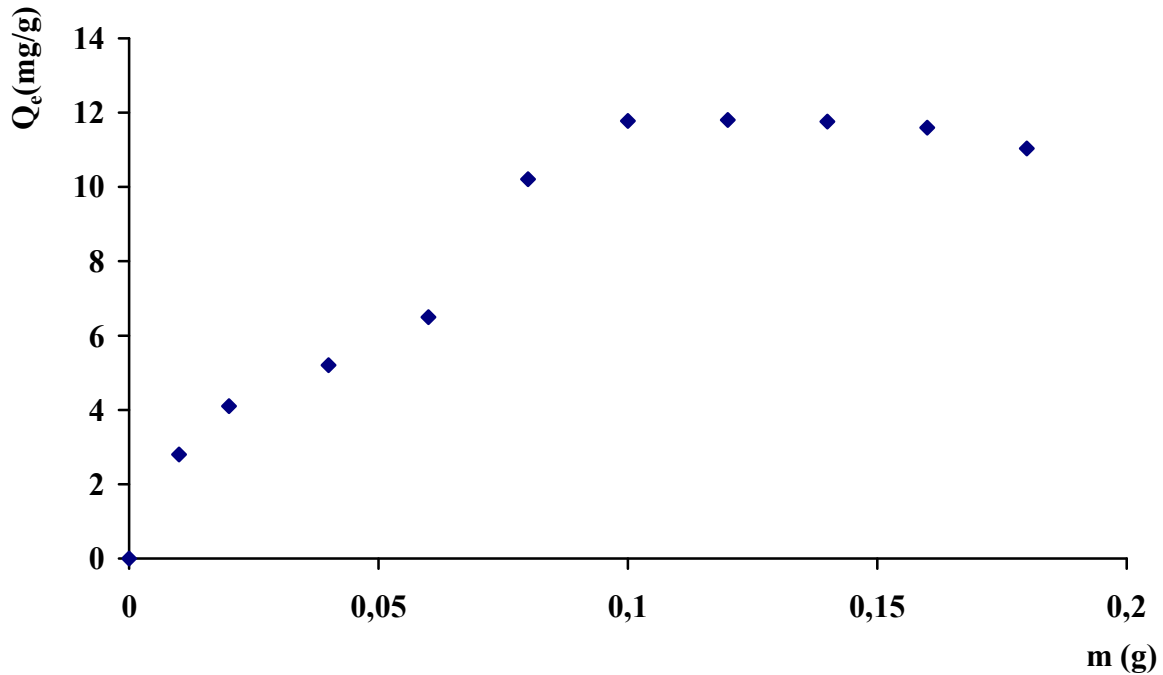


Figure (V-10): Influence de la masse de l'armoïse traitée sur l'adsorption du zinc

4.3 Influence de concentration de la solution de zinc sur l'adsorption

La manipulation de l'étude de l'influence de la concentration sur l'adsorption du métal est effectuée par la mise de 100 mg d'armoïse traitée dans 200 ml d'une solution aqueuse de $ZnCl_2$ à différentes concentrations pendant 2 heures sous agitation constante à la température de $20^\circ C$ à $pH = 4$.

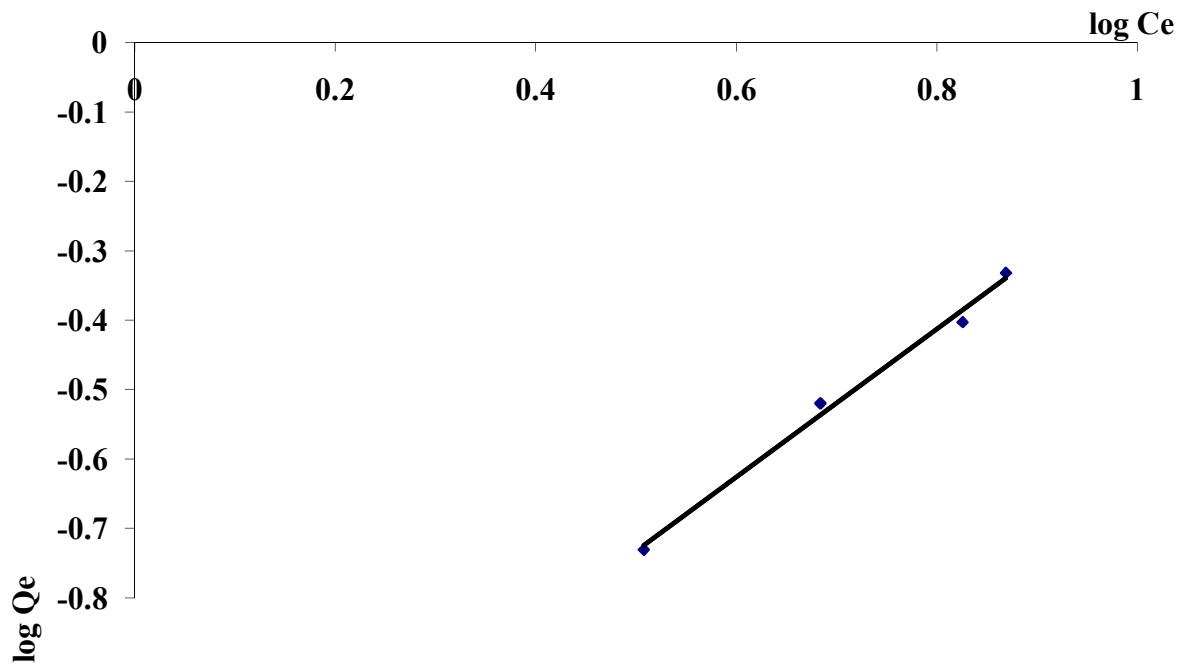
Les résultats sont donnés dans le tableau (V-6), et la courbe correspondante est portée sur la figure (V-11).

Tableau (V-6): Isotherme de fixation du zinc sur l'armoise.

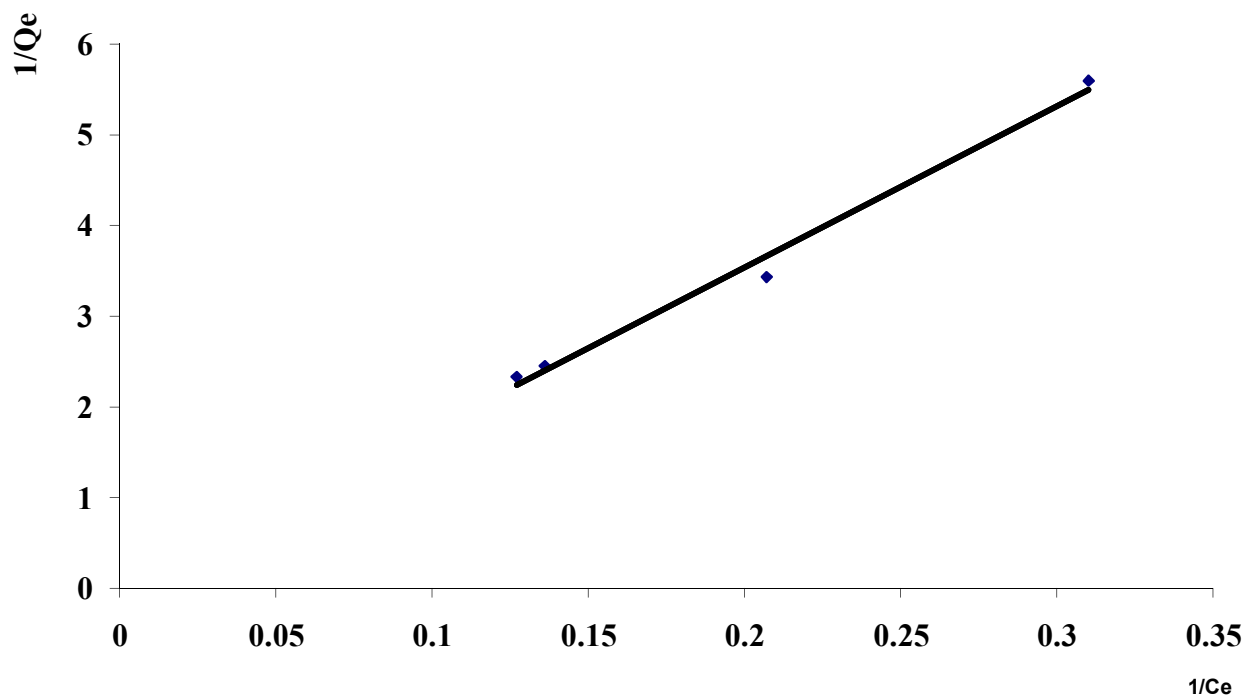
$C_i \text{ Zn}^{++}$ (mg/l)	4.28	5.40	7.65	8.82
C_e (mg/l)	3.23	4.8	7.41	7.7
Q_e (mg/g)	0.17	0.31	0.48	0.4
Log (C_e)	0.508	0.684	0.869	0.83
Log (Q_e)	-0.731	-0.504	-0.314	-0.389
$1/C_e$	0.31	0.207	0.135	0.136
$1/Q_e$	5.59	3.2	2.06	2.45
% d'adsorption	24.53	11.11	14.14	12.69

Figure (V-11): Isotherme de fixation du zinc $Q_e = f(C_e)$.

Les courbes qui représentent l'isotherme de Freundlich et Langmuir sont portées sur la figure (V-12) et la figure (V-13)



Figure(V-12): L'isotherme de fixation du zinc linéarisé à partir de la relation de Freundlich



Figure(V-13): L'isotherme de fixation du zinc linéarisé à partir de la relation de Langmuir

4.4 Interprétation des résultats

La figure (V-9) comporte la cinétique de fixation du zinc sur l'armoise traitée. Cette courbe présente la variation de la concentration adsorbée C_{ad} en mg/l

en fonction du temps de contact exprimé en heures. Cette cinétique de fixation permet de constater que :

- ✓ L'équilibre est atteint pour un temps de contact de 2 heures
- ✓ A l'équilibre l'élimination du zinc atteint 68,17 % .

L'examen de la courbe $Q_e = f(m)$ figure (V-10) montre que :

- ✓ La quantité adsorbée de zinc augmente avec l'augmentation de la masse de l'armoise jusqu'au point d'équilibre.
- ✓ La masse de l'armoise optimale est de 0.1 g .
- ✓ Le taux d'adsorption est de 97.22 % pour une masse de 0.16 g.

La figure (V-12) présente l'isotherme de fixation du zinc selon le modèle de Freundlich, les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation

$y = 1.0667 x - 1.2664$ qui confirme la validité du modèle .Les valeurs des constants de Freundlich sont comme suit :

Tableau(V-7): Les valeurs des paramètres de modèle de Freundlich pour le zinc

Modèle	Paramètre	Valeur
Freundlich	n	0.9375
	K_F	0.054

La figure (V-13) présente l'isotherme de fixation du zinc selon le modèle de Langmuir, les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation

$y = 17.743 x + 0.0099$ cette dernière est jugée valable pour le modèle de Langmuir, les valeurs de la constante et de la capacité maximale de l'adsorbant Q_{\max} de Langmuir sont regroupées dans le tableau (V-8)

Tableau(V-8): Les valeurs des paramètres de modèle de Langmuir pour le zinc

Modèle	Paramètre	Valeur
Langmuir	K_L	0.001
	Q_{\max}	101.010

V.5 Etude de la fixation de cuivre sur l'armoise

5.1 Cinétique de fixation du Cuivre sur l'armoise

200 ml de solution aqueuse de CuSO_4 de concentration initiale C_i égale à 5.52 mg/l en cation métallique Cu^{+2} , est mise en contact avec une masse de 100 mg de l'armoise traitée, sous agitation constante égale à 600 tours/min, à pH égale à 4 à la température de 20°C, pendant différent temps de contact; 1 ;3 ;4 ;7 ;10 ;15 heures. Lorsque l'état d'équilibre de la solution ainsi préparée sera atteint, la solution sera filtrée après analysée par spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V-9), et représentés dans la figure (V-14).

Tableau (V-9): Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du cuivre

$C_i \text{ Cu}^{+2}$ (mg/l)	5.52						
Masse de l'armoise (mg)	80						
Volume de solution (ml)	200						
Temps de contact (h)	0	1	3	4	7	10	11
C_e (mg/l)	0	4.79	4.43	4.48	4.38	4.37	4.37

C_{ad} (mg/l)	5.52	0.73	1.04	1.11	1.14	1.15	1.15
Q_e (mg/g)	0	1.823	2.60	2.77	2.85	2.88	2.88
% adsorption	0	22.64	18.84	20.11	20.65	20.83	20.83

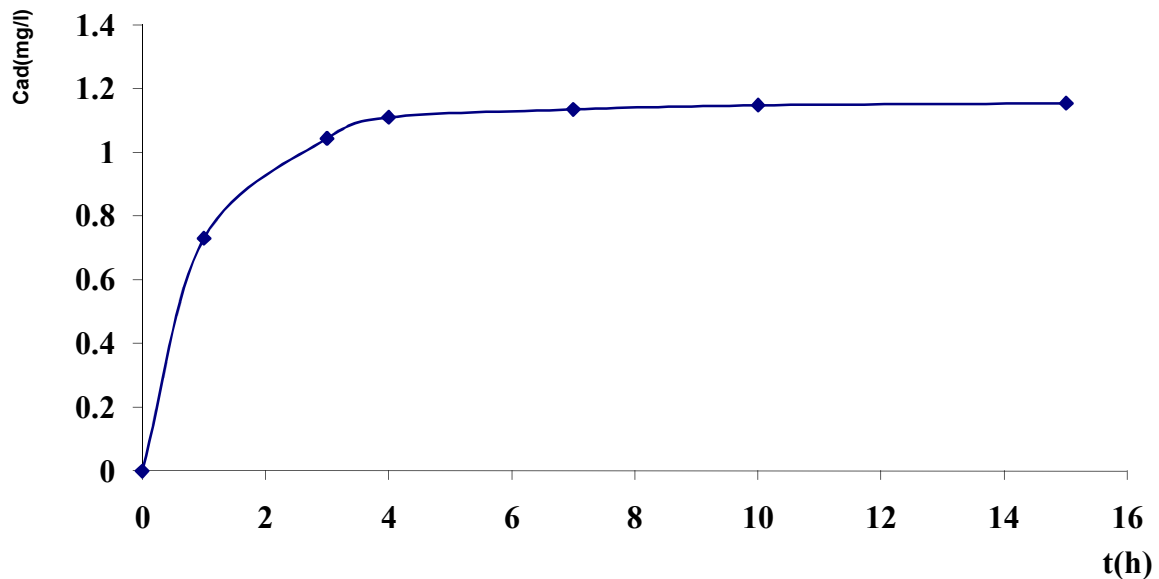


Figure (V-14): Cinétique de fixation du Cuivre sur l'armoïse traité

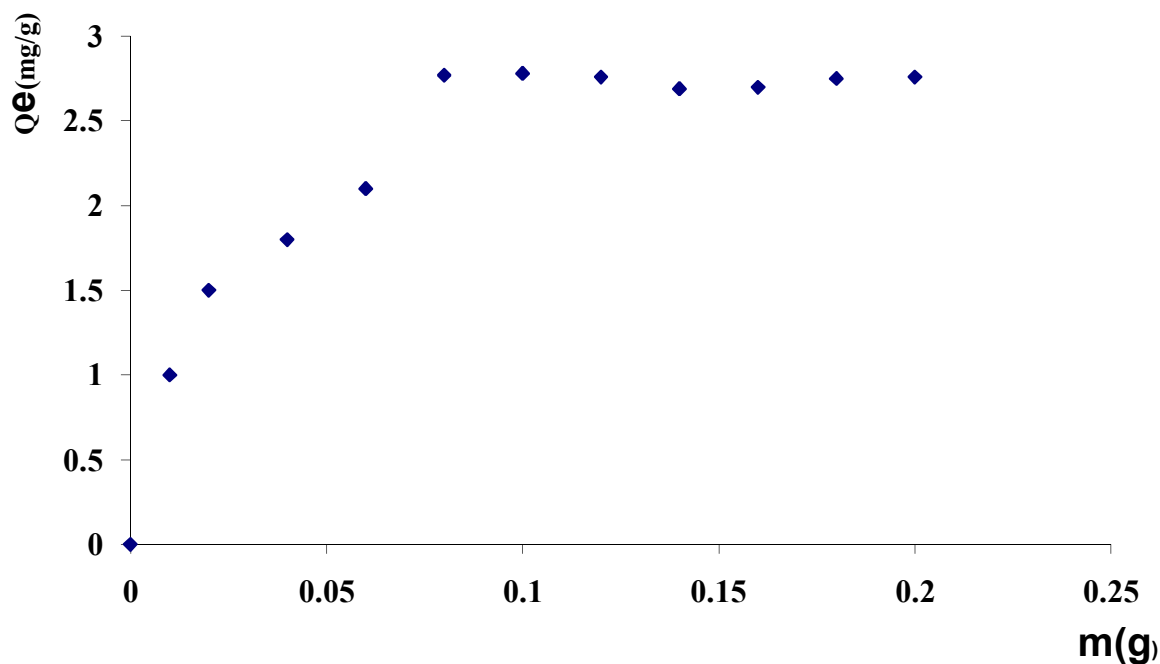
5.2 Influence de la masse d'armoïse sur l'adsorption du Cuivre

Afin d'étudier l'influence de la masse de l'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences avec différentes masses d'armoïse traitée qui varie entre 10 mg et 200 mg. Chaque masse est mise en contact avec une solution aqueuse de $CuSO_4$ de concentration initiale égale à 5.52 mg l^{-1} en cation métallique Cu^{2+} , Le pH égale à 4, le mélange est agité à une vitesse de 600 tours/min à la température $20^\circ C$, pendant un temps de contact préalablement déduit de la cinétique de fixation qui est de 4 heures.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V-10) et représentés dans la figure (V-15).

Tableau (V-10): Influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption de cuivre

Volume de solution (ml)	200											
Temps de contact (h)	4											
C ₀ (mg/l)	5.52											
Masse d'armoise (g)	0	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12	0.14	0.016	0.18	0.2
C _e (mg/l)	5.52	5.47	5.37	5.16	4.89	4.41	4.13	3.86	3.64	3.36	3.05	2.76
Q _e (mg/g)	0	1	1.5	1.8	2.1	2.77	2.78	2.76	2.69	2.7	2.75	2.76
% adsorption	0	0.9	2.72	6.52	11.41	20.11	25.12	30.07	34.06	39.13	44.74	50



Figure(V-15): Influence de la masse de l'armoise traitée sur l'adsorption de

5.3 Influence de concentration de la solution de cuivre sur l'adsorption

La manipulation de l'étude de l'influence de la concentration sur l'adsorption du métal est effectuée par la mise de 100 mg d'armoise traitée dans

200 ml d'une solution aqueuse de CuSO_4 à différentes concentrations pendant 4 heures sous agitation constante à la température 20°C a $\text{pH} = 4$.

Les résultats sont donnés dans le tableau (V-11), et la courbe correspondante est portée sur la figure (V-16) .

Tableau (V-11): Isotherme de fixation du cuivre sur l'armoise.

$C_i \text{ Cu}^{++}(\text{mg/l})$	4.68	4.90	8.28	9.01
$C_e(\text{mg/l})$	2.600	4.259	5.199	5.909
$Q_e(\text{mg/g})$	6.960	7.710	8.017	8.128
$\text{Log}(C_e)$	0.415	0.629	0.716	0.772
$\text{Log}(Q_e)$	0.843	0.888	0.904	0.910
$1/C_e$	0.385	0.235	0.193	0.169
$1/Q_e$	0.144	0.129	0.125	0.123
% adsorption	44.44	13.08	37.21	34.42

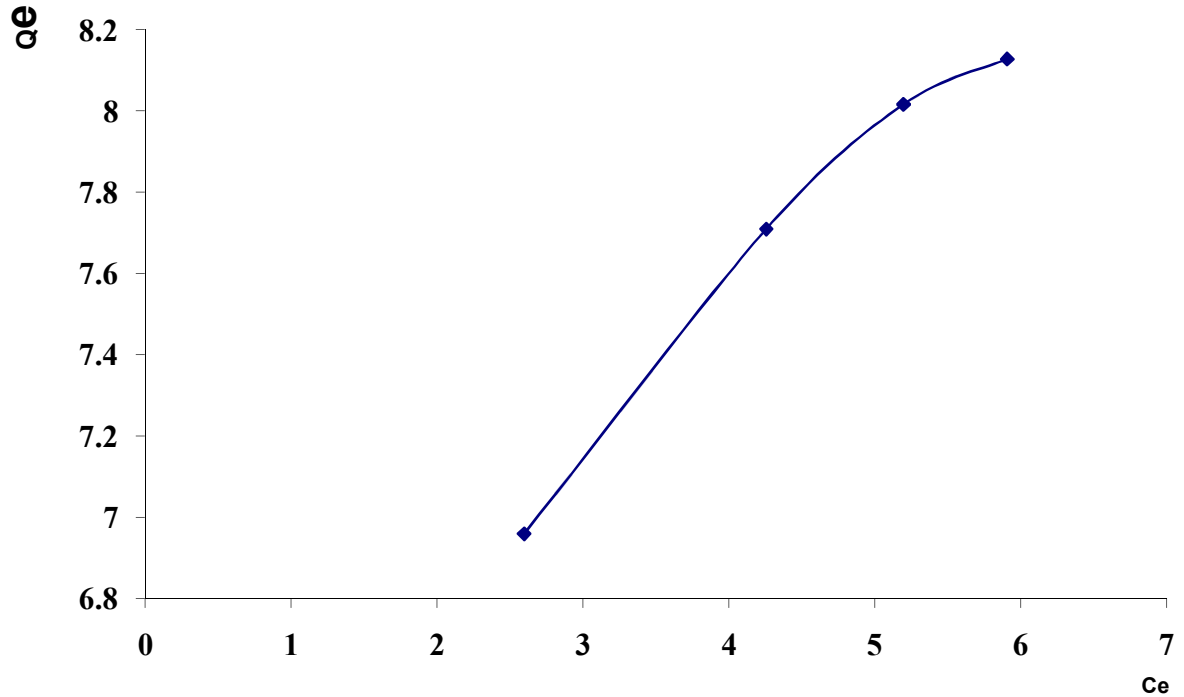
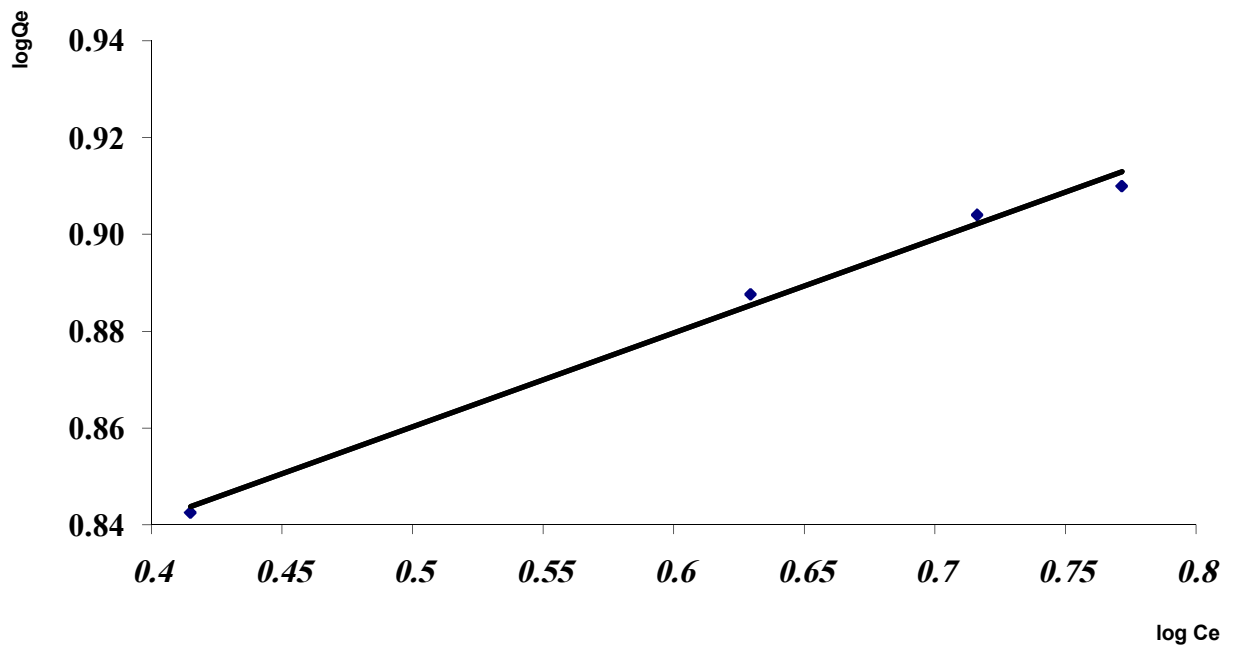
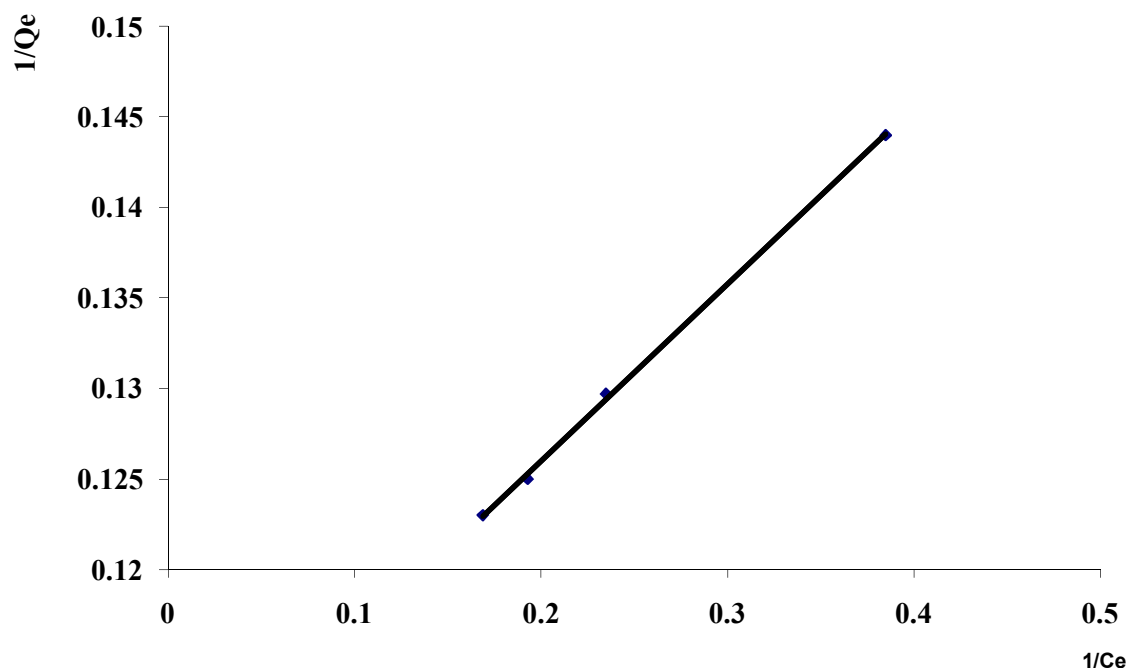


Figure (V-16): Isothermes de fixation du cuivre $Q_e = f(C_e)$.

Les courbes qui représentent l'isotherme de Freundlich et Langmuir sont portées sur la figure (V-17) et la figure (V-18)



Figure(V-17): L'isotherme de fixation du cuivre linéarisé à partir de la relation de Freundlich



Figure(V-18): L'isotherme de fixation du cuivre linéarisé à partir de la relation de Langmuir

5.4 Interprétation des résultats

La figure (V-14) comporte la cinétique de fixation du cuivre sur l'armoise traitée. Cette courbe présente la variation de la concentration adsorbée C_{ad} en mg/l en fonction du temps de contact exprimé en heures. Cette cinétique de fixation permet de constater :

- ✓ L'équilibre est atteint pour un temps de contact de 4 heures
- ✓ A l'équilibre l'élimination du cuivre atteint 20,11 % .

La figure (V-15) qui représente la quantité adsorbée Q_e en fonction de la masse de l'armoise montre que :

- ✓ La quantité adsorbée de cuivre augmente avec l'augmentation de la masse de l'armoise jusqu'à un point d'équilibre.
- ✓ La masse de l'armoise optimale est de 0.08 g

La figure (V-16) où il est rapporté la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre on constate que la quantité adsorbée augmente avec la concentration de cuivre.

La figure (V-17) présente l'isotherme de fixation du cuivre selon le modèle de Freundlich, les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation $y = 0.1938 x + 0.7634$ qui confirme la validité du modèle. Les valeurs des constantes de Freundlich sont comme suite :

Tableau(V-12): Les valeurs des paramètres de modèle de Freundlich pour le cuivre

Modèle	Paramètre	Valeur
Freundlich	n	5.16
	K_F	5.79

La figure (V-18) présente l'isotherme de fixation du cuivre selon le modèle de Langmuir, les points expérimentaux s'alignent selon une droite d'équation $y = 0.0977 x + 0.1064$ cette dernière est jugée valable pour le modèle. Les valeurs de la constante et de la capacité maximale de l'adsorbant Q_{max} de Langmuir sont regroupées dans le tableau (V-13)

Modèle	Paramètre	Valeur
Langmuir	K_L	1.10
	Q_{\max}	9.39

Tableau(V-13): Les valeurs des paramètres de modèle de Langmuir pour le cuivre

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de notre travail concerne l'élimination des cations métalliques tel que le Zn^{+2} et Cu^{+2} des effluents industriels ou eaux de consommations.

Dans un premier temps nous avons déterminé le taux d'humidité de l'armoise fraîche et le taux de cendres de l'armoise sèche qui semble important pour les tests spectroscopiques et chimiques, et qui révèle que l'armoise traitée chimiquement pourrait avoir des résultats encourageant sur l'adsorption des métaux lourds.

Le traitement chimique par l'acide semble nécessaire pour l'élimination des impuretés et autres présents dans les pores des tiges de notre substance, la caractérisation spectroscopique à dévoile la présence des sites fonctionnels sur la surface de l'armoise et qui sont en majorité des groupements carboxyliques et en quantité moins les hydroxydes, les amines et carbonyles. Le caractère basique de la suspension de l'armoise dans l'eau a été révèlé par dosage volumétrique par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique.

Le dosage des différents groupements fonctionnels présents sur la surface par la méthode Bohm révèle la présence des groupements carboxylique en quantité considérable suivie des groupements carbonyles, phénoliques et amines, ces groupements possèdent tous des atomes possédant des doublets libres, qui confie à l'armoise le caractère d'adsorption vis-à-vis des cations métalliques, cette caractéristique a été confirmer par l'analyse photo colorimétrique par adsorption

L'étude expérimentale de l'adsorption nous a révélé que :

- L'armoise traitée présente une aptitude à fixer les cations métalliques à des taux d'adsorption variable.
- Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont des modèles applicables dans notre cas et qui confirment la capacité de rétention du cuivre et zinc sur l'armoise traitée.

- A travers les valeurs des taux d'adsorption nous pouvons prévoir l'affinité de l'armoise vis à vis des éléments cuivre et zinc, il ressort ainsi une bonne fixation du zinc par rapport à celle de cuivre.

En perspective à ce travail, il serait intéressant de continuer ce travail en appliquant différent traitement chimique sur l'armoise pour améliorer ses capacités d'adsorption.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : L'eau et l'environnement.....	3
Chapitre II : Bibliographie sur l'armoise blanche.....	16
Chapitre III : Les métaux lourds.....	28
Chapitre IV : Le phénomène d'adsorption.....	41
Chapitre V : Etude de l'adsorption de cuivre et de zinc par l'armoise.	47

Références Bibliographiques

[1] **Penulas .J.&.Filella.I.-** Metal pollution in Spanish terrestrial ecosystems during the twentieth century.-chemosphere2002, 46 ,505-505.

[2] **Khadoudja Moulay-**étude structurelles et nutritives de la communauté végétale steppique dans la région de Ksra chellala « cas de quelques zones de parcours » –Mémoire de Magister en Agronomie-Spécialité Ecologie environnement 2002.

[3] **La définition de l'environnement.-**

http://www.etudroit.com/annexes/droitenv/de_fenv.htm

[4] **Philippe Collomb, France Guérin-Pace,avec les contributions de Nacima Baron-Yellès et Jacques Brun .-** Les Français et L'environnement.-
[www.ined.fr/publications/collections/travaux et documents /td141.htm](http://www.ined.fr/publications/collections/travaux_et_documents/td141.htm) - 8k- Par

[5] **L.J. Gregorich, R. Antonowitsch, J. Biberhofer, E. DeBruyn,D.R. Forder, S.F. Forsyth, P.C. Heaven, J.G. Imhof et P.T. McGarry -** Les problèmes écologiques - http://res2.agr.gc.ca/publications/hw/07_f.htm

[6] **Alain Morival -La planète eau .-**

<http://netia62.aclille.fr/lamap/lamap62/Mes%20sites%20Web/LAMAPEAU/cycle1.htm>

[7] **Mohamed T. El-Ashry .-** Les écosystèmes aquatiques -Président et directeur général du Fonds pour l'environnement mondial Journée mondiale de l'environnement,5juin.2003.<http://www.environnement.gouv.fr/dossiers/eau/pages/politique/lexique/e.htm>

[8] **La santé de l'eau .-** Vers une agriculture durable au Canada

[.http://www.res2.agr.gc.ca/publications/hw/01_f.htm](http://www.res2.agr.gc.ca/publications/hw/01_f.htm)

[9]**KETTABE.A.-** Traitement des eaux potables.- office des publications universitaires 1 place central de ben aknoun , Alger.1992-codification.202.3623

- [10] **Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung.**- Manuel sur L'environnement «documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement » Volum III , Catalogue des Normes Antipollution-1996- ISBN-3-523-02312-0]
- [11] **J.RODIER.**- analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer .- BORDAS, 1978, Paris 061 878 0212 ISBN 2-04-010037-7
- [12] **D.B. Harker, P.A. Chambers, A.S. Crowe, G.L. Fairchild et E. Kienholz.**-La qualité de l'eau-http://res2.agr.gc.ca/publications/hw/04_f.htm
- [13] **GERARD (Grosclaude , coord)** – l'eau usage et polluants- tome 2- institue national de la racherche agronomique 147, rie de université , 75338 paris cedex 07.
- [14] **SAID OUALI (Mohnd)** – procédés unitaires biologiques et traitement- cours d'ingeniort en chimie industriel option génie de l'environnement 1997.
- [15] **LAUGA (robert).**- pratique du forage d'eau.- Edition seesan,37 avenue des ternes 75017 paris, 1990.
- [16] **SARRI (Fatna)** – Etude physico-chimique des eaux de la région de serguine - Thèse de magister en écologie – environnement Tiaret 2003.
- [17] **PERMO.**- la pratique de l'eau .- éditions du moniteur, uzès 75002 paris 1981
- [18] **BOGOMOLOV (G)**-Hydrogéologie et notions de géologie d'ingénieur – Traduit du Russe par Frolov(V)- Editions de la pux moscou.
- [19] **LAUGA (robert).**- pratique du forage d'eau.- Edition seesan,37 avenue des ternes 75017 paris, 1990.
- [20] André Dupont - **hydraulique vrbaine - tome1.-hydrologie- captage et traitement des eaux,5editions fyrolles,61, boulevard saint- germain 75005 paris**
- [21] **DEGREMONT - mémento .-** gestionnaire de l'alimentation en eau et de l'assainissement tome-1
- [22] **KAMEL (ismet Benbadji).**- Préparation et étude d'une résine dériver des poly(4-vinghpyridin) application à la rétention du Cu⁺² en solution aqueuse.–Thèse du magister en chimie organique 2000
- [23] **SAID OUALI (Mohnd)** – Procédés unitaires biologiques et traitement- cours d'ingéniorat en chimie industriel option génie de l'environnement 1997.

- [24] **Meinck.F,Stooff.H,KOHLSCHUTTER** .- les eaux résiduaires industrielles.- 2 éditions traduction par andre GaSSER institut de recherches hydrologiques Nancy.- Préface de René calas- MASSON Paris Newyork barcelone milan 1977.
- [25] **MARIN Jérôme** .- Elimination de Cation Métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa - Valorisation de la sciure par modification chimique et greffage de molécules aux fonctions échangeuses d'ions. - Thèse de Docteur de Chimie et Microbiologie de l'eau .-France 2001.
- [26] **J.-F. Fiset 1, J.-F. Blais 1 *, R. Ben Cheikh2, R. Dayal Tyagi 1**.- Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois.- Revue Des Sciences De L'eau, Rev. Sci. Eau 13/3(2000) 323-347
- [27] **Eccles .H**.- Removal of heavy metals from effluent streams : why selecta biological processi-international biode teriation and biodegradation 1995,5-16.
- [28] **jansson. Charrier.M**.- Biosorption d'ions métalliques (Uranium et vanadium) sur chitosane.1996,These de l'université de Montpellier
- [1] **Ahmed, A.A, Abou-EL-Ela, M.,Jakupovic,J., Seif El -Din, A.A.and Sabri, N**.(1990) Eudesmonolides and other constituents from Artemisia herba -alba.- Phytochemistry, 29.3661-3663
- [2] **FRANTASEK Stary** .- Plantes médicinales
- [3] **COLIN (W.Wright)** - Artemisia .- the school of pharmacy university of bradford UK Taylor et frances 2002
- [4] **Farid BABA AISSA** .- encyclopédie des plantes utilises « flore d'Algérie et du magreb substances végétales d'Afrique d'ouent et d'occident ».- édition librairie moderne- roulba 2000
- [5] **LUCIENNE (Bézanger Beauquesme)et Madeleine Pinkas** .- plantes médicinales des régions tempérées.- édition 27 rue l'école de Medcine-75006 PARIS - 1980
- [6] **Khadoudja Moulay**-étude structurelles et nutrimentelle de la communauté végétale steppique dans la région de Ksra chellala (cas de quelques zones de parcours) -mémoire de magister en agronomie-spécialité écologie environnement 2002

- [7] **QUEZEL Santa** -.Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionale tom I
- [8] **QUEZEL Santa** - Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertique méridionales tome II
- [9] **JAROSLAV**.- Les plantes médicinales.
- [10] **Al-SHAMAONY ,L., AL-Khazraji, S.M.Twajj, H.A.A.**(1994)Hypoglycaemic effect of Artemisia herba-alba.II. effect of a valuable extract on some blood Parameters in diabetic animals. J.Ethnopharmacol.,43,167-171, 1994.
- [11] **YMAHMOUDI** - La thérapeutique par les plantes les plus connues en Algérie
- [12] **Nadir(Nodromé)** - étude « in vitro de la valeur nutritive de deux espaces steppique (Atriplex conescens et Artémisia herba alba) et de la paille d'orge et de l'effet interactif de leur association(paille d'orge Artémisia herba alba) : Mémoire d'ingénieur en agronomiques de Tiaret 1997
- [13] **al-Khazraji SM, al-Shamaony LA, Twajj HA**.- Hypoglycaemic effect of Artemisia herba alba. I. Effect of different parts and influence of the solvent on hypoglycaemic activity1993.
- [14] **Zeganne Saada** .-étude quantitative (composition botanique, couvert végétale) et qualitative (composition chimique dégradabilité et valeur énergétique) dans la région de Ksar chellala (cas de trois stations)- mémoire de fin d'étude du diplôme d'ingénieur d'état – en science agronomique – spécialité Zootechnie 2000.
- [15] **Ma Elena Fernandez Ibañez**.-.- Etude De La Carbonisation et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs .- Thèse de Doctorat et Mous soutenus le 06-12-2002
- [16] **Kassir salima**.- Etude de la composition Minérale des plantes steppiques cas de la zone de Ksar –Chellala.- mémoire d'ingénieur d'état en agronomie.- spécialité pédologie 2003.
- [17] **RAVEN.H.P,Evert R.F.et Ecchorm S.E**.-Biologie végétale6^{eme} Edition, paris de BOEK Université S.A.2000,944 page.
- [18] **SHALLENBERGERT ,Hassel and OTTar**. Brown, G. M. and H. A. Levy (1965). "a-D-Glucose: Precise Determination of Crystal and Molecular Structure by Neutron-Diffraction Analysis." Science **147**: 1038-1039.

[19] **CARPITA.N.C,Gibeaut D.M.**-structural models of primary cell walls in foliar plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. *The plant journal*.1993,3(1),1-30.

[20] **Thibaulty.J,Renadr C.M.G.G.& Guillen,F.sugar BEET Fiber:** production, composition, physicochemical properties, physiological Effects, safety, and food applications In *Hand book of dietary fiber in Functional Foods development*(cho,S.S, dreher, M, Eds),New York/Marcel dekker.2001,29,553-582

[1] **Y.S. Ho*, C.T. Huang, H.W. Huang.- No. 250 Wu-Hsing Street, Taipei.-** Revue sur Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern Taiwan,2002.

[2] **S. Ricordel a, S. Taha a,***, I. Cisse b, G. Dorange a.- Revue sur Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, 35700 Rennes, France b *De'partement Ge'nie Ci-2001*.

[3] **WEST .S.T the late H.W.NURNBERG .-** The Determination of Trace Métales in Natural Waters.- Edited by union of pure and applied chemistry- Analytical Chemistry Division.-Q.D 142.D48-1988- ISBN 0-632-02021-03.

[4] **Berthelin.J,Huang.P.M,Bollag .J.M,and F. Andreux.-** effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments.- ISBN 0-306-4626-8, France 1999

[5] **Ghinwa NAJA .-** Réactivité des Associations Organo-Minérales dans une Lagune D'eaux De Mine ; Fixation du Plomb par des Matières Biologiques .- thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy.- Spécialité Science de la Terre- Physico-Chimie de L'environnement 2001.

[6] **M'HAMED (KAID)-** Synthèse et Caractérisation D'acides alkyldiphosphoniques et Diaminoalkytetraphosphamiques Applications à l'extraction des Acétates du Cu (II), Zn(II) et Mn (II) –Thèse de Magister option catalyse de l'environnement Tlemcen le 2001

[7] **MARTINELLI Isabelle.-**Thèse de Doctorat.- Infiltration Des Eaux De Ruissellement Pluvial et Transfert de Polluants Associes dans le Sol, URBAIN Vers

une Approche Globale et Pluridisciplinaire- Spécialité Conception en Bâtiment et Techniques Urbaines 1999.

[8] **ADEYINKA A. Adeyiga, Liang Hu, Tina Greer.**- Revue sur Removal of metal ions from wastewater with natural wastes.-School of Engineering and Technology, Hampton University, Hampton, VA 23668

[9] **MARCOS Laurent.**- Thèse De DOCTORAT.- Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles.- Spécialité : Génie des Procédés , le 26 janvier 2001

[10] **Nuhoglu .Y, E. Oguz b.** – Revue sur Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of Thuja orientalis. 25240 Erzurum, Turkey – 2003

[11] **KAYA.A, Kutsal.T,sag.Y.**- Revue sur The Simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn (II) on Rhizopus arrhizus” Application of the Adsorption models.- Hydrometallurgy-Volume 50, Issue3, university beytepe ,ankara, turkey –1998, pages 297-314

[12] **H.Stooff, Meinck.F,.H.Kohlschutter.**-Les eaux Résiduaire Industrielle.- 2 Editions , traduction par andre Gasser , institut de recherches Hydrologiques Nancy.- Préface de René Calas- Masson paris New York Barcelone Milan 1977.

[13] **ISABEL villaescusa ,nuria fiol franco cristian .**- Revue sur Copper (II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes : a NMR and potentiometric study .- 2002

[14] **Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung.**- Manuel sur L’environnement“documentation pour l’étude et l’évaluation des effets sur l’environnement » Volume III , Catalogue des Normes Antipollution-1996- ISBN-3-523-02312-0]

[15] **MARTELL.A.E and SMITH R.M.**- critical stability constants, Vol 4 inorganics complexes , 1976, 257 pages, vol 5 first supplement,1982, 604 pages , vol 6 second supplement 1989 , 643 pages , New York , Plenum Press , 1976

- [16] **MUSTAPHA (Zouaoui Rabah)** .- Adsorption de Métaux lourds Polluants (Pb,Zn,Cu) sur un geomateriau de type carbone active bentonit sadée - Thèse de magister Option Chimie Physique Appliquée 2000
- [17] **MASSCHELEIN (W.J)**.-Processus Unitaires du Traitement de l'eau Potable .- Editions .CEBEDOC , Sph Liege, 1996- ISBN :2-87080-35-5
- [18] **DEGREMONT**.- Mémento Technique de l'eau-Tome2-Copyriyht by DEGEMONT ,183avenue du 18 juin 194 reuil- Malnaison cedex 1989, ISBN /2 ,9503984.05
- [19] **Office International De L'eau** .-Gestion technique d'un service des eaux. - Tome I.- Limoges 1999.
- [20] **LYONNAISE** .- Memonto du Gestionnaire de l'alimentation en Eau et de L'assainissement.- Tome I , Eau dans la Ville Alimentation en Eau. -Technique et Documentation11, Rue Lavoisier –F 75384 . paris Cede 08,1994.ISBN/2-85206-935-0
- [1] **CHITOUR Chems Eddine** .- Physicochimie des Surfaces – Volume 2 Les Interfaces Gaz-Solide et Liquide-Solide.- E. O.P.U.(1979).
- [2]**KINNIBURYI.D.G**.- (1986).-General purpose adsorption isotherme, environmental science and technology. VOL 20(9),pp,895-904.
- [3]**ABID Ouarda (HACINI)**.- Thèse De Doctorat.- Adsorption Par Le Charbon Actif De Micropolluants Organiques en Solution Aqueuse.- Spécialité Chimie Physique – 1987
- [4] **M. Iqbal, and R. G. J. Edyvean**.- Revue De Minerals Engineering Sur And Zinc Ions On Loofa Sponge Immobilized Biomass Of *Phanerochaete Chrysosporium* .- University of Sheffield, Mappin Street, Sheffield S1 3JD, UK - Biological and Environmental Systems Group -2003
- [5] **MUSTAPHA (Zouaoui Rabah)** .- Thèse De Magister : Adsorption De Métaux Lourds Polluants (Pb,Zn,Cu) Sut Un Geomateriau De Type Carbone A COUDERC ctive Bentonit Sadée -Option Chimie Physique Appliquée 2000.
- [6]**COUDERC Gaetan** .- Thèse De Doctorat.- Contribution A L'étude De L'adsorption Binaire Par Les Carbones Non Poreux Et Poreux.- Spécialité Chimie Physique.- L'université De Lyoni. 2002.

[7] **KINNIBARYL D.G(1986).**- General purpose adsorption isothermes, Environmental Science and Technology .Vol20,(9), pp.895-904.

[8] **FIOL.N,Villaescusa,,M.Martinez.**- Revue sur, Biosorption OF Cr(VI) using low cost sorbents .-Universitat de girona, avda lluis santalo,17003, E.T.S.E.I.B ,647, 08028 Barcelona , Spain

[9] **Pagnanelli.F, A.Esposito,L.Toro .**-Revue Sur Metal Speciation And PH Effet On Pb ,Cu,Zn And Cd Biosorption Anto Sphaerolitus Natans: Langmuir-Type Empirical Model.- Watre Research.-Voluime 37,ISSue3,2003,pages 627,633- Montelucio di Roio,L'Aquila, Italy

[10] **QUICK S.Y, Wase D.A.J.AND FORSTER C.F.1998.**- The use of sago waste for the sorption of lead and copper.water S.A.vol 24(3) pp251-256

[11] **F. L. Slejko, M. Decker .**- Adsorption Technology : a step by step approche to process evaluation et applic

[1] **P.D.A.U.**- commune de ksar Chellala .- URBATIA , Direction Tissemsilt 1994.

[2] **Blais.J.F,Savano.E, Hammy et Mercier.**- revu sur Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux.- Université du Québec,GIX4N8 , Canada 20002

[3] **REDAD Zacaria .**- Thèse de doctorat.- Procédés Des Eliminations Des Ions Métalliques Par Adsorption Sur Un Polysaccharide Naturel « Etudes Expérimentale Et Modélisation » -Spécialité Génies Des Procédés – préparée a l'école nationales supérieure des techniques industrielle et des mines de nonts-2002

[4] **BOEHM H.P.**- Chemical identification of surface groups advances in catalyses.1966,16,179-225

[5] **Laboandco.com.**- www.laboandco.com/wtwphotolab.htm - 56k

ANNEXES

Appareillages et produits chimiques :

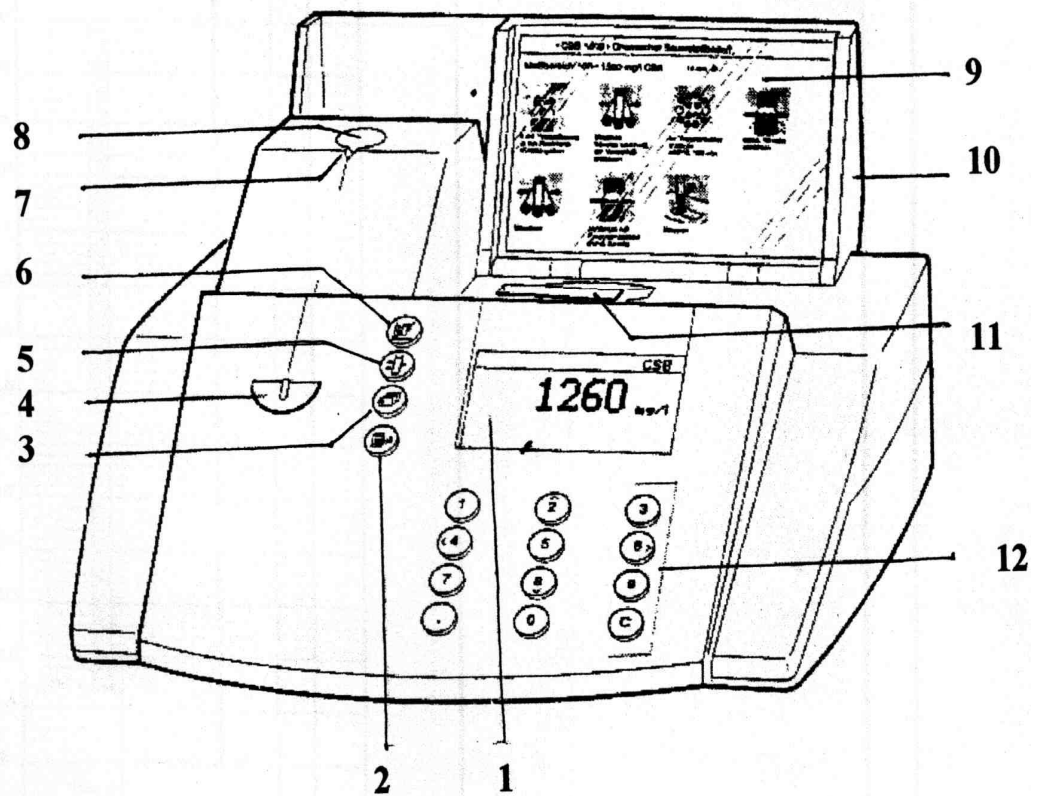
1.Appareillages :

- agitateur magnétique (Heidolph)
- Balance (Mettler AC 100)
- Broyeur a couteaux (type SM 100)
- Etuve (kottermann)
- Ph mètre (Inolab)
- Plaque chauffante (heidolph)
- **Four à moufle (Heraeus electronic)**
- Spectrophotomètre à filtre type PHOTOLAB S12

2. Produits chimiques :

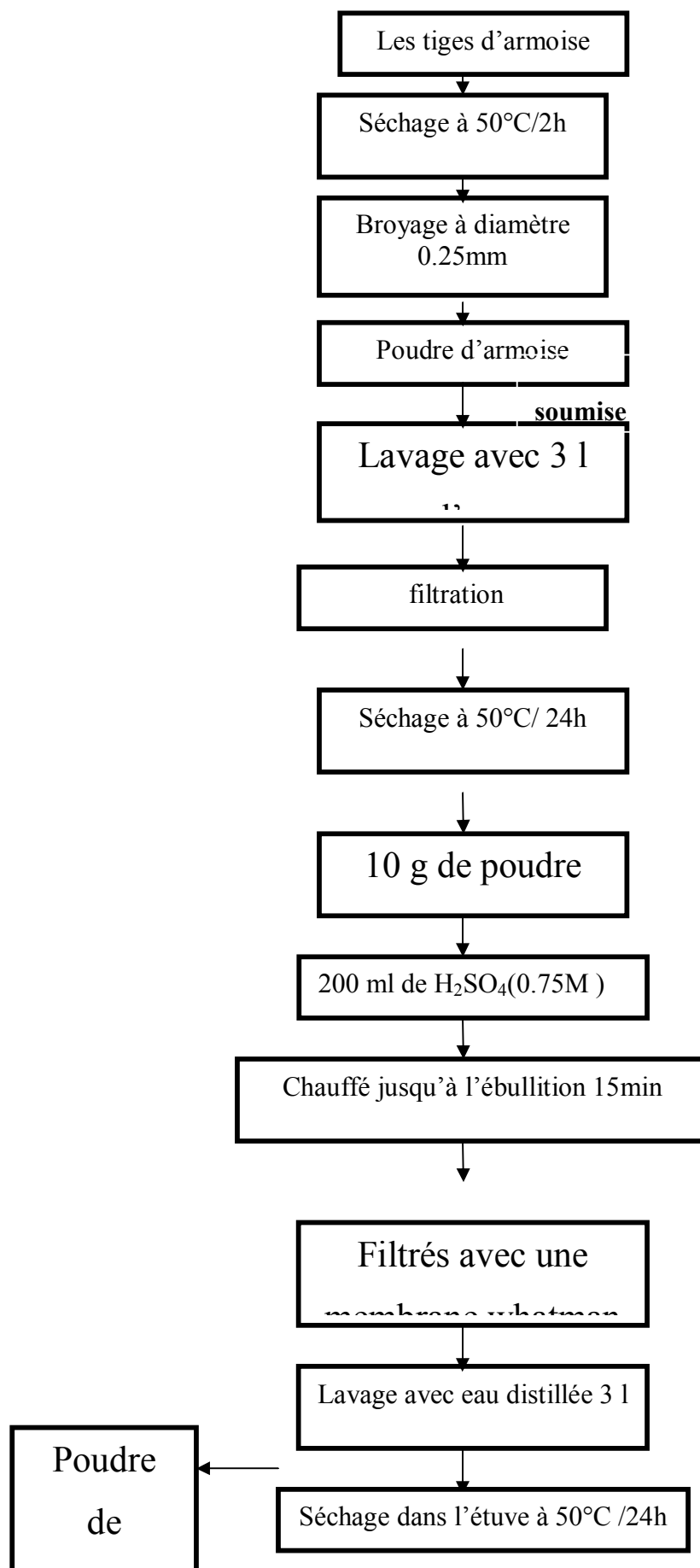
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide sulfurique (H_2SO_4)
- Acide chlorhydrique(HCl)
- Sulfate de cuivre ($CuSO_4$)
- Chlorure de zinc ($ZnCl_2$)
- Ethanoate de sodium ($Na_2OC_2H_5$)
- Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$)
- Carbonate de sodium ($NaCO_3$)
- Réactif de zinc (de Spectrophotomètre à filtre)
- Réactif de cuivre (de Spectrophotomètre à filtre)

Annexe D : Appareillages et produits chimiques utilisés



1. Affichage
2. Touche d'appel menu
3. bouton page
4. Cavité pour note
5. Bouton arrêt
6. Bouton concentration
7. entaille ajustement cuvette
8. Fente circulaire de cuvette
9. Case pour analyses
10. Couvercle avec contacteur marche / arrêt intégré
11. Cuvette rectangulaire
12. bloc principal : clavier numérique , curseur remise à zéro , virgule

Annexe A : le spectrophotometre à filtre



Annexe E : protocole expérimental de préparation et traitement de l'arsoise

1. Méthode

En solution alcaline, les ions Zn^{+2} forment avec le pyridylazorésorcinol (PAR) un complexe rouge qui est dosé par photométrie.

2. Domaine de mesure et nombre de dosages

Longueur d'onde	Domaine de mesure	Nombre de dosage
494 nm	0.20 - 5.00mg/l de Zn	25

Maximum d'absorption ; la longueur d'onde mémorisé dans les photomètres pour système peut dévier de cette valeur.

2. Préparation

- Analyser les échantillons immédiatement après leur prélèvement. Si non, conserver avec de l'acide nitrique 65% (1 ml d'acide nitrique pour 1l de la solution à doser).
- Le pH doit être compris entre 4 et 10 l'ajuster si nécessaire avec de l'hydroxyde de sodium en solution ou de l'acide sulfurique.
- Filtrer les échantillons troubles.

Mode opératoire

3. Préparer l'échantillon à mesurer :

Réactif Zn-1K	5gouttes	Introduire dans le tube à essai, boucher le tube et mélanger.
Echantillon préparé (10-40°C)	0.5 ml	Ajouter à la pipette, boucher le tube et mélanger.
Réactif Zn-2K	5 gouttes	Ajouter, boucher le tube hermétiquement et mélanger. Laisser reposer 15 minutes.

Annexe C : Dosage de zinc par spectrophotomètre à filtre