

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

HENNI MERIEM

Spécialité : chimie

Option : chimie des matériaux

Intitulée

*Etude comparative de l'adsorption des ions (Pb^{+2} , Cd^{+2}) par
l'armoise blanche et l'alfa, et l'élaboration d'un film
biodégradable à base amidon/fibre d'alfa*

Soutenue le 19 juin 2018 Devant le jury composé de :

Présidente :

Mme BENGHAREZ Zohra Professeur Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès

Mr MOUFFOK Benali Professeur Examineur Université de Sidi Bel Abbès

Mr BELARBI El Habib Professeur Examineur Université de Tiaret

Mr BAGHDAD Rachid Professeur Examineur Université de Tiaret

Mr BELLEBIA Sohbi MCA Examineur Université de Sidi Bel Abbès

Directeur de thèse :

Mr CHAIB Messaoud Professeur Université Ibn Khaldoun Tiaret

Année universitaire : 2017/2018

DEDICACES

*Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et
qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.*

A mes frères et mes sœurs, ainsi que leurs petites familles

A toute ma famille

A toute mes amies et mes collègues.

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette modeste thèse

M^{elle} Henni Meriem

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de Laboratoire de microbiologie de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université de Tiaret.

*Je tiens vivement à remercier mon directeur de thèse Monsieur **Chaib Mesaoud**, Professeur de l'université de Tiaret, qui a accepté de m'encadrer dans cette recherche. Qu'il reçoit toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, et pour tout le soutien qu'il m'a accordé pendant mes années de recherche.*

*Je remercie profondément Madame **BENGHAREZ Zohra**, professeur à l'Université de Sidi Bel Abbés, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime ici toute ma reconnaissance envers Monsieur **MOUFFOK Benali** Professeur, à l'Université de Sidi Bel Abbés pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements vont au Monsieur **BELARBI El Habib**, Professeur et directeur De laboratoire de Synthèse & Catalyse de l'Université de Tiaret, pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre du jury de cette thèse.*

*Ma gratitude va également à Monsieur **BAGHDAD Rachid**, Professeur à l'Université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **BELLEBIA Sohbi**, Maitre de Conférences à l'université de Sidi Bel Abbés, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Ma profonde gratitude va à mes amies et collègues pour leurs soutien moral et encouragements : Melle Zerrouki. M, Melle Bennabi .L, Mme Miloudi .S, Mme Abdelmalek.I, Melle Sehil. H. et l'ensemble du personnels du laboratoire de graduation de l'université IBN KHALDOUN, mes amis et collègues .

Sommaire

Introduction générale..... 1

Partie bibliographie

Chapitre I Synthèse Bibliographique

I. La pollution des eaux..... 3

I.1 Les types de polluants..... 3

I.1.1 Paramètres de pollution des eaux..... 4

I.1.2.1 Les matières en suspension 4

I.1.1.1 La turbidité..... 4

I.1.1.2 La conductivité..... 4

I.1.1.3 La couleur et l'odeur..... 4

I.1.1.4 Les matières en suspension 4

I.1.1.5 La demande biochimique en oxygène..... 4

I.1.1.6 La demande chimique en oxygène..... 4

I.1.1.7 Les matières colorantes..... 5

I.1.2 Pollution de l'eau par les métaux lourds..... 5

I.1.2.1. Généralités sur les métaux lourds..... 5

I.1.2.2 Définition..... 5

I.1.2.3 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement...... 6

I.1.2.4 Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement...... 6

I.1.2.5 Normes et réglementation..... 8

I.1.3 Généralités sur les métaux lourds: Plomb et Cadmium..... 10

I.1.3.1 Le plomb..... 10

I.1.3.1.1 Origine..... 10

I.1.3.1.2 Les caractéristiques et propriétés du plomb..... 10

I.1.3.1.3 Caractéristique physico-chimique du plomb..... 10

I.1.3.1.4 Spéciation en phase aqueuse..... 11

I.1.3.1.5 La toxicité du plomb..... 11

I.1.3.2 Le cadmium..... 12

I.1.3.2.1 Les propriétés chimiques..... 12

I.1.4.2.2 Utilisation de cadmium..... 13

<i>I.1.4 Dépollution des eaux chargées en cation métallique</i>	13
<i>I.1.4.1 La précipitation</i>	13
<i>I.1.4.2 L'osmose inverse</i>	13
<i>I.1.4.3 Echange d'ions</i>	14
<i>I.1.4.4 L'électrodialyse</i>	14
<i>I.1.4.5 L'adsorption</i>	14
<i>I.1.5.5 Echange d'ions</i>	14
<i>I.2. Adsorption</i>	14
<i>I.2.1 Historique</i>	14
<i>I.2.2 Définition d'adsorption</i>	15
<i>I.2.3 types d'adsorptions</i>	15
<i>I.2.3.1 L'adsorption physique</i>	15
<i>I.2.3.2 L'adsorption chimique</i>	16
<i>I.2.4 Facteurs influents l'adsorption</i>	17
<i>I.2.4.1. Surface spécifique</i>	17
<i>I.2.4.2. Porosité</i>	17
<i>I.2.4.3. Nature de l'adsorbât</i>	17
<i>I.2.4.4. Nature et choix de l'adsorbant</i>	17
<i>I.2.4.5. Polarité</i>	17
<i>I.2.4.6. pH</i>	18
<i>I.2.4.7. Température</i>	18
<i>I.2.5. Mécanismes d'adsorption</i>	18
<i>I.2.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions</i>	18
<i>I.2.5.2. Adsorption par liaison hydrogène</i>	18
<i>I.2.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals</i>	18
<i>I.2.5.4. Rétenion hydrophobe</i>	19
<i>I.2.6 Isotherme d'adsorption</i>	19
<i>I.2.6.1 Classification des isothermes d'adsorption</i>	19
<i>I.2.6.1.1 Isotherme de type S</i>	20
<i>I.2.6.1.2 Isotherme de type L</i>	20
<i>I.2.6.1.3 Isotherme de type H</i>	20
<i>I.2.6.1.4 Isotherme de type C</i>	20
<i>I.2.7 Modélisation d'adsorption</i>	21

<i>I.2.7.1</i>	<i>Modèle de Langmuir</i>	21
<i>I.2.7.2</i>	<i>Modèles de Freundlich</i>	22
<i>I.2.7.3</i>	<i>Isotherme de Temkin</i>	23
<i>I.2.7.4</i>	<i>Isotherme d'Elovich</i>	24
<i>I.2.7.5</i>	<i>Isotherme de BET</i>	24
<i>I.2.7.6</i>	<i>Isotherme de Toth</i>	24
<i>I.2.8</i>	<i>Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption</i>	25
<i>I.2.9</i>	<i>Cinétiques d'adsorption</i>	26
<i>I.2.9.1</i>	<i>Modèle cinétique du premier ordre</i>	26
<i>I.2.9.2</i>	<i>Modèle cinétique du deuxième ordre</i>	27
<i>I.2.9.3</i>	<i>Modèle de diffusion intra-particulaire</i>	27
<i>I.2.9.4</i>	<i>Equation d'Elovich</i>	28
<i>I.2.10</i>	<i>Utilisation industrielle de l'adsorption</i>	28
<i>I.3</i>	<i>Les adsorbants</i>	29
<i>I.3.1</i>	<i>Introduction</i>	29
<i>I.3.2</i>	<i>Présentation de l'espèce Alfa</i>	30
<i>I.3.2.1</i>	<i>Nomenclature et classification botanique</i>	30
<i>I.3.2.2</i>	<i>Répartition géographique</i>	30
<i>I.3.2.3</i>	<i>Etude botanique</i>	31
<i>I.3.2.4</i>	<i>Caractéristique de <i>Stipa tenacissima</i> L</i>	32
<i>I.3.2.5</i>	<i>Domaines d'applications</i>	32
<i>I.3.3</i>	<i>L'espèce armoise blanche (<i>Artemisia herba-alba</i>)</i>	33
<i>I.3.3.1</i>	<i>Nomenclature et taxonomie</i>	34
<i>I.3.3.2</i>	<i>Description botanique</i>	34
<i>I.3.3.3</i>	<i>Biologie</i>	35
<i>I.3.3.4</i>	<i>Ecologie</i>	35
<i>I.3.3.5</i>	<i>Répartition géographique</i>	35
<i>I.3.3.5</i>	<i>Utilisation de la plante</i>	36
<i>I.3.3.6</i>	<i>Composition chimique</i>	36
<i>I.4</i>	<i>Biodégradation des matières plastiques</i>	37
<i>I.4.1</i>	<i>Introduction</i>	37
<i>I.4.2</i>	<i>Définition des matières plastiques</i>	37
<i>I.4.3</i>	<i>Préparation des matières plastiques</i>	37

<i>I.4.4 Définition de la dégradation</i>	38
<i>I.4.5 Mécanismes de dégradation</i>	38
<i>I.4.5.1 Hydrolyse chimique</i>	38
<i>I.4.5.2 Hydrolyse biologique</i>	38
<i>I.4.5.3 Photo-oxydation</i>	39
<i>I.4.5.4 Oxydation biologique</i>	39
<i>I.4.5.5 La biodégradabilité</i>	39
<i>I.4.6 Biodégrations des polymères</i>	39
<i>I.4.6.1 Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables</i>	40
<i>I.4.6.2 Mécanisme général de la biodégradation des polymères</i>	41
<i>I.4.6.3 Acteurs et facteurs de la biodégradation</i>	42
<i>I.4.6.4 Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation</i>	45
<i>I.4.6.4.1 Tests de biodégradation et d'écotoxicité</i>	46
<i>I.5 Généralités sur l'amidon</i>	48
<i>I.5.1 Introduction</i>	48
<i>I.5.2 Définition de L'amidon</i>	48
<i>I.5.3 Procédé d'extraction de l'amidon</i>	49
<i>I.5.4 La structure de l'amidon natif</i>	50
<i>I.5.4.1 L'amylose</i>	51
<i>I.5.4.2 L'amylopectine</i>	51
<i>I.5.4.3 Structure des granules d'amidon</i>	51
<i>I.5.5 Propriétés physico-chimiques de l'amidon</i>	53
<i>I.5.5.1 Propriétés physiques</i>	53
<i>I.5.5.2 Propriétés chimiques</i>	53
<i>I.5.6 Elaboration des matériaux à base d'amidon</i>	53
<i>I.5.6.1 Gélatinisation</i>	53
<i>I.5.6.2 Plastification</i>	54
<i>I.5.6.3 Mise en forme des matériaux</i>	55
<i>I.5.7 Le vieillissement des matériaux à base d'amidon</i>	55
<i>I.5.8 Modifications chimiques de l'amidon</i>	56

Partie expérimentale

Chapitre II Caractérisation des adsorbants

<i>I.1 Introduction</i>	57
-------------------------------	----

<i>I.2 Préparation des matériaux</i>	57
<i>I.2.1 Séchage</i>	57
<i>I.2.2 Broyage</i>	57
<i>I.2.3 Lavage</i>	58
<i>I.2.4 Traitement chimique de l'adsorbant</i>	58
<i>I.3. Caractérisation des adsorbants</i>	59
<i>I.3.1 Taux de cendres</i>	59
<i>I.3.2 Le pH de point de charge nulle</i>	59
<i>I.3.2.1 Mode opératoire</i>	60
<i>I.3.3. Evaluation de l'aire spécifique par bleu de méthylène</i>	61
<i>I.3.4 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge</i>	63
<i>I.3.4.1 Préparation de l'échantillon</i>	63
<i>I.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	67
<i>I.3.6 Le microscope électronique à balayage (MEB)</i>	70
<i>I.3.6.1 Principe</i>	71
<i>I.3.6.2 Résultats obtenus par le microscope électronique à balayage</i>	71

Chapitre III Etude de l'adsorption des ions métalliques

<i>I.1 Introduction</i>	73
<i>I.2 Méthodologie expérimentale</i>	73
<i>I.2.1 Principe</i>	73
<i>I.2.2 Préparation de la solution métallique</i>	73
<i>I.2.3 Méthodes d'analyse</i>	74
<i>I.2.3.1 La spectrométrie d'absorption atomique</i>	74
<i>I.2.3.2 Principe</i>	74
<i>I.2.3.3 Protocole du dosage</i>	74
<i>I.3 Cinétique d'adsorption des métaux</i>	75
<i>I.4 Modèles cinétique</i>	78
<i>I.4.1 Modèle pseudo premier ordre</i>	78
<i>I.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre</i>	80
<i>I.4.3 Modèle d'Elovich</i>	81
<i>I.4.4 Modèle de la diffusion intra-particulaire</i>	82
<i>I.4.5 Interprétation des résultats</i>	84
<i>I.5 Paramètres influençant sur l'adsorption des ions métalliques</i>	85

<i>I.5.1 Influence du pH</i>	85
<i>I.5.2 Effet de la température</i>	86
<i>I.6 Modélisation des isothermes de sorption</i>	88
<i>I.6.1 Mode opératoire</i>	88
<i>I.6.2 Modèle de Freundlich</i>	90
<i>I.6.3 Modèle de Langmuir</i>	91
<i>I.6.4 Isotherme d' Elovich</i>	93
<i>I.6.5 Interprétation des résultats</i>	94
Chapitre IV Etude de la biodégradation des films	
<i>I. Elaboration d'un film à base d'amidon</i>	95
<i>I.1. Préparation des films</i>	95
<i>I.1.1 Nature du plastifiant</i>	95
<i>I.1.2 Mode opératoire</i>	95
<i>I.2 Etude de la Biodégradation des films</i>	96
<i>I. 2.1 Matériel biologique</i>	96
<i>I.2.1.1 Les micro-organismes</i>	96
<i>I. 2.1.2 Etude microbiologique</i>	97
<i>I.2.2 Les essais de croissances microbiennes</i>	97
<i>I.2.2.1 Mode opératoire</i>	97
<i>I.2.2.2 Résultats et discussions</i>	98
<i>I.2.3 L'influence de la biodégradation sur la masse des films d'amidon</i>	101
<i>I.2.3.1 Mode opératoire</i>	101
<i>I.2.3.2 Résultats et discussions</i>	103
<i>I.3 Mesure de la biodégradabilité en milieu liquide</i>	103
<i>I.3.1 Les phases de la Croissance bactérienne en milieu non renouvelé</i>	103
<i>I.3.1.1 Préparation de milieu culture</i>	104
<i>I.3.1.2 Préparation de d'une pré-culture</i>	105
<i>I.3.1.3 Suivi de croissance des trois souches bactériennes</i>	105
<i>I.3.1.4 Etude cinétique de la biodégradation des films d'amidon</i>	106
<i>I.3.1.5 Résultats et discussion</i>	107
<i>I.3.2 Evaluation de la biodégradation par mesure de la perte de poids</i>	111
<i>I.3.2.1 Préparation des suspensions bactériennes</i>	111
<i>I.3.2.2 Mode opératoire</i>	111

<i>I.3.2.3 Résultats et discussions</i>	112
<i>II Elaboration des films à base de fibre d'alfa</i>	113
<i>II.1 Préparation des fibres</i>	113
<i>II.1.1 Traitement chimique des fibres</i>	113
<i>II.2 Préparation des films selon la méthode de coulée</i>	114
<i>II.3 Caractérisation des films par spectroscopie d'absorption infrarouge</i>	114
<i>II.3.1 Interprétation des résultats</i>	115
<i>II.4 Etude de la Biodégradation des films</i>	116
<i>II.4.1 Biodégradation en milieu solide</i>	116
<i>II.4.1.1 Mode opératoire</i>	116
<i>II.4.1 2.Résultats et discussions</i>	118
<i>II.4.2 Biodégradation en milieu liquide</i>	119
<i>II.4.2.1 Suivi gravimétrique des cinétiques d'absorption d'eau</i>	119
<i>II.4.2.2 Teste de biodégradation dans l'eau de mer</i>	122
<i>II.4.2.3 Teste de la biodégradabilité en milieu liquide chargée en bactéries</i>	124
<i>Conclusion générale</i>	127
<i>Références bibliographiques</i>	128

Liste des abréviations

CL50	Dose Létale Médiane
DCO	Demande chimique en oxygène
I	Intensité de la radiation transmise (A)
I₀	Intensité de la radiation incidente (A)
ARNT, ALNT	Tige d'armoise et d'alfa à l'état brut.
ARN,ALN	Tige d'armoise et d'alfa activée avec la soude caustique.
AH	Fibre d'Alfa traité avec l'acide
AN	Fibre d'Alfa traité avec la soude
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
FAN	Film à base fibre traite avec la soude
FAH	Film à base fibre traite avec l'acide sulfurique.
MAF	Angle micro fibrillaire.
MEB	Microscopie électronique à balayage
MMN	Milieu Minéral Nutritif
PBAT	Poly (butylène adipate téréphtalate)
PBSA	Poly (butylène succinate adipate)
PCL	Poly (ϵ -caprolactone)
PEA	Poly (ester amide)
PE	Polyéthylènes
PHB	Poly (β -hydroxybutyrate)
PHBV	Poly (hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate)
PHV	Poly (hydroxyvalérate)
PLA	Poly (Acide Lactique)
PP	Polypropylène
PS	Polystyrènes
PU	Polyuréthannes
PVC	Poly (chlorure de vinyle)
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse.
THF	Tétrahydrofurane

Liste des figures

Partie bibliographie

Chapitre I Synthèse Bibliographique

<i>Figure I.1 : Les principales sources de pollution des eaux de surface</i>	8
<i>Figure I.2 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.....</i>	11
<i>Figure I.3: Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et al</i>	21
<i>Figure I.4 : Morphologie de la plante d'Alfa.....</i>	31
<i>Figure I.5 : Touffe de Stipa tenacissima L</i>	32
<i>Figure I.6 : La plante l'Armoise blanche au début de la saison de fleuraison.....</i>	33
<i>Figure I.7 : La plante dans son milieu naturel à la fin de la saison de fleuraison</i>	35
<i>Figure I.8 : Mécanisme de biodégradation des polymères</i>	42
<i>Figure I.9 : Organisation générale d'une bactérie.....</i>	44
<i>Figure I.10 : Edifice tridimensionnel d'une enzyme.....</i>	45
<i>Figure I.11 : Secteur d'application de l'amidon</i>	49
<i>Figure I.12 : Structure de l'amylose.....</i>	51
<i>Figure I.13 : Structure de l'amylopectine.....</i>	51
<i>Figure I.14 : Grains de différents amidons observés en MEB.....</i>	52
<i>Figure I.15 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon.....</i>	52
<i>Figure I.16 : Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon</i>	54

Partie expérimentale

Chapitre II Caractérisation des adsorbants

<i>Figure II.1. Aspect de la tige de Stipa tenacissima avant et après broyage.....</i>	57
<i>Figure II.2. Aspect de la tige de l'Artemisia herba alba avant et après broyage.....</i>	58
<i>Figure II.3 : Montage expérimentale de chimie de l'adsorbant.....</i>	59
<i>Figure II.4: Point de charge nulle de ALN.....</i>	60
<i>Figure II.5 : Point zero charge de ARN.....</i>	61
<i>Figure II.6 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur ALN.....</i>	62
<i>Figure II.7 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur ARN.....</i>	63
<i>Figure II.8 : Spectre IR de l'armoise non traitée.....</i>	64
<i>Figure II.9: Spectre IR de l'armoise traitée.....</i>	64
<i>Figure II.10 : Spectre IR de l'alfa non traitée.....</i>	65

Figure II.11 : Spectre IR de l'alfa traité avec la soude ALN.....	65
Figure II.12 : Principe de la loi de Bragg.....	68
Figure II.13 : Diffractogrammes de fibres d'alfa non traitée.....	68
Figure II.14 : Diffractogrammes de fibres d'alfa traitées.....	69
Figure II.15 : Diffractogrammes de fibres d'armoïse non traitées.....	69
Figure II.16 :Diffractogrammes de fibres d' armoïse traitée.....	70
Figure II.17 : Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface	71
Figure II.18 : MEB de l'Alfa non traitée et l'alfa traitée	72
Figure II.19 : MEB de l'Armoïse non traitée et l'armoïse traitée.....	72

Chapitre III Etude de l'adsorption des ions métalliques

Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de plomb.....	75
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de cadmium.....	75
Figure III.3 : Cinétique d'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur ARN.....	76
Figure III. 4 : Cinétique d'adsorption de Cd^{2+} et Pb^{2+} sur ALN.....	77
Figure III.5 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Pb^{2+}	79
Figure III.6 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Cd^{2+}	79
Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de Pb^{2+}	80
Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de Cd^{2+}	80
Figure III.9 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich de Pb^{2+}	81
Figure III.10 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich de Cd^{2+}	82
Figure III.11 : Linéarisation de modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} ...	83
Figure III.12 : Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire des ions Cd^{2+}	84
Figure III.13 : Effet du PH sur l'adsorption des ions Pb^{2+}	85
Figure III.14 : Effet du PH sur l'adsorption des ions Cd^{2+}	86
Figure II.15 : Effet de la température sur l'adsorption de Pb^{2+}	87
Figure III.16 : Effet de la température sur l'adsorption de Cd^{2+}	87
Figure III.17 : Isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par ARN.....	89
Figure III.18 : Isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par ALN.....	89
Figure III.19 :Représentation linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de Cd^{2+}	90
Figure III.20 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de Pb^{2+}	91
Figure III.21 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de Pb^{2+}	92
Figure III.22 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de Cd^{2+}	92

Figure III.23 : Représentation linéaire du modèle d'Elovich de l'adsorption de Pb^{2+}	93
Figure III.24 : Représentation linéaire du modèle d'Elovich de l'adsorption de Cd^{2+}	94

Chapitre IV Etude de la biodégradation des films

Figure IV.1 : Structures chimiques des plastifiants utilisés	95
Figure IV.2 : Synthèse des films d'amidon	95
Figure IV.3 : Film d'amidon attaqué par <i>Aspergillus Niger</i>	97
Figure IV.4 : Test de croissances microbiennes sur les films d'amidon.....	98
Figure IV.5 : Croissance d' <i>Escherichia</i> sur tous les films.....	98
Figure IV.6 : Croissance de <i>staphylococcus</i> sur les quatre films d'amidon.....	99
Figure IV.7: Croissance de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> sur les quatre films d'amidon.....	99
Figure IV.8: Croissance de <i>Pseudomonas Flurecence</i> sur les quatre films d'amidon.....	100
Figure IV.9 : Croissance d' <i>Aspergillus Niger</i> sur tous les films.....	100
Figure IV.10 : Croissance des suspensions des boues activées sur tous les films.....	101
Figure IV.11 : L'enfouissement des films d'amidon dans le sable et dans le sol.....	102
Figure IV.12 : Pourcentage de perte de masse des films enfouis dans le sol et sable.....	102
Figure IV.13 : Courbe typique de la croissance bactérienne.....	104
Figure IV.14 : Dispositif expérimentale de la biodégradation en milieu liquide.....	106
Figure IV.15: Courbe de croissance bactérienne des trois bactéries(30°C, PH 7).....	107
Figure VI.16 : Cinétique de la biodégradation des films d'amidon par <i>S.aureus</i>	108
Figure IV.17 : Cinétique de la biodégradation des films d'amidon par <i>P. fluorescens</i>	109
Figure IV.18 : Cinétique de la biodégradation des films d'amidon par <i>P. Aeruginosa</i>	110
Figure IV.19 : Teste de la biodégradation in vitro.....	111
Figure IV.20 : Pourcentage de la perte de masse des films avec <i>P.a</i> et <i>S.aureus</i>	112
Figure IV.21 : Synthèse des films d'amidon/fibre	114
Figure IV.22 : Spectre IR du film FAH.....	115
Figure IV.23: Spectre IR du film FAN.....	115
Figure IV.24: L'enfouissement des films d'amidon/fibres dans les milieux solides.....	117
Figure IV.25 : Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sol.....	117
Figure IV.26: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sable.....	118
Figure IV.27: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans la boue activée	118
Figure IV.28 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau de mer	120
Figure IV.29 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans l'eau de mer	120

Figure IV.30 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau distillée	121
Figure IV.31 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans eau distille.	121
Figure IV.32 : Teste d'immersion dans l'eau de mer naturelle.....	123
Figure IV.33 : Pourcentage de dégradation des films dans l'eau de mer à 15°C.....	123
Figure IV.34 : Pourcentage de dégradation des films dans l'eau de mer à 30°C.....	123
Figure IV.35 : Teste de la biodégradation in vitro des films amidon/fibre	125
Figure IV.36 : Taux de dégradation des films avec la suspension de sol.....	126
Figure IV.37 : Taux de dégradation des films avec la suspension de boue activée.....	126

Liste des tableaux

Partie bibliographie

Chapitre I Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 Concentrations en métaux définissant les limites d'une eau potable	9
Tableau I.2. Normes des métaux lourds en rejets industriels.....	9
Tableau I.3 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb	11
Tableau I.4 : Les propriétés chimiques du Cadmium.....	12
Tableau I.5: Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	16
Tableau I.6 : Classification botanique de <i>Stipa tenacissima</i>	30
Tableau I.7 : Classification botanique de l'armoise blanche.....	34
Tableau I.8: Propriétés spécifiques des biopolymères et leurs applications attendues	41
Tableau I.9 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources	50

Partie expérimentale

Chapitre II Caractérisation des adsorbants

Tableau II.1 : Les valeurs de taux de cendres des deux matériaux.....	59
Tableau II.2 : Les paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM sur ALN et ARN	62
Tableau II.3 : Les valeurs de la surface spécifique des deux matériaux.....	63
Tableau II.4 : Fonctions de surface d'armoise avant et après traitement.....	66
Tableau II.5 : Fonctions de surface d'armoise Alfa avant et après traitement	67

Chapitre III Etude de l'adsorption des ions métalliques

Tableau III. 1 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre.....	79
Tableau III. 2 : Paramètres cinétiques du pseudo second ordre	81
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques du Modèle d'Elovich.....	82
Tableau III.4 : Paramètres cinétique du modèle de diffusion intraparticulaire.....	84
Tableau III.5 : Constantes du modèle de Freundlich des deux adsorbants.....	91
Tableau III.6 : Constantes du modèle de Langmuir des deux adsorbants	93
Tableau III.7 : Paramètres des modèles d'Elovich des deux adsorbants.....	94

Chapitre Iv Etude de la biodégradation des films

Tableau IV.1: Les différentes formulations préparées.....	96
Tableau IV.2 : Cinétique de croissance des trois bactéries	106
Tableau IV.3 : Attributions des bandes IR du film FAH.....	116
Tableau IV.4 : Attributions des bandes IR du film FAN.....	116

Liste des tableaux

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quelque soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. Le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leur accumulation dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [1].

Les technologies conventionnelles pour l'élimination des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses sont la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et la sorption [2]. Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit [3].

Dans ce contexte, l'adsorption s'avère être une technique simple et efficace pour l'élimination des polluants organiques et minéraux, que ce soit pour des eaux chargées ou encore dans les traitements tertiaires de peaufinage de la qualité des effluents des stations d'épuration en vue d'une réutilisation industrielle ou agricole de ces effluents. En plus, la mise en place de la technique d'adsorption n'est pas onéreuse comparativement aux techniques utilisées [4].

Ces dernières années, les polymères issus des ressources renouvelables comme l'amidon ont fait l'objet de beaucoup d'études. L'amidon se trouve sous forme de granules dans les plantes comme le blé, le maïs, etc. Peu coûteux et abondant, l'amidon est de plus en plus utilisé comme charge ou comme un polymère thermoplastique. En effet, l'amidon peut être convertit en polymère thermoplastique en présence de plastifiants et dans des conditions spécifiques [5].

L'utilisation de fibres végétales en tant que renfort d'une matrice plastique est une pratique devenue courante notamment en Amérique du Nord, le principal marché étant le platelage (*decking*). En Europe, le secteur automobile développe et conçoit de nouveaux véhicules intégrant ces matériaux offrant un gain technique et environnemental conséquent par rapport aux matériaux composites classiques à base de fibres de verre.

Dans le secteur du bâtiment, les fibres végétales sont utilisées pour leurs capacités isolantes thermique et phonique. Associées à une matrice plastique, elles ne trouvent actuellement que peu d'applications. Pourtant, ces composites pourraient être une alternative écologique pour certaines pièces plastiques ou métalliques des bâtiments : cadres de fenêtres et portails par exemple, répondant ainsi au concept d'éco-conception [6].

L'objectif de ce travail s'appuie sur deux thématiques principales :

- La valorisation de fibres lignocellulosiques de l'armoise et l'alfa et leur application dans le traitement des eaux chargées de polluants métalliques.
- La synthèse d'un film plastique biodégradable à base d'amidon/fibre d'alfa.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux, les métaux lourds, l'adsorption, les matériaux plastiques, la biodégradation des polymères, l'armoise, l'alfa et l'amidon.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une description de la préparation des adsorbants et les méthodes de caractérisation des supports solides.
- Le troisième chapitre présente les techniques d'analyses chimiques et les protocoles de l'ensemble des expériences mises en place pour les tests d'adsorption ainsi que la discussion des résultats obtenus de la rétention des cations métalliques suivie par la modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption.
- Le quatrième chapitre est réservé à la présentation de la méthode utilisée pour l'élaboration des films d'amidon et les films amidon/fibre d'alfa ainsi qu'une évaluation de la biodégradation des films plastiques dans les différents milieux.

Enfin, ce manuscrit se termine par les principales conclusions de ce travail, dans lesquelles nous soulignons en premier lieu la performance des adsorbants préparés vis-à-vis de l'élimination de cations métalliques nocifs contenus dans des solutions aqueuses et en deuxième lieu nous représentons les résultats des tests de la biodégradation des films plastiques dans les différents milieux.

chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. La pollution des eaux

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique par des déversements des rejets directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels [7]. Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines : urbaine (activités domestiques; eaux d'égout, eaux de cuisine) agricole (engrais, pesticides) industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie,.....) [8].

I.1 Les types de polluants

La pollution des eaux se manifeste sous forme minérale ou organique et microbiologiques [8].

a) Pollution minérale

Elle est constituée essentiellement des métaux lourds en provenance des industries métallurgiques de traitement de minerais. Parmi les métaux les plus toxiques, on peut citer le plomb, le cadmium, le chrome, etc. Il y'a aussi le cas de certains sels à forte concentration et qui ne sont pas biodégradables, ce qui nécessite un traitement tertiaire [9, 10].

b) Pollution organique

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides formant de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses... etc.) mais également des rejets industriels [11]. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}) qu'elles réduisent en sulfure qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène engendrant une odeur d'œufs pourris [10, 12].

c) Pollution microbiologique

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons [12]. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation [9].

1.1.1 Paramètres de pollution des eaux

1.1.1.1 La turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, la présence de matières en suspension et/ou de colloïdales donne un aspect trouble à l'eau. Elle dans l'eau peut être due à l'argile au limon, aux rejets industriels ou à la présence d'un grand nombre de micro-organismes [9].

1.1.1.2 La conductivité

La mesure de la conductivité donne une idée sur la salinité de l'eau. Plus la concentration ionique des sels dissous est grande et plus la conductivité est importante [9].

1.1.1.3 La couleur et l'odeur

La couleur et l'odeur sont des indicateurs de la pollution de l'eau. La couleur d'une eau usée urbaine est grisâtre mais certains rejets industriels (teinture, papeteries) contiennent des colorants particulièrement stables. Ils existent plusieurs gaz qui donnent des odeurs particulières à l'eau résultant d'une fermentation ou décomposition, parmi lesquels on peut citer NH_3 , H_2S ... [9].

1.1.1.4 Les matières en suspension (M.E.S)

C'est la masse de matières insolubles ou colloïdales retenues par filtration quantitative ou séparées par centrifugation, elles s'expriment en milligramme par litre. Elles donnent également à l'eau une apparence trouble et souvent un mauvais goût et une mauvaise odeur. Elles sont fonction de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, de régime d'écoulement des eaux, de la nature des rejets, etc [13].

1.1.1.5 La demande biochimique en oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène *DBO* est par définition la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants présents dans le milieu pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. Par convention la *DBO* est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation DBO_5 . L'essai normalisé prévoit un ensemencement microbien à l'aide d'eau usée domestique, d'une eau de rivière ou d'un effluent de station, et une incubation à $20^\circ C$ à l'abri de la lumière [14, 15].

1.1.1.6 La demande chimique en oxygène (DCO)

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire qui correspond à la quantité des matières oxydables par oxygène renfermé dans un effluent exprimée en mg d'oxygène O_2 par litre [16]. Elles représentent la plus part des composés organiques (détergents, matières fécales). Elle est mesurée par la consommation d'oxygène par une solution de dichromate de potassium en

milieu sulfurique en présence de Sulfate d'argent et de sulfate de mercure II (complexant des chlorures) à chaud pendant 2 heures à 150°C selon APHA [9, 17].

1.1.1.7 Les matières colorantes

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [18].

I.1.2 Pollution de l'eau par les métaux lourds

I.1.2.1 Généralités sur les métaux lourds

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [19]. En revanche, à concentration relativement élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [20]. La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux causes naturelles et aux activités humaines. Ces métaux posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables [21]. Ils ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [22].

I.1.2.2 Définitions

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc et le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn)[23,24].

I.1.2.3 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches. Ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [25].

a) Sources naturelles

Parmi les sources naturelles, on peut citer l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [26]

b) Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [27]. Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- ✓ Activités pétrochimiques
- ✓ Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment).
- ✓ Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- ✓ Incinération de déchets
- ✓ Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- ✓ Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

I.1.2.4 Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement

a) Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsqu'il est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol [28].

b) Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- ✓ soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ;
- ✓ Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, nombreux éléments se trouvent, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [29].

c) Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température). Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges comme le montre la figure I.1. Les différents polluants cités peuvent selon leurs propriétés physico-chimiques, subir un transfert dans les eaux souterraines [30].

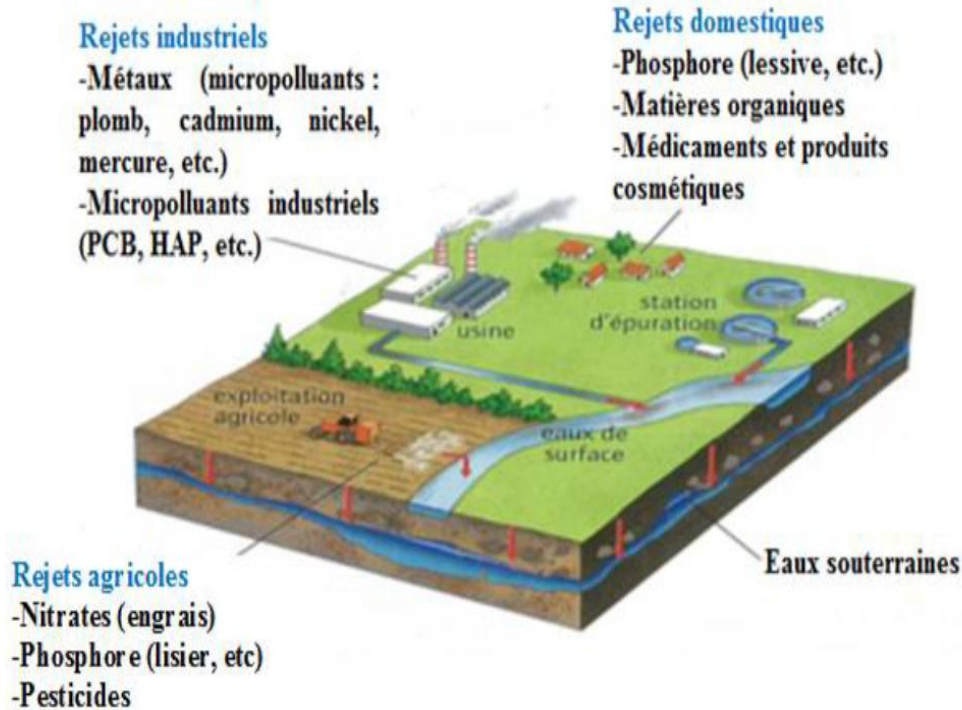


Figure I.1 : Les principales sources de pollution des eaux de surface

I.1.2.5 Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes :

- ✓ les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale.
- ✓ les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices tableaux (I.1, I.2).

Tableau I.1 Concentrations en métaux définissant les limites de qualité d'une eau potable [31,32].

Elément	Décret n° : 2001-1220	Recommandations	
		OMS	Algérienne
As	10µg/l	10µg/l	10µg/l
Cd	5,0µg/l	3,0µg/l	3µg/l
Cr	50µg/l	50µg/l	50µg/l
Cu	2,0µg/l	2,0µg/l	2µg/l
Hg	1,0µg/l	1,0µg/l	6µg/l
Ni	20µg/l	20µg/l	70µg/l
Pb	10µg/l	10µg/l	10µg/l
Se	10µg/l	10µg/l	10µg/l

Tableau I.2. Normes des métaux lourds en rejets industriels.

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels	Normes Algérienne (mg/l)
Mercure	1µg/l	-	0,01
Plomb	50µg/l	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Nickel	50µg/l	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Cuivre	50µg/l	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Zinc	5 mg/l	2 mg/L si rejet > 20 g/j	3
Chrome total	50µg/l	0,1 mg/L si rejet > 1 g/j (Cr VI)	0,5
Arsenic	50µg/l	-	-

I.1.3 Généralités sur les métaux lourds: Plomb et Cadmium

I.1.3.1 Le plomb

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il est présent sous diverses formes dans tous les compartiments environnementaux (hydrosphère, stratosphère, biosphère, atmosphère, mais surtout dans la lithosphère) [34]. Le plomb est un élément rare dans l'environnement, la production mondiale de plomb s'est accrue considérablement depuis 1945 [35].

I.1.3.1.1 Origine

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) [36]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.1.3.1.2 Les caractéristiques et propriétés du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [37]. Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, qui sont deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [38].

I.1.3.1.3 Caractéristique physico-chimique du plomb

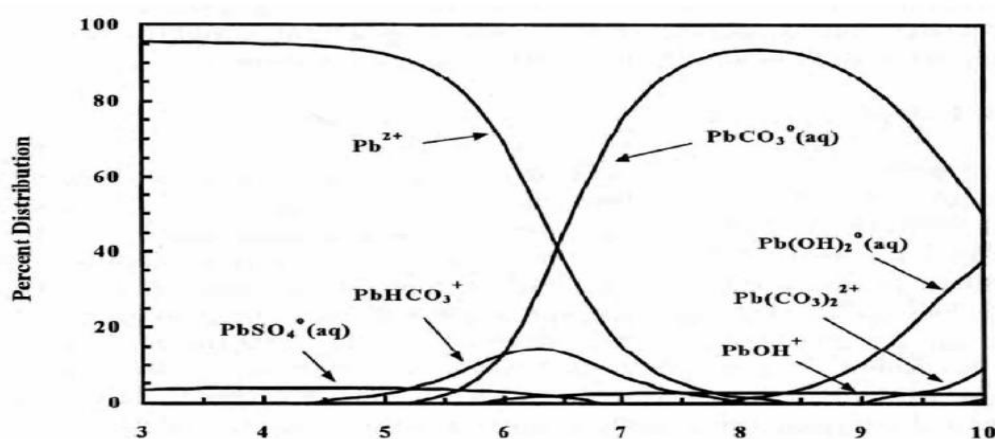
Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [39]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	11.34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique	0.154 nm
Rayon ionique	0.132 nm (+2) ; 0.084 nm(+4)

I.1.3.1.4 Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb⁺²) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10⁻⁹ - 10⁻⁸ M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

**Figure I.2 :** Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [40]

I.2.3.1.4 La toxicité du plomb

Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence dans les essences plombées. On estime que 95% de la pollution atmosphérique en

plomb provenait du plomb des essences. Ce plomb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb (galène (PbS)), des déblais industriels et de certains pesticides [41]. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance. Dans le sol, les micro-organismes sont plus sensibles que les plantes à la pollution en plomb. Cette toxicité vis-à-vis de la flore et faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification [42].

I.1.3.2 Le cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté avec des teintes de bleu appartenant à la famille des métaux de transition. Le cadmium se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le zinc et le mercure. La valence Cd^{2+} est la valence la plus souvent rencontrée dans l'environnement et est vraisemblablement la seule valence du cadmium dans les systèmes aqueux [43].

I.1.3.2.1 Les propriétés chimiques

Le cadmium est un métal mou, malléable plus volatil que le zinc, il est stable à température ordinaire et à sec, mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité. Les composés du cadmium sont insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO_3), ils peuvent être solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée. En outre, le cadmium se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre avec dégagement de chaleur [44- 47].

Tableau 1.4 : Les propriétés chimiques du Cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112.4 g.mol^{-1}
Electronégativité	1.7
Masse volumique	8.7 g.cm^{-3} à 20°C
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (van Der Waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0.097nm (+2)
Configuration électronique	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5S^2$

I.1.3.2.2 Utilisation de cadmium

Le cadmium est un sous-produit commercial du raffinage du zinc [48], à l'échelle mondiale, le cadmium métallique est utilisé comme: anticorrosif pour le Fer, et comme alliage dans l'industrie de l'automobile (6 %), il est également utilisé comme stabilisant pour les plastiques (6 %) et les pigments (18 %). Il est présent dans les fongicides, certains engrais, la peinture, le caoutchouc, le verre et les céramiques. Il est utilisé notamment dans la fabrication des batteries et des accumulateurs (Ni- Cd), qui représentent près de 50 % de la consommation mondiale de cadmium, On retrouve également de petites quantités de cadmium dans les tubes -images de téléviseurs, les fils de téléphone, les radiateurs d'automobile, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, les huiles moteur et les agents de vulcanisation du caoutchouc [49- 51].

I.1.4 Dépollution des eaux chargées en cation métallique

La dépollution des eaux a été l'objet de différentes études et techniques de séparation. Dans cette partie nous allons citer quelques procédés utilisés lors de l'élimination des cations métalliques en milieu aqueux.

I.1.4.1 La précipitation

La précipitation consiste à transformer les composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels [52], L'adjuvant de floculation est souvent nécessaire pour récupérer les particules précipitées sous forme d'agrégats d'une capacité et d'une densité les plus élevées possible ; ce procédé ne peut cependant s'appliquer qu'à des eaux à des grandes ou fortes teneurs en métaux puisque les valeurs des produits de solubilité des espèces en solution sont peu favorables à la précipitation. La précipitation des cations métalliques par des hydroxydes se fait en présence de soude ou de la chaux. Elle se fait en fonction de pH et d'autres facteurs physico-chimiques [52].

I.1.4.2 L'osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration [53]. Nous considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. Par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux dû à un phénomène d'osmose classique : il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée au travers une membrane semi perméable. Les pressions appliquées pour ce traitement peuvent atteindre 150

bars, les concentrations résiduelles sont de l'ordre de 0.01 ppm et le taux d'enlèvement se situe entre 95% et 98% [54].

I.1.4.3 Echange d'ions

De nombreux types de résines échangeuses d'ions sont commercialisés. Les résines généralement constituées d'une matrice polymérique, sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels définissant le caractère de la résine (fortement ou faiblement acide ou basique et son affinité). Pour les ions, ce procédé est considéré comme une étape de finition de traitement des eaux chargées en ions métalliques par échange d'ions métalliques après application de procédés de dégrossissement tel que la précipitation [55].

I.1.4.4 L'électrodialyse

Sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire au sens de l'écoulement de l'eau. Les cations et les anions tentent de migrer vers l'anode ou la cathode, ils sont pris par une série de membrane disposée parallèlement au sens de l'écoulement. Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le dilué. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique [56].

I.1.4.5 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 al). 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 originales de carbone, telles que des coquilles d'œufs [55].

I.2. Adsorption

I.2.1 Historique

Bien que connu depuis l'antiquité, le phénomène d'adsorption a été mis en évidence en 1777 par Fontana [57] qui observa qu'un charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable de stocker de grandes quantités de gaz. Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure [58] qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (charbon, liège) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépendait de la surface spécifique de l'échantillon. En

1843, Mitscherlich [59] mis en valeur le rôle des pores et introduisit ainsi la notion de volume poreux, qui, avec la surface spécifique, sont des facteurs qui jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Mais ce n'est qu'en 1881 que le terme "adsorption" fut utilisé pour la première fois par Kayser [60] pour rendre compte de la « fixation » des molécules d'un gaz ou d'un liquide (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant).

I.2.2 Définition d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [61,62].

I.2.3 Types d'adsorptions

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [61, 63].

I.2.3.1 L'adsorption physique

La physisorption résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans la physisorption les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [64].

Les autres caractéristiques associées à la physisorption sont :

- 1.** La physisorption est entièrement réversible ce qui permet d'avoir à la fois l'adsorption et la désorption. La physisorption s'accompagne de faibles quantités de chaleurs d'adsorption sans changement structurel de la surface.
- 2.** Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être remplis par l'adsorbât,
- 3.** L'équilibre est atteint spontanément puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation, et d'autant plus vite que la température est basse (de manière analogue à un phénomène de condensation

gaz-liquide),

4. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption, les molécules adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface.

I.2.3.2 L'adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mole et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalentes (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du solide. Le Tableau I.5 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau I.5: principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.2.4 Facteurs influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la surface spécifique, la porosité, la nature de l'adsorbât, ainsi que la nature et le choix de l'adsorbant.

I.2.4.1. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [65]. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [66].

I.2.4.2. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [67].

I.2.4.3. Nature de l'adsorbât

D'après la règle de Lundenius « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'optimisation des paramètres analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses [65].

I.2.4.4. Nature et choix de l'adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre paramètres essentiels qui sont : la distribution de la taille des particules, le facteur de forme, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique.

- Distribution de la taille des particules
- Facteur de forme
- Distribution de la taille des pores

La distribution de taille des pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [68].

- Surface spécifique

I.2.4.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (les hydrocarbures, les dérivés chlorés, le phénol et les autres dérivés benzéniques) peu solubles en milieu aqueux est

importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [69].

I.2.4.6. pH

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques [64], en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant.

I.2.4.7. Température

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique il n'y a pas de modifications significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20 °C [70]. La vitesse d'adsorption varie en fonction de la température, généralement elle obéit à la loi d'Arrhenius.

I.2.5. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands
- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [71]:

I.2.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

I.2.5.2. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

I.2.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas

négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

I.2.5.4. Réétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [72]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [73,74]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

I.2.6 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non... Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution.

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (\text{I.1})$$

ou

C_e : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l)

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)

m : la masse initiale de l'adsorbant (g) ;

V : le volume de solution (L).

I.2.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé quatre formes principales d'isothermes généralement observées [75] . Ces classes sont représentées sur la figure I.3. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- ✓ la forme de l'isotherme ;

- ✓ l'existence de paliers sur les isothermes ;
- ✓ le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire) ;
- ✓ l'orientation des molécules adsorbées.

I.2.6.1.1 Isotherme de type S ($1/n > 1$)

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [76]. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles. L'adsorption des composés organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par cette isotherme.

I.2.6.1.2 Isotherme de type L ($1/n < 1$)

L'allure de la courbe indique qu'à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue. Ce type d'isotherme traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, avec la possibilité pour le soluté de s'adsorber soit horizontalement à la surface de l'adsorbant, soit verticalement ce qui traduit une compétition minimale entre l'adsorbat et le solvant pour les sites d'adsorption. L'allure de la courbe d'adsorption est caractéristique d'un processus de chimisorption, l'isotherme est alors modélisable par l'équation de Langmuir.

I.2.6.1.3 Isotherme de type H ($1/n \ll 1$)

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre dans certains cas d'échange d'ion et dans l'adsorption sur les fibres textiles.

I.2.6.1.4 Isotherme de type C ($1/n = 1$)

Il existe dans ce cas là, une relation linéaire jusqu'à une certaine concentration entre la quantité de soluté adsorbé (C_s) et la concentration de celui-ci à l'équilibre (C_e). Au delà de cette concentration, un plateau horizontal est atteint. Ce type, d'isotherme est spécifique du phénomène de dissolution du soluté dans une solution. Il traduit des interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbat et l'adsorbant.

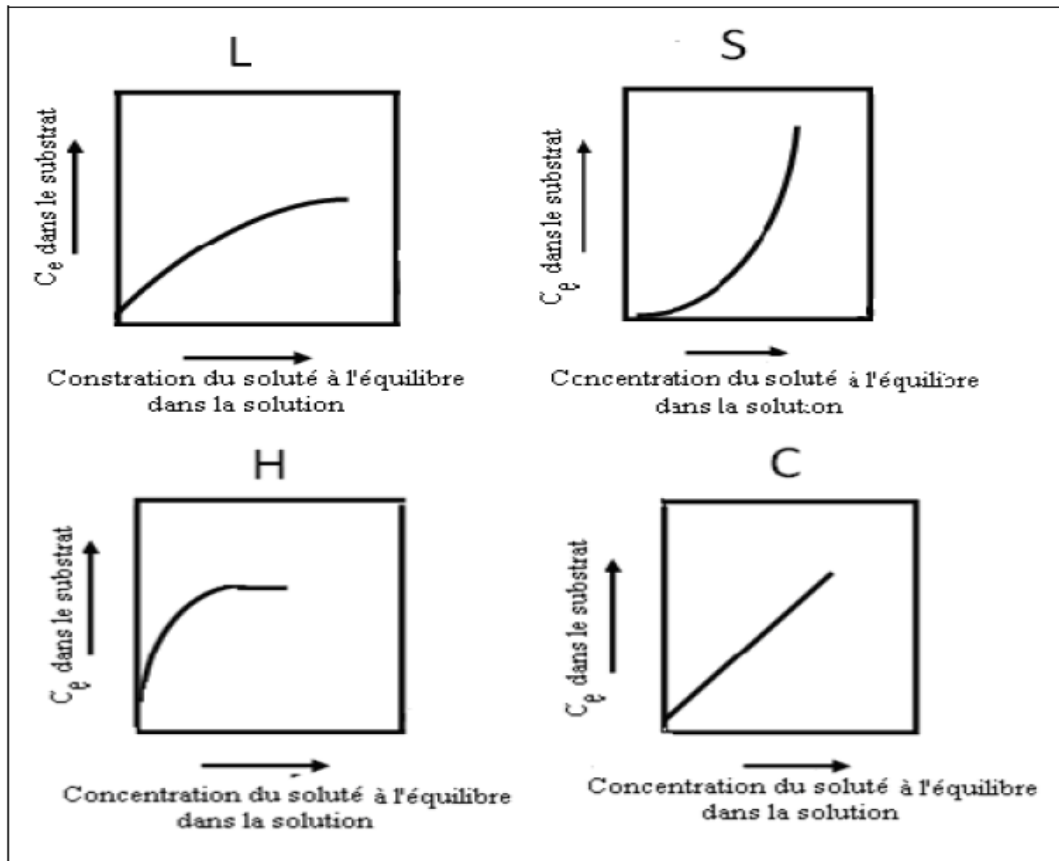


Figure I.3: Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et al [77] .

I.2.7 Modélisation d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) .

I.2.7.1 Modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place .Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- ✓ les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;

- ✓ chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- ✓ chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- ✓ il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante [78]:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.2)$$

Des développements de l'équation (I.2) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir dont deux sont couramment utilisées [79,80]:

$$\text{Langmuir I :} \quad 1/q_e = (1/q_m K_L)1/C_e + 1/q_m \quad (I.3)$$

$$\text{Langmuir II :} \quad C_e/q_e = 1/q_m K_L + (1/q_m) C_e \quad (I.4)$$

Où

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

K_L : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L défini par la forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [81]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.5)$$

Ou

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg.l^{-1}

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

- $R_L = 0$: adsorption irréversible;
- $0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C);
- $R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable [82,83].

I.2.7.2 Modèles de Freundlich (1906)

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est supposé

que plus les sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante [84] (Stumm, Morgan, 1981):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.6)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (I.7)$$

q_e : capacité d'adsorption.

C_e : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K_F : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H.

I.2.7.3 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin utilisé par Hayward et Trapnell 1964 possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption [85]. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [86].

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [86]:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad (I.8)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : Température absolue (en K)

K_T : Constante de Temkin (en l.mg^{-1}) correspondant à l'énergie maximale de liaison

$B=RT/b$ est liée à la chaleur d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation II.8 est la suivante [86,87] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (I.9)$$

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de B et K_T à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

I.2.7.4 Isotherme d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich [88] est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches qui est représenté comme suit:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E C_E \exp - \frac{q_e}{q_m} \quad (I.10)$$

K_E : constante d'Elovich exprimée en $l.gm^{-1}$

Le tracé de $(\ln(q_e/C_e))$ en fonction de (q_e) permet d'atteindre les valeurs de q_m et K_E

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (I.11)$$

I.2.7.5 Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Ce modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la concentration C_s de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation (11).

$$C_e / q_e (C_0 - C_e) = [1/(q_{\max} K)] + (K-1) / (q_{\max} \cdot K) \cdot [C_e / C_0] \quad (1.12)$$

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

C_0 ($mg.L^{-1}$) : concentration initiale

q_e ($mg.g^{-1}$) : capacité d'adsorption à l'équilibre

q_{\max} ($mg.g^{-1}$) : capacité de rétention mono moléculaire

K : constante de l'équation BET [89].

I.2.7.6 Isotherme de Toth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales à l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites.

L'application de cette équation (9) est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similaire à l'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller « BET » qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir.

L'équation analytique du modèle est représentée par l'équation (9) suivante :

$$q_e = C_e q_{\max} / [1/K_T + C_e m_T]^{1/m_T} \quad (I.13)$$

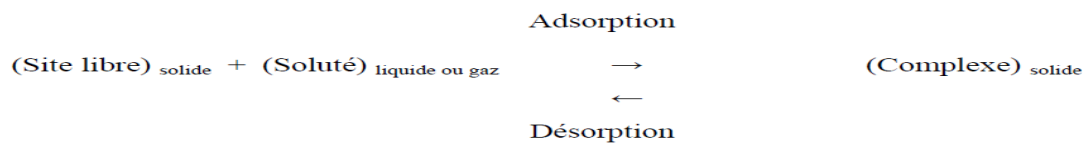
K_T, m_T : constante d'équilibre et l'exposant du modèle de Toth

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

q_{\max} (mg.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption de Toth [89].

I.2.8 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

La sorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K_0) et par des constantes de vitesse d'adsorption k_{ads} et de désorption $k_{\text{dés}}$.

Dans notre cas, les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH^0 , la variation de l'entropie standard ΔS^0 et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG^0 de l'adsorption, du cadmium et du plomb peuvent être liés au coefficient de distribution du corps dissous entre la phase pleine et la phase liquide (k_c) par l'équation suivante [90,91]

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k_c \quad (I.14)$$

ΔG est négative en début de réaction, puis devient nul quand l'équilibre est atteint, donc ΔG^0 peut être alors exprimée par l'équation I.15.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (I.15)$$

R : constante des gaz parfaits

T : température en kelvin

k_c : coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution

D'où l'équation :

$$\ln k_c = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (I.16)$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par l'équation II.19.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (I.17)$$

En remplaçant la valeur de ΔG^0 de l'équation II.18 dans l'équation II.17, nous obtenons l'équation suivante (éq. I.20) :

$$\ln k_c = - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (I.18)$$

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution k_c en fonction de l'inverse de la température ($k_c = f(1/t)$), nous obtenons une droite qui nous permet d'appliquer l'équation I.18 et déterminer l'enthalpie. L'entropie (ΔS) est calculée par l'équation I.19.

$$\Delta S^0 = - \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad (I.19)$$

Les coefficients de distribution k_c sont largement utilisés dans la littérature afin de rendre compte d'un état d'équilibre d'une réaction de rétention donnée. Ils ne sont pas des grandeurs thermodynamiques au sens strict puisqu'ils dépendent des conditions opératoires utilisées pour les déterminer (pH, vitesse d'agitation, force ionique, nature de l'électrolyte...) et sont parfois qualifiés à ce titre de grandeurs apparentes.

Néanmoins, faut-il assimiler pour autant un état stationnaire, défini lorsque par exemple les concentrations des espèces en solution n'évoluent plus en fonction du temps, à un état d'équilibre. En d'autres termes ces coefficients de distribution bien que mesurés à l'état stationnaire, reflètent-ils un véritable équilibre chimique [92-94].

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation ci-dessous [95,96] :

$$k_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} x \frac{V}{M} = \frac{q_e}{C_e} \quad (I.20)$$

I.2.9 Cinétiques d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un soluté en fonction du temps de contact est souvent décrite comme comportant deux phases. La première phase d'adsorption, non linéaire et rapide, correspond à l'adsorption au sens strict ; les phénomènes de diffusion étant alors négligeables. La deuxième phase, linéaire, est interprétée comme étant la phase d'adsorption lente, où les processus de diffusion sont limitants [97, 98].

I.2.9.1 Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre se traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.21)$$

q_t et q_e (g/g) : sont respectivement les quantités du polluant adsorbés à un temps t et à l'équilibre.

k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse du premier ordre. Par intégration de l'équation (I.21) entre les instants $t = 0$ et $t = t$ on obtient l'expression suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.22)$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

t : temps de contact (min)

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

q_t : quantité adsorbée (g/g) unité de masse du solvant à l'instant t .

I.2.9.2 Modèle cinétique du deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay [99] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.23)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

Avec :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (I.24)$$

k_2 : constante de vitesse apparente du second degré ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$),

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (g/g)

q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (g/g)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

I.2.9.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes :

- ✓ Transport dans la solution.
- ✓ Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite.
- ✓ Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- ✓ Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistance qui peut être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les

molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [100] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat q_t varie linéairement avec $t^{0.5}$, selon l'équation :

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (I.25)$$

Où

k_i : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{g/g.mn}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, C, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

L'ordonnée à l'origine, C, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

I.2.9.4 Equation d'Elovich

L'équation d'Elovich a été développée par M.J.D. Low [101] pour décrire la cinétique de chimisorption hétérogène d'un gaz sur la surface d'un solide. Dans la chimie des sols, l'équation d'Elovich décrit la cinétique d'adsorption et désorption de différentes matières inorganiques dans les sols [102]. Une forme simple de l'équation fut utilisée ces dernières années pour décrire l'adsorption des polluants en solution aqueuse qui obéit à la relation I.21 ci-dessous

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (I.26)$$

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

α : La vitesse d'adsorption initiale ($\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$)

β : Constante de désorption (g.mg^{-1})

Pour simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton [103] posent $\alpha\beta t \gg 1$. Et obtiennent l'équation suivante :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (I.27)$$

Les constantes sont calculées à partir de la courbe q_t en fonction de $\ln t$.

I.2.10. Utilisation industrielle de l'adsorption

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la

composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

a) Application de l'adsorption en phase gazeuse

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbeur est par nature intermittent et doit comporter deux phases [104].

- ✓ Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne: point de rupture ou point de fuite.
- ✓ Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

b) Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses [105]. Les traitements les plus importants:

- ✓ La décoloration des jus sucrés;
- ✓ La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- ✓ Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique)
- ✓ La dessiccation des produits organiques industriels.

I.3 Les adsorbants

I.3.1 Introduction

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres colorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle -ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide [106].

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [107], les

noyaux des dattes [108], les noyaux de pêche [109], la bagasse [110], et les noyaux d'abricot [111].

I.3.2 Présentation de l'espèce Alfa

L'Alfa (de l'arabe halfa), ou Sparte (*Stipa tenacissima*) est une plante, à tige cylindrique, herbacée vivace de la famille des poacées, originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la Méditerranée. Cette espèce, disposant de feuilles effilées, pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes « nappes » dans les régions d'aridité moyenne [112]. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence [113].

I.3.2.1 Nomenclature et classification botanique

Nom vulgaire: L'alfa, en anglais Esparto

Nom scientifique: *Stipa tenacissima* L [114]

Tableau I.6 : Classification botanique de *Stipa tenacissima*

Classification				
Règne:	<i>Plantae</i>		Ordre	<i>Poales</i>
Sous règne	<i>Tracheobionta</i>		Famille	<i>Poaceae</i>
Super Division	<i>Spermatophyta</i>		Genre	<i>Stipa L</i>
Division	<i>Magnoliophyt</i>		Espèce	<i>Stipa tenacissima L</i>
Classe	<i>Liliopsida</i>			

I.3.2.2 Répartition géographique

Stipa tenacissima L. est une herbe vivace typiquement méditerranéenne appartenant à la sous-région écologico-floristique ibéro-maghrébine, qui fait partie intégrante de la région méditerranéo-steppique s'étendant de la moyenne vallée de l'Èbre jusqu'à celle de l'Indus Le Houérou [115]. Par ailleurs, c'est l'une des espèces xérophiles qui caractérise le mieux les milieux arides méditerranéens à l'exclusion des secteurs désertiques. Sa terre d'élection est l'Afrique du Nord, et tout particulièrement les Hauts Plateaux du Maroc et de l'Algérie. Mais cette espèce est présente en Espagne orientale et méridionale, au Portugal méridional, aux Baléares, et elle s'étend vers l'Est jusqu'en Égypte. Au Sud et à l'Est [115-117]. La répartition territoriale connue à ce jour est estimée à [118] :

- Algérie: 4.000.000 ha
- Maroc: 3.186.000 ha

- Tunisie: 600.000 ha
- Lybie: 350.000 ha
- Espagne: 300.000 ha

En Algérie, *Stipa tenacissima* L est abondante dans la région oranaise, depuis le littoral jusqu'aux monts des Ksour, sur les hauts plateaux de la région de Ksar Chellala, Djelfa, autour de Bou Saada, jusqu'aux montagnes d'Ouled Naïl et autour de Laghouat. A l'Est, elle se répartit surtout dans les régions ouest et sud de Sétif, les Bibans, Boutaleb et Maadid. Elle couvre également une partie importante des versants de montagnes du massif des Aurès [119,120].

I.3.2.3 Etude botanique

L'alfa est une plante pérenne comprenant une partie souterraine, capitale pour la régénération et une partie aérienne, celle qui est récoltée et atteint 1 mètre de hauteur. La tige est creuse et cylindrique, et régulièrement interrompue au niveau du noeud par des enchevêtrements des faisceaux. Au même niveau, se trouvent des bourgeons qui donneront naissance soit à un entre-noeud, soit à une tige. Les feuilles sont cylindriques, très tenaces, longues de 50 à 60 centimètres. La fleur est protégée par deux glumes de longueur égale. La glumelle supérieure semble partiellement séparée en 2 parties et la glumelle inférieure est plus fine [121].

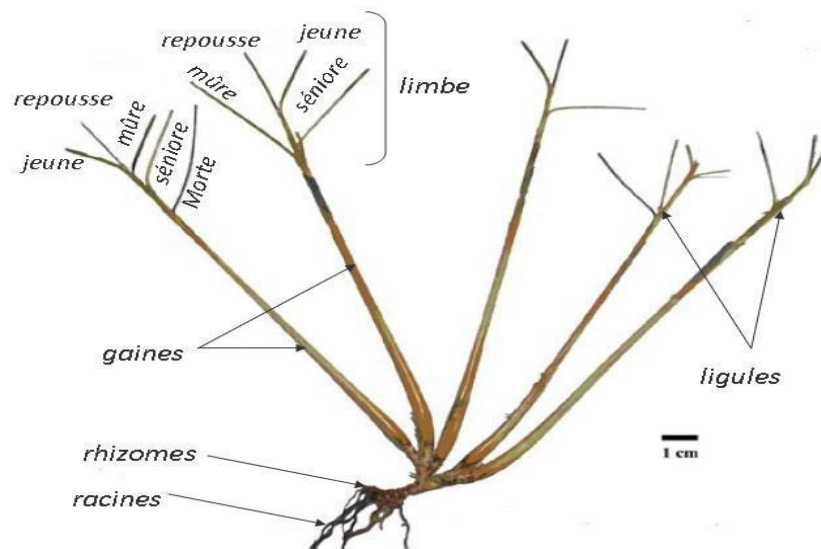


Figure I.4 : Morphologie de la plante d'Alfa

La floraison a lieu à partir de la fin du printemps et durant tout l'été. Cette espèce est hermaphrodite [122-126].

I.3.2.4 Caractéristique de *Stipa tenacissima* L

Lemme membraneuse, bifide; plante très robuste, en touffes denses, à feuilles longues et coriaces; inflorescence longue (30 cm), très fournie; plante vivace; floraison de mai à juin. Plante des régions semi-arides des Hauts-Plateaux, qui pénètre dans l'extrême Nord Saharien, en Afrique du Nord et en Espagne [127]. Lemme nettement bifide au sommet, à arête de 6 cm, genouillée, velue et tortille au dessous du genou. Chaumes pouvant atteindre 1,50 m, en touffes d'abord compactes puis évidées au centre [128].



Figure I.5 : Touffe de *Stipa tenacissima* L

I.3.2.5 Domaines d'applications

Les applications de l'Alfa sont multiples et diversifiées, et peuvent être classées en 2 catégories selon la nature de la matière :

a) **Les tiges de l'Alfa :**

- **Applications artisanales** : Ces tiges, une fois filées ou tressées, s'emploient pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie (tels que : des tapis, des paniers, des paillasons, des plateaux, des ficelles ...).
- **Pâturage** : Les nappes alfatières constituent un espace pastoral de réserve tant pour le bétail (boeufs, moutons, chameaux...) que pour la faune sauvage (gazelle...).
- **Combustible** : Le pouvoir calorifique supérieur de l'alfa varie de 4666 Kcal/kg pour les brins de 1 an et de 5160 et 5163 Kcal/kg pour les brins âgés de 2 ans et de 3 ans respectivement [118].

b) Les fibres de l'Alfa

- **La pâte à papier** : A la fin du 19^{ème} siècle, le papier d'Alfa est apparu, c'est un papier de bonne qualité qui met bien en évidence la valorisation de cette plante et lui donne une grande importance économique.
- **Non tissés** : Des travaux ont été effectués afin de remplacer des fibres de verre et de carbone, qui ont un coût élevé influençant le prix de revient du produit fini. Les non tissés sont utilisés comme couche de renfort pour des emboitures dans le domaine orthopédique par exemple .
- **Composites** : Analogiquement, des études ont été réalisées pour développer des composites à base de fibres d'Alfa dans une matrice de polypropylène, de polyester ou de PVC. Ce recours aux fibres naturelles se produit de plus en plus de nos jours afin de réaliser des composites biodégradables avec des bonnes performances mécaniques et acoustiques et avec moins d'impact sur l'environnement [129].

I.3.3 L'espèce armoise blanche (*Artemisia herba-alba*)

Connue depuis des millénaires, l'*Artemisia herba-alba* (armoise herbe blanche) a été décrite par l'historien grec Xénophon, dès le début du IV^e siècle av. J.-C, dans les steppes de la Mésopotamie [130]. L'armoise est une plante essentiellement fourragère. Elle présente une odeur caractéristique d'huile de thymol et un goût amer d'où son caractère astringent [131]. Plusieurs noms sont attribuées à l'*Artemisia herba-alba*; thym des steppes, absinthe du désert. En Afrique du Nord et au Moyen-Orient, on l'appelle, en communément, selon les régions. *Artemisia herba-alba* Asso, connu aussi comme l'absinthe du désert (connu en arabe comme shih, Armoise blanche) [132],



Figure I.6 : la plante l'Armoise blanche au début de la saison de fleuraison [133]

I.3.3.1 Nomenclature et taxonomie

Artemisia est le nom de genre des armoises, il provient de celui de la déesse grecque de la chasse Artémis; herba-alba signifie herbe blanche. Son nom scientifique est *Artemisia herba-alba* asso ou *Artemisia incultadel* [131].

Tableau I.7 : Classification botanique de l'armoise blanche

Systématique de la plante				
Règne:	Plante		Ordre	Asterales
Sous règne	Tracheobionta		Famille	Asteraceae
Division	<i>Magnoliophyta</i>		Genre	Artemisia
Classe	<i>Magnoliopsida</i>		Espèce	A. herba alba (Asso)
Sous-classe	<i>Liliopsida</i>			
Nom binomial	<i>Artemisia herba alb</i> (Asso)			
Nom vernaculaire algérien : Chih ; Français : Armoise blanche [134]				

I.3.3.2 Description botanique

a)Partie aérienne

- **Tige** : ou partie ligneuse, ramifiée de 30 à 50 centimètres de long, très feuillée avec une couche épaisse. la touffe des tiges est plus importante selon la pluviométrie [135].
- **Feuilles** : elles sont courtes, alternées, très divisées, laineuses, blanches, pubescentes et pennatipartites [136].
- **Fleurs**, elles sont groupées en grappes, à capitules très petites (3/1.5mm) et ovoïdes. L'involucre est à bractées imbriquées [133].

Le calice est pentamère et est toujours réduit, la corolle est gamopétale et pentamère et peut se présenter sous trois formes différentes : tubuleuse, bilabée ou ligulée [137].

a) Partie souterraine ou racine

Elle se présente sous forme d'une racine principale, ligneuse et épaisse, bien distincte des racines secondaires et qui s'enfonce dans le sol tel un pivot. La racine pénètre profondément jusqu'à 40 à 50 centimètres et ne se ramifie qu'à cette profondeur [138] (Figure I. 7).



Figure I.7 : la plante dans son milieu naturel à la fin de la saison de floraison [139]

I.3.3.3 Biologie

L'*Artemisia herba-alba* est une plante ligneuse basse et toujours verte. Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides [140]. Grâce à son système racinaire très dense à la surface, l'*Artemisia herba-alba* est capable de valoriser toute humidité superficielle occasionnée par des petites pluies [141]. Cette espèce est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur [144] et peut profiter des fractures de la croûte, pour atteindre les poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire [140]. Evenari et coll. (1980), ont rapporté que chez les plantes âgées d'*Artemisia herba-alba*, la tige principale se divise en « branches » physiologiquement indépendantes les unes des autres et susceptibles de mourir sans entraîner la mort de la plante entière [143]. La floraison de cette espèce débute le plus souvent en juin mais les fleurs se développent essentiellement à la fin de l'été [131].

I.3.3.4 Ecologie

L'*Artemisia herba-alba* existe dans des bioclimats allant du semi-aride jusqu'au saharien (entre les isohyètes de 150 à 500 mm). Elle semble indifférente aux altitudes et peut vivre dans des régions d'hiver chaud à frais. Par ailleurs, cette espèce est abondante dans le centre sur des sols, à texture fine, assez bien drainées [131].

I.3.3.5 Répartition géographique

L'*artémisia herba alba* est une plante spontanée très répandue en Afrique du nord et au moyen orient, elle affectionne les climats secs et chauds, et existe sous forme de peuplements importants dans les zones désertiques [144]. C'est une plante steppique des régions irano-touraniennes, prédominante dans les steppes d'Espagne ainsi que dans le désert de Sinaï [132].

Au Maroc, l'artémisia herba alba se rencontre à l'état spontané. Le Maroc attache beaucoup d'importance à cette plante qui constitue un excellent moyen naturel de lutte contre l'érosion et la désertification [145].

I.3.3.5 Utilisation de la plante

L'armoise blanche possède une grande renommée dans la médecine traditionnelle [146], elle est largement utilisée dans la médecine populaire pour le traitement du diabète sucré, [147-149]. Hamza et ses collaborateurs [150] trouvent que l'extrait hydro-alcoolique d'Artemisia herba alba avait aussi des effets anti-hypercholestérolémie et anti-hypertriglycéridémie. La plante pourrait constituer un bon adjuvant pour combattre l'obésité, le stress oxydatif [151] et considérée comme un anti-inflammatoire efficace [152].

Plusieurs chercheurs ont indiqué que Artemisia herba alba possède des activités Anthelminthiques [147-153]. En outre, l'extrait aqueux et l'huile essentielle d'A. herba alba ont une activité antileishmanienne contre Leishmania major [154].

Dans plusieurs pays, l'infusion de l'armoise blanche est consommée comme diurétique, emménagogue, soulage les maux d'estomac, antiseptique intestinal, tonique, dépuratif, traitement de la bronchite, les névralgies, antispasmodiques [153- 156].

L'huile essentielle d'A. herba-alba nettement riche en composés non phénoliques a une faible capacité antioxydante, en raison de leurs propriétés antimicrobiennes en addition de l'extrait [153,147], aussi l'huile des feuilles de la plante exerce une toxicité sur les adultes du bruche Acanthoscelides obtectus, ainsi entraîne une diminution de la fécondité de ces derniers [157]. Artemisia heba alba est une plante a une valeur nutritive, pastorale bénéfique pour maintenir un équilibre favorable de la microflore, la suppression des protozoaires, l'augmentation de l'absorption d'azote et de réduire la production de méthane [158].

I.3.3.6 Composition chimique

Au Maghreb, l'Artemisia herba-alba constitue un fourrage particulièrement intéressant. En effet, la plante présente un taux de cellulose beaucoup moins élevé malgré que son aspect extérieur indique l'inverse (17 à 33%). La matière sèche (MS) apporte entre 6 et 11% de matière protéique brute dont 72% est constituée d'acides aminés. Le taux de β -carotène varie entre 1,3 et 7 mg/kg selon les saisons [159]. La valeur énergétique de l'armoise herbe blanche, très faible en hiver (0,2 à 0,4 UF/kg MS), augmente rapidement au printemps (0,92 UF/kg MS) pour diminuer de nouveau en été (0,6 UF/kg MS). En automne, les pluies de septembre provoquent une nouvelle période de croissance et la valeur énergétique augmente de nouveau (0,8 UF/kg MS) [160].

I.4 Biodégradation des matières plastiques

I.4.1 Introduction

Le secteur de l'emballage et du plastique de commodité sont les plus gros producteurs de déchets. Actuellement, diverses solutions sont déjà mises en œuvre pour pallier ce problème de consommation, avec, par exemple, le recyclage ou l'incinération ; l'innovation la plus prometteuse reste cependant le développement des polymères et « biopolymères » biodégradables. Offrant généralement des propriétés au moins égales voir supérieure à leurs homologues non biodégradables, ces nouveaux matériaux « verts » présentent en général l'avantage de se dégrader de manière non toxique dans les conditions environnementales, ceci sans gaspiller les énergies fossiles. Ce phénomène connu sous le terme de « biodégradation » consiste en la dégradation résultant d'une activité biologique (présence de micro-organismes) menant à une modification de la structure chimique du matériau. Généralement, ce processus se termine par une phase de bioassimilation, dont laquelle consiste à une minéralisation des intermédiaires de dégradation par les micro-organismes et aboutit dans des conditions aérobies à la production des composés simples tels le dioxyde de carbone et l'eau ainsi qu'une nouvelle biomasse. [161].

I.4.2 Définition des matières plastiques

On peut définir le plastique comme un matériau obtenu par polymérisation (réaction Chimique) et issu du pétrole. A partir de granulés, et par différents procédés de mise en œuvre tels que le calandrage ou l'extrusion soufflage, on aboutit à la matière plastique que l'on peut regrouper sous diverses familles classées selon leurs propriétés (thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères).

Ces derniers nous permettent de réaliser une multitude d'objets utiles à la vie quotidienne ainsi que dans l'industrie (l'automobile par exemple). Malheureusement, même s'ils sont devenus vitaux pour nous et pour certains recyclables ils sont également un danger pour l'environnement [162].

I.4.3. Préparation des matières plastiques

La synthèse chimique est un procédé fondamental permettant de préparer et / ou de fabriquer une entité chimique à partir d'autres unités chimiques plus petites et structurellement différentes. La synthèse de molécules plus complexes fait généralement intervenir plusieurs étapes réactionnelles [162]. La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des

édifices supramoléculaire dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques. On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [163].

I.4.4 Définition de la dégradation

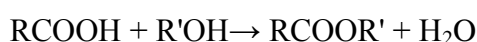
Désigne de manière générale toutes les altérations chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce matériau au cours de son utilisation, assimilée à un phénomène de vieillissement non désiré, de celles qu'il subit lorsqu'il est traité en fin d'utilisation afin de le faire disparaître de manière définitive ou partielle (le compostage par exemple). C'est pour ce dernier cas que nous emploierons le terme « dégradation » [164].

I.4.5 Mécanismes de dégradation

L'hydrolyse et l'oxydation peuvent être initiées par des composés chimiques ou biologiques. L'oxydation est généralement subie par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil ou à la chaleur et à l'air. L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exo-enzymes libérées par les micro-organismes du milieu [165].

I.4.5.1 Hydrolyse chimique

D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



L'hydrolyse chimique peut avoir lieu en milieu basique ou être catalysé en milieu acide, cela provoque des ruptures de liaisons ester de manière aléatoire ou en bout de chaîne, cela dépend de la nature de l'hydrolyse et du type de polymère [166].

I.4.5.2 Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. Un nombre significatif d'enzymes est employé, selon le type de liaisons pour être hydrolysé. En général, ils sont des dépolymérisés [167]. Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside probablement dans le type de catalyse mise en œuvre. A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Ainsi, avec une hydrolyse enzymatique, la masse du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas. Le phénomène contraire est observé pour l'hydrolyse chimique.

I.4.5.3 Photo-oxydation

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations que l'on doit envisager la présence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères [168].

I.4.5.4 Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases. Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes [169].

I.4.5.5 La biodégradabilité

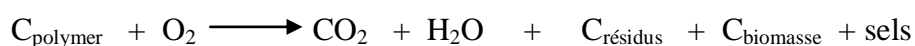
La biodégradabilité d'un matériau se définit comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Le Comité Européen de Normalisation a proposé qu'un matériau polymère d'emballage sera considéré comme biodégradable par compostage, s'il se transforme en au moins 90% de gaz carbonique et de biomasse en une période de six mois d'enfouissement [170].

I.4.6 Biodégradations des polymères

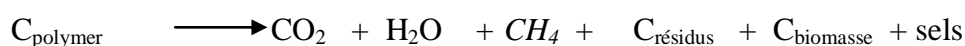
La biodégradation peut être définie de la manière suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂ et ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition du matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique.

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

Conditions aérobiques :



Conditions anaérobiques :



Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux [171, 172]:

I.4.6.1 Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être classés en quatre grands groupes [173, 174]

a) Polymères issus de la pétrochimie

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de ressources fossiles. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes. Basée sur l'incorporation de liaisons labiles tels que l'ester ou amide dans la chaîne principale facilement dégradables dans un composte spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

b) Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères naturels sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants: végétaux, animaux et micro-organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves en énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques. Leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical, dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales. Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon et la cellulose

c) Polymères issus d'origine microbienne

Ce sont des polyesters d'origine microbienne, issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres simples et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus, il y a le poly(β -hydroxybutyrate), PHB, le poly(hydroxyvalérate), PHV et le poly(hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate), PHBV.

d) Polymères issus des biotechnologies

Ils sont produits au départ de ressources renouvelables (amidon, sucres) via une voie biotechnologique par la polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le (Poly(Acide Lactique)) ou PLA (amidon de maïs ou sucre

de betterave transformé par fermentation). Quatre domaines d'applications des biopolymères sont identifiés en fonction de leurs propriétés (tableau 1.8): la médecine, l'agriculture, les emballages et l'automobile.

Tableau I.8 : Propriétés spécifiques des biopolymères et leurs applications attendues [175]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sac
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base protéines	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages, alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériaux ostéosynthétique, emballage
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

I.4.6.2 Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes (figure I.7):

a) Première étape ou dégradation primaire

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [176].

Cette première qui est étape, très utile, a pour résultat le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [177, 176].

b) Seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont les transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. [176]. Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et de l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [177, 178].

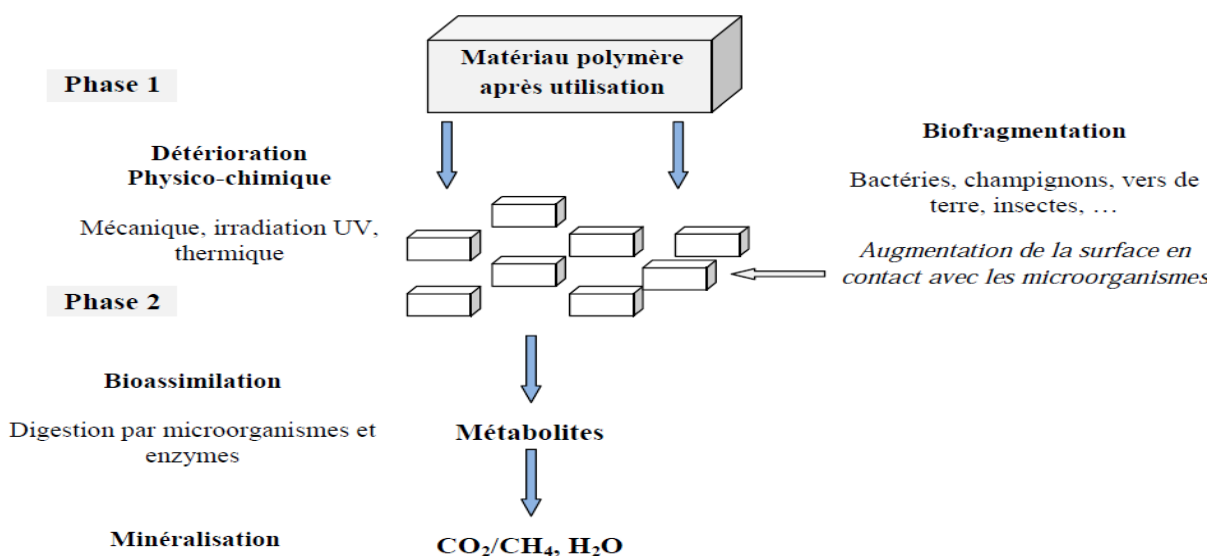


Figure I.8 : Mécanisme de biodégradation des polymères [176]

I.4.6.2 Acteurs et facteurs de la biodégradation

Après avoir établi un inventaire des différents types de polymères biodégradables et dits « Biodégradables », il convient de décrire les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau [178, 179], à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

a) Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des micro-organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment :

- la température
- l'humidité
- le pH
- la présence ou non d'oxygène
- l'approvisionnement en différents nutriments [180].

b) La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation influence fortement la biodégradation. Un polymère faiblement cristallin et de masse molaire peu élevée est plus facile à dégrader. Par contre il sera difficile d'hydrolyser un polymère dont la structure est bien organisée (cristalline) [181].

c) Microbiologie du milieu de biodégradation

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

✓ Les micro-organismes

Le terme « micro-organisme » couvre un groupe hétérogène d'être vivants de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer l'appartenance des micro-organismes à deux principaux groupes :

- les procaryotes qui n'ont pas de noyau (les eubactéries et archéobactéries).
- les eucaryotes qui ont un système membranaire interne enfermant des organites dans un noyau (protozoaires (unicellulaire), algues et champignons). Les eucaryotes présentent un cytosquelette interne d'actine et de tubuline absent chez les procaryotes.

Les deux types de micro-organismes qui jouent un rôle déterminant dans la biodégradation des polymères naturels et synthétiques sont les champignons et les bactéries [182].

✓ Les champignons

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dépourvus de chlorophylle, dont la nutrition se fait par absorption. Les Champignons sont principalement des organismes terrestres ; plus de 80 000 espèces sont identifiées [183]. Avec les bactéries et quelques autres groupes d'organismes hétérotrophes, les mycètes jouent un rôle important comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en

composés inorganiques. Les mycètes, en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de boissons alcoolisées). Présents partout où des matières organiques sont disponibles, les mycètes se développent surtout dans des habitats sombres et humides [184].

✓ Les bactéries

Les bactéries sont des êtres unicellulaires de structure simple (Figure I.9). Elles sont aérobies ou anaérobies. Les bactéries peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre. Certaines peuvent atteindre 500 µm de longueur. Elles peuvent se développer à une température comprise entre -12°C et +112°C, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à une saturation du milieu environnant.

Cultivées sur des milieux appropriés, les bactéries s'organisent en colonies dont l'aspect sera caractéristique d'une souche donnée. Les bactéries constituent, par leur multiplication rapide et la variété de leurs activités biochimiques, un groupe d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant [184].

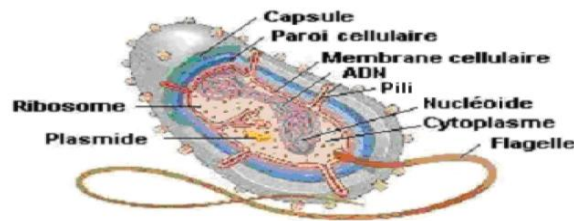


Figure I.9 : Organisation générale d'une bactérie [185]

✓ Les enzymes

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Ces derniers se lient entre eux par l'intermédiaire de liaisons amide, résultant de la réaction des fonctions amine sur les fonctions acides, pour constituer de proche en proche la chaîne peptidique. Cette chaîne se replie pour donner un édifice tridimensionnel spécifique pour chaque enzyme (figure I.10), dans lequel se trouve le site actif. C'est dans cette cavité que se déroule la réaction catalysée par l'enzyme. Le substrat vient s'insérer dans le site actif et est maintenu dans une certaine position par l'intermédiaire de liaisons non covalentes [184].

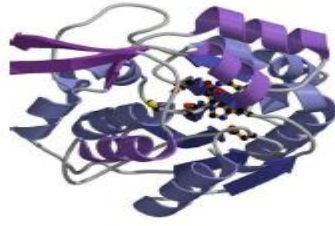


Figure I.10 : Edifice tridimensionnel d'une enzyme

I.4.6.4 Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus. Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans des conditions expérimentales définies [186] :

a) Le changement d'aspect du matériau

Ceci consiste à observer la colonisation microbienne à la surface du polymère et à examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,...) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optique, électronique ou à force atomique.

- **La perte de masse**

L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.

- **L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques**

L'évolution des propriétés thermiques (T_g , T_f ,...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc... sont des mesures indirectes de la biodégradation d'un polymère. Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.

- **La distribution des masses molaires**

Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation.

- **La consommation en oxygène**

C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimiques impliqués afin de différencier les consommations en oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique, ...).

- **L'émission de CO₂**

Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO₂ est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie. Il est toutefois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO₂. En effet, une partie sera utilisée à d'autres fins par la biomasse (reproduction, stockage d'énergie, ..). Le rendement de transformation du carbone en CO₂ n'est donc pas de 100%. Dès lors, le CO₂ produit doit être ramené à la quantité de CO₂ total qui aurait pu être produit à partir de l'échantillon. Le degré de biodégradation est alors exprimé comme un pourcentage du CO₂ théorique total.

I.4.6.4.1 Tests de biodégradation et d'écotoxicité

Pour choisir un test de biodégradabilité, il faut tenir compte de divers critères comme les similitudes avec le milieu naturel, la durée de l'essai, la reproductibilité des mesures, facteur important pour comparer les polymères entre eux et les classer en fonction de leur degré de biodégradabilité, et le coût du test.

a. Tests en milieu gélosé

Pour les tests en milieu gélosé, le polymère employé peut se présenter sous la forme d'un film ou d'une éprouvette d'épaisseur réduite, ou encore sous forme de poudre intégrée ou non à la gélose [187]. L'évaluation de l'action microbienne s'effectue visuellement par observation de la croissance microbienne, au microscope, sur et à proximité du polymère. Il est également possible et recommandé d'analyser les propriétés physico-chimiques et mécaniques du film. Ces résultats doivent cependant être interprétés avec prudence car les conditions d'incubation, notamment la température, sont susceptibles d'être responsables d'une modification des propriétés intrinsèques du matériau. Ces tests ne permettent pas de quantifier la biodégradabilité d'un matériau mais ils s'avèrent très intéressants s'il s'agit de rechercher les souches microbiennes capables de dégrader un polymère particulier et de mettre en évidence certains effets inhibiteurs (fongistatiques ou bactériostatiques) voire létaux du matériau lui-même ou de certains de ses additifs.

b. Tests respirométriques

➤ **Tests en milieu liquide**

Le test le plus fréquemment utilisé pour évaluer la biodégradation d'un matériau en milieu liquide, est le test de Stürm. Le principe de ce test consiste en la mise en contact d'un

matériau « test » avec un inoculum biologique pouvant provenir d'un extrait de compost, de sol ou de boues activées (composées essentiellement de micro-organismes floculants, sont mélangées avec de l'oxygène dissous et de l'eau usée) de station d'épuration. Cependant, il est également possible d'inoculer le milieu avec une seule souche microbienne ou un mélange de plusieurs souches sélectionnées. La seule source de carbone est le matériau, soluble ou non, que l'on place dans le réacteur sous la forme de film ou de poudre. Le milieu ainsi préparé est placé sous agitation constante et alimenté par un flux gazeux exempt de CO₂. La production de CO₂ est mesurée et est exprimée en pourcentage par rapport à la quantité totale théorique de CO₂ (pourcentage théorique de CO₂) [188-189].

➤ **Tests en milieu compost**

On trouve dans la littérature [190-192] plusieurs types de tests de biodégradation de polymères en milieu compost ; ils s'appuient tous sur le même principe, à savoir la mesure du taux de minéralisation du polymère. La différence entre eux est basée sur la quantité de compost utilisée pour le test. Le compost est placé dans un équipement de laboratoire qui permet de contrôler et d'enregistrer l'humidité, l'aération et la température. Le CO₂ produit est mesuré et exprimé en pourcentage de CO₂ total théorique. Les tests en compost peuvent aller de 45 jours à 6 mois.

c. Tests de terrain

L'échantillon est exposé directement dans un milieu naturel : enfouissement dans le sol, immersion dans un lac ou un fleuve, traitement en station de compostage, ... Les essais de terrain représentent les conditions environnementales idéales et permettent d'estimer la vitesse réelle de biodégradation ; cependant leur mise en oeuvre demeure problématique car le milieu de dégradation (composition chimique et microbienne, température, pH, ...) est peu maîtrisable et le suivi de la dégradation s'avère difficile. Dans la plupart des cas, il est ainsi seulement possible d'évaluer la biodégradabilité par la mesure de la perte de masse ou l'évolution des propriétés thermo-mécaniques. Les résultats sont par ailleurs peu reproductibles et peuvent fortement varier en fonction de la situation géographique et des saisons.

d. Tests d'écotoxicité

Les tests d'écotoxicité ne sont pas destinés à évaluer la biodégradabilité d'un matériau mais ils représentent un complément indispensable de ceux-ci car ils permettent de s'assurer de l'innocuité du processus de biodégradation et des sous-produits émis dans le milieu

naturel. Rappelons en effet que la notion de « biodégradabilité » implique que le matériau ne soit pas nocif pour l'environnement pendant et après sa biodégradation [194].

I.5 Généralités sur l'amidon

I.5.1 Introduction

L'amidon est un polymère naturel, renouvelable et biodégradable synthétisé par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il est l'un des matériaux de biomasse les plus abondants dans la nature, et il constitue une source énergétique indispensable à l'alimentation des êtres vivants et de l'homme en particulier. On le trouve dans les organes de réserves des plantes telle que les céréales (30-80% de la matière sèche (ms)), les tubercules (60-90% ms), et les légumineuses (25-50 ms). Dans le monde entier les principales sources d'amidon sont le maïs (82%), le blé (8%), les pommes de terre (5%) et le manioc (5%) à partir de laquelle l'amidon de tapioca est dérivé. En 2010, le marché de l'amidon du monde a été estimé à 68 millions de tonnes [195].

I.5.2 Définition de l'amidon

L'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui se trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant et matières sucrantes. Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications, dans ces dernières années, dans les secteurs suivants : adhésifs et colles (fabrication des cartons ondulés, ...), textiles (préparation des chaînes de tissage et d'impression des tissus), industrie chimique (substrat de fermentation, liant...), et quelques applications pharmaceutiques et cosmétiques, et il est devenu une matière première intéressante pour la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables [196].

Aujourd'hui, les principales utilisations de l'amidon n'ont pas beaucoup changé, avec près de 60% utilisé pour la nourriture et 40% pour les applications industrielles (comme décrit dans la figure I.11).

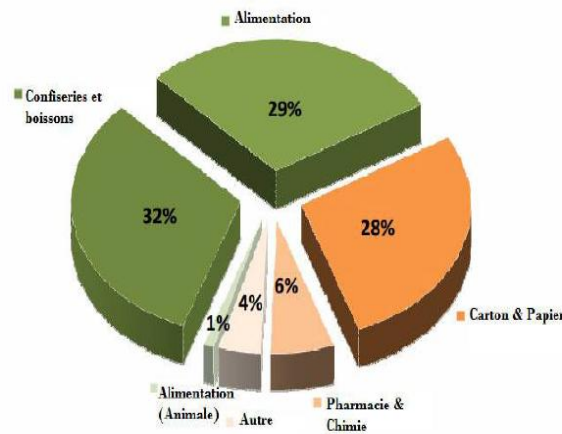


Figure I.11 : Secteur d'application de l'amidon [196]

L'amidon peut être utilisé comme extrait de la plante, est appelé « amidon natif », ou il subit une ou plusieurs modifications chimiques pour atteindre des propriétés spécifiques, est appelé « amidon modifié ». Cependant, la plupart des amidons ont dans leurs formes natives des limitations qui les rendent moins idéaux pour la diversité des applications souhaitées [197].

I.5.3 Procédé d'extraction de l'amidon

La technologie d'extraction de l'amidon est un ensemble d'opérations unitaires, à savoir : le lavage, broyage par voie humide, le tamisage, la décantation et le séchage.

Les principales étapes sont:

- **Nettoyage** pour éliminer les contaminants des lots tels que le maïs concassé, pierres, poussières et grains étrangers.
- **Trempage** à 50°C, pour 40-50 heures et à un pH acide par addition de l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique puis traité avec du dioxyde de soufre afin d'obtenir le relâchement de la matrice de protéines et la libération de la consécquence soluble, le gonflement des grains par l'absorption d'eau (teneur en eau augmente de 15 à 45%), est commandé par la fermentation des bactéries lactiques. La croissance des bactéries lactiques empêche également le développement des micro-organismes indésirables.
- **Broyage et séparation de germes** (dégermination).
- **Séparation de gluten** à partir de lait d'amidon par des séparateurs centrifuges continus et successifs.
- **Raffinage** d'amidon avec hydrocyclone qui est un dispositif qui utilise la force centrifuge pour séparer des particules les plus lourdes que l'eau.

- **Déshydratation et séchage** avec un Sèche Flash. L'humidité du résidu de durée de vie optimale ne doit pas dépasser 14 %.

Les méthodes d'extraction sont à peu près similaires pour les autres amidons bien que certains pourraient différer légèrement par leurs désignations pour s'adapter au produit donné [198].

I.5.4 La structure de l'amidon natif

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- l'amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon
- l'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique [199]. La farine d'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines (amidon) et des matières minérales . La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau I.9).

Tableau I.9 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques

Source botanique	Amylose [%]	Amylopectine[%]
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Ris	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

I.5.4.1 L'amylose

L'amylose est un polymère à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glucidiques (Figure I.12). La conformation et le mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène [200].

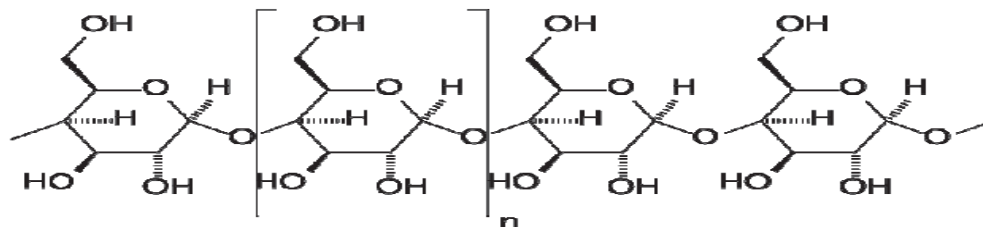


Figure I.12 : Structure de l'amylose

I.5.4.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié, composé de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose liées par des liaisons glucidiques α -1,4 mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons α -1,6 glucidiques aux points de ramifications, formant ainsi une molécule arborescente (Figure I.13).

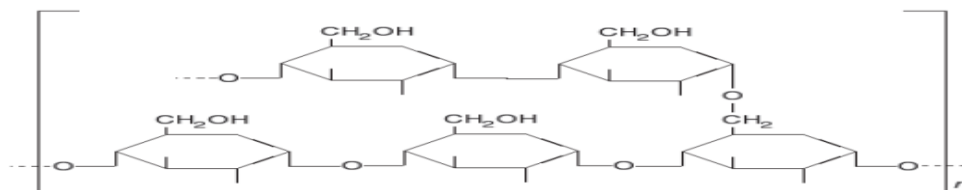


Figure I.13 : Structure de l'amylopectine

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées ; il en résulte la formation de sorte de grappes plus ou moins étagées [201,202]. Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

I.5.4.3 Structure des granules d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (figure I.14) [203].

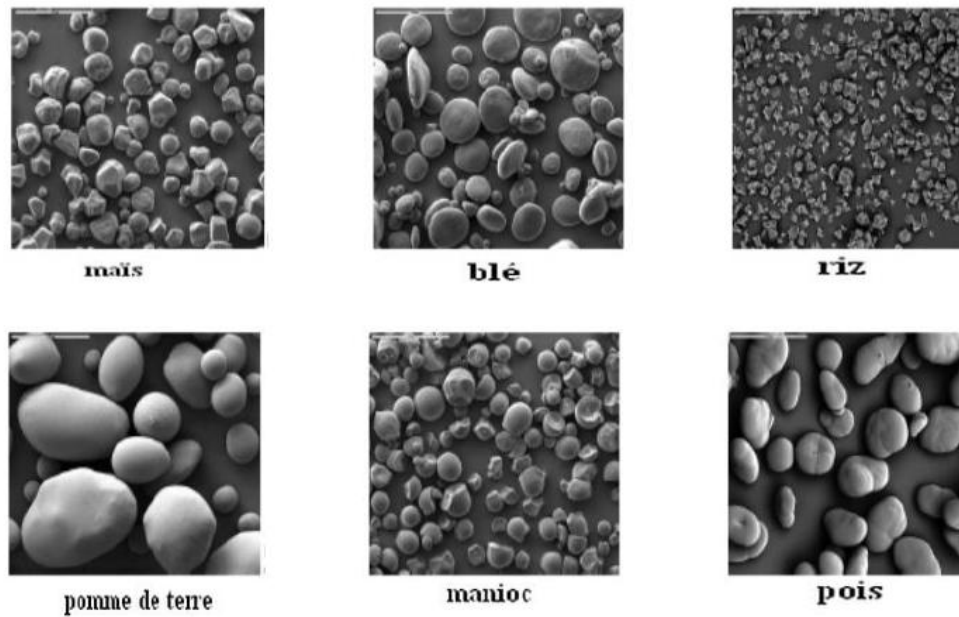


Figure I.14 : Grains de différents amidons observés en MEB (grossissement x 280) [204]

Les granulés d'amidon sont organisés macroscopiquement en anneaux (Figure I.15), avec des alternances d'anneaux cristallins et d'anneaux amorphes [205]. Les zones amorphes sont composées d'amylose libre, et d'eau liée [206]. Les zones cristallines sont constituées uniquement d'amylopectine. L'organisation dépend donc de la manière dont sont associées les molécules d'amylose et d'amylopectine.

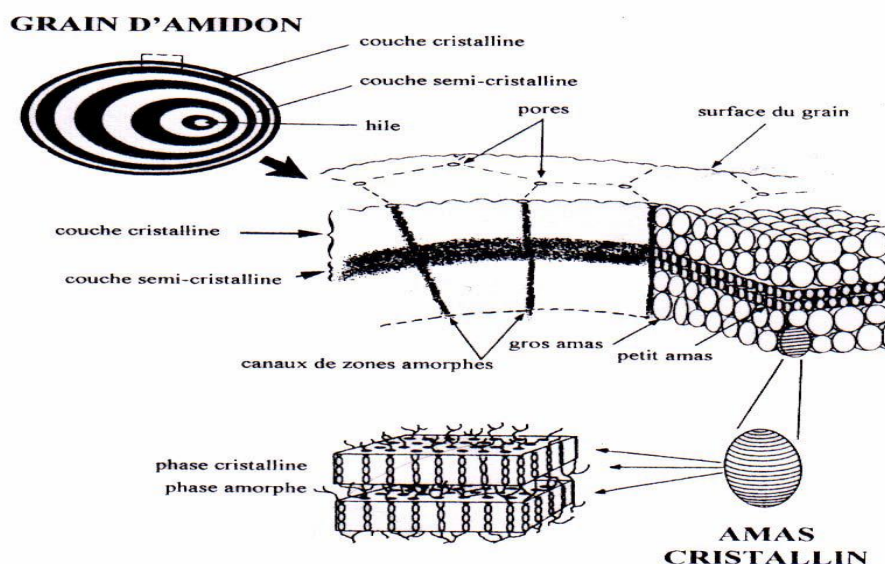


Figure I.15 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon [207]

I.5.5 Propriétés physico-chimiques de l'amidon

I.5.5.1 Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres.

Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'oeuf, les crèmes aux oeufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [208].

I.5.5.2 Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, Enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de

L'amidon qui conduit à la formation de dextrine. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes[208].

I.5.6 Elaboration des matériaux à base d'amidon

I.5.6.1 Gélatinisation

La première étape de mise en œuvre d'un matériau à base d'amidon est la gélatinisation ou déstructuration de la partie semi-cristalline des grains d'amidon. Elle s'obtient sous excès d'eau (>50%) et pour des températures supérieures à 60°C. La gélatinisation peut également être obtenue en jouant sur la variable pression [209]. La gélatinisation est définie en trois étapes (Figure I.16): la sorption (gonflement du grain), l'empesage (gélatinisation du grain) et la dispersion (solubilisation).

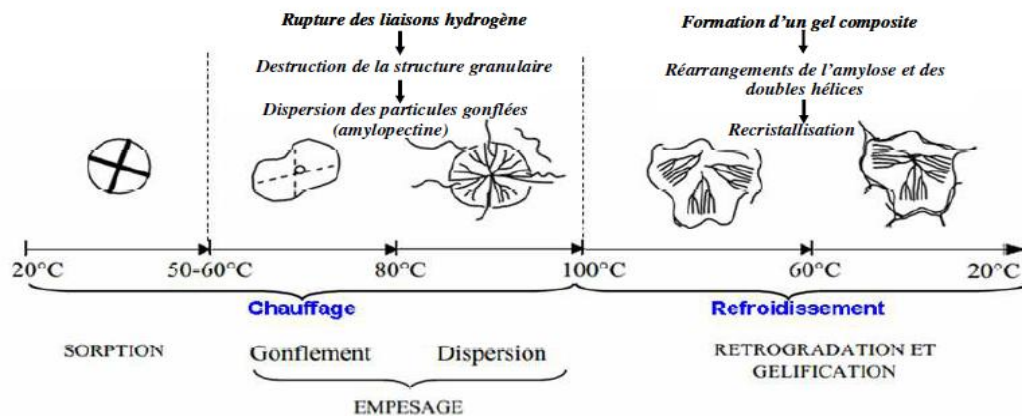


Figure I.16 : Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon [210]

Selon l'espèce botanique et le type cristallin de l'amidon natif, les conditions de gélatinisation diffèrent [211] :

- Amidon de blé: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = [50-80]^{\circ}\text{C}$
- Amidon de pomme de terre: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = 55^{\circ}\text{C} - 78^{\circ}\text{C}$.
- Maïs cireux: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = (64^{\circ}\text{C} - 82^{\circ}\text{C})$
- Amylomaïs: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = (66^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C})$.

I.5.6.2 Plastification

- **Principe :** La plastification consiste à améliorer la ductilité du matériau (allongement à la rupture) et plus généralement son comportement face à une sollicitation mécanique. D'un point de vue thermodynamique, la plastification diminue la température de transition vitreuse du matériau.
- **Type de plastifiants :** Les plastifiants doivent avoir une bonne solubilité et une bonne mobilité avec le polymère à plastifier. L'amidon étant un matériau polaire à travers ses groupements hydroxyles, l'eau est ainsi son meilleur plastifiant. Les matériaux à base d'amidon sont plastifiés à l'aide de composés non-volatils qui permettent de fixer un degré minimum de plastification. Les principaux plastifiants étudiés sont les suivants:
 - Les sucres : xylitol, fructose, glucose (Mathew et al. 2002; Zhang et al. 2006)
 - Les polyols : glycérol, glycols, sorbitol, maltitol, etc... (Lourdin et al. 1997; Mali et al. 2005; Talja et al. 2007)
 - L'urée, acétamide, formamide (Ma et al. 2005; Huang et al. 2006)
 - Les acides aminés (Stein et al. 1999)

I.5.6.3 Mise en forme des matériaux

Les techniques de mises en oeuvre des matériaux à bases d'amidon comme l'extrusion, l'injection, le casting, sont identiques aux techniques utilisées dans le domaine des polymères traditionnels. Néanmoins la mise en oeuvre des matériaux à base d'amidon est bien plus compliquée et difficile à contrôler du fait de ses propriétés particulières: haute viscosité, hydrophilie, rétrogradation, etc.

a) Le procédé d'extrusion

L'extrusion est une technique classique de transformation et de mise en oeuvre des polymères synthétiques. Appliquée à l'amidon, elle provoque la perte de la structure granulaire de l'amidon à travers le traitement thermomécanique et permet d'obtenir un matériau amorphe.

b) Le casting

Le phénomène de gélatinisation de l'amidon à température et en présence d'excès d'eau permet l'obtention de films par casting aqueux. Les films sont obtenus à partir de suspensions aqueuses de 1 à 6% d'amidon natif et selon deux techniques principales :

- En réacteur de type Brabender sous pression atmosphérique par traitement thermomécanique à 90-95°C [212] avec suivi du couple mécanique de mélange.
- En réacteur haute pression : chauffage sous pression et sous atmosphère inerte à 120-140°C [213-215].

La solution obtenue est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et laissée à température ambiante ou à température plus élevée (prévention de la recristallisation) pour évaporer le solvant plus ou moins rapidement.

I.5.7 Le vieillissement des matériaux à base d'amidon

En plus du taux de plastifiant utilisé, les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon sont influencées par les conditions de stockage. Trois facteurs sont susceptibles de provoquer des modifications au niveau de la structure de l'amidon:

- La température
- Le temps
- L'humidité relative du conditionnement

L'amidon peut subir deux types de vieillissement en fonction de la température de stockage :

- Vieillissement physique ;
- Vieillissement par rétrogradation.

Plusieurs auteurs ont montré que le vieillissement physique pour des matériaux à base d'amidon se produit à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) contrairement à la rétrogradation qui est observée à des températures supérieures à la T_g [216]. Selon [217], le phénomène de vieillissement physique de l'amidon est le même que celui observé dans le cas des polymères d'origine synthétique.

I.5.8 Modifications chimiques de l'amidon

L'amidon peut être modifié chimiquement du fait de la présence des nombreux groupes hydroxyles tout au long des chaînes d'amidon. Tomasik et al. [218] ont réalisé une revue très complète sur les diverses modifications chimiques par voie solvant que l'on peut effectuer sur l'amidon. On peut citer par exemple diverses réactions telles que : l'oxydation, la réduction, l'éthérisation, l'acétalisation, l'estérification, l'acétylation ou encore l'halogénéation.

chapitre II

Caractérisation des adsorbants

I.1 Introduction

Ce chapitre expose les procédures expérimentales concernant les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présenterons en premier lieu, la préparation des adsorbants et les techniques de caractérisation des adsorbants et du dosage des ions métalliques et colorant (bleu de méthylène), en l'occurrence la spectrophotométrie ultraviolet/visible. Nous évoquerons aussi les techniques de caractérisation des solides telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB).

En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des adsorbats sur les deux matériaux

I.2 Préparation des matériaux

L'armoise et *Stipa tenacissima* sont présentes sur la figure II.1 et II.2. Environ 1kg de matériau a été préparé en vue de la réalisation des essais de caractérisation et l'adsorption. La préparation du matériau comporte quatre étapes : séchage, broyage, lavage, traitement chimique.

I.2.1 Séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé jusqu'à masse constante au moyen d'une étuve, entre 40 et 50°C. Ce protocole a été pratiqué en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

I.2.2 Broyage

Le broyage a été réalisé en vue d'obtenir des matériaux homogènes. Ce dernier a été effectué à l'aide d'un broyeur à couteaux (type SM100). Le matériau broyé a été tamisé à un diamètre 0,25 mm.

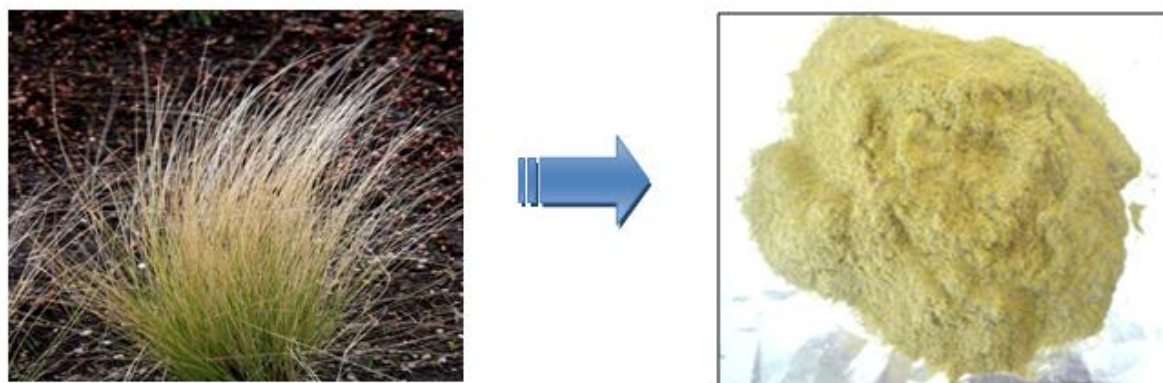


Figure II.1. Aspect de la tige de *Stipa tenacissima* avant et après broyage.

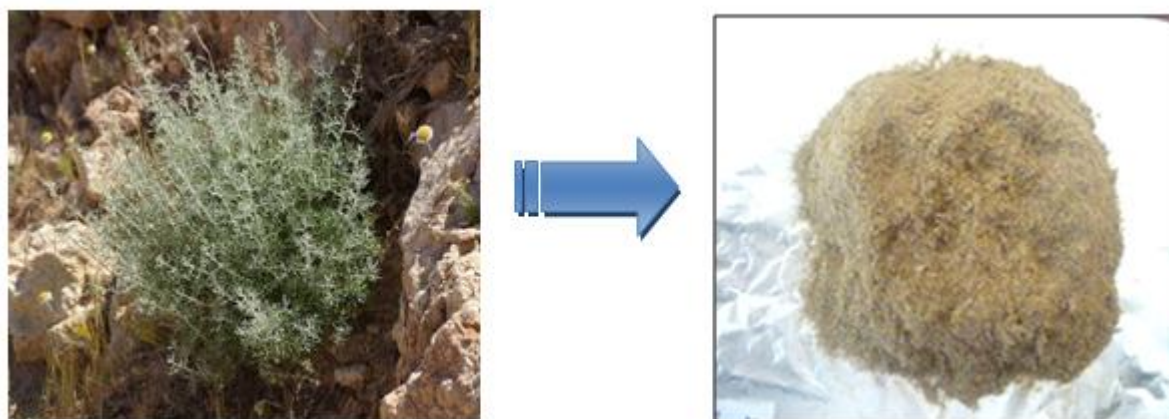


Figure II.2. Aspect de la tige de l'Artemisia herba alba avant et après broyage.

I.2.3 Lavage

Le lavage a été effectué par la mise en contact de la poudre du matériau broyé avec 2L d'eau distillée. La suspension ainsi réalisée a été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique, puis filtré à l'aide d'une membrane whatman N°4, cette opération visait à la fois l'élimination des résidus de broyage et l'évaluation de la fraction soluble. Au terme du lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés entre 40 et 50°C jusqu'à masse constante.

I.2.4 Traitement chimique de l'adsorbant

On mélange chaque fois 250 cm³ de la solution de soude (1N) pour le traitement dans un ballon mono-cône 500 cm³ avec 70g du matériau traité physiquement. A l'aide d'un chauffe ballon on laisse le mélange bouillir pendant une heure à reflux. Après refroidissement le mélange est filtré avec du papier filtre et du verre fritté, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat. La filtration c'est opérée avec une pompe à vide modèle et une fiole de filtration pour accélérer le travail.

A la fin du traitement physique et chimique ont été retenus quatre échantillons pour l'étude de la rétention des colorants en milieux hydriques.

Les échantillons sont désignés par :

ARNT : Armoise non traité

ARN : Armoise traité avec la soude

ALNT : Alfa non traité

ALN: Alfa traité avec la soude

Enfin, les supports obtenus sont stockés dans un dessiccateur pour l'utilisation.



Figure II.3 : Montage expérimentale de traitement chimique des adsorbants

I.3. Caractérisation des adsorbants

I.3.1 Taux de cendre

Il permet de connaître le taux de la matière minérale dans l'adsorbant.

➤ **Calculer du taux de cendres**

L'estimation du taux de cendres associées à un composé organique permet de déterminer massivement le taux d'impuretés inorganique contenu dans celui-ci. Il se calcule de la manière suivante [219].

$$\text{taux de cendres (\%)} = (W_c / W_s) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

W_c est la masse de l'échantillon après calcination pendant 6 h à 800°C.

W_s est la masse de l'échantillon après séchage pendant 16h à 80°C.

Tableau II.1 : Les valeurs de taux de cendres des deux matériaux

adsorbants	taux de cendres (%)
A.herba alba	5.28
S.tenacissima	2.12

I.3.2 Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les adsorbants en adsorption en phase liquide). Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le pH_{pzc} > pH, la surface

d'adsorbant est chargée positivement, et lorsque $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$ la surface d'adsorbant est chargée négativement [220,221].

I.3.2.1 Mode opératoire

Cette méthode consiste à ajusté le pH (valeurs comprises entre 2 et 12) d'une série de solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml (par HCl 1N ou NaOH 1N) .Lorsque le pH des solutions de NaCl est fixe, on additionne 0.05g d'adsorbant. L'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures, et le pH final est mesuré.

Nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice est le pH_{PZC} de notre matériau, comme montré sur la figure II.3 et II.4.

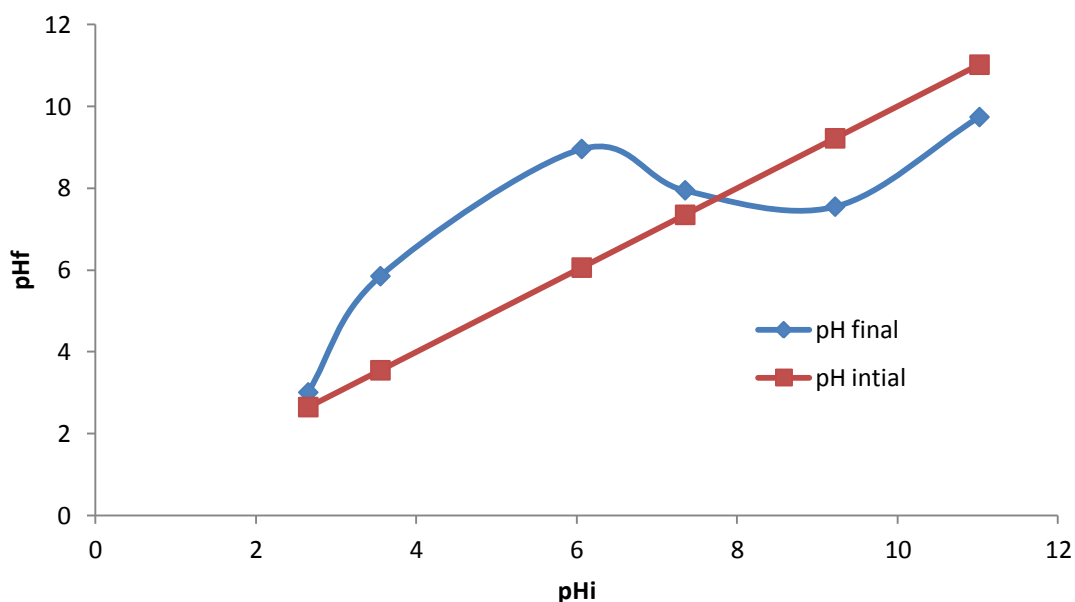


Figure II.4: Point de charge nulle de ALN

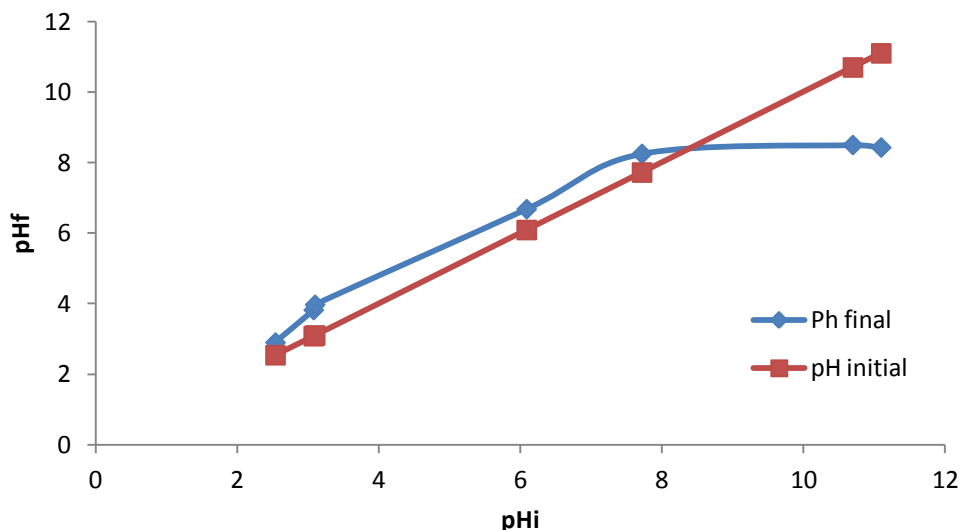


Figure II.5 : Point zero charge de ARN

En vue de ces résultats, il semble que le traitement de ces adsorbants par la soude confère aux deux biomasses des charges négatives respectivement au delà de $\text{pH} = 7,7$ et $8,3$ pour la poudre d'alfa et l'armoise respectivement. Alors que, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement. La valeur du pH_{pznpc} est directement liée à la nature des particules solides.

Concernant les deux adsorbants, cette charge résulte de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupements fonctionnels tels que les fonctions carboxyliques de l'acide galacturonique ou les groupements fonctionnels de certains acides aminés constitutifs des protéines. En effet, les valeurs du point de charge nulle des ces suspensions étudiées révèlent une grande similarité de comportement entre les deux matériaux.

I.3.3. Evaluation de l'aire spécifique par le bleu de méthylène

L'établissement de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène permet de déterminer la surface spécifique du matériau hydraté.

La linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant selon l'équation de Langmuir nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption (Q_m) celle-ci est relié à la surface S par l'équation suivante [222,223] :

$$S_{\text{MB}} = (Q_m \times a_{\text{MB}} \times N_A \times 10^{-20}) / M \quad (\text{II.2})$$

S_{MB} : la surface spécifique dans 10^{-3}g/m^2 ;

Q_m : le nombre de molécules de bleu de méthylène adsorbées à la monocouche en mgg^{-1} .

a_{MB} : la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène = $197,2 \text{ \AA}^2$.

N_A : le nombre d'Avogadro, $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M : le poids moléculaire du bleu de méthylène $373,9 \text{ g. mol}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux traités selon le modèle de Langmuir, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption Q_{max} .

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max} c_e}$$

L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux adsorbants est représentée sur les Figures suivantes.

Tableau II.2 : Les paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM sur ALN et ARN

Enchantions	Q_{max} (mg/g)	b	R^2
ALN	20,284	1.575	0.99
ARN	15.337	4.725	0.990

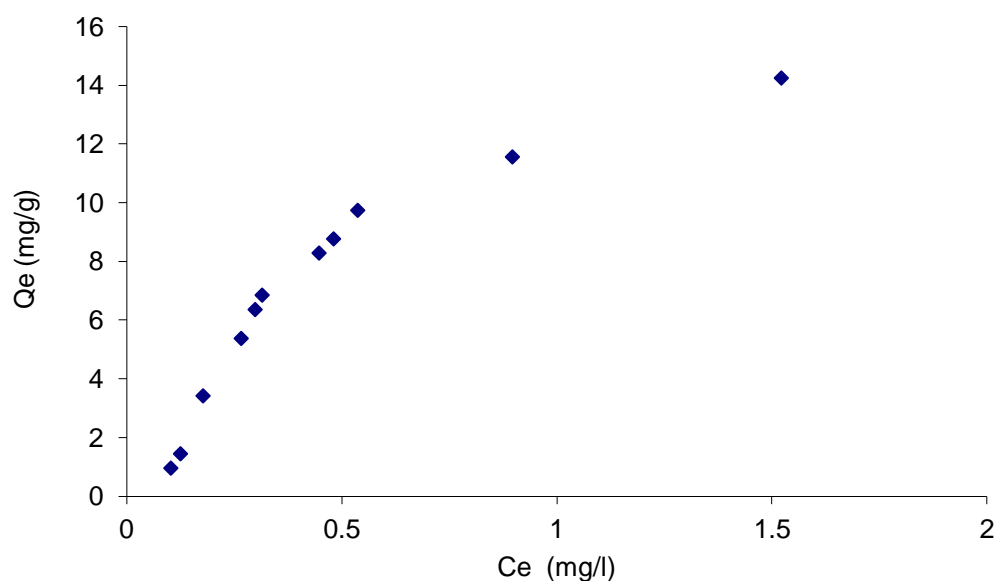


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur ALN

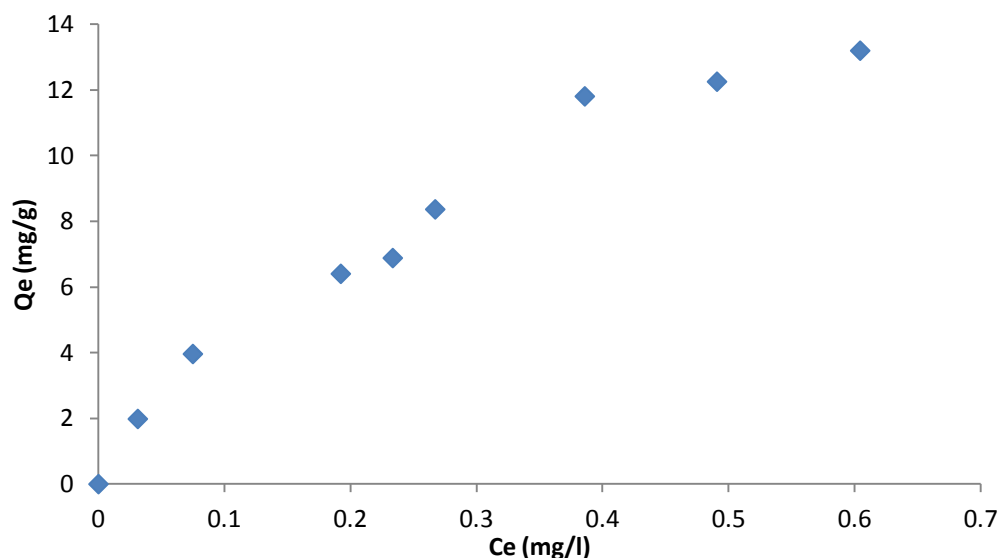


Figure II.7 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur ARN

Les valeurs de la surface spécifique calculée sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Les valeurs de la surface spécifique des deux matériaux

Adsorbants	S_{MB} (g/m ²)
A.herba alba	48,69
S. tenacissima	64.40

I.3.4 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

L'analyse de surface de l'Artimisia herba alba et stipa tenacissima par spectroscopie infrarouge (IR) pour d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des adsorbants étudiés. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type BIO RAD FTIR L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm⁻¹.

I.3.4.1 Préparation de l'échantillon

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 300 mg de KBr et 5 mg de matériau finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse de mélange

de 30 mg. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges obtenus pour l'armoise et l'alfa avant et après traitement sont données sur les figures suivantes

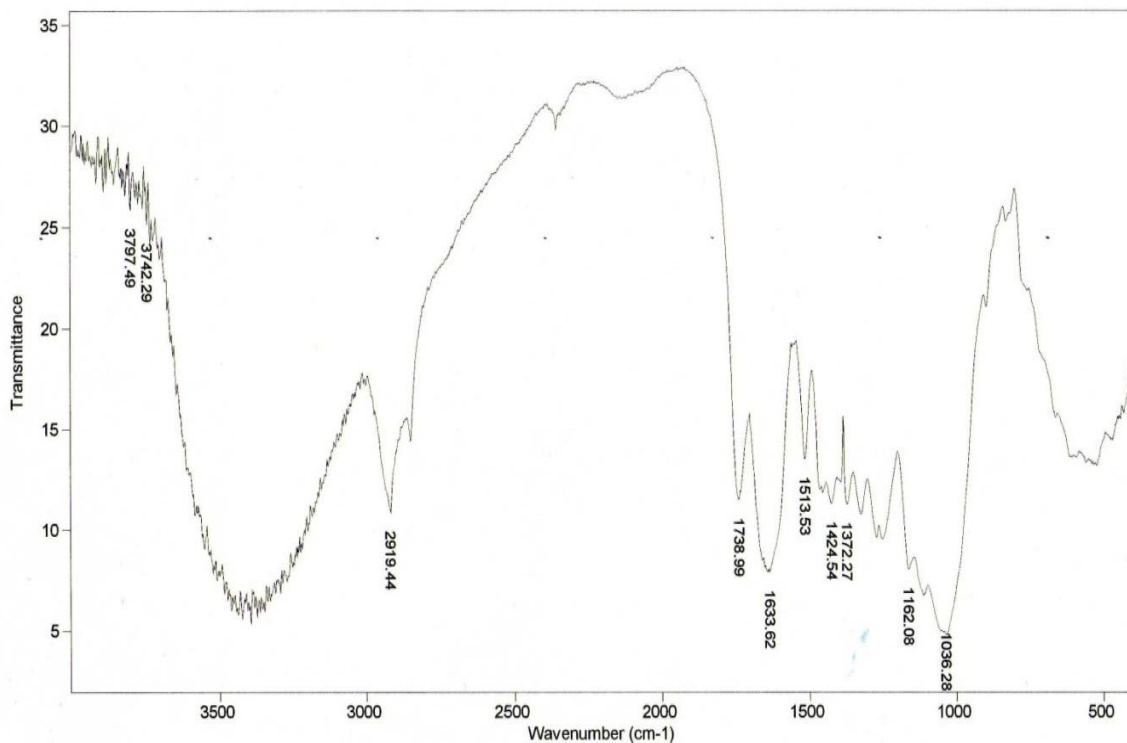


Figure II.8 : Spectre IR de l'armoise non traitée.

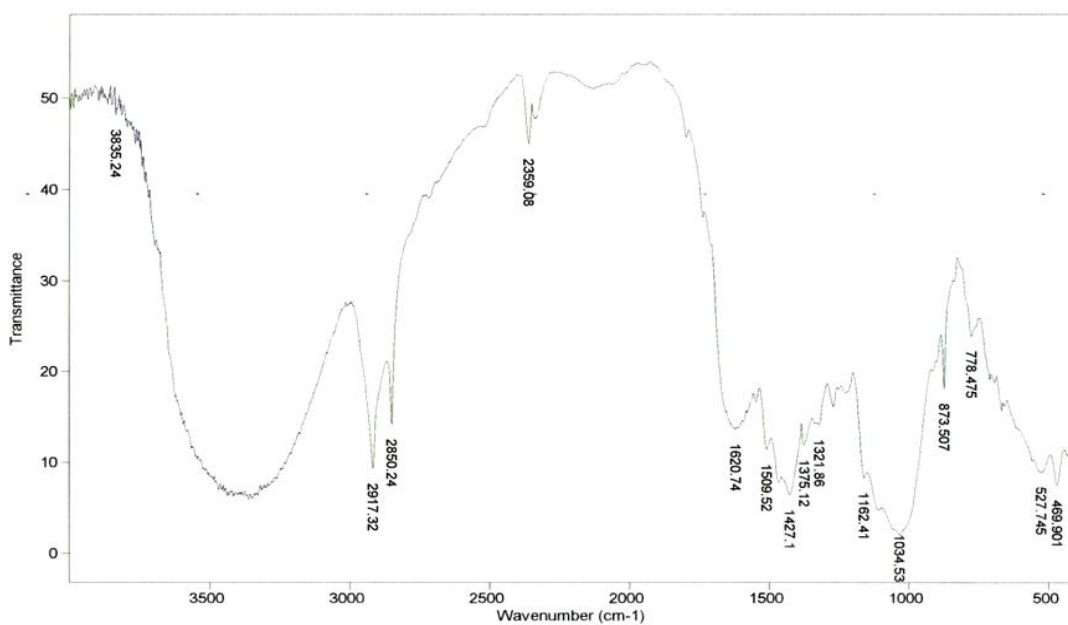


Figure II.9: Spectre IR de l'armoise traitée.

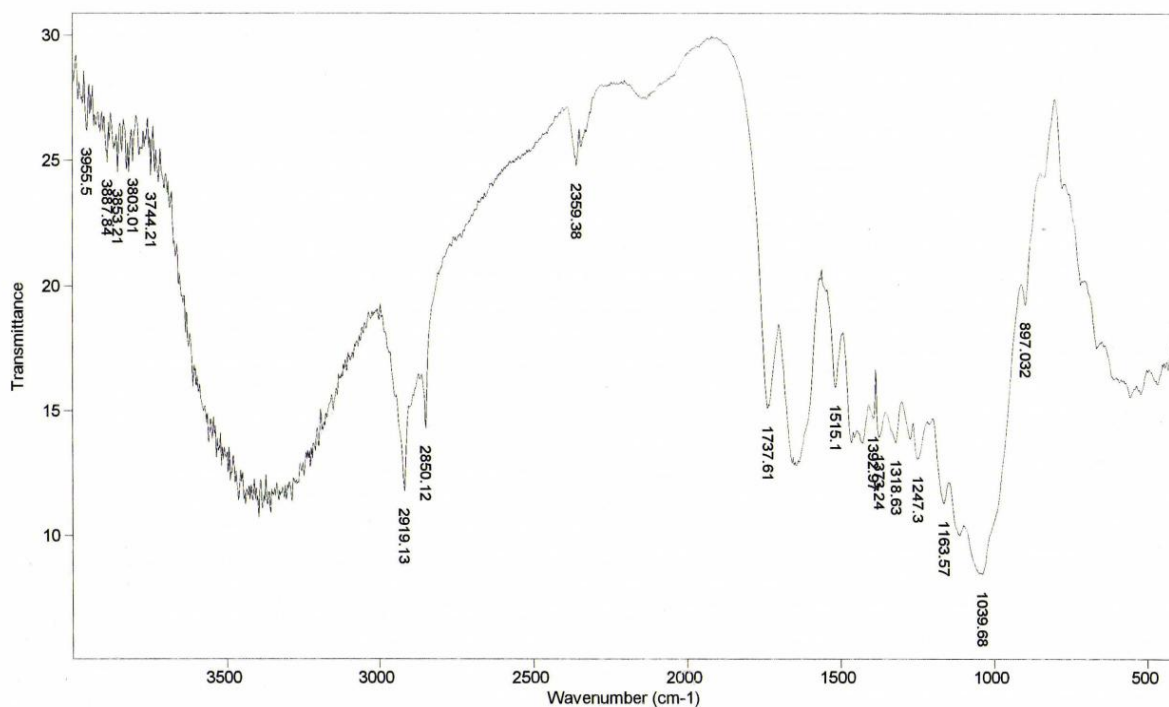


Figure II.10 : Spectre IR de l'alfa non traitée.

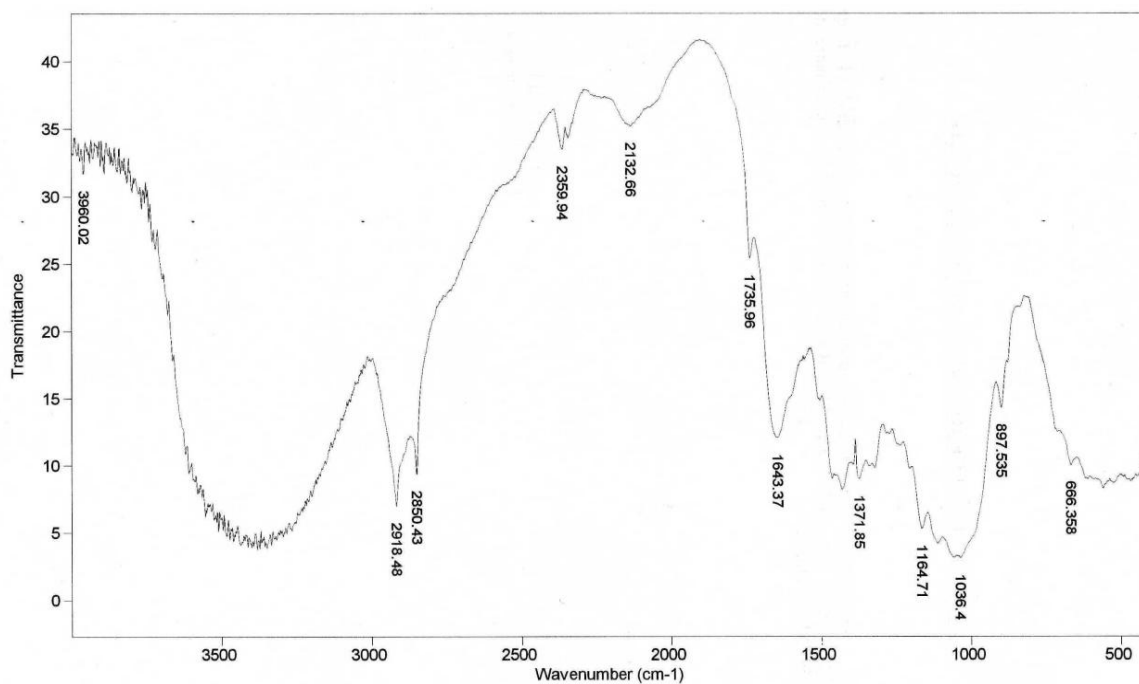


Figure II.11 : Spectre IR de l'alfa traité avec la soude ALN

Le tableau (II.4) présente les principaux pics identifiés à partir des spectres infrarouges des adsorbants avant et après traitement ainsi les fonctions chimiques qui leur sont associées.

Tableau II.4 : Fonctions de surface d'armoise avant et après traitement

l'armoise non traité.		l'armoise traité	
Nbre d'onde cm^{-1}	Structure associée	Nbre d'onde cm^{-1}	Structure associée
3480	Vibration de la liaison OH de la cellulose et hémicellulose	3480	Vibration de la liaison OH de la cellulose et hémicellulose
2919	CH des chaines de la cellulose	2918	CH des chaines de la cellulose
2850	Liaison CH_2 élongation symétrique	2850	Liaison CH_2 élongation symétrique
1738	vibration d'élongation du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des lignines		
1633	vibration de valence des carbonyles de pectine	1643	vibration de valence des carbonyles de pectine
1513	Vibration de déformation de $\text{C}=\text{C}$ de cycle aromatique de lignine.	1509	Vibration de déformation de $\text{C}=\text{C}$ de cycle aromatique de lignine.
1392	vibration de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ de lignine	1371	vibration de déformation des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ de lignine
1162	Liaison $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de cellulose	1164	Liaison $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de cellulose

Nous constatons pour le spectre infrarouge de l'armoise traité que il y a une disparition du pic 1738 cm^{-1} de groupe carbonyle associée aux substances d'hémicelluloses ou lignines, ce qui est dû à une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses en milieu alcalin, et une diminution des bandes 1620 cm^{-1} et 1509 cm^{-1} associée aux substances lignines ou pectines.

Tableau II.5: Fonctions de surface d'armoise Alfa avant et après traitement

l'Alfa non traité		L'Alfa traité	
Nbre d'onde	Structure associée	Nbre d'onde	Structure associée
3480	Liaison OH	3450	Liaison OH
2919	Liaison CH ₂	2918	Liaison CH ₂
1737	la vibration de valence du (C=O) présents dans les lignines et hémicelluloses	1735	la vibration de valence du (C=O) présents dans les lignines et hémicelluloses
1515	Liaison C=C dans le cycle aromatique de lignine.	1643	vibration de valence des carbonyles de pectine
1392	vibration de déformation des groupements -CH ₂ et -CH ₃ de lignine	1371	vibration de déformation des groupements -CH ₂ et -CH ₃ de lignine
1247	Liaison de C-O-C des polysaccharides	1164	Liaison C-O-C des polysaccharides

Nous constatons un élargissement des pics dans le spectre IR de l'alfa traité et une diminution de la bande 1735 cm⁻¹ associée aux substances d'hémicelluloses ou pectines, Une explication est une hydrolyse partielle des hémicelluloses en milieu alcalin, caractérisée par la rupture des liaisons C-O-C entre deux monomères.

I.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale basée sur la diffraction des rayons X sur un échantillon. Elle permet d'analyser la structure cristallographique des matériaux cristallins et de déterminer la taille des domaines cristallins. La diffraction n'est possible que sur la matière cristalline, autrement il s'agit de la diffusion. Les données collectées forment le diffractogramme.

Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU logiciel d'acquisition Mini flux K_αCu rayonnement (λ = 1,542 Å). La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à détecter l'intensité de rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace. L'enregistrement de l'intensité détectée est en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau [224].

Ces rayons diffractés par l'échantillon obéissent à la loi de Bragg [225] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 3})$$

Où: d_{hkl} : est la distance qui sépare deux plans orientés $\{hkl\}$ appelée distance interréticulaire

λ : est la longueur d'onde de la radiation utilisée

θ : est le demi-angle de diffraction des RX ;

n : est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

La figure (II.12) illustre cette loi :

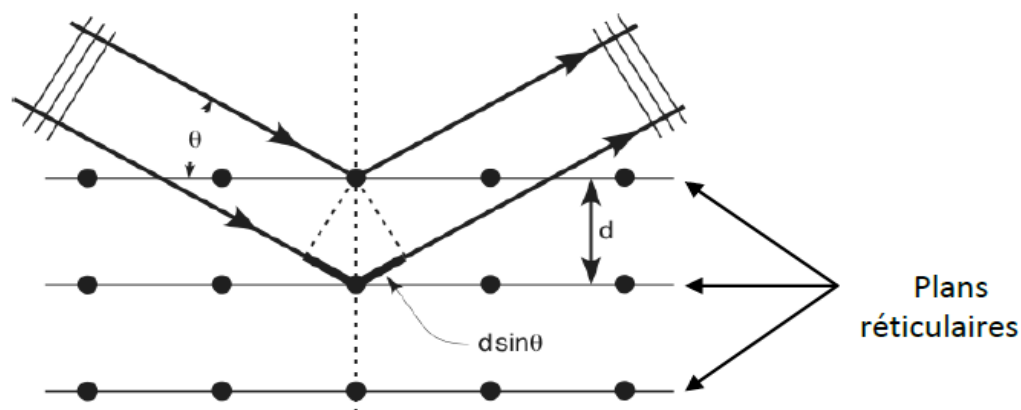


Figure II.12 : Principe de la loi de Bragg

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. Pour une meilleure lisibilité, les quatre diffractogrammes sont présentés dans les figures ci dessus, il s'agit des diffractogrammes obtenus pour des fibres traitées avec une solution de NaOH . Les résultats de diffraction des rayons X des deux matériaux bruts et traitée sont représentés sur les figures suivantes :

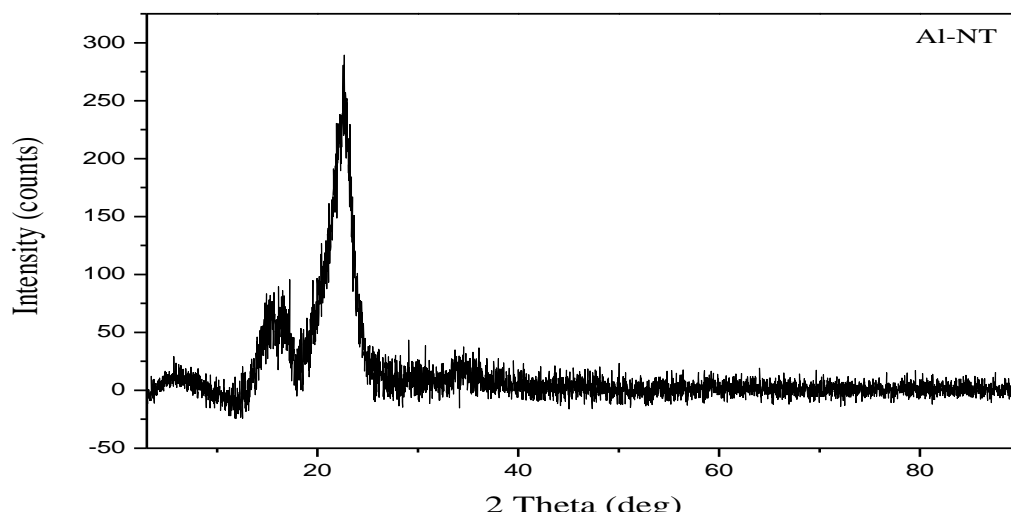


Figure II.13 : Diffractogramme de fibre d'alfa non traitée

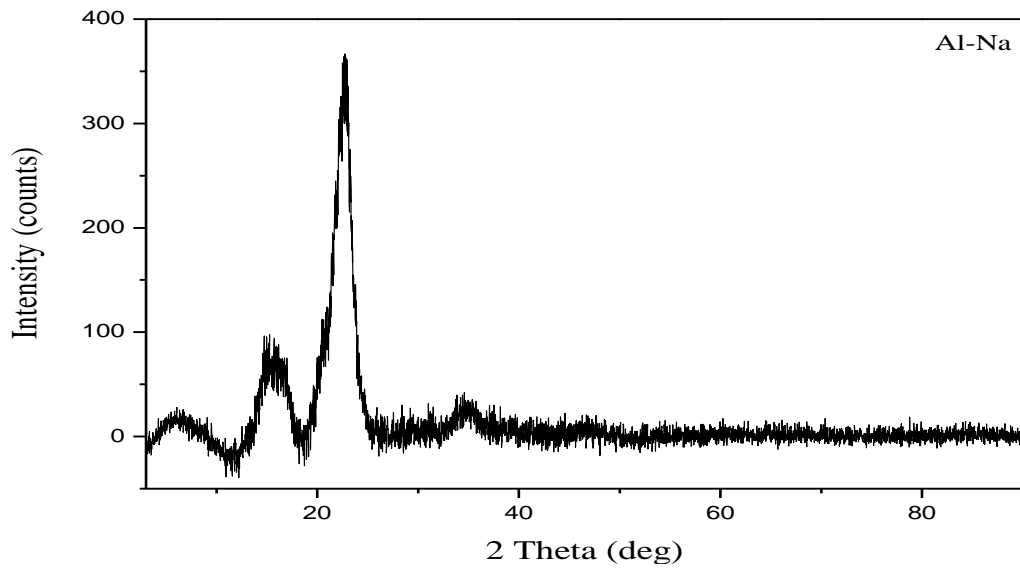


Figure II.14 : Diffractogramme de fibre d'alfa traitée

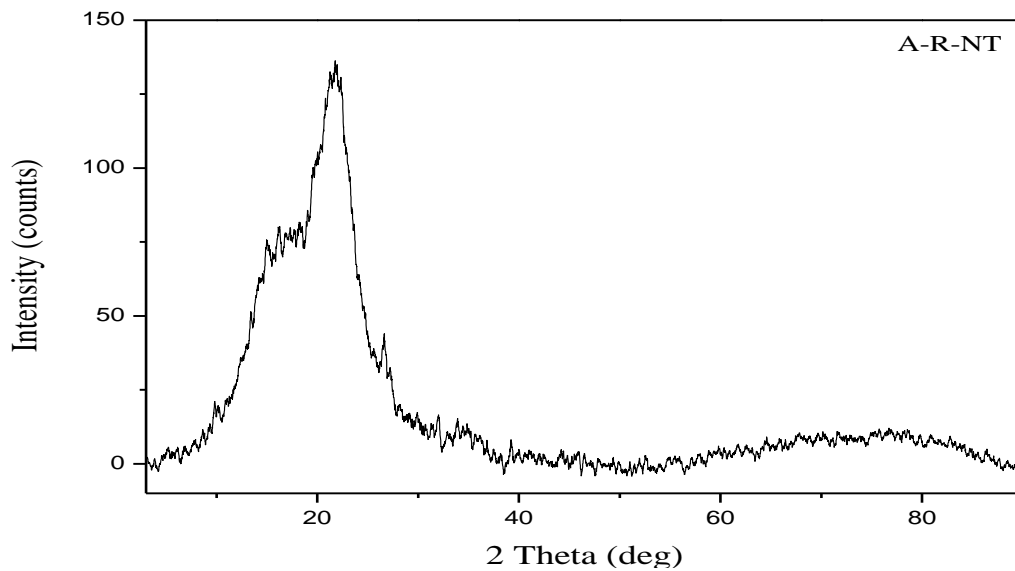


Figure II.15 : Diffractogramme de fibre d'armoïse non traitée

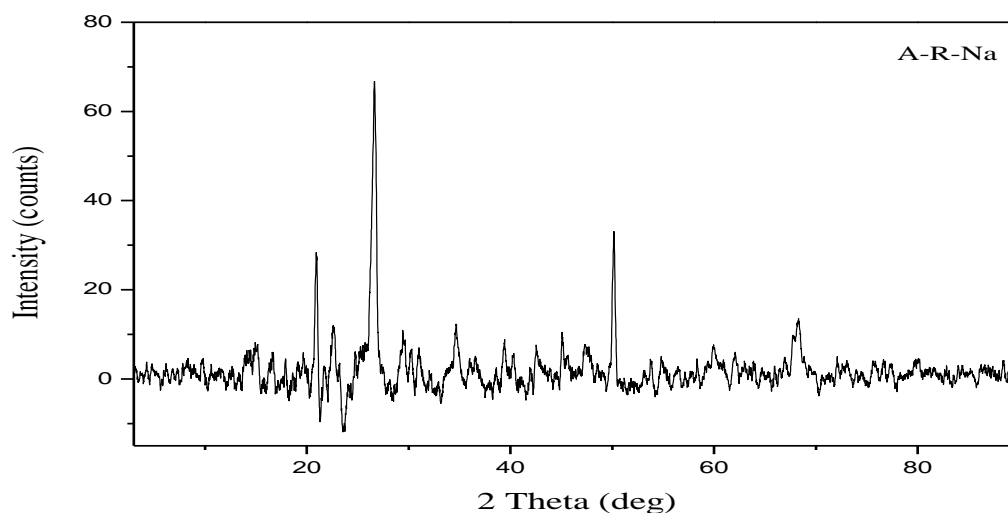


Figure II.16 : Diffractogramme de fibre d'armoise traitée

- ✓ Le diagramme de fibre d'armoise brute présente un pic intense à $2\theta = 26^\circ$ qui est attribué à la présence de la cellulose native.
- ✓ La figure II.16 présente le diffractogramme de l'armoise traité, on note sur ce diagramme l'apparition de plusieurs pic sur le diffractogramme vers $2\theta = 22, 50, 68$ qui est attribué à la présence de la cellulose native, ceci peut être expliqué par la réduction de la quantité de matériaux amorphe présent dans poudre d'armoise traitée (hémicellulose, graisses et cires).
- ✓ Les figures II.13 et II.14 présentent les diffractogrammes de fibre d'alfa non traité et traité, les diagrammes présentent tous un pic intense à $2\theta = 23^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques $[0\ 0\ 2]$ de la cellulose I β . Un autre pic moins intenses est observé à des angles $2\theta = 17^\circ$ qui correspond respectivement au plan cristallin $[\bar{1}\ 1\ 1]$ de la cellulose II. Deux autres pics situés à 35° et 47° , de faible intensité, correspondent respectivement aux plans cristallographiques de la cellulose $[\bar{2}\ 3\ 1]$ et $[\bar{4}\ 1\ 2]$. Le pic à 47° visible pour la fibre non traité, a disparu pour la fibre traité, probablement à cause d'une dégradation partielle de la cellulose [226,227].

I.3.6 Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [228]. Un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

I.3.6.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser [229]. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

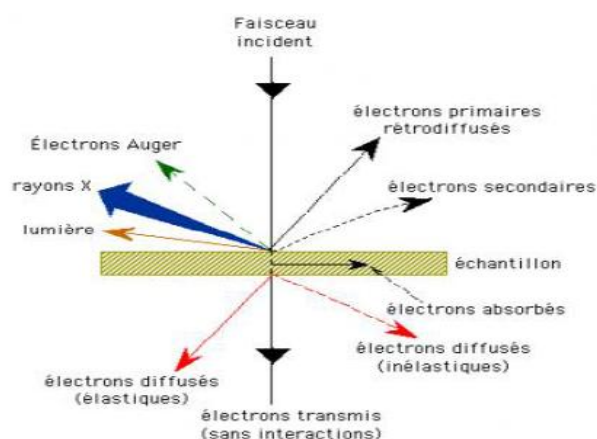


Figure II.17 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

I.3.6.2 Résultats

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la surface des fibres et ainsi observer les changements morphologiques survenus après le traitement chimique (Figure II.18 et II.19).

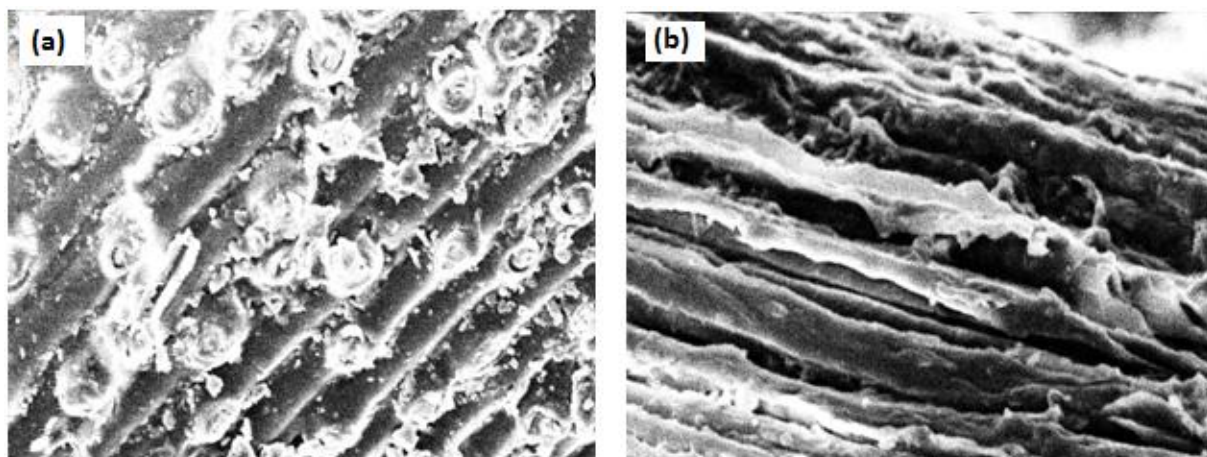


Figure 11.18 : MEB de l'Alfa non traitée (a) (agrandissement 2000x) et l'alfa traitée (b) (agrandissement 1000x).

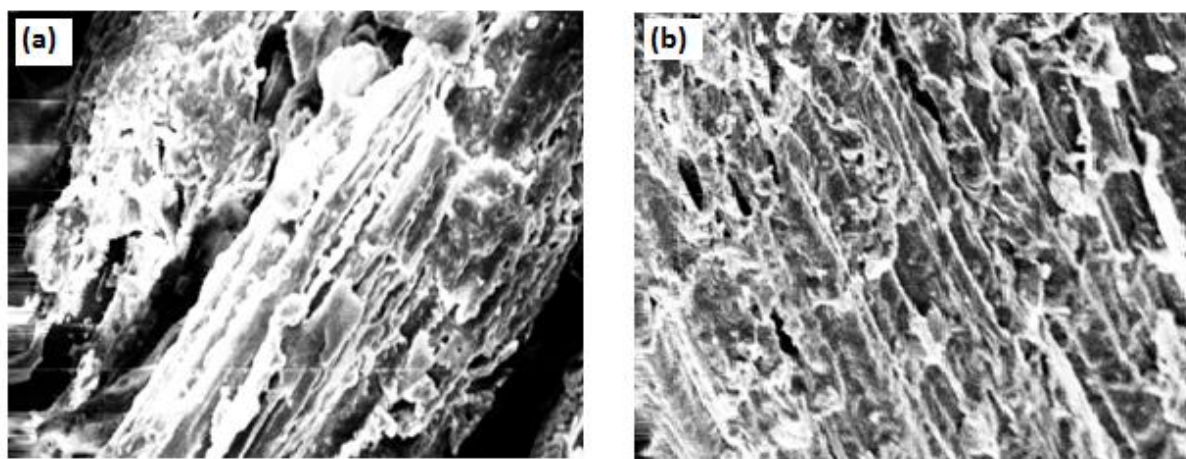


Figure 11.19 : MEB de l'Armoise non traitée (a) (agrandissement 1K) et l'armoise traitée (b) (agrandissement x 1000).

Le cliché obtenu pour les fibres naturelles de l'Artimisia et stipa révèle la présence d'impuretés en surface, provenant probablement de cires et de graisses naturelles alors que le cliché obtenu après un traitement à la soude conduit à une surface exempte d'impuretés. Des études précédentes ont en effet montré que le traitement à la soude va nettoyer la fibre en surface et séparer les fibrilles en dégradant les constituants amorphes, tels que les lignines, les hémicelluloses et les pectines. Ce traitement va aussi dissoudre les cires et les graisses. Le résultat global de ce traitement est une augmentation à la fois de la surface libre des fibres et de leur rugosité de surface. La surface est en général bien propre, quant aux fibres, elles sont cylindriques et parallèles les unes par rapport aux autres mais encore collées malgré la disparition quasi totale des composants non cellulosiques.

chapitre III

Etude de l'adsorption des ions métalliques

I.1. Introduction

Comme mentionné auparavant, la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le cadmium et le plomb. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou formation d'hydrate sur la surface [230,231].

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes adoptées pour l'analyse des cations métalliques, la préparation des solutions, ainsi que l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels des polluants inorganiques contenues dans l'eau tels que des cations de métaux lourds.

I.2 Méthodologie expérimentale

I.2.1 Principe

Dans le but de la valorisation des espèces naturelles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention des espèces métalliques. Cette étude repose sur la proposition de deux supports naturels qui sont les tiges d'*Artemisia herba alba* et *Stipa tenacissima*. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption des polluants cités ci-dessus à après avoir subi des traitements consistant en des activations chimiques. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ces traitements sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux.

I.2.2 Préparation de la solution métallique

Les solutions mères de concentration 1g/L du plomb et cadmium sont préparées à partir des sels correspondants tels que les nitrates de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Les solutions étudiées sont préparées par des dilutions successives des solutions mères jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide nitrique HNO_3 (0.1N) et la soude caustique NaOH (0.1N), tout en mesurant ses valeurs initiale et finale à l'aide d'un pH-Mètre «Prolabo». Tous les sels utilisés sont de qualité analytique reconnue « Merck »

I.2.3 Méthodes d'analyse

I.2.3.1 La spectrométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique permet de doser des éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités.

L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

I.2.3.2 Principe

Le principe de fonctionnement de l'appareil est alors le suivant : la source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié.

Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation. Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [232].

I.2.3.3 Protocole du dosage

1. Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;
2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance;
3. Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation;
4. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc;
5. Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser;
6. Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration;

7. Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration à partir de la courbe d'étalonnage [232].

d) Préparation des solutions d'étalonnage

Une série de solutions des sels de concentrations bien déterminées ont été préparés à partir de la solution mère 1000mg/l, par dilutions successives en vue de l'établissement des courbes d'étalonnage aux longueurs d'ondes correspondantes.

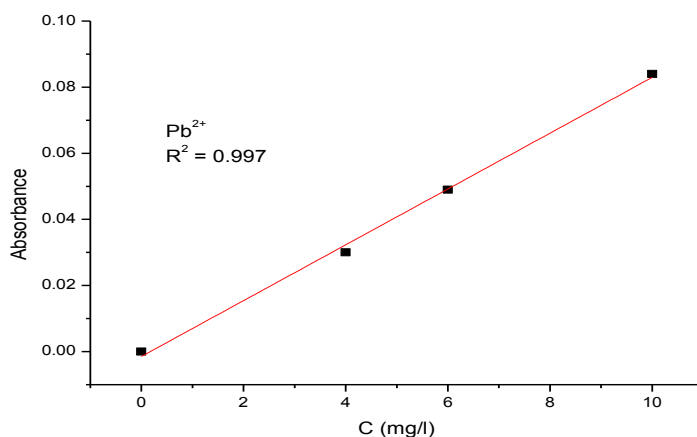


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de plomb

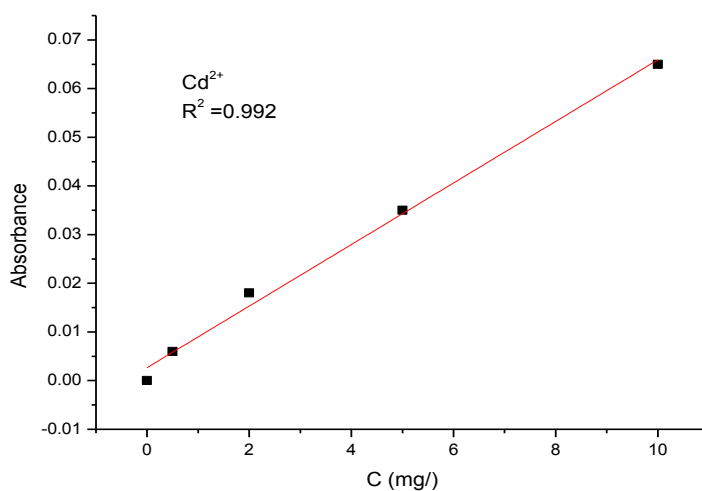


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de cadmium

I.3 Cinétique d'adsorption des métaux

Les études d'adsorption métallique dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre les ions et le matériau [233].

Clairement, puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important

sur le taux de ce transfert de matière. L'étude expérimentale de l'adsorption de plomb, c'est effectuée à une température ambiante de 20°C. Des solutions de 25ml contenant les ions métalliques de concentration de 10 mg/l sont mis en contact avec une quantité de 50mg d'adsorbant dans une fiole conique sous agitation, pendant différentes périodes de temps de contact: 10; 20; 30; 40; 60; 90 min. Lorsque l'état d'équilibre de la solution ainsi préparée sera atteint, la solution sera filtrée ensuite et analysée par spectrophotomètre d'absorption atomique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau (équation III. 1) ou par le taux d'adsorption des ions métalliques (exprimé en pourcentage) selon l'équation III.2 :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{III.1})$$

$$R = (C_0 - C_e) \cdot 100\% / C_0 \quad (\text{III. 2})$$

Où :

Q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

V : Volume de solution (l).

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

C_0 : Concentration massique initiale de soluté ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

m : Masse d'adsorbant (g).

Les résultats de l'étude cinétique sont exprimés en courbes $Q_e=f(t)$.

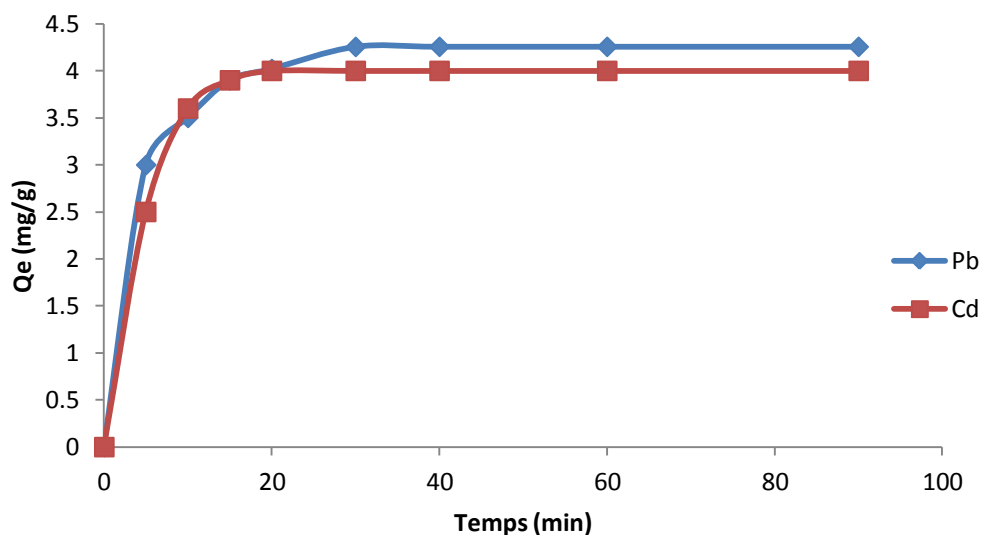


Figure III.3 : Cinétique d'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur ARN (2g/l, pH= 4, T=20°C)

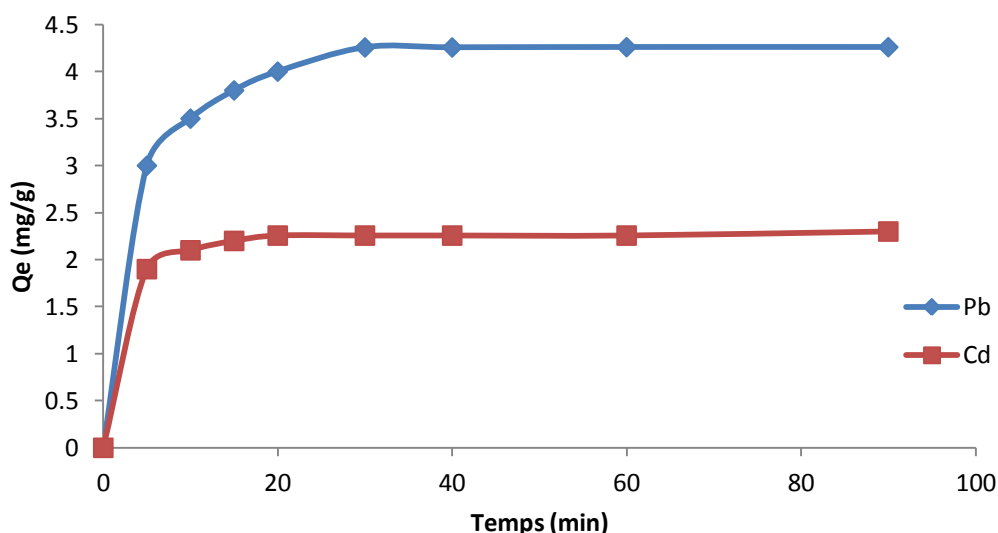


Figure III. 4 : Cinétique d'adsorption de Cd^{2+} et Pb^{2+} sur ALN
(2g/l, pH= 4, T=20°C)

Selon ces résultats nous pouvons constater que les deux courbes présentent la même allure. Les courbes sont constituées de deux parties :

- ✓ 1^{ère} partie : Il y a une augmentation rapide de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} durant 10 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ces ions métalliques sur la surface de l'adsorbant correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- ✓ 2^{ème} partie : On observe qu'il y a une augmentation lente de la quantité adsorbée des ions métalliques jusqu'au temps d'équilibre. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.
- ✓ L'adsorption des métaux séparément (repris sur les figures III.3 et III.4) montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 mn pour les ions du plomb avec un taux d'adsorption de 85,12 et 85.14% pour ARN et ALN respectivement. Alors pour les ions de cadmium on note un taux d'adsorption de 80 % et 45.14% pour ARN et ALN respectivement avec un temps de contact de 30 et 20 mn pour ARN et ALN respectivement.
- ✓ On remarque que la quantité des ions cadmium adsorbée à l'équilibre par les tiges d'alfa est plus faible que sur les tiges d'armoise. Ce résultat peut être expliqué par la différence qui existe entre la surface spécifique développée par chaque matériau.

I.4 Modèles cinétique

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation. Les modèles les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

I.4.1 Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le modèle de pseudo-premier ordre défini par Lagergren est décrit par Chang et al et Sivaraj et al. [234,235]. La première équation de vitesse mis au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide [236]. Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée [237], où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur terre battue .

Le modèle de pseudo-premier ordre est généralement donné par les équations suivantes:

$$\frac{dq}{dt} = k_1' (q_e - q_t) \quad (\text{III. 3})$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1' t}) \quad (\text{III. 4})$$

L'intégration des équations aux conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ [238], peut être linéarisée sous forme :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e} \cdot \left(\frac{1}{t}\right) \quad (\text{III.5})$$

Le tracé de $1/q_t$ en fonction de l'inverse du temps $1/t$ donne une droite de pente k_1/q_e et d'ordonnée à l'origine $1/k_1q_e$. Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau III.1. Les droites obtenues par traitement des données expérimentales sont représentées sur les figures suivantes.

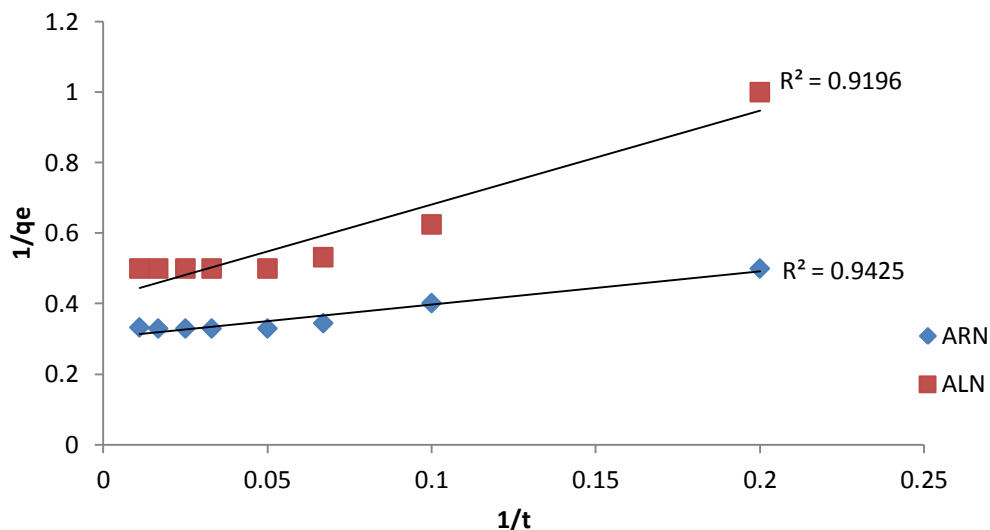


Figure III.5 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Pb^{2+} sur ARN et ALN (2g/l, pH= 4, T=20°C)

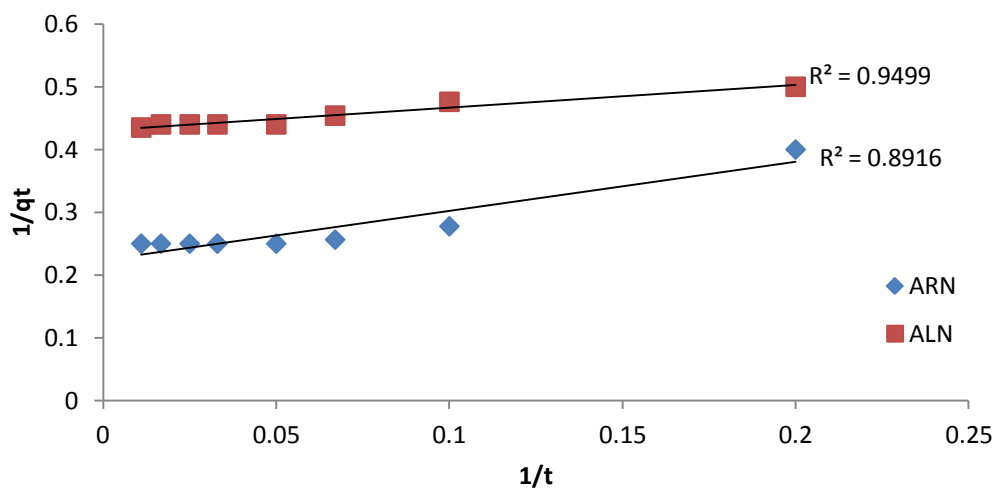


Figure III.6: Modèle cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Cd^{2+} sur ARN et ALN (2g/l, pH= 4, T=20°C)

Tableau III. 1 : Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre

Adsorbats	Adsorbants	$Q_e(mg.g^{-1})$	$k_2 (mg.g^{-1}.min^{-1})$	R^2
Plomb	ALN	2.4119	6.431	0.9196
	ARN	3.297	3.1035	0.9495
Cadmium	ALN	2.3228	0.8346	0.9499
	ARN	4.47227	3.5156	0.8916

I.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre [239] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III. 6})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) et la capacité d'adsorption de matériau à l'équilibre q_e (mg/g).

Les résultats cinétiques de l'adsorption des ions métalliques sont donnés sur les figures suivantes.

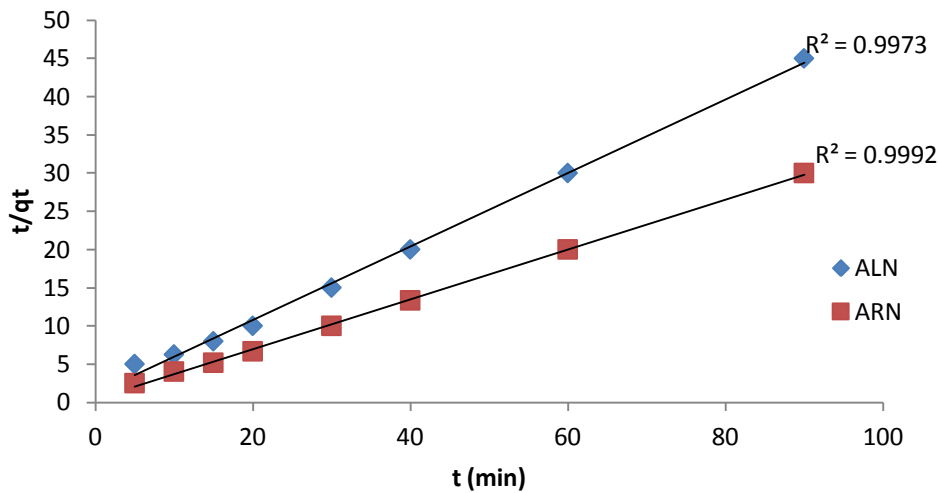


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de Pb^{2+}

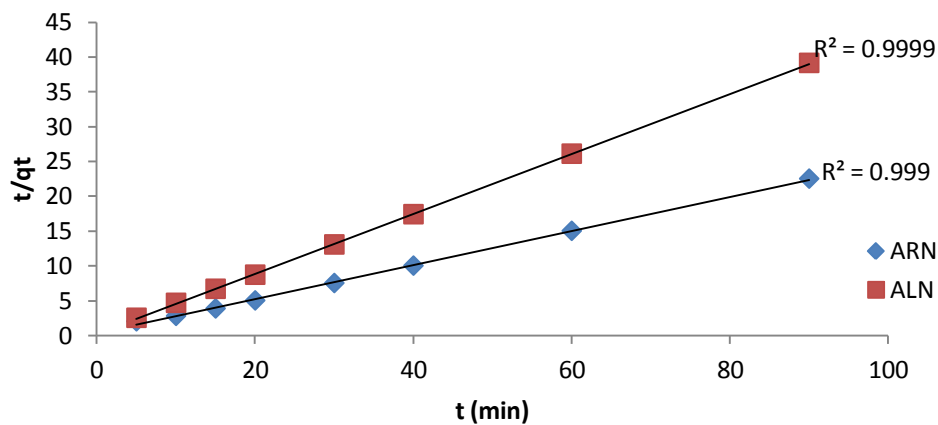


Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de Cd^{2+}

Tableau III. 2 : Paramètres cinétiques du pseudo second ordre

Adsorbats	Adsorbants	Q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
Plomb	ALN	2.079	0.198	0.997
	ARN	3.068	0.229	0.999
Cadmium	ALN	2.317	0.891	0.999
	ARN	4.083	0.191	0.999

I.4.3 Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [240].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{III.7})$$

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur les figures (III.9, III.10).

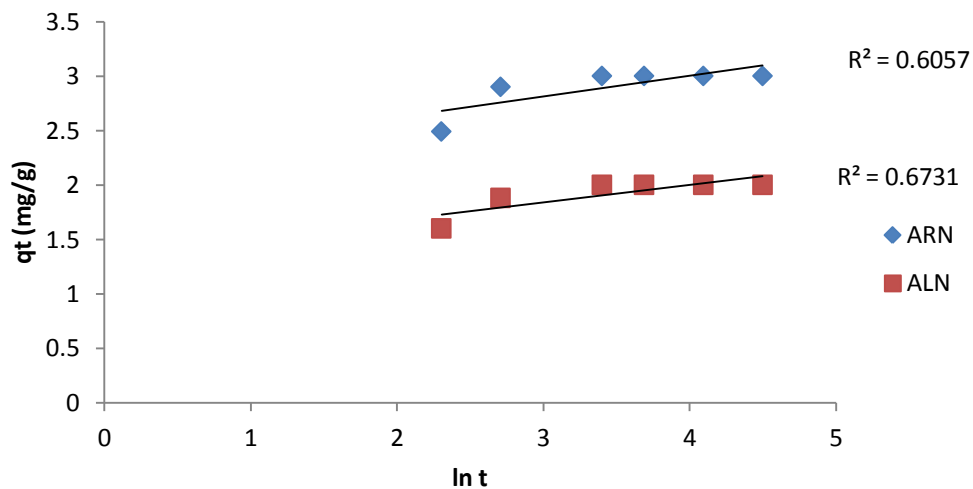


Figure III.9 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich de Pb^{2+} par ARN et ALN

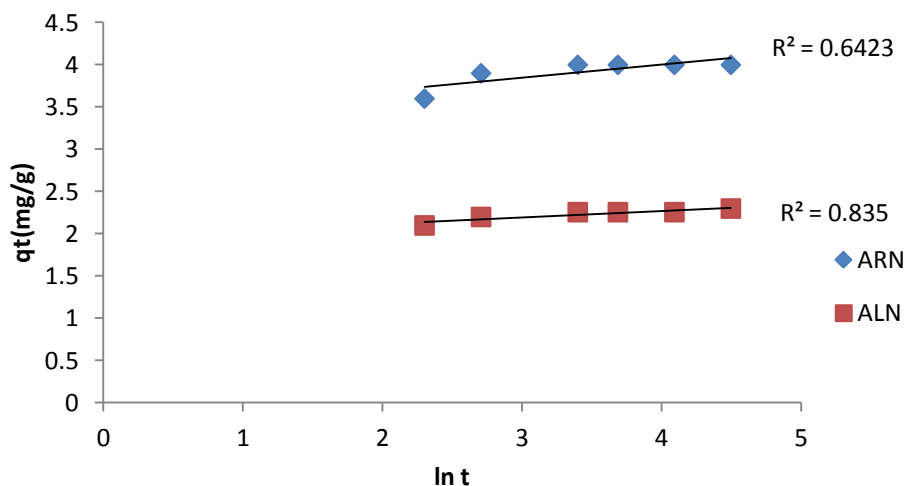


Figure III.10 : Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich de Cd^{2+} par ARN et ALN

Les différents paramètres liés à ce modèle d'Elovich sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques du Modèle d'Elovich

Adsorbats	Adsorbants	β	α	R^2
Plomb	ALN	6.285	845,057	0.673
	ARN	5.225	$22,94.10^3$	0.606
Cadmium	ALN	12.87	$706,22.10^7$	0.835
	ARN	6.459	$47,92.10^7$	0.642

Comme nous pouvons le constater, les coefficients de corrélation R^2 pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et d'Elovich sont plus faibles que ceux du deuxième ordre. Ces résultats montrent que l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} par ALN et ARN ne suit pas les modèles cinétiques du premier ordre et d'Elovich. Par contre, elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. En effet, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre, pour ce modèle, sont très proches de celles expérimentales.

I.4.4 Modèle de la diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

- ✓ La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
- ✓ Transport de l'adsorbat de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.

✓ Adsorption sur les sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La diffusion intraparticulaire comme étant l'étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris [241] exprimé par :

$$qt = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{III.8})$$

Avec:

k_{int} : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (L/mg) (pente de la partie linéaire « représentant la première étape »)

C : ordonnée à l'origine, qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. Une forte valeur de C correspond à une couche limite épaisse.

Afin d'étudier la diffusivité du plomb et cadmium par la ARN et ALN, nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris. En traçant qt en fonction de $t^{0,5}$.

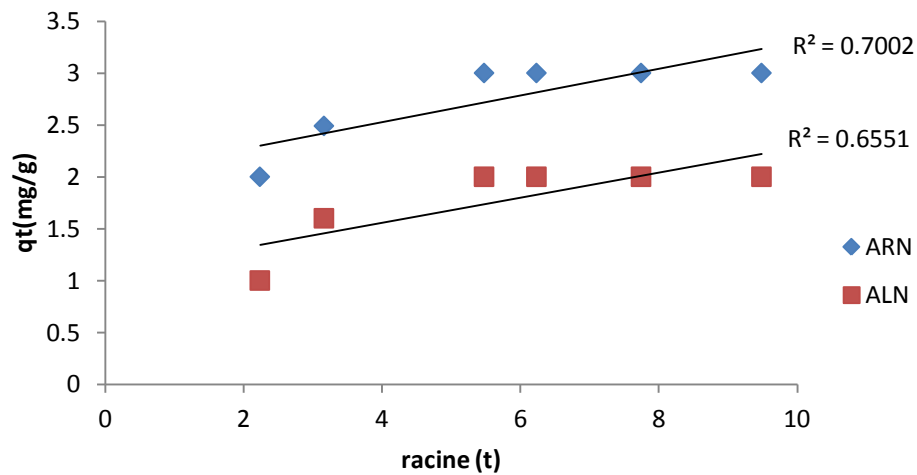


Figure III.11: Linéarisation selon le modèle de diffusion intra-particulaire des ions Pb^{2+} par ARN et ALN

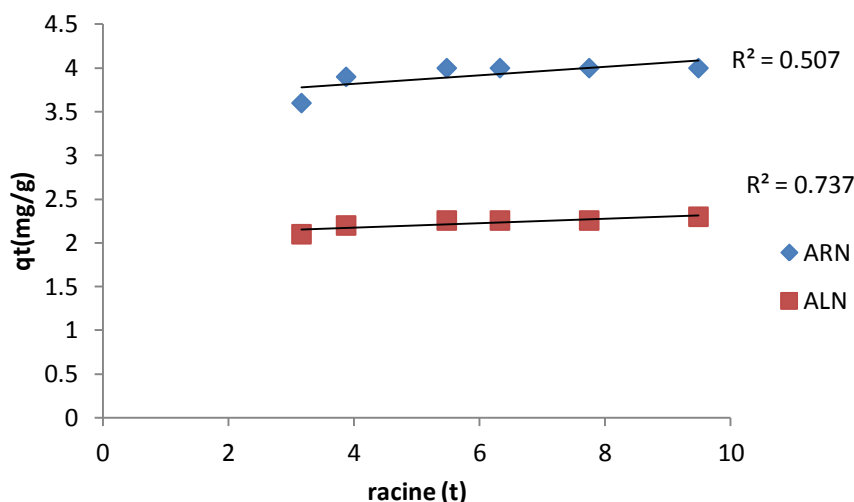


Figure III.12: Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire des ions Cd²⁺ par ARN et ALN

I.4.5 Interprétation des résultats

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et d'Elovich ne peuvent mettre en évidence le mécanisme de diffusion, ce qui suggère une analyse des résultats cinétiques par le modèle de diffusion intraparticulaire. Si ce modèle constitue l'étape limitante de la réaction d'adsorption de Cd²⁺ et Pb²⁺ par ALN et ARN, alors la droite donnant qt en fonction de $t^{1/2}$ passera par l'origine [242,243]. Les figures III.11 et III.12 montrent que la droite $qt = f(t^{1/2})$ ne passe pas par l'origine, ce qui indique que le modèle de diffusion intraparticulaire est impliqué dans le processus d'adsorption, cependant il ne correspond pas à l'étape limitante de la réaction d'adsorption des ions métalliques. En plus, les valeurs de R², sont relativement faibles.

Tableau III.4 : Paramètres cinétique du modèle de diffusion intraparticulaire

Adsorbats	Adsorbants	k _{int}	C	R ²
Plomb	ALN	0.121	1.074	0.655
	ARN	0.128	2.013	0.70
Cadmium	ALN	0.026	2.075	0.737
	ARN	0.048	3.628	0.507

En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation R² reportées au tableau III.2 et d'après les courbes de régression linéaire des différents modèles testés, nous pouvons

conclure que l'adsorption de Cd^{2+} et Pb^{2+} par les deux adsorbants est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. Par conséquent, l'étape limitante de la réaction d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) par ALN et ARN est une chimisorption [244-246].

I.5 Paramètres influençant sur l'adsorption des ions métalliques

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet de certains paramètres expérimentaux sur l'adsorption des ions métalliques par les tiges d'armoise et l'alfa, parmi les paramètres qui peuvent avoir une influence sur le phénomène de l'adsorption, on peut citer : Le pH de la solution et la température.

I.5.1 Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat [247]. L'adsorption des ions métalliques est remarquablement influencée par le pH de la solution aqueuse [248]. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur les deux adsorbants, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de Pb^{2+} et de Cd^{2+} de concentration de 10 mg/l, mises en contact avec une dose de l'adsorbants de 2 g/l et pour des pH variant entre les valeurs 2 et 5,5. Le pH de la suspension est ajusté à la valeur désirée par HCl et NaOH. Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études [249], que l'adsorption des métaux lourds est défavorisée. Dans cette étude, nous nous sommes limités à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide.

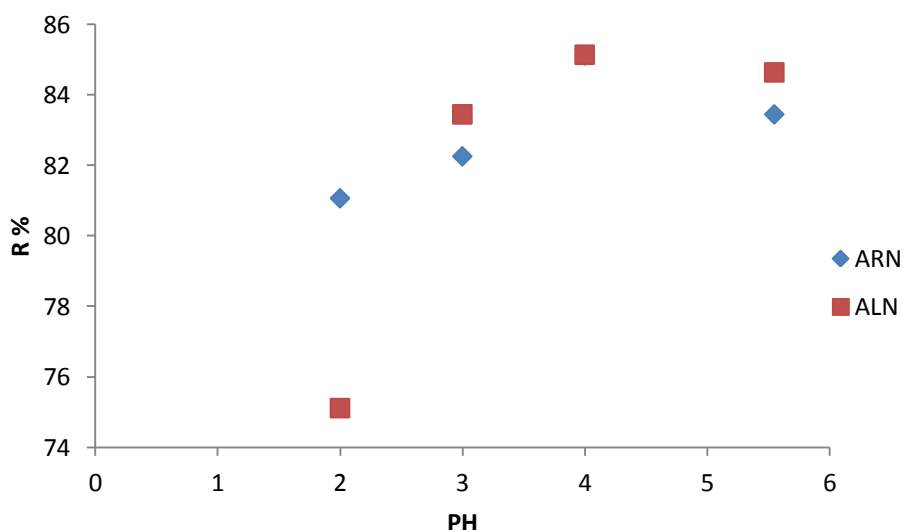


Figure III.13 : Effet du PH sur l'adsorption des ions Pb^{2+}

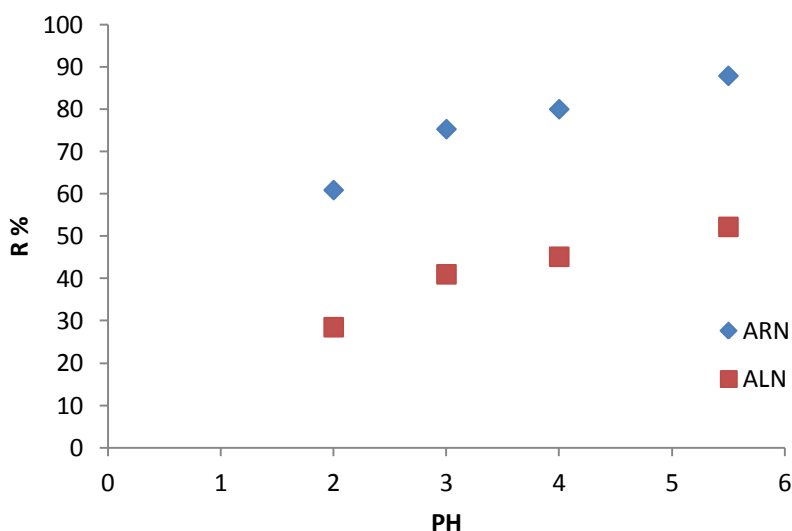


Figure III.14 : Effet du PH sur l'adsorption des ions Cd^{2+}

L'adsorption des ions métalliques Pb (II) et Cd (II) sur la surface des deux adsorbants est influencée par le site actif (espèce) disponible à la surface de l'adsorbant. La charge des sites actifs de l'adsorbant est normalement affectée par le pH de la solution.

Il est clairement montré sur la figure III.13 que l'efficacité d'élimination des ions métalliques par les deux adsorbants augmente avec le pH de la solution pour atteindre une valeur maximale.

Dans le cas de l'élimination du Pb (II) la valeur maximale est signalée à pH 4. Au-dessus et en dessous de ce pH, l'étendue de l'adsorption de Pb (II) a été trouvée assez faible. Au-dessus de pH 5,5, Pb (II) commence à se précipiter sous forme de $Pb(OH)_2$ [250].

Dans le cas de l'ion cadmium, l'augmentation de l'élimination peut être attribuée à la faible concentration de charges de surface positives telles que H^+ qui réduirait la répulsion de l'ion métallique positif et augmenterait l'adsorptivité [251]. Sur la base de la figure III.14, le pH optimal pour l'élimination de Cd^{2+} sur les deux supports peut être estimé à 5,5.

I.5.2 Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption des ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} par les deux supports, nous avons réalisée une série d'expérience d'adsorption à différentes températures allant de 25°C jusqu'à 45°C avec un pas de 5°C.

On met 50mg de l'adsorbant en contact avec 25ml de solution métallique à une concentration de 10mg/l à pH 4. Le mélange est agité à une vitesse de 400 tr/min. Au temps

d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés par spectroscopie d'absorption atomique.

L'influence de la température sur la sorption des ions métallique par les deux matériaux est présentée sur les Figures III.15 à II.16.

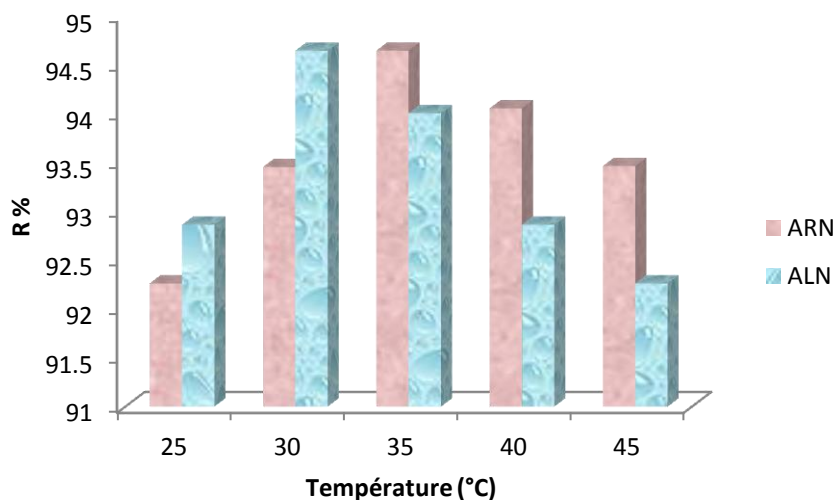


Figure II.15 : Effet de la température sur l'adsorption de Pb^{+2}

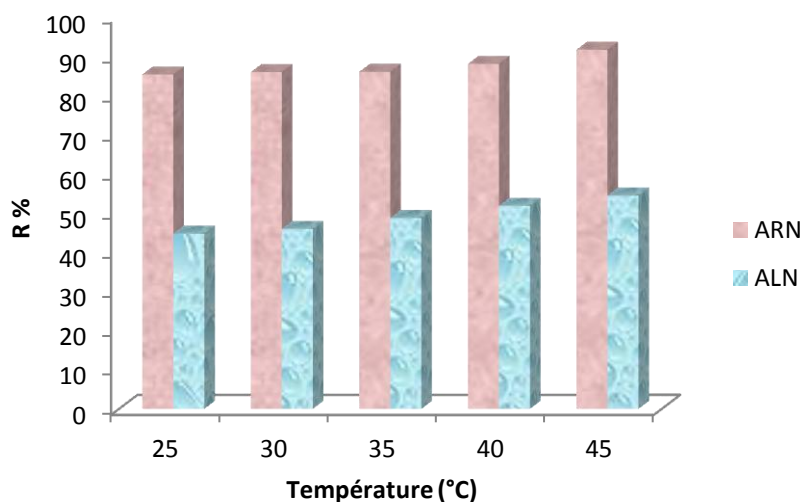


Figure III.16 : Effet de la température sur l'adsorption de Cd^{+2}

D'après la figure.15, on constate une variation du taux d'adsorption avec la température de la solution. On peut conclure que le plus haut pourcentage d'élimination des ions Pb^{2+} a été obtenu à 30 °C et 35°C pour ALN et ARN respectivement, aussi on note une diminution de pourcentage d'élimination avec l'augmentation de la température au delà de

30°C, ceci est principalement dû à la diminution de l'activité de surface, et l'augmentation de la température augmente le taux de diffusion des molécules d'adsorbant dans les pores et modifie également la capacité d'équilibre adsorbant pour un adsorbant particulier [252].

D'après la figure III.16, on constate que le taux d'adsorption d'ions de cadmium sur les deux adsorbants augmente légèrement avec l'augmentation de la température de la solution. Les pourcentages d'adsorption maximale sont 91.6 % et 54.6% pour ARN et ALN respectivement.

On constate que le processus d'adsorption des ions cadmium est favorisé à des températures plus élevées. Aussi, on constate que les cations se déplacent plus rapidement avec l'augmentation de la température. L'explication probable pour cela est que le retardant spécifique ou électrostatique, et les interactions deviennent plus faibles et les ions deviennent plus petits, car la solvatation est réduite [253,254].

I.6 Modélisation des isothermes de sorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées les équations des trois modèles mathématiques les plus utilisés, Freundlich, Langmuir et Elovich. L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2 , plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré.

I.6.1 Mode opératoire

Nous avons réalisé les isothermes d'adsorption d'une part, pour évaluer les capacités à saturation de nos supports et d'autre part pour pouvoir comparer ces systèmes entre eux. Comme pour les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté auparavant, avec les caractéristiques suivantes :

- Les solutions aqueuses des métaux ont des concentrations initiales variant de 8 à 15mg/l ;
- Le temps de contact a été fixé au paravent selon chaque support ;
- Le pH a été fixé à 4 ± 0.1 .
- La masse du support est $m = 50\text{mg}$

Lorsque l'état d'équilibre de la solution ainsi préparée sera atteint, la solution sera filtrée et ensuite analysée par spectrophotomètre d'adsorption atomique.

Rappelons qu'à une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un

adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant Q_e (mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (mg/L) selon l'équation III.2 :

$$Q_e = (C_0 - C_e). V/m$$

Les résultats obtenus, donnent les isothermes suivants figures (III.17) et (III.18)..

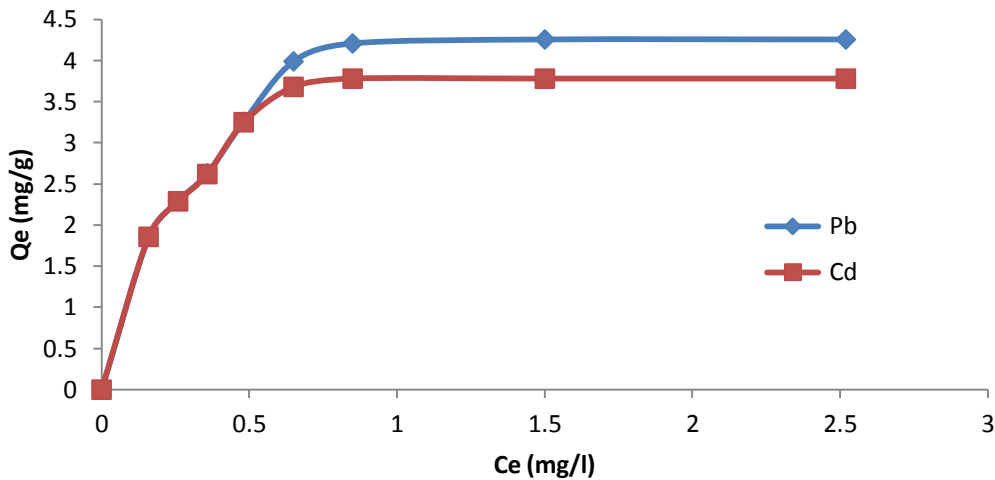


Figure III.17 : Isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par ARN

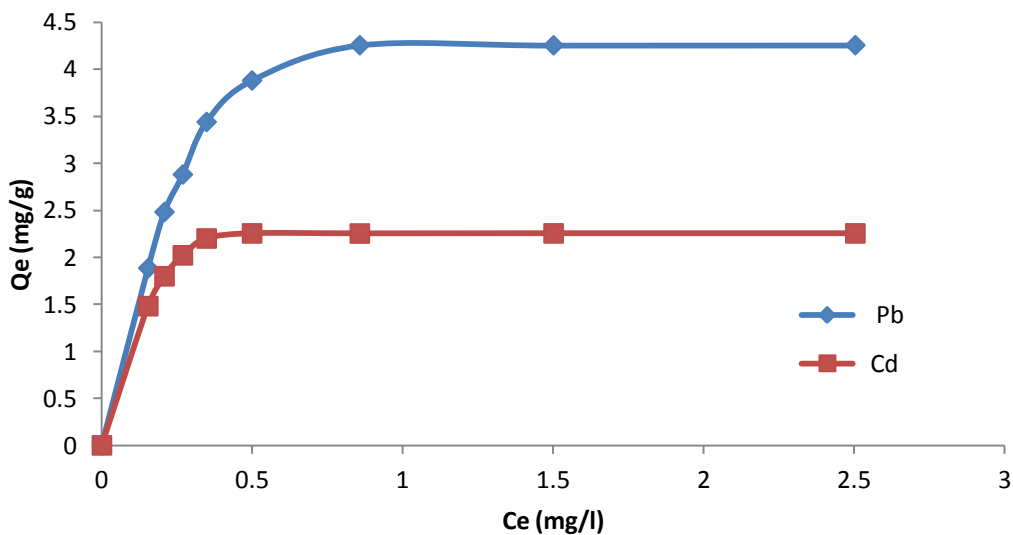


Figure III.18: Isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} par ALN

Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale des ions métalliques augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des supports. Ces isothermes d'adsorption sont de type L, qui est associé

habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

On constate que l'adsorption la plus importante est observée pour les ions Pb^{2+} sur les deux adsorbants et cela est dû aux propriétés structurales de ces matériaux.

I.6.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suppose que l'adsorption se produise sur une surface hétérogène grâce à un système d'adsorption multicouche, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'Equation III.9 [255].

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III.9)$$

K_F est la constante de Freundlich et n est le paramètre empirique représentant l'énergie hétérogénéité des sites d'adsorption.

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite dont les constantes K_F et $1/n$ sont déduites respectivement de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite (Figures III.19 et III.20). Lorsque la valeur $1/n$ est proche de l'unité, ceci signifie qu'il y a une répartition constante du métal entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption K_F traduit le pouvoir adsorbant. Les constantes $1/n$ et K_F sont aussi regroupées dans le tableau III.5. Les valeurs de ces constantes indiquent que le modèle de Freundlich n'est pas applicable au processus d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur les deux adsorbants étudiés.

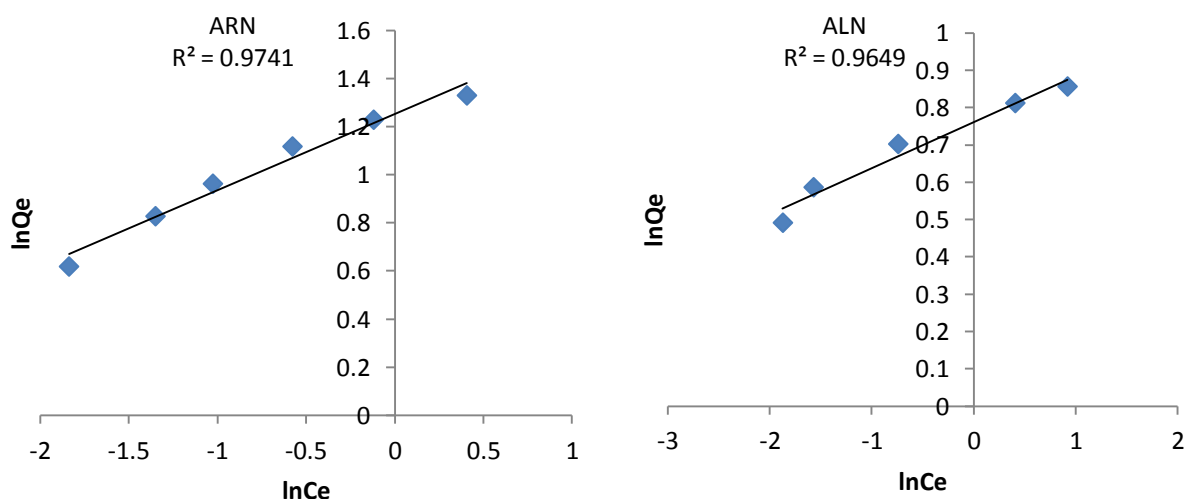


Figure III.19 : Représentation linéaire selon le modèle de Freundlich pour l'adsorption de Cd^{2+} sur ALN et ARN

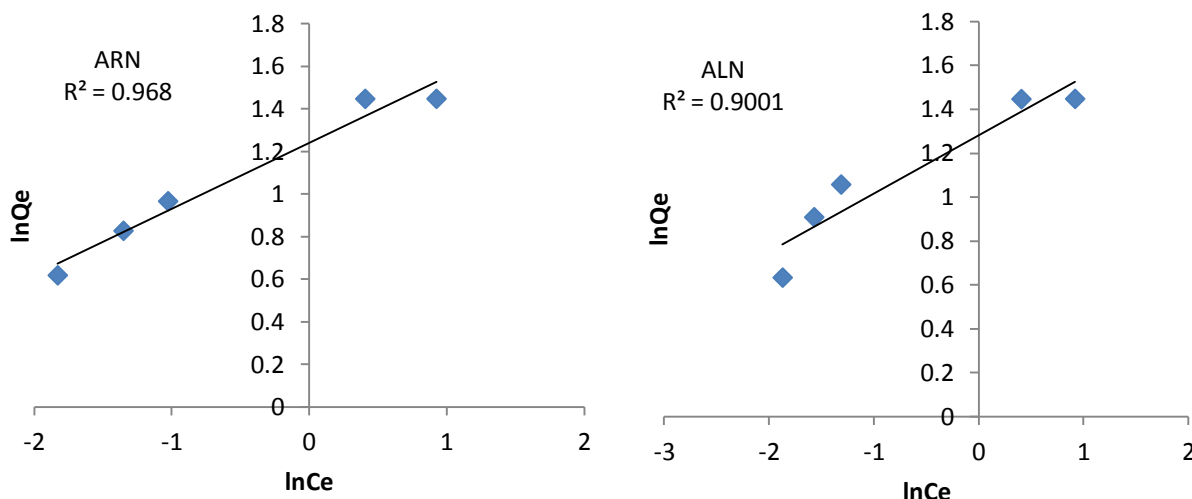


Figure III.20 : Représentation linéaire selon le modèle de Freundlich pour l'adsorption de Pb²⁺ sur ALN et ARN

Tableau III.5 : Constantes du modèle de Freundlich des deux adsorbants

Adsorbats	Adsorbants	1/n	K _F (l.g ⁻¹)	R ²
Plomb	ALN	0.265	3.601	0.900
	ARN	0.311	3.459	0.968
Cadmium	ALN	0.123	2.140	0.965
	ARN	0.317	3.520	0.974

I.6.3 Modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \cdot \frac{1}{C_e} \tag{III.10}$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/g)

K_L : Constante d'équilibre liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide (l.mg⁻¹).

Q_{max} : exprime la quantité maximale de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire [256].

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de la capacité d'adsorption des ions Pb²⁺ et Cd²⁺ par les deux adsorbants selon le modèle de Langmuir sont illustrées par

les figures III.21 et III.22 : L'analyse des paramètres de Langmuir permet d'obtenir par régression linéaire, les valeurs des constantes (K_L , Q_{max} , R^2) qui sont regroupées dans les tableaux III.6 En se basant sur le coefficient de corrélation (R^2) des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions métalliques par les deux adsorbants ARN et ALN.

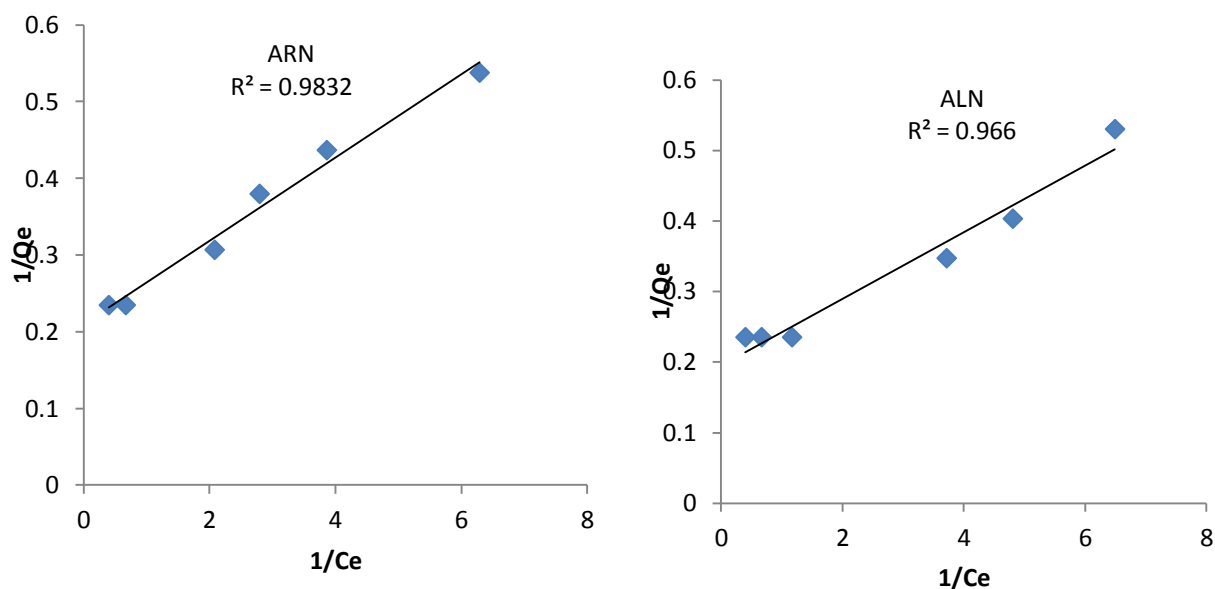


Figure III.21 : Représentation linéaire selon le modèle de Langmuir pour l'adsorption de Pb^{2+} sur ALN et ARN

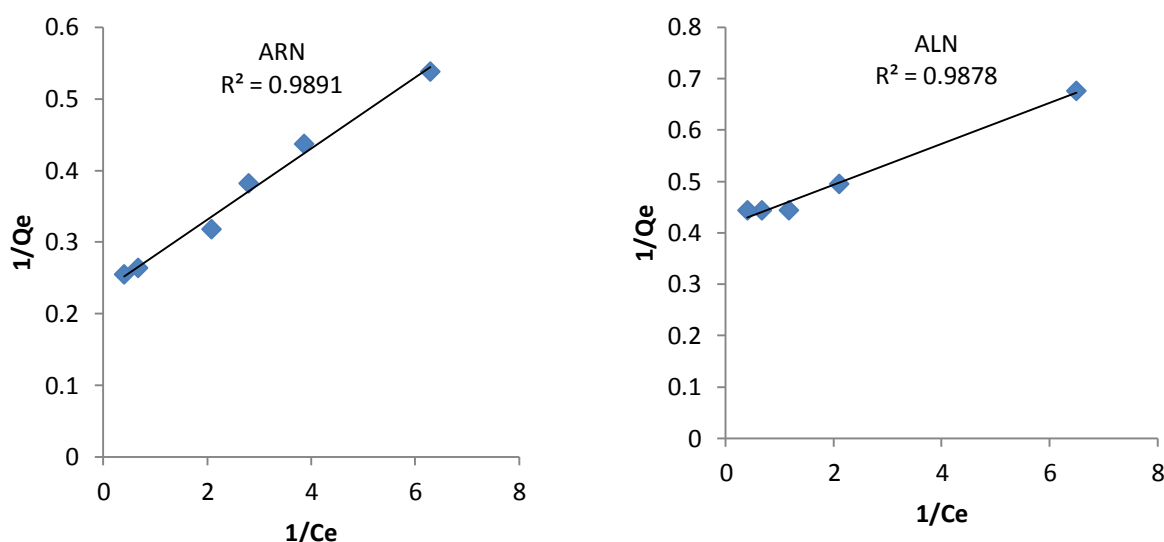


Figure III.22 : Représentation linéaire selon le modèle de Langmuir pour l'adsorption de Cd^{2+} sur ALN et ARN

Tableau III.6 : Constantes du modèle de Langmuir des deux adsorbants

Adsorbats	Adsorbants	Q_m (mg/g)	K_L (l.mg ⁻¹)	R^2
Plomb	ALN	5.128	4.131	0.966
	ARN	4.764	3.873	0.983
Cadmium	ALN	2.416	10.373	0,988
	ARN	4.299	4.690	0,9891

I.6.4 Isotherme d' Elovich

Les formes linéaires du modèle d'Elovich sont exprimées comme suit [257] :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_e \cdot q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{III. 11})$$

La capacité d'adsorption maximale d'Elovich q_m et la constante d'Elovich K_e peuvent être calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln q_e/c_e$ en fonction de q_e . Les paramètres liés au modèle sont regroupés dans le tableau III.7. En se basant sur le coefficient de corrélation (R^2) des droites d'isotherme d'adsorption, nous pouvons conclure que le modèle d'Elovich n'est pas applicable au processus d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} sur les adsorbants étudiées.

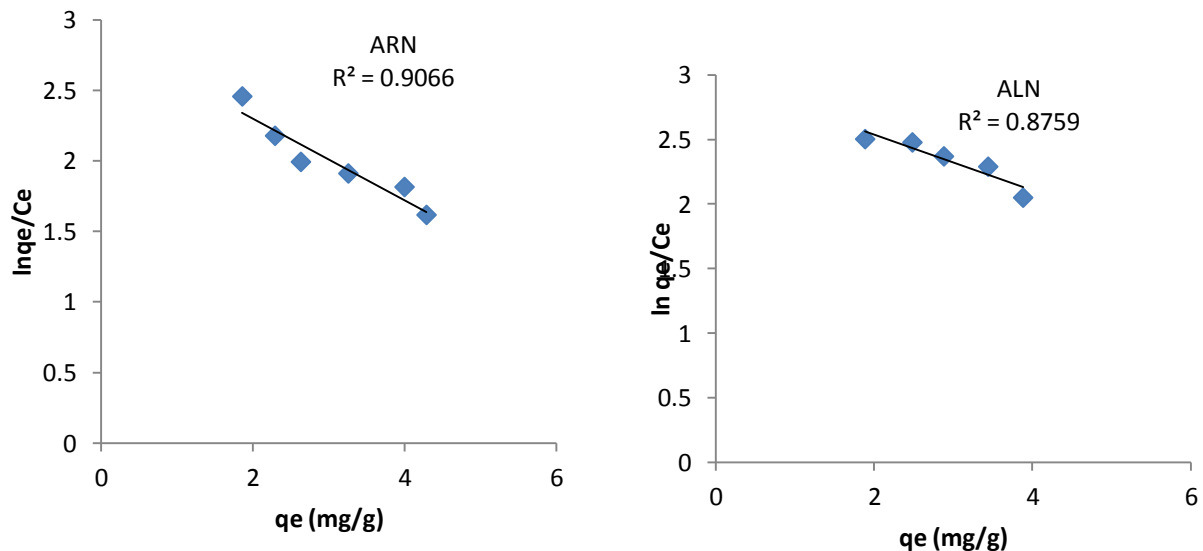


Figure III.23 : Représentation linéaire selon le modèle d'Elovich pour l'adsorption de Pb^{2+} sur ALN et ARN

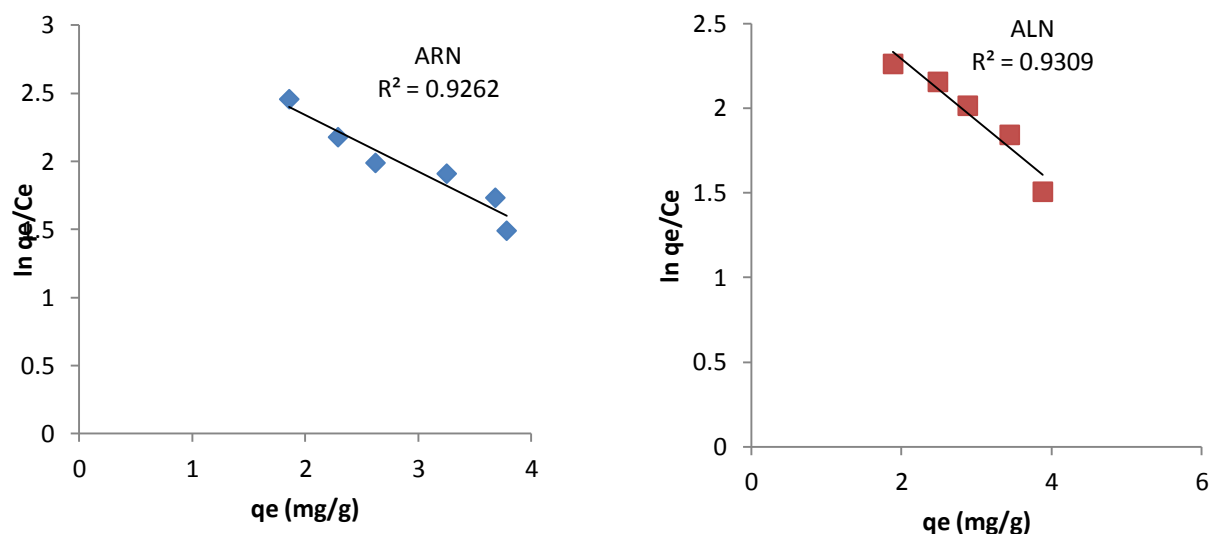


Figure III.24 : Représentation linéaire selon le modèle d'Elovich pour l'adsorption de Cd^{2+} sur ALN et ARN

Tableau III.7 : Paramètres des modèles d'Elovich des deux adsorbants

Adsorbats	Adsorbants	q_m	K_e	R^2
Plomb	ALN	4.585	4.271	0.876
	ARN	3.454	5.156	0.906
Cadmium	ALN	2.739	7.487	0.931
	ARN	2.403	9.938	0.926

I.6.5 Interprétation des résultats

L'examen des résultats des tableaux III.5, III.6 et III.7 montre que les valeurs de la capacité monomoléculaire Q_{max} sont en bon accord avec celles expérimentales de la quantité adsorbée des ions métalliques, déduites des paliers de saturation. Les isothermes d'adsorption sont correctement décrites par le modèle de Langmuir. Ces résultats indiquent que l'adsorption de ces ions est de type chimisorption, d'énergies d'adsorption apparente élevée, qui se réalise avec la formation d'une monocouche moléculaire. Ce phénomène est attribué à la solvataion des ions métalliques, Il s'agit donc d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction apparente entre les molécules adsorbées

chapitre IV

Etude de la biodégradation des films

I. Elaboration d'un film à base d'amidon

I.1. Préparation des films

I.1.1 Nature du plastifiant

Les plastifiants sont des composés organiques de faibles poids moléculaires utilisés pour assouplir les polymères rigides. Ils agissent en réduisant la Tg des polymères, réduisant leurs cristallinité ou leur température de fusion. Dans cette étude nous avons utilisés le glycérol, sorbitol, l'acide citrique et polyvinyle alcool (PVA) pour plastifie l'amidon.

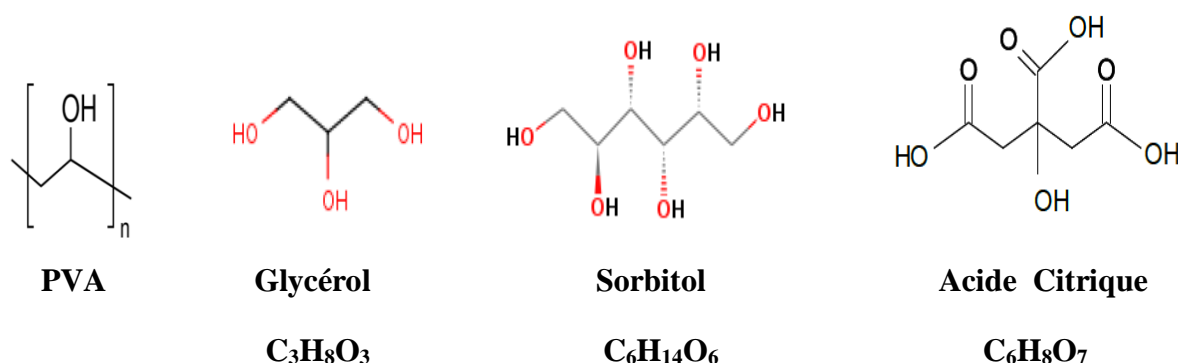


Figure IV.1 : Structure chimique des plastifiants utilisés.

I.1.2 Mode opératoire

On introduit dans un bécher 2,5 g d'amidon de maïs, 2 ml de glycérol (à 50 % en volume), 3ml d'acide chlorhydrique (0.1 M) et 25 ml d'eau distillée. La solution est mise sur une plaque chauffante (réglée à 150 °C) pendant 15 minutes, de façon à ce que la solution ne soit pas à ébullition. A la moitié du temps, on ajoute 1 ml de la soude (0.1 M), ensuite on neutralise avec 2 ml de solution NaOH ,pour diminuer la viscosité du mélange. Après, on verse la solution dans une boîte de Pétri. Le mélange sera laissé au repos à l'air libre pendant 5 minutes avant d'être séché dans l'étuve à 90 °C pendant 1 heure. A la fin, on obtient un film plastique (ce mode opératoire est refait pour tous les autres films).

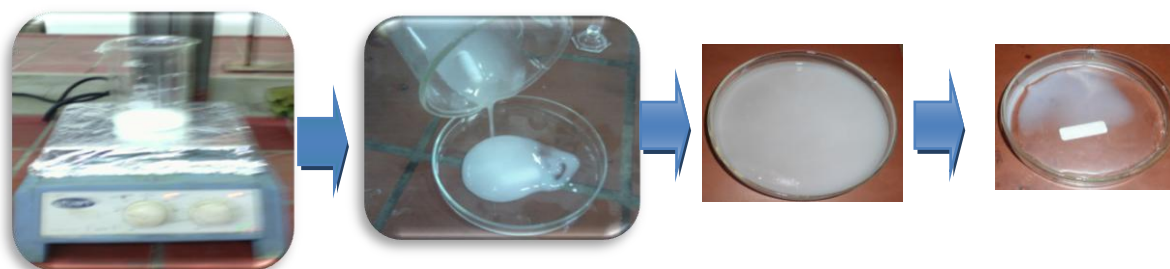


Figure IV.2 : Synthèse des films d'amidon

Les différentes formulations préparées sont résumées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1: Les différentes formulations préparées

Films	Plastifiants
AG	Glycérol
AS	Sorbitol
AA	Acide Citrique
AP	Polyvinyle alcool

I.2 Etude de la Biodégradation des films

Les tests réalisés pour mesurer la biodégradabilité diffèrent généralement par le choix de l'environnement (liquide, solide) et de la méthode employée (qualitative, quantitative). Ces tests sont menés au laboratoire d'où le matériau testé est placé dans un milieu qui simule à l'environnement naturel ou le matériau est placé in situ (sol, compost, décharge, eau de mer, effluent de rejet). Les tests au laboratoire sont mieux maîtrisés et plus reproductibles que ceux réalisés en milieu naturel qui se déroulent en conditions connues mais non maîtrisées.

I. 2.1 Matériel biologique

I.2.1.1 Les micro-organismes

Les souches choisies pour cette étude sont quatre : une bactérie à Gram positif (*Staphylococcus aureus*) et trois bactéries à Gram négatif (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *pseudomonas fluorescens*) et une souche fongique qui est *Aspergillus Niger*.

a) Origine des souches bactériennes utilisées

- **Pseudomona fluorescence** : cette souche bactérienne à été isolée à partir du sol de jardin et identifiée dans le laboratoire de microbiologie.
- **les autres souches** : ont été isolé et identifié dans le laboratoire d'Amélioration et valorisation des productions animales locales de l'université de Tiaret.
- **Aspergillus Niger** : cette souche fongique a été isolé a partir d'un film d'amidon qui a été attaquée par ce champignon (figure IV.3)

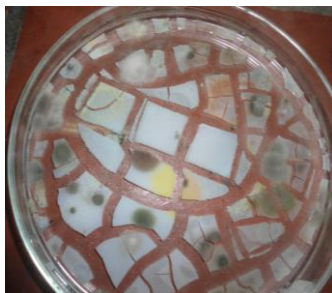


Figure IV.3 : Film d'amidon attaqué par *Aspergillus Niger*

b) Milieux et conditions de culture

Le choix d'un milieu de culture dépend des espèces à cultiver et l'objectif de l'étude, pour cela nous avons utilisé des milieux de cultures spécifiques :

- Milieu King A, pour les souches *P. fluorescence* et *P. Aeruginosa*.
- Milieu Chapman, pour la souche *Staphylococcus aureus*.
- Milieu Gélose nutritive pour la souche *E. coli*.
- Milieu Sabouraud pour l'*Aspergillus Niger*

I. 2.1.2 Etude microbiologique

a) Repiquage des souches isolées : Elle consiste à prendre une colonie bien isolée et la déposer dans une boîte pétri qui contient un milieu spécifique pour chaque bactérie, ensuite les boîtes sont incubées pendant 24 heures à 37°C.

b) Préparation de l'inoculum à partir des boues activées

Une masse de 3g de la boue activée a été mise dans 50ml d'eau distillée, la solution a été maintenue sous agitation pendant 4h à température ambiante 20°C, ensuite elle sera filtrée pour récupérer le surnageant. Ce dernier dépourvu de matières en suspension et d'aspect limpide, est utilisée comme inoculum pour réaliser les tests de biodégradation en milieu solide.

c) Repiquage de l'*Aspergillus Niger* : Dans une boîte de Pétri, contenant le milieu sabouraud, on dépose un disque de l'*Aspergillus Niger* au centre de la boîte de pétri, et on les incube à 30°C de trois à sept jours, jusqu'à ce que la croissance mycélienne atteigne les bords des boîtes de Pétri.

I.2.2 Les essais de croissances microbiennes

I.2.2.1 Mode opératoire

Le milieu d'incubation contient : le polymère sous forme film (10 × 10 mm), et des suspensions bactériennes. Les films ont été désinfectés avec de l'éthanol pendant 30min et rincer avec de l'eau distillée stérile puis séché dans l'étuve. Les milieux d'ensemencement

ont été préalablement stérilisés à l'autoclave à 120°C pendant 20 min, les milieux spécifiques sont mis dans des boîtes de Pétri stériles à raison de 15ml par boîte, ensuite refroidissement du milieu à température ambiante on laisse solidifier sur la paillasse. On prélève des colonies bactériennes à l'aide d'une pipette pasteur (figure IV.4). Les films sont ensuite déposés au centre de chaque boîte à l'aide d'une pince stérile (à raison d'un film par boîte). L'ensemble (milieu nutritif – polymères - suspension bactériennes) est maintenu à 37°C pendant de 1 à 5 jours pour les bactéries et de 5 à 10 jours pour le champignon et l'inoculum de la boue activée, les résultats des films exposés à l'attaque biologique sont représentés dans les figures suivantes.

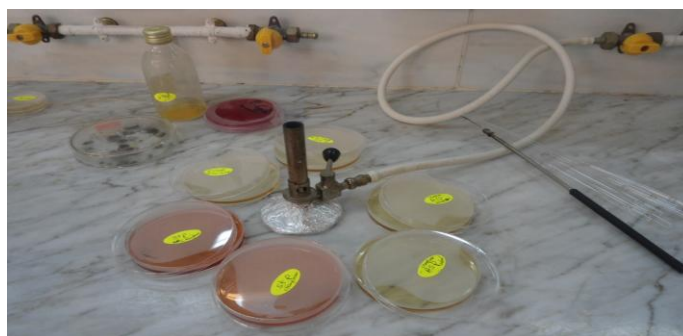


Figure IV.4 : Test de croissances microbiennes sur les films d'amidon

I.2.2.2 Résultats et discussions

- L'examen des différentes boîtes de pétri après 24 heures d'incubation, a révélé un forte croissance bactériennes autour des quatre films, avec les quatre souches testées, (figure 5 ,6,7,8) .Ce phénomène est encore plus marqué après 3 jours d'incubation.

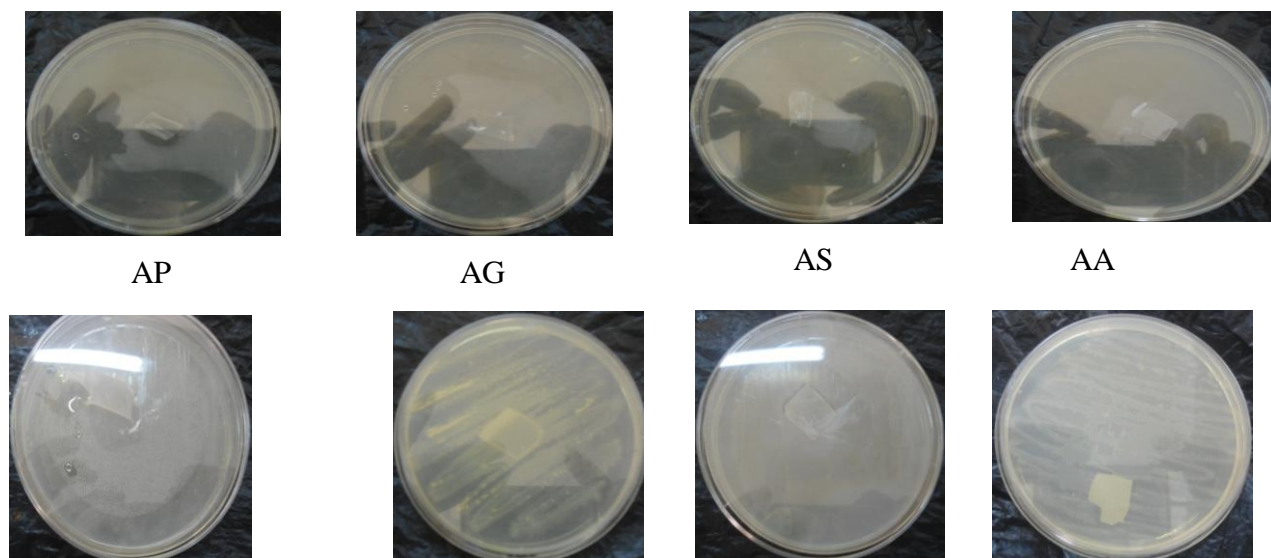


Figure IV.5 : Croissance d'Escherichia sur tous les films

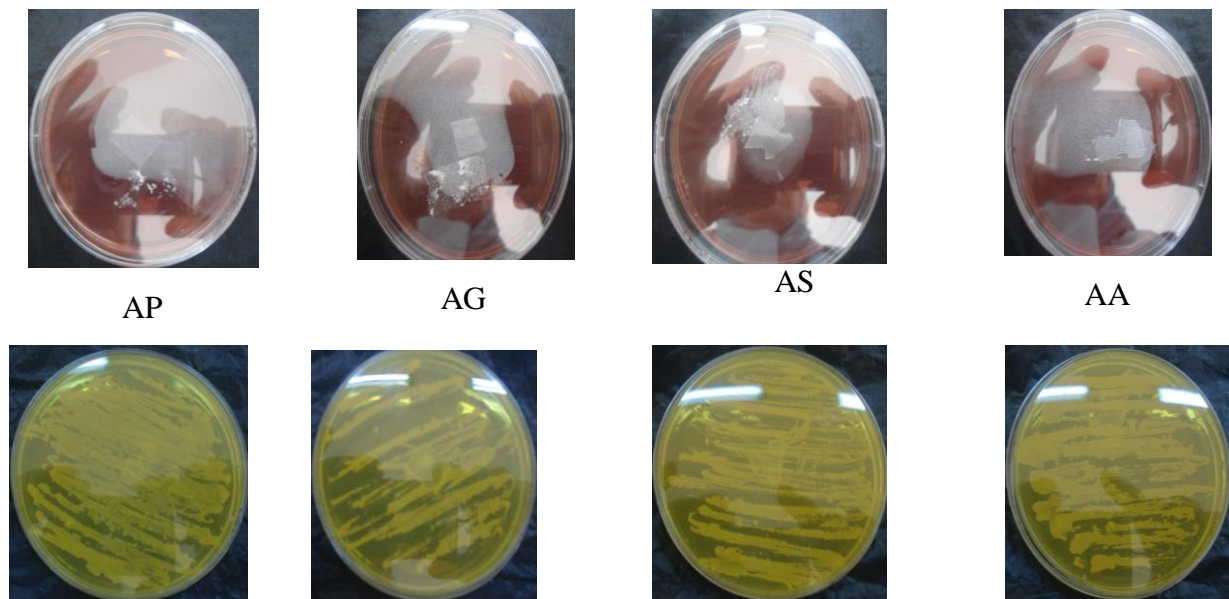


Figure IV.6: Croissance de *Staphylococcus* sur les quatre films d'amidon

- Cependant, la souche *Pseudomonas Aeruginosa* montre un développement énorme sur toute la surface des films d'amidon, ce la peut être expliqué, par la nature de sa membrane externe.

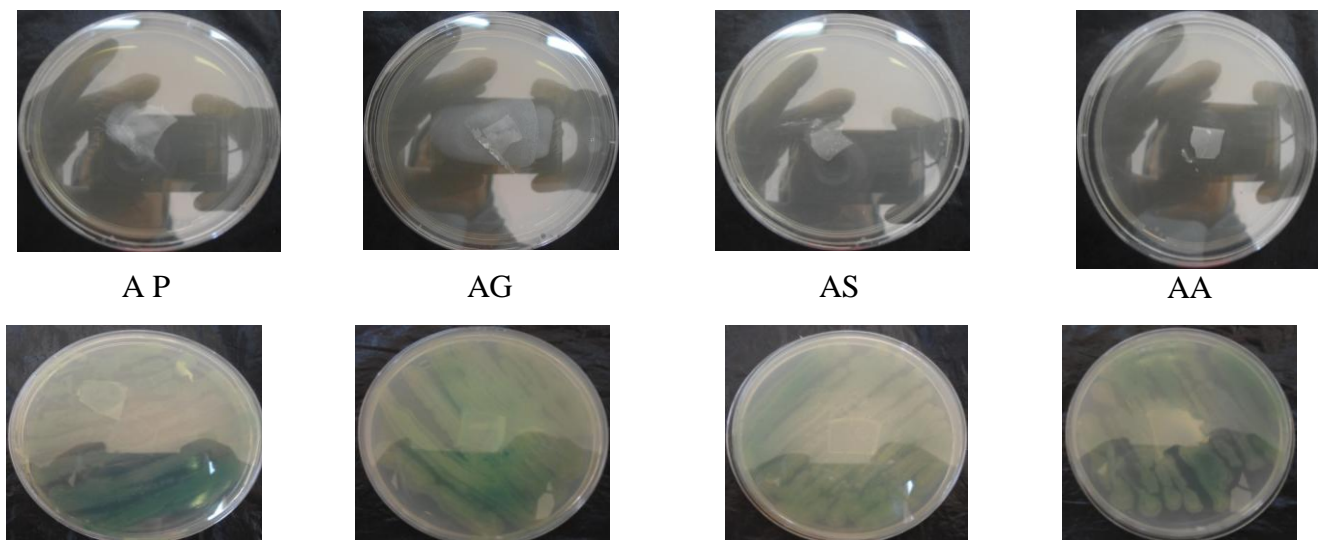


Figure IV.7: Croissance de *Pseudomonas aeruginosa* sur les quatre films d'amidon

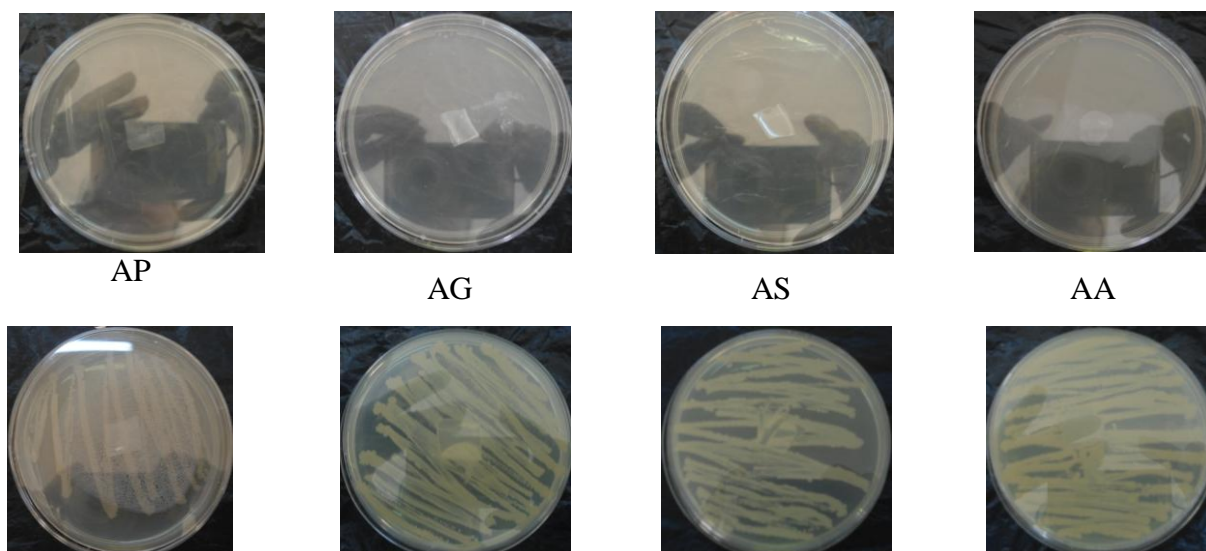


Figure IV.8: Croissance de *Pseudomonas Flurecence* sur les quatre films d'amidon

- En effet, le développement des bactéries pourrait s'expliquer par la résistance développée par ces souches et qui réagissent différemment aux diverses formes d'amidon.
- L'examen effectué sur les films exposés à une suspension de champignon *Aspergillus Niger* après 10 jours d'incubation (figure IV. 9) attesté d'une forte croissance fongique visible à l'œil nu, ce qui confirme la biodégradation fongique effective de ce polymère.

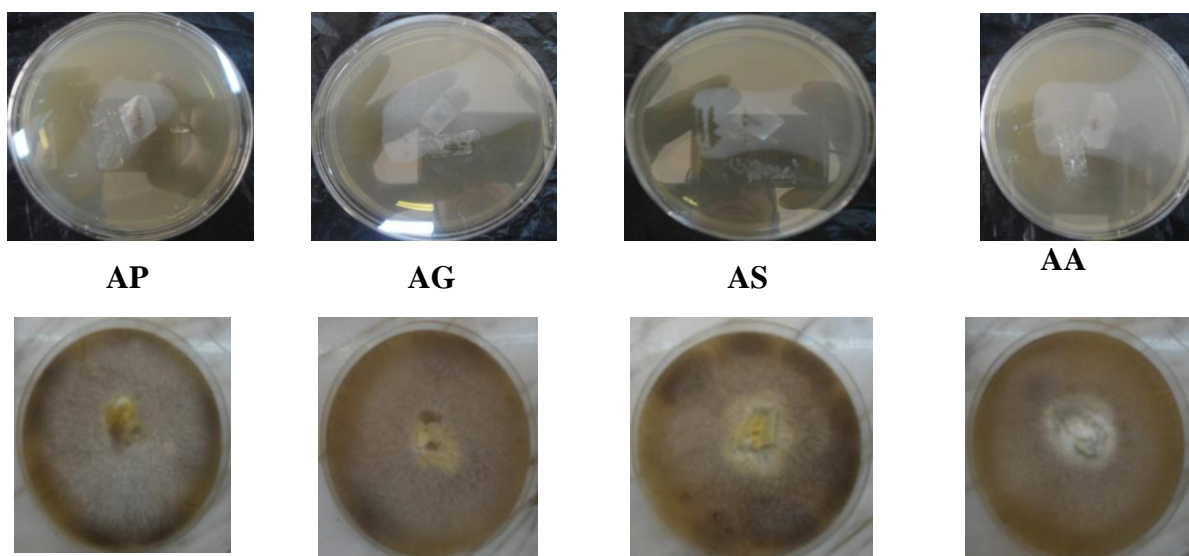


Figure IV.9 : Croissance d'*Aspergillus Niger* sur tous les films

- L'examen effectué sur les échantillons exposés à l'inoculum de la boue activée après 7 jours d'incubation (figure IV.10) atteste une forte croissance microbienne.

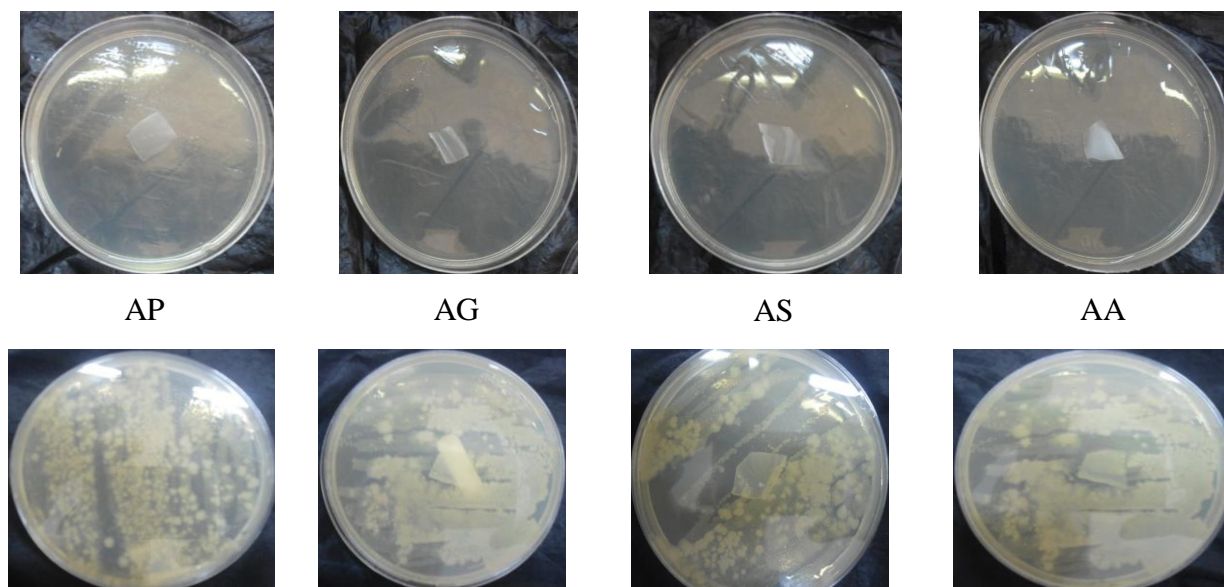


Figure IV.10 : Croissance des suspensions des boues activées sur tous les films

- Enfin l'envahissement microbien est total pour tous les films d'amidon. Ce phénomène est encore plus marqué après 5 jours d'incubation.

I.2.3 L'influence de la biodégradation sur la masse des films d'amidon

Le but de ces tests est de déterminer les taux de biodégradation des films d'amidon après enfouissement dans le sol, cela est réalisé en calculant la perte de masse des résidus de dégradation au fil du temps

I.2.3.1 Mode opératoire

Les deux milieux ont été tamisés avec un tamis à mailles de 2 mm. Les films d'amidon sont coupés en bandes de différentes masses, la dégradation d'amidon a été évaluée dans deux milieux :

1. un sol de jardin (pH =8,12)
2. sable (pH =8,28)

Les films plastiques ont été enterrés dans le sol et le sable durant différents période 7, 14 ,21 et 28 jours à la température ambiante $T= 13^{\circ}\text{C}$, dans des pots. L'addition de l'eau de robinet a été effectuée une fois chaque semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale.

Après cette période de temps, ces films ont été retirés du sol rincer avec l'eau du robinet, ensuite séché dans l'étuve à 40°C pendant 30 min. La biodégradation du polymère à été évaluée en mesurant le pourcentage de perte de masse des films (la masse de chaque échantillon à été mesurée avant et après la dégradation).

Le pourcentage de perte de poids dans le milieu est calculé on utilisant la relation suivante :

$$P\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (IV.1)$$

m_i : masse des films d'amidon avant la biodégradation.

m_f : masse des films d'amidon après la biodégradation.

Enfouissement



Morceaux de film d'amidon

(a) sable

(b) sol

Résultat

Figure IV.11 : L'enfouissement des films d'amidon dans le sable et dans le sol

Les résultats sont donnés dans les tableaux (annexe 1) et représentés sur la figure (IV.12)

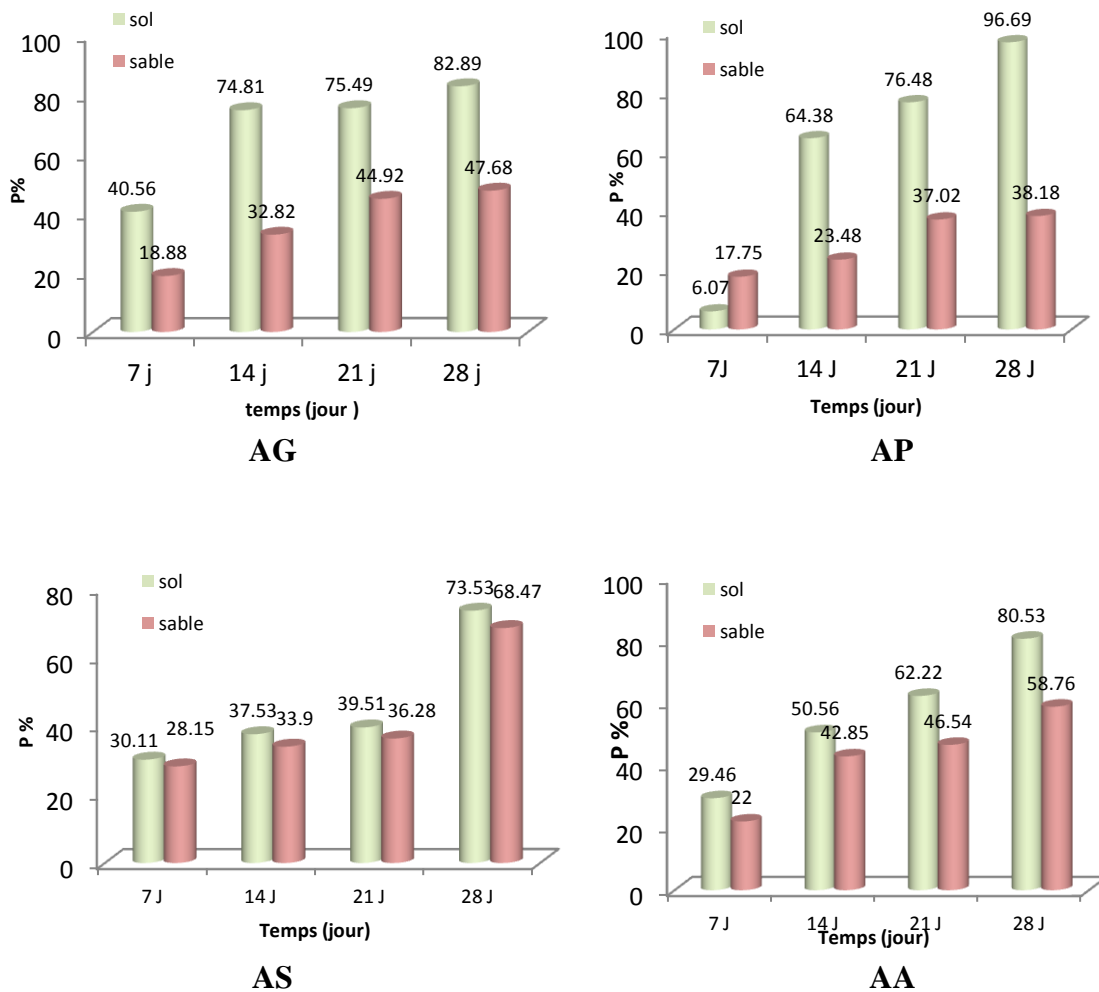


Figure IV.12 : Pourcentage de perte de masse des films enfouis dans le sol et sable

I.2.3.2 Résultats et discussions

- Les différentes données obtenues indiquent clairement que le pourcentage de perte de masse des films augmente en fonction du temps pour tous les polymères enterrés dans le sable et le sol.
- On constate que la biodégradation des films dans le sol se manifeste d'une manière considérable, cette efficacité des micro-organismes est due à la grande activité de ces bactéries dans ce milieu.
- Ces résultats montrent que la biodégradation des films amidon-PVA est plus importante, avec un taux de biodégradation de 96,69% qui a été atteint au bout de 28 jours de test d'incubation en sol.
- On mentionne que la dégradation des films amidon-sorbitol dans le sable est notable avec un pourcentage de 68,47% au bout de 28 jours.
- A travers les valeurs de taux de biodégradation on ne constate que la souche *Pseudomonas Fluorescence* à un grand pouvoir de dégrader le polymère.
- La différence dont le taux de biodégradation des quatre films pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité de la structure du film, ainsi que par la densité des microorganismes dans le sol.

I.3 Mesure de la biodégradabilité en milieu liquide

Le dispositif expérimental mis en place au sein du laboratoire de microbiologie dont le but est la quantification de la biodégradation de ces polymères en milieu aqueux. A l'issue de la synthèse bibliographique réalisée sur les tests de biodégradation en milieu liquide, certains paramètres ont été arbitrairement fixés selon les normes et les tests décrits tels que la méthode de détection de la biodégradation, le pH, la température et la composition du milieu minéral.

I.3.1 Les phases de la Croissance bactérienne en milieu non renouvelé

La croissance bactérienne se traduit par l'augmentation du nombre d'individus résultant de plusieurs divisions cellulaires successives. Il est possible de tracer une courbe de croissance qui va mettre en relation l'absorbance mesurée de la culture, en fonction du temps. Un exemple de courbe de croissance est représenté sur la figure IV.13.

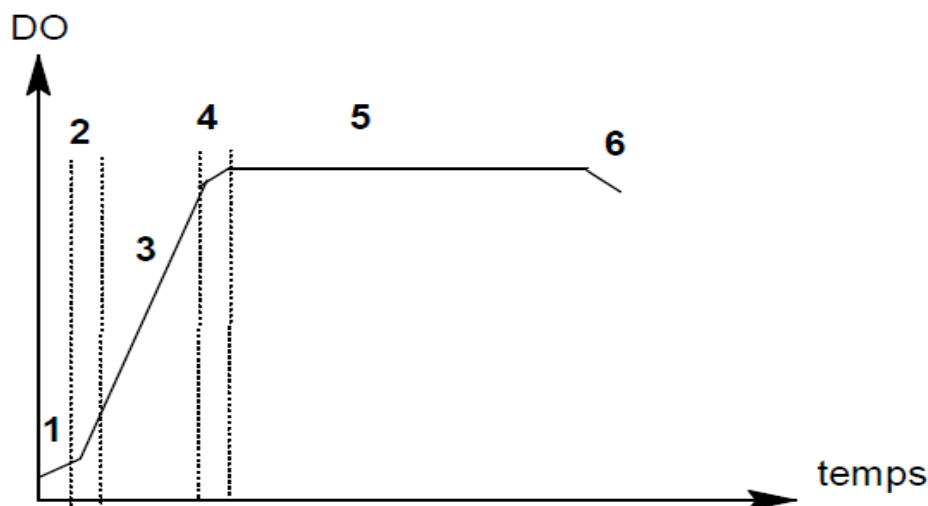


Figure IV.13 : Courbe typique de la croissance bactérienne

Il existe six étapes lors de ce processus :

1 : la phase de latence : dès l'ensemencement de la bactérie dans le milieu, il s'agit d'une étape d'adaptation.

2 : la phase d'accélération : correspondant au début du développement cellulaire.

3 : la phase exponentielle de croissance : correspond, pour la bactérie, à une vitesse de développement maximale donc un taux de croissance maximal.

4 : la phase de ralentissement : cette phase correspond à un épuisement du milieu de culture, donc une perte probable d'éléments nécessaires au développement cellulaire et donc une réponse bactérienne spécifique à un stress, la vitesse de croissance diminue.

5 : la phase stationnaire : cette étape correspond à un équilibre entre les cellules qui disparaissent et celles qui apparaissent grâce à la multiplication. La culture atteint alors sa densité maximale.

6 : la phase de déclin : le nombre de cellules vivantes diminue.

La mesure de la densité optique (DO) avec un spectrophotomètre automatique permet de suivre la croissance de la biomasse bactérienne dans les milieux de culture translucides. L'interprétation des courbes de croissance obtenues par spectrophotométrie n'est cependant pas immédiate.

I.3.1.1 Préparation du milieu de culture

Le milieu de culture utilisé dans le suivi de la biodégradation des polymères est un milieu minéral nutritif MMN composé de :

Un tampon phosphate (0,35 g de KH_2PO_4 , 1.825g de Na_2HPO_4) ainsi que des sels minéraux (0,244 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,0198g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0.015g de NaCl ; 0.0614g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.032g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0,5g de glucose et 1g extrait de levure.

Chaque masse est pesée soigneusement puis dissoute sous agitation magnétique dans environ 1L d'eau distillée, le pH du milieu est ajusté à 7. Le glucose sera dissous séparément, une solution de glucose à 1% a été préparée et préservée dans un flacon stérile, le milieu liquide est ensuite stérilisé par autoclavage à 120°C pendant 20 minutes.

I.3.1.2 Préparation d'une pré-culture

Elle consiste à prendre une colonie bien isolée et la déposer dans des boîtes de pétri qui contiennent des milieux spécifiques pour chaque bactérie. Ensuite les boîtes sont incubées à 37°C pendant 24 heures, ces colonies jeunes isolées de la culture bactérienne sont prélevées à l'aide d'une anse de platine ensuite homogénéisées dans 60 ml d'eau distillée stérile, puis incubées pendant 24 à 48 h à 30 °C pour avoir une pré-culture.

I.3.1.3 Suivi de croissance des trois souches bactériennes

a) Mesure de la densité optique (spectrophotométrie)

Le suivi de la croissance bactérienne est réalisé en mesurant la densité optique (DO) au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 600 nm. Cette mesure est considérée comme indicateur biologique direct de la biodégradabilité.

Pour la mesure de la densité optique, on se base sur la loi de Beer-Lambert (valable seulement pour les solutions suffisamment diluées) :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

A : densité optique.

I₀ : intensité de la lumière incidente.

I : intensité de la lumière émergente.

ε: absorption molaire (absorption d'une solution $C = 1$ mole/l dans une cuvette de dimension de $l = 1$ cm) [l / mole. cm].

C : concentration molaire [mole/l].

l : épaisseur de la cuvette [cm].

b) Mode opératoire

L'étude de l'évolution de la croissance des bactéries (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa* , *Staphylococcus aureus*) sélectionnées sont effectuées dans un milieu liquide, incubation à 30 °C.

Un volume de 5 ml a été prélevé respectivement de la pré-culture des souches *Pseudomonas* (*fluorescens* et *Aeruginosa*) et *Staphylococcus aureus* et ajouté à 100 ml du milieu liquide stérile et 5 ml d'une solution de glycose (1%) stérile. La suspension est homogénéisée et ensuite placée dans un bain-marie sous agitation à température 30°C.

Le suivi de la croissance bactérienne a été réalisé en prélevant des aliquotes de 3 ml de suspension. Une mesure de densité optique à 600 nm (DO_{600}) est réalisée, toutes les 1 heure, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les lectures se font dans des cuves jetables avec une solution de référence de milieu de culture liquide.

Tableau IV.2 : Cinétique de croissance des trois bactéries

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance (P.A)	0.021	0.024	0.034	0.084	0.121	0.124	0.126	0.105	0.085
Absorbance (S.A)	0.0165	0.021	0.045	0.075	0.104	0.107	0.106	0.085	0.065
Absorbance (P.F)	0.04	0.043	0.055	0.068	0.069	0.07	0.059	0.05	0.041

I.3.1.4 Etude cinétique de la biodégradation des films d'amidon

Dans des flacons ou Erlenmeyer contenant chacun 100 ml de milieu liquide stérile sont inoculés avec 5 ml de suspension bactérienne et homogénéisée dans un bain-marie (MEMMERT de type GFL 1083) réglé à 30°C sous agitation moyenne. Quand les suspensions bactériennes sont en phase de croissance stationnaire 5h à la fin de la culture, on ajoute 250 mg de poudre du polymère (AG,AA,AP,AS) au flacons, Chaque culture est réalisée en duplicat. Des prélèvements stériles sont effectués chaque heure périodiquement afin de suivre la dégradation du polymère dans des milieux liquides par des mesures de microbes de croissance en termes de DO à 600 nm, avec un spectrophotomètre UV-visible.

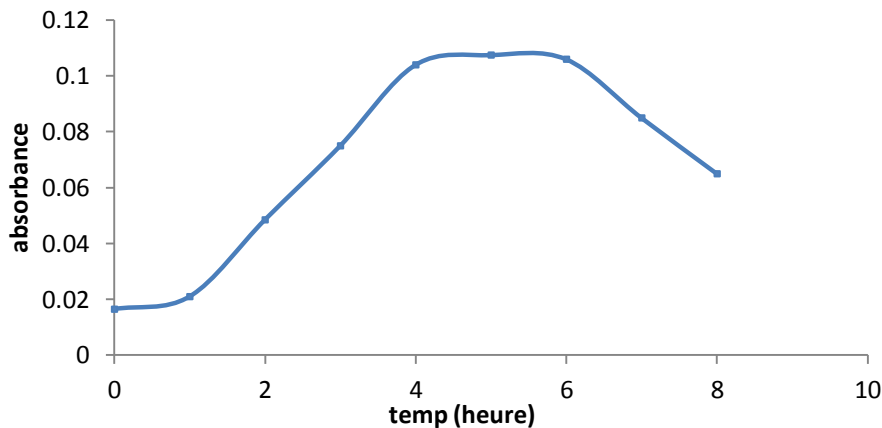


Figure IV.14 : Dispositif expérimental de la biodégradation en milieu liquide
Les résultats sont donnés dans les tableaux (l'annexe 2).

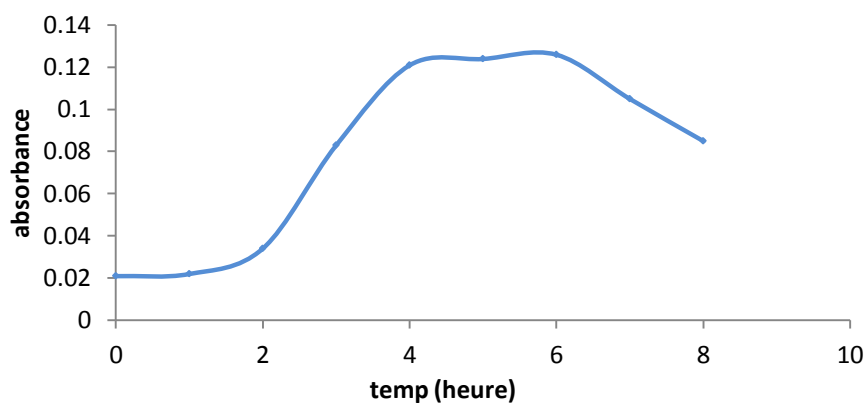
I.3.1.5 Résultats et discussion

a) Courbe de croissances

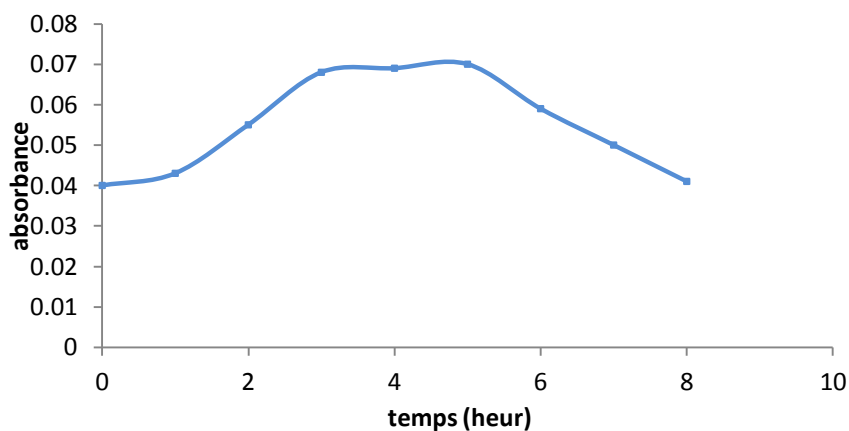
Le suivi cinétique de la croissance des trois souches bactériennes nous a permis de tracer les courbes de croissance représentées dans la figure (IV. 15).



(a) *Staphylococcus aureus*



(b) *Pseudomonas Aeruginosa*



(c) *Pseudomonas fluorescence*

Figure IV.15: Courbe de croissance bactérienne des trois bactéries (30°C, pH=7)

- La courbe de croissance de la souche *Staphylococcus aureus* montre une adaptation plus rapide durant la première heure, au-delà on observe une augmentation exprimée par une phase de croissance exponentielle, puis la concentration microbienne se ralentit qui correspond à la phase stationnaire, à la fin une phase de déclin commence à 6 heures d'incubation.
- Le profil caractéristique de croissance de *Pseudomonas Aeruginosa* en milieu non renouvelé est observé (la figure IV.15), il commence par une phase d'adaptation durant la première heure et ensuite d'une phase exponentielle, puis une phase stationnaire.
- La croissance de *Pseudomonas fluorescens* commence par une phase d'adaptation pendant la première heure ensuite une phase exponentielle de croissance, ensuite devient linéaire en phase stationnaire et par la suite passe à une phase de déclin à partir de 6 heures.

b) La cinétique de la biodégradation des films par *Staphylococcus aureus*

L'évolution de la densité optique de la souche *S. aureus* en présence des quatre films est représentée dans la (figure IV.16).

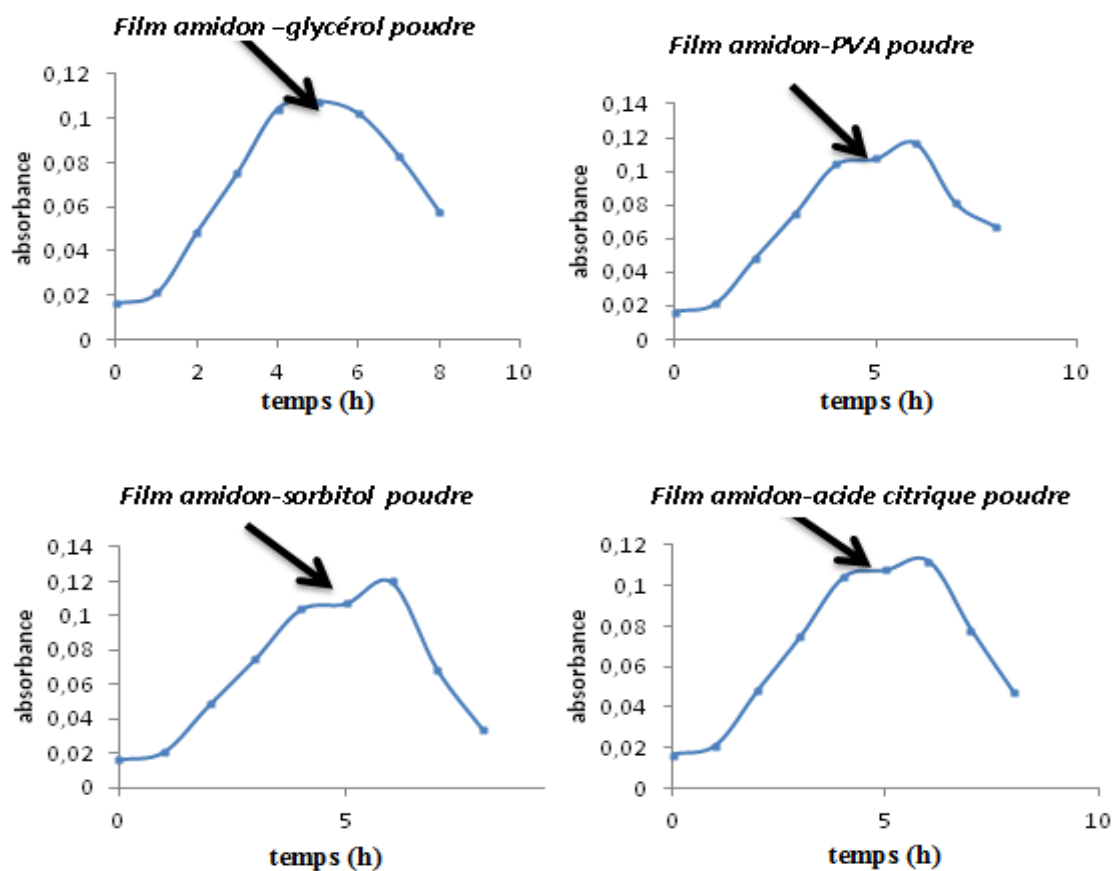


Figure VI.16 : Cinétique de la biodégradation des films d'amidon par *S. aureus*

- En présence des films d'amidon la biomasse bactérienne de la souche S.aureus connaît une augmentation importante qui débute de la phase d'accélération arrivant à la phase stationnaire. La densité optique atteint 0,12 et 0,117 au bout de 6h pour les films amidon-sorbitol et amidon-PVA respectivement.
- L'examen de cette figure montre que le film à base de sorbitol présente la DO la plus élevée veut dire que la bactérie peut le dégradé facilement.

c) La cinétique de la biodégradation des films par *Pseudomonas fluorescens*

L'évolution de la densité optique de la souche P. fluorescens en présence des quatre films est représentée sur la (figure IV.17).

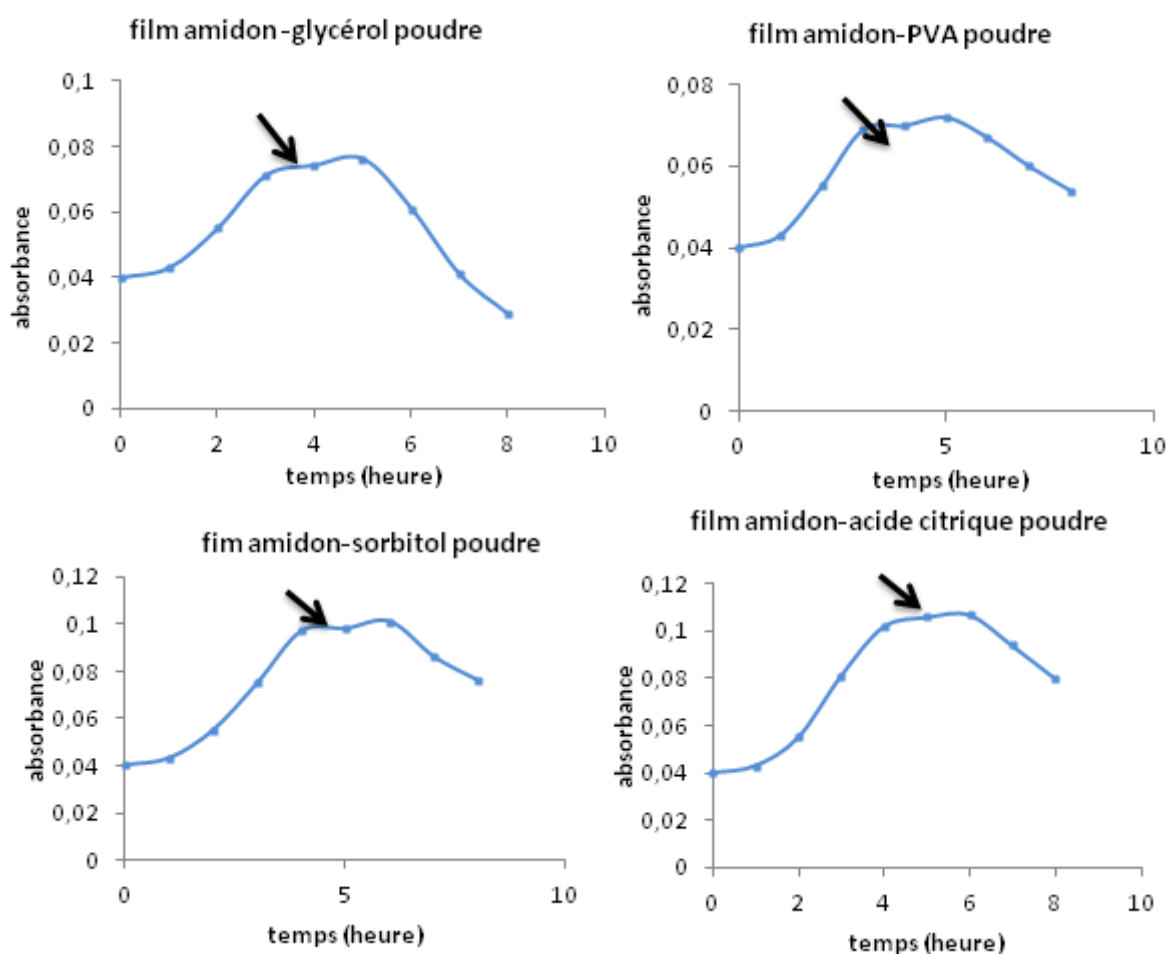


Figure IV.17 : Cinétique de la biodégradation des films d'amidon par P. fluorescens

- En présence de polymère la biomasse bactérienne de la souche P. fluorescens augmente rapidement à partir de la phase exponentielle jusqu'à la phase stationnaire.
- L'examen de cette figure montre que le film à base d'acide citrique exprime des valeurs importantes de DO, donc ce film se dégrade facilement.

- d'après les résultats cinétiques, on ne constate que la croissance de la souche *Pseudomonas f* connaît une vitesse rapide pour tous les films ce qui confirme que cette souche utilise le polymère comme source de carbone.

d) La cinétique de la biodégradation des films par *Pseudomonas Aeruginosa*

L'évolution de la densité optique de la souche *P. Aeruginosa* en présence des quatre films est représentée dans la (figure IV.18).

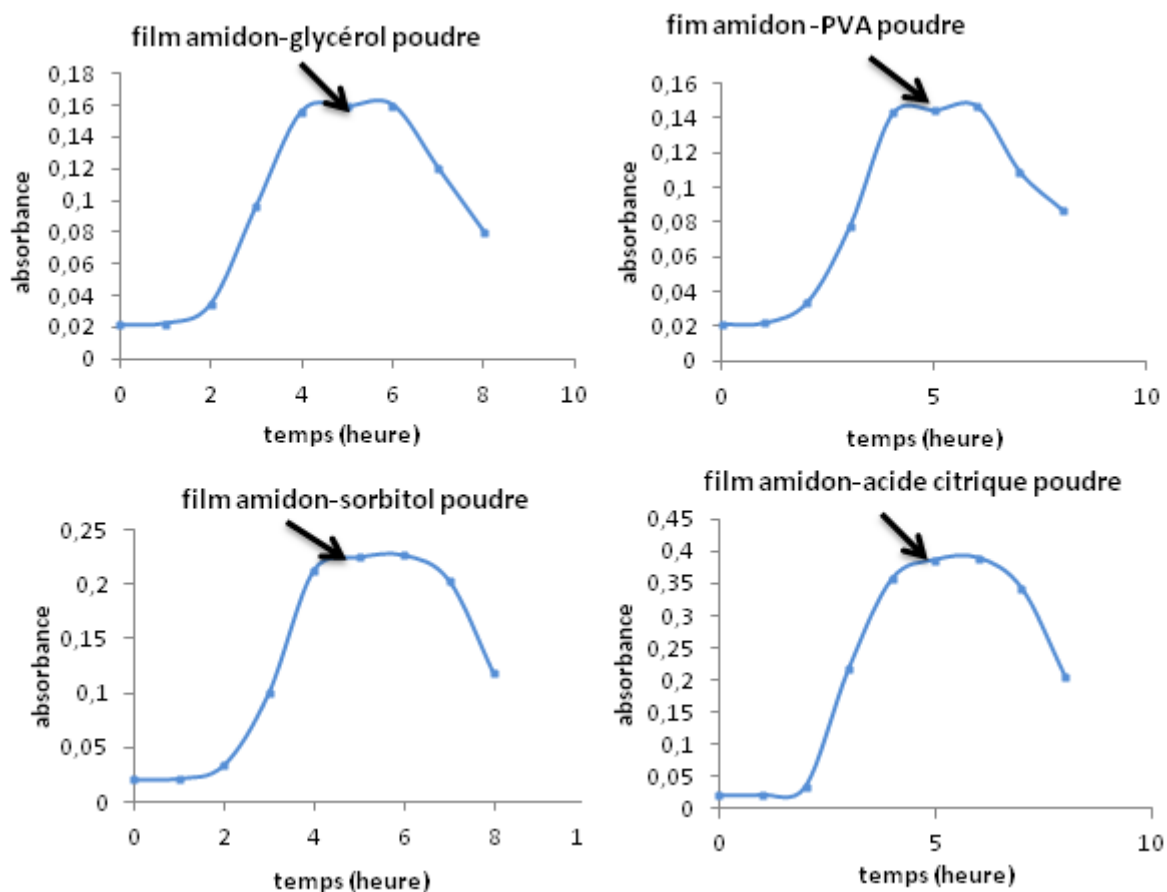


Figure IV.18 : Cinétique de la biodégradation des films d'amidon par de *P. Aeruginosa*

- D'après les résultats obtenus on note une croissance rapide de la souche *P. Aeruginosa* dès la première heure et cela est marqué par les valeurs de la DO, cette augmentation est poursuivie jusqu'à la phase stationnaire.
- On constate qu'en présence du polymère à base d'acide citrique la biomasse bactérienne connaît une augmentation bactérienne importante qui est exprimée par des valeurs maximales de la DO, cela veut dire qu'elle peut le dégrader facilement.
- La variation des densités optiques constatées dans ces milieux de culture pour les trois souches bactériennes étudiées peuvent être dues à la différence de leur vitesse d'adaptation au milieu utilisé.

- La courte phase de latence démontre une adaptation plus rapide des souches étudiées cela peut être expliquer par la nature de source de carbone utilisée (les films d'amidon).

I.3.2 Evaluation de la biodégradation par mesure de la perte de poids

I.3.2.1 Préparation des suspensions bactériennes

Les bactéries *Pseudomona Aeruginosa* et *Staphylococcus aureus* sont ensemencées sur des boîtes de Pétri contenant king A et la gélose Chapman respectivement puis incubées pendant 24 heures, afin d'obtenir une culture jeune des bactéries et des colonies isolées. A partir de ces boîtes et à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées sont prélevées et mises dans 50 ml d'eau distillée stérile, La suspension bactérienne est bien homogénéisée pendant 24 h .

I.3.2.2 Mode opératoire

Les cultures de *P. aeruginosa* et *S.aureus* sont incubé dans l'eau distillée stérile à 30 ° C pendant 24 h, ensuite 5ml de cette suspension a été inoculé dans des flacons contenant 45 ml de milieu synthétique avec un film d'amidon comme seule source de carbone. Avant de transférer vers les milieux de culture liquides, les films d'amidon ont été coupés en morceaux pesés, désinfectés (30 min dans l'éthanol) et séchés pendant 15 minutes. Ces essais étaient réalisés pour les deux souches bactériennes durant différentes périodes 7, 14,21, et 28 jours. Le pourcentage de perte de poids est déterminé en utilisant la formule (IV.1)



Figure IV.19 : Test de la biodégradation in vitro

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (annexe 3) et les figures suivantes :

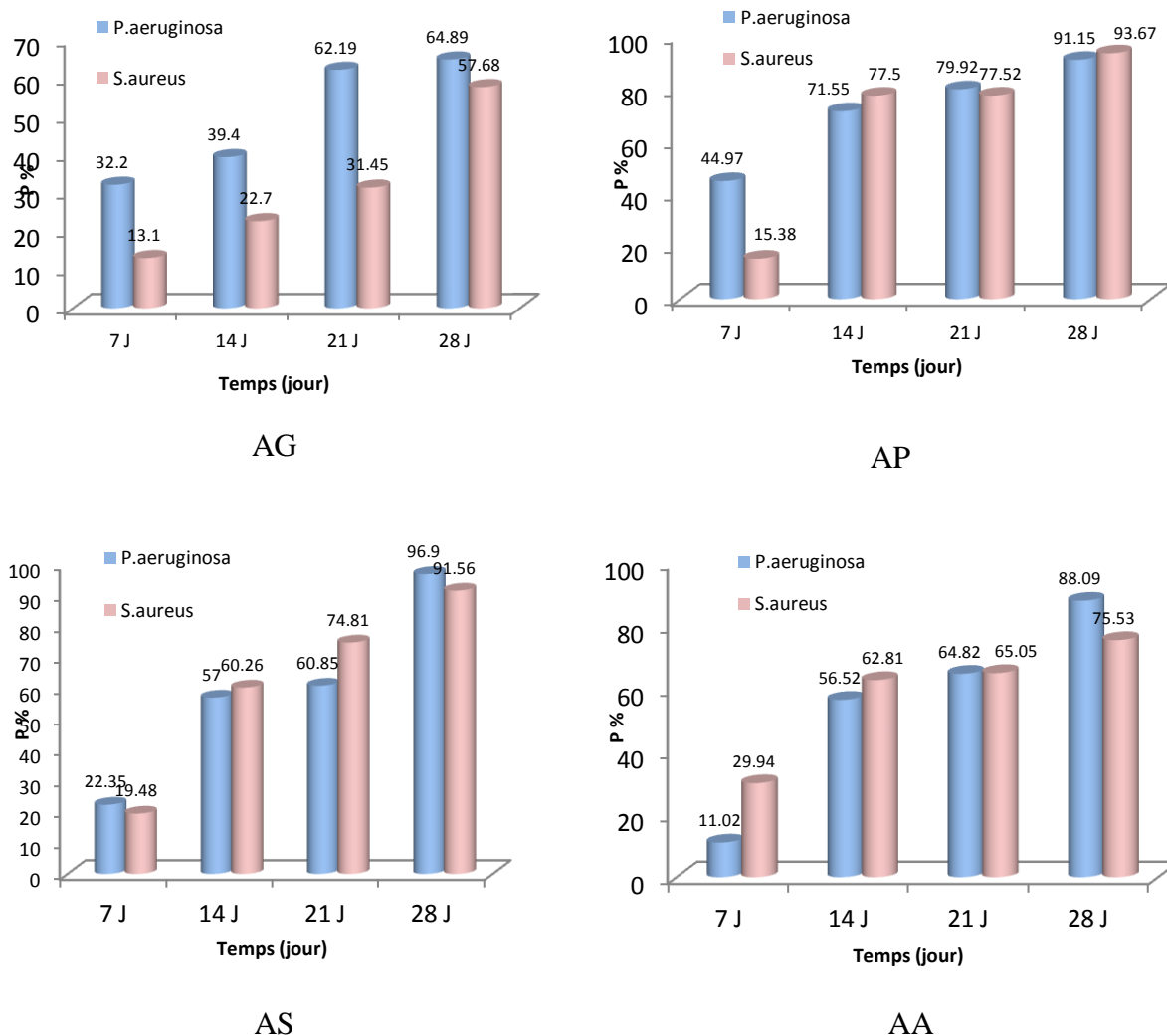


Figure IV.20 : Pourcentage de la perte de masse des films avec *P.aeruginosa* et *S.aureus*

I.3.2.3 Résultats et discussions

- On constate que les taux de biodégradation des films sont variables suivant le type de souches bactériennes testées et la durée d'incubation.
- A travers ces résultats, on constate que *Pseudomona Aeruginosa* à un grand pouvoir à dégrader les films d'amidon, cela peut être expliqué par la nature de sa membrane externe.
- On remarque que la souche *Staphylococcus aureus* à une capacité à dégrader les films moins marqué que *P.Aeruginosa*.
- On constate que la biodégradation des films amidon-sorbitol avec *P.Aeruginosa*, est plus importante, et qui atteint une valeur maximale de 96.90%, au bout de 28 jour, cela peut être expliqué par la différence de structure des films.

- Ces résultats confirment que ces deux souche *Pseudomona Aeruginosa* et *Staphylococcus aureus* sont capables de biodégrader tous les films d'amidon.

II Elaboration des films à base de fibre d'alfa

II.1 Préparation des fibres

Les tiges d'alfa sont lavées à l'eau de robinet pour se débarrasser des substances étrangères collées a la surface, puis séchées dans une étuve à 50°C pendant 48 heures jusqu'à un poids constant, ensuite le matériau est broyé à l'aide d'un broyeur à couteaux (modèle SM100) puis tamisé à un diamètre 0,25 mm.

II.1.1 Traitement chimique des fibres

On mélange chaque fois 250 cm³ de la solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1N) ou une solution de soude (1N) avec 50 g des fibres dans un ballon de 500 cm³. A l'aide d'une chauffe ballon on laisse le mélange bouillir pendant une heure à reflux. Après refroidissement le mélange est filtré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat, a la fin du traitement chimique on désigne les échantillons par :

AH : fibre d'Alfa traité avec l'acide H₂SO₄

AN: fibre d'Alfa traité avec la soude.

I.4.2 Préparation des films selon la méthode de coulée

On introduit dans un bécher 2,5 g d'amidon de maïs, 0.8 g de fibre d'alfa traité (AH ou AN), 2 ml de glycérol (à 50 % en volume), 3 ml d'acide chlorhydrique 0.1 M et 25 ml d'eau distillée. La solution est mise sous agitation sur une plaque chauffante (réglée à 150°C) pendant 15 minutes, de façon à ce que la solution ne soit pas à ébullition.

A la moitié du temps, on ajoute 1 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1M, ensuite on neutralise le mélange avec 2 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0.1 M restant pour diminuer la viscosité du mélange. On verse la solution dans une boîte de pétri en l'étalant avec une spatule. Ensuite sécher dans l'étuve à 50°C pendant 2 heures puis finir le séchage à l'air libre. On obtient alors des films plastiques notés FAH et FAN.

FAH : film à base fibre traité avec l'acide sulfurique.

FAN : film à base fibre traité avec la soude

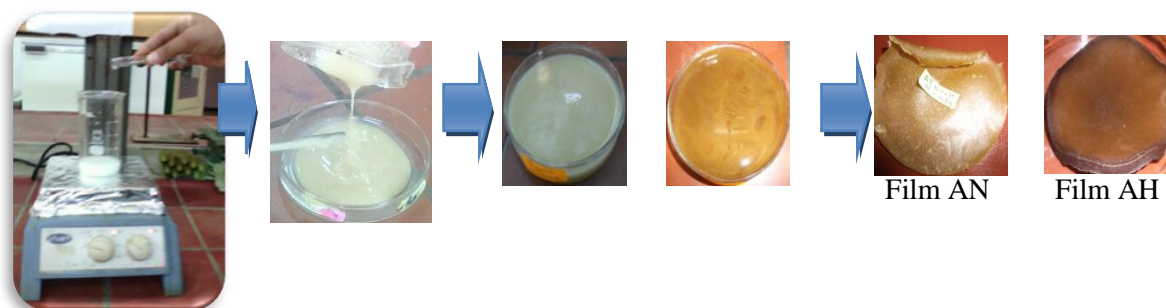


Figure IV.21 : Synthèse des films d'amidon/fibre

I.4.3 Caractérisation des films par spectroscopie d'absorption infrarouge

Afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface des films d'amidon fibre. On n'a analysé les échantillons par IR.

Les spectres Infrarouge obtenus sont présentés ci-dessous :

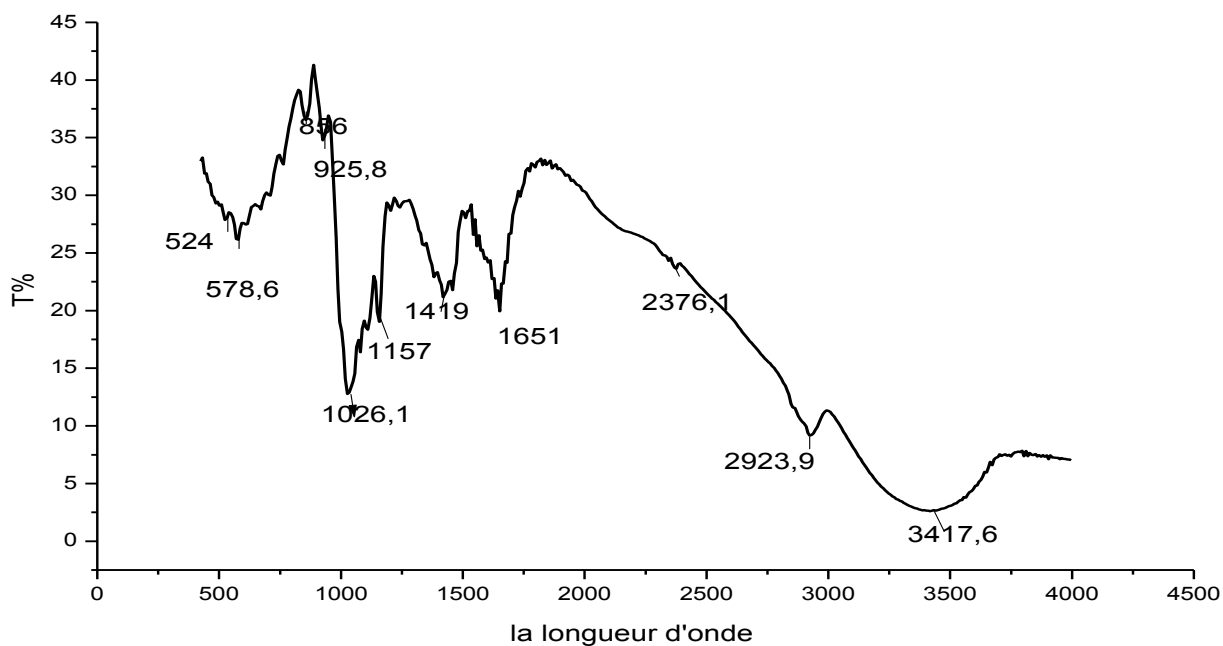


Figure IV.22 : Spectre IR du film FAH

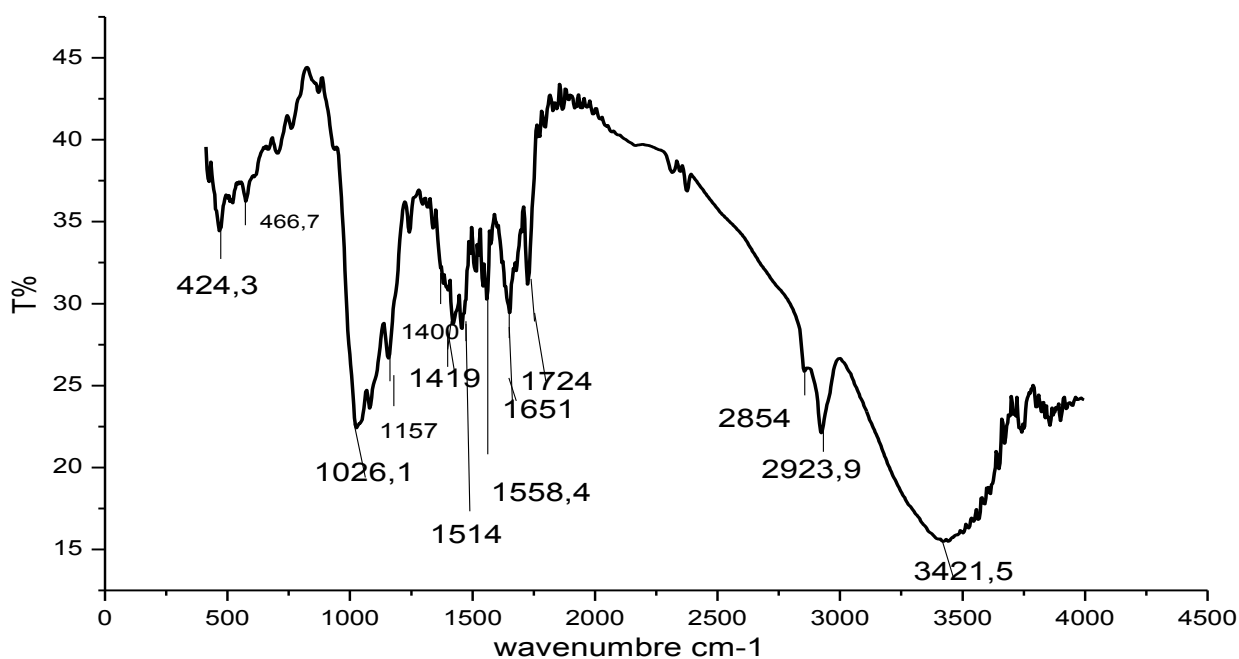


Figure IV.23: Spectre IR du film FAN

I.4.3.1 Interprétation des résultats

Les principaux pics d'absorption IR obtenus pour les deux films sont reportés dans les tableaux (IV.3) et (IV.4)

Tableau IV.3 : Attributions des bandes IR du film FAH

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1651	Vibration d'élongation du groupement carbonyle $\nu_{C=O}$
2923	Vibration d'élongation du groupement ν_{CH_2}
3417	Vibrations d'élongation du groupement ν_{OH}
1026 à 1419	Vibration d'élongation de la liaison ν_{C-O}

Tableau IV.4 : Attributions des bandes IR du film FAN

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3421	Vibration d'élongation du groupement ν_{OH}
1026-1419	Vibration d'élongation de la liaison ν_{C-O}
2923	Vibration d'élongation du groupement ν_{C-H}
1724	Vibration d'élongation du groupement carbonyle $\nu_{C=O}$

I.4.4 Etude de la biodégradation des films

I.4.4.1 biodégradation en milieu solide

Le but de cette partie est de présenter les différents matériaux utilisés, le processus expérimental et la méthode employée pour l'évaluation du taux de biodégradation des films d'amidon/fibre.

I.4.4.1.1 Mode opératoire

Les films sont coupés en bandes (30 x 30 mm), la dégradation de film amidon/fibre a été évaluée dans trois milieux :

1. un sol agricole (pH =8,6)
2. sable (pH =8,5)
3. une boue activée

Les films plastiques ont été enterrés dans le sol, sable et boue activée de 10 cm de profondeur durant différentes périodes 7, 14, 21 et 28 jours à la température ambiante $T= 13^{\circ}C$ dans des pots. L'addition de l'eau de robinet a été effectuée une fois chaque semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale.

Après cette période, les films ont été retirés du sol rincé avec l'eau du robinet, et séché dans l'étuve à 40°C pendant 20 min. La biodégradation du polymère a été évaluée en mesurant le pourcentage de perte de masse des films (la masse mesurée avant et après la dégradation).

Le pourcentage de perte de poids dans le milieu est calculé en utilisant la relation (IV.1)

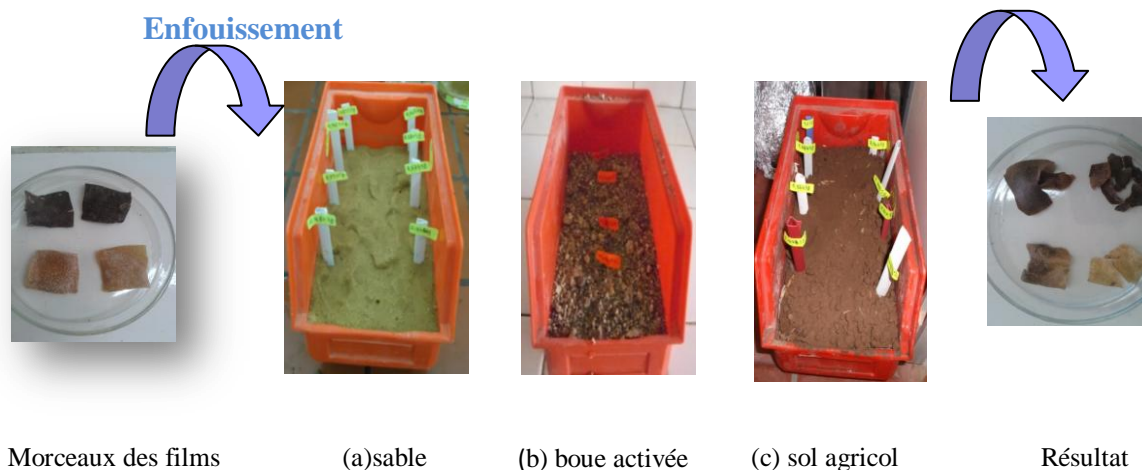


Figure IV.24 : L'enfouissement des films d'amidon/fibres dans les milieux solides

Les résultats sont donnés dans les tableaux (annexe 4) et représentés sur les figures suivantes

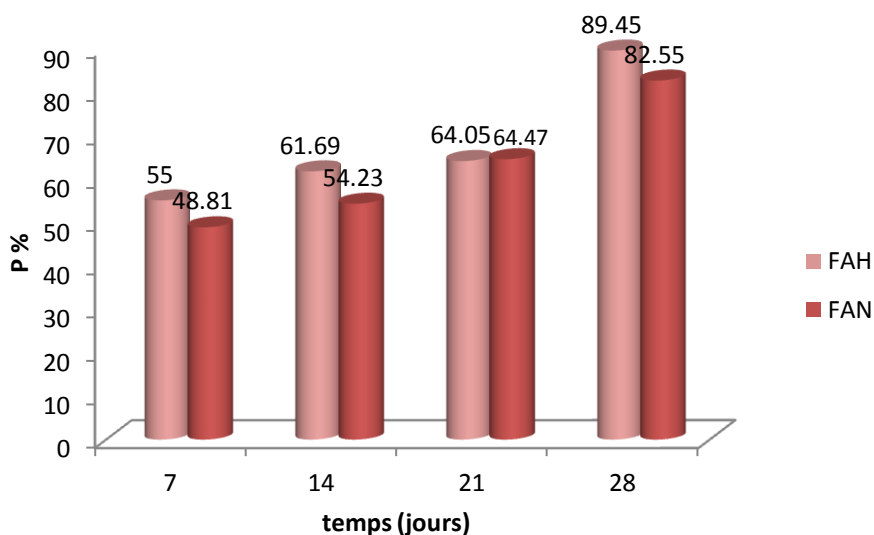


Figure IV.25 : Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sol

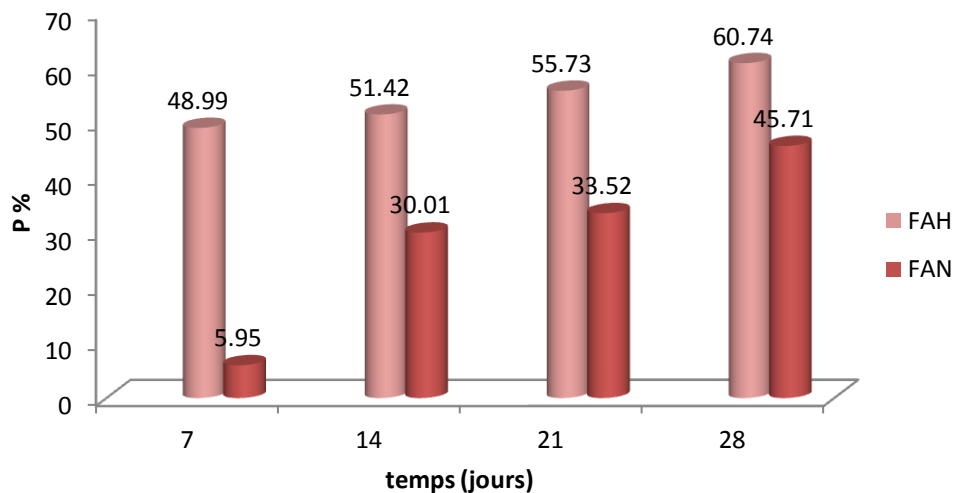


Figure IV.26: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sable

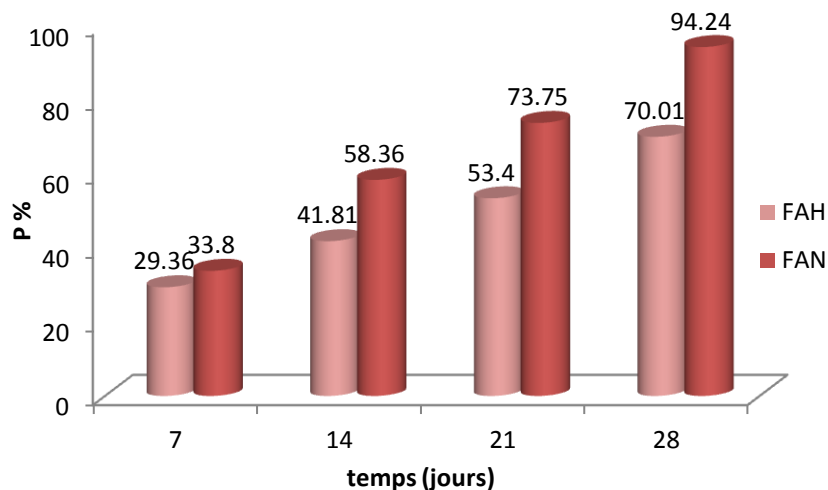


Figure IV.27: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans la boue activée

I.4.4.1.2. Résultats et discussions

- Les différents résultats expérimentaux obtenus indiquent clairement que le pourcentage de perte de masse des films augmente en fonction du temps pour tous les polymères enterrés dans le sol, sable et la boue activée.
- On constate que les taux de biodégradation des polymères sont variables selon la nature du milieu solide et la nature des films.
- On note que la biodégradation des films dans la boue activée se manifeste d'une manière considérable, qui atteint une valeur maximale de 94.24% au bout de 28 jours pour le film FAN, cette efficacité du milieu est due à la grande activité de ces micro-organismes dans ce milieu.

- On note que la dégradation des films FAH dans le sol est significative avec un pourcentage de 89,45% au bout de 28 jours.
- La différence dont le taux de biodégradation des deux films pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité de la structure des films, ainsi que par la densité des microorganismes qui existent dans le milieu solide.

I.4.4.2 biodégradation en milieu liquide

L'objectif de cette partie en premier lieu est de comparer les cinétiques de dégradation des films amidon/ fibre en fonction du milieu d'immersion (eau de mer et eau distillée) et de température du milieu. L'eau de mer est un système complexe (sels minéraux, microorganismes...) qui peut influencer la dégradation des polymères.

En deuxième lieu on Test en phase liquide, l'influence de la concentration bactérienne de plusieurs inoculum (boue activée, sol) sur la biodégradation des films.

I.4.4.2.1 Suivi gravimétrique des cinétiques d'absorption d'eau

a) Principe

Le suivi gravimétrique est une méthode classique pour suivre le vieillissement d'un matériau en milieu aqueux. Un protocole très précis pour le prélèvement, le séchage superficiel et la pesée doit être mis au point. En effet, cette méthode nécessite une grande précision et une bonne répétabilité, car en fonction du séchage, la masse de l'échantillon pesé peut varier dans des proportions importantes.

b) Immersion des films dans l'eau

Mode opératoire

L'absorption d'eau par les divers échantillons a été déterminée en utilisant des films coupés en dimensions (3 cm x 3 cm). Avant l'essai d'absorption, les morceaux des films ont été complètement séchés à température ambiante plusieurs jours et immédiatement pesés pour obtenir le poids initial de l'échantillon (m_0). Les échantillons conditionnés ont ensuite été immergés dans de l'eau distillée ou l'eau de mer à des différentes températures 16 °C et 30°C. A des intervalles prédéterminés (1heures), des échantillons ont été prélevés de l'eau et pesés pour obtenir le poids de l'échantillon après immersion dans l'eau (m_t). Avant chaque pesée, la couche d'eau éventuelle à la surface de l'échantillon est éliminée à l'aide d'un papier absorbant. Le pourcentage (%) d'absorption d'eau des échantillons à chaque instant t, M_t est déterminé par l'équation suivante :

$$M_t(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100$$

m_0 : masse initiale de l'échantillon

m_t : masse de l'échantillon au temps t.

L'évolution du taux d'absorption d'eau par les échantillons à chaque instant « t » est donc tracée en fonction du temps.

Les résultats sont donnés dans les tableaux (l'annexe 5) et sur les figures suivantes.

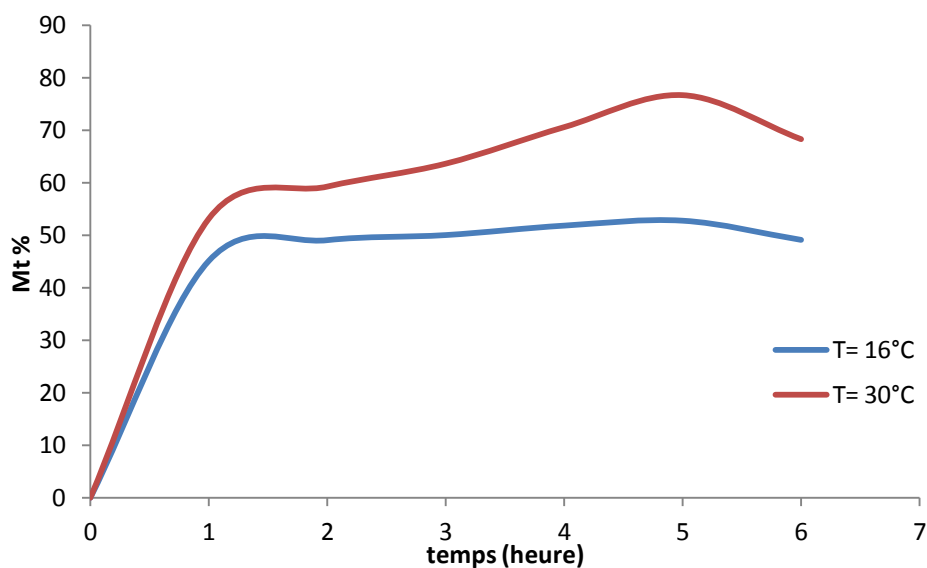


Figure IV.28 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau de mer

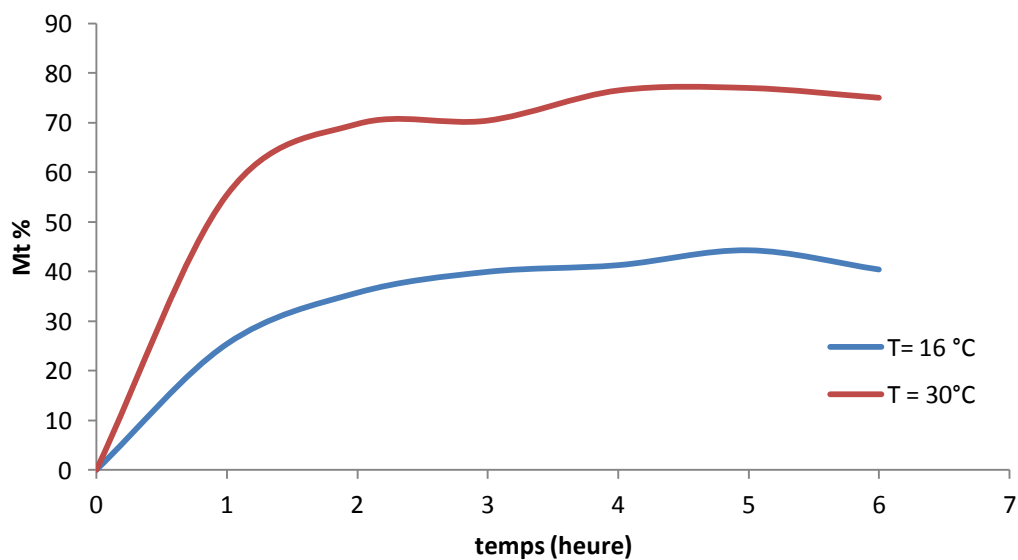


Figure IV.29 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans l'eau de mer

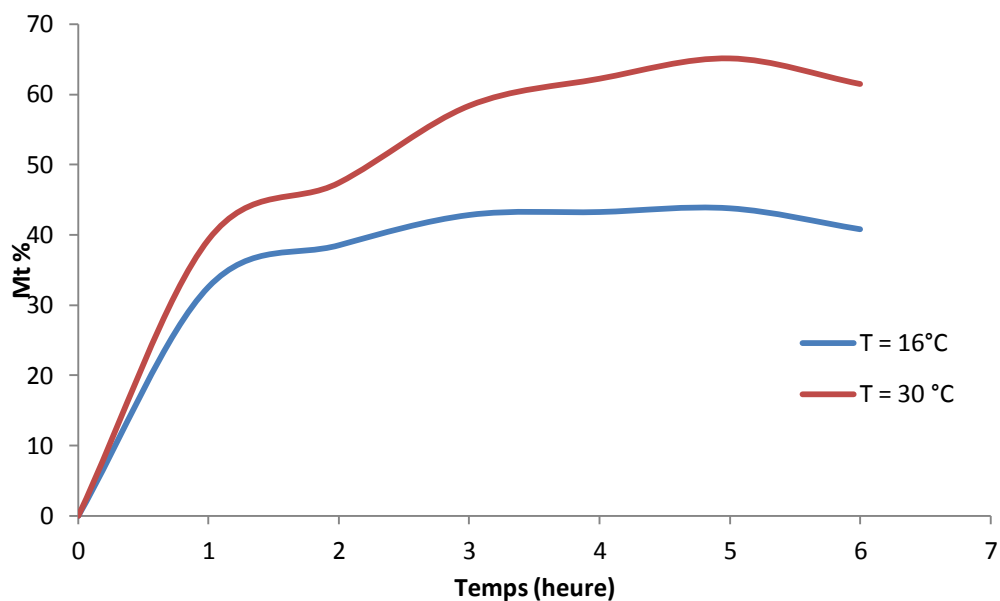


Figure IV.30 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau distillée

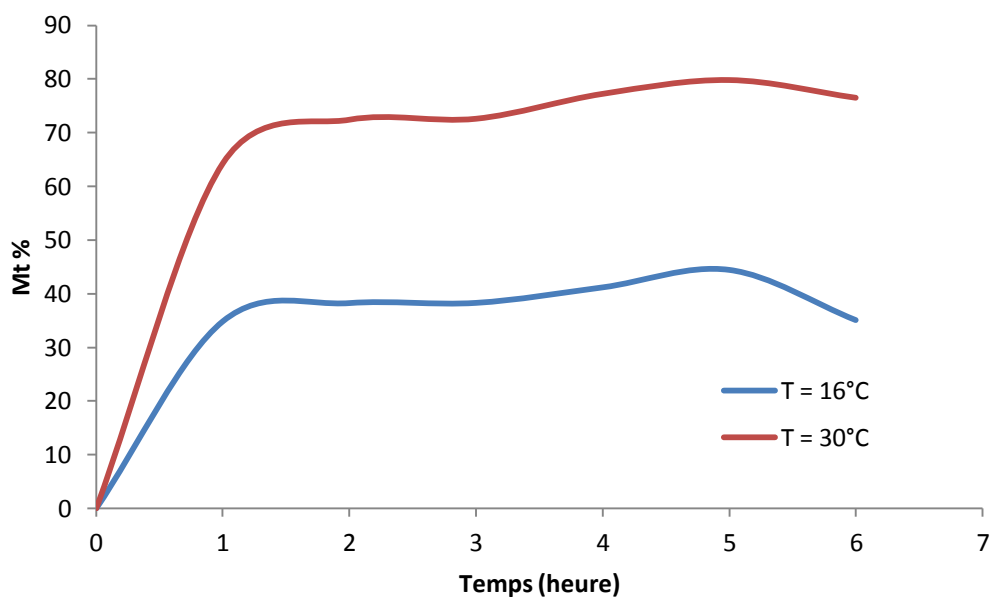


Figure IV.31 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans eau distillée

c) Résultats et discussion

- Les deux polymères absorbent relativement moins d'eau lorsqu'ils sont immergés dans l'eau distillée que lorsqu'il se trouve au contact avec l'eau de mer.
- La température a une forte influence sur la cinétique d'absorption. En effet, plus la température est élevée, plus l'absorption initiale est rapide et plus le plateau de saturation est atteint rapidement.

- le taux d'absorption à la saturation est plus grand dans l'eau de mer ce qui explique que l'eau de mer est plus agressive que l'eau distillée.
- Les courbes d'absorption pour l'eau de mer présentent la même allure que celles de l'eau distillée. Les remarques seront donc les mêmes. Chaque courbe présente trois parties:
- La première partie représente la phase de diffusion de l'eau dans le polymère, elle correspond qu'au début de l'immersion, les molécules d'eau diffusent et pénètrent rapidement dans le volume du matériau pour occuper les nombreux vides existant à l'interface de fibre de polymère, conduisant à une forte augmentation du poids de l'échantillon.
- La deuxième partie, pourrait être approchée par une droite parallèle à l'axe des abscisses, c'est le régime permanent de diffusion (l'équilibre est atteint). Il s'agit de l'état de saturation de l'eau dans l'échantillon,
- La troisième partie présente une diminution de la courbe, après une durée de temps dans cet environnement, cela peut être attribuer aux dégradations physiques ou chimiques ou à l'hydrolyse du matériau, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau.

II.4.2.2 Test de biodégradation dans l'eau de mer

a) Mode opératoire

Dans des flacons contenant 50ml de l'eau de mer naturelle on a introduit des films d'amidon/fibre sous forme de petits morceaux de taille ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) comme seule source de carbone. Avant de transférer vers le milieu, les films ont été coupés en morceaux et pesés, Ces essais étaient réalisés à différentes température (15°C et 30°C) durant différents périodes 7, 14, 21, et 28 jours. Le pourcentage de perte de poids est déterminé en utilisant la formule(IV.1)



Figure IV.32 : Test d’immersion dans l’eau de mer naturelle

Les résultats sont donnés dans les tableaux (annexe 6) et représentés sur les figures suivantes

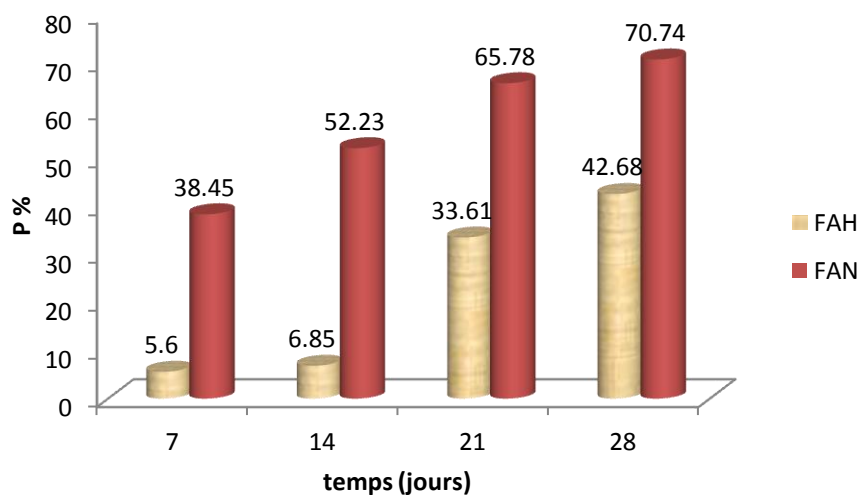


Figure IV.33 : Pourcentage de dégradation des films dans l’eau de mer à 15°C

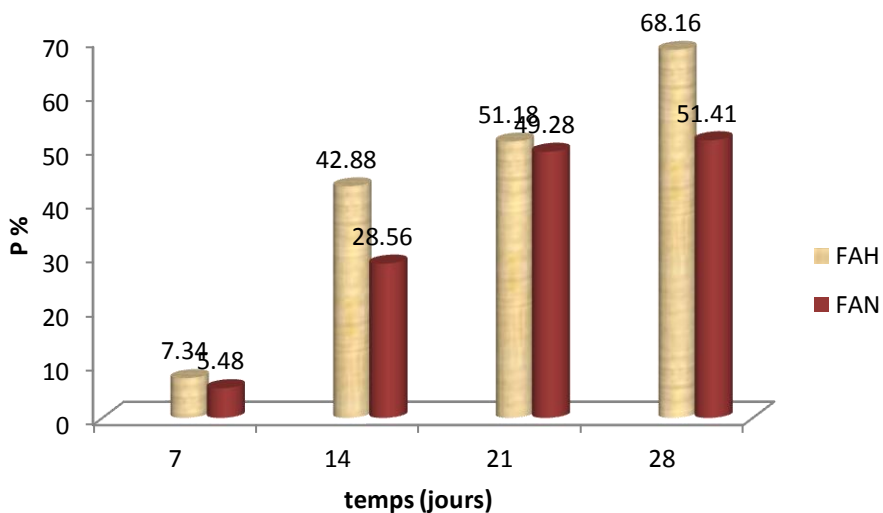


Figure IV.34 : Pourcentage de dégradation des films dans l’eau de mer à 30°C

b) Résultats et discussions

- On constate que la dégradation des films dans l'eau de mer se manifeste d'une manière significative durant cette période d'immersion.
- on note que les pourcentages de dégradation des films sont variables selon la durée d'immersion et la température du milieu.
- A travers les résultats obtenus, on constate que le film FAH se dégrade plus rapidement dans l'eau de mer à température 30°C, qui atteint une valeur maximale de 68.16% au bout de 28 jour, cela peut être expliqué par la différence de structure des films.
- On constate que la dégradation des films FAN immergée dans l'eau de mer à température 15°C, est plus importante, et qui atteint une valeur maximale de 70.74% au bout de 28 jour.
- Ces résultats confirment que l'eau de mer est chargée par certains micro-organismes susceptibles d'attaquer les films d'amidon/fibre.

II.4.2.3 Test de la biodégradabilité en milieu liquide chargé en bactéries

Le but de cette partie est de quantifier la biodégradation de ces polymères en milieu aqueux (chargée en microorganisme). A l'issue de la synthèse bibliographique réalisée sur les tests de biodégradation en milieu liquide, certains paramètres ont été arbitrairement fixés selon les normes et les tests décrits tels que la méthode de détection de la biodégradation, le pH, la température et la composition du milieu minéral.

a) Culture bactérienne en milieu liquide

Les communautés microbiennes choisies pour cette étude sont deux milieux

- un échantillon de boue activée est prélevé in situ à la station d'épuration biologique des eaux de "L'OROLAIT" de TIARET
- un échantillon de sol qui a été prélevé d'une parcelle agricole.

b) Préparation de l'inoculum à partir des boues activées

Une masse de 3g de la boue activée a été mise dans 150ml de l'eau distillée stérile, la solution a été maintenue sous agitation pendant 4h à température 30°C, ensuite elle sera filtrée pour récupérer le filtrat. Ce dernier dépourvu de matières en suspension et d'aspect limpide, est utilisée comme inoculum pour réaliser les tests de biodégradation en milieu liquide avec la communauté bactérienne des boues activées.

c) Préparation de l'inoculum à partir d'un sol agricole

Une masse de 3g de le sol à été mise dans 150ml d'eau distillée stérile, la solution a été maintenue sous agitation pendant 4h à température 30°C, ensuite elle sera filtrée, le filtrat obtenu est utilisé comme inoculum pour réaliser les tests de biodégradation en milieu liquide avec la microflore du sol.

d) Mode opératoire

Un volume de 5ml de ces deux suspensions à été inoculé des flacons contenant 45 ml de milieu synthétique avec un film d'amidon/fibre comme seule source de carbone. Avant de transférer vers les milieux de culture liquides, les films ont été coupés en morceaux (20x 20mm) pesés, désinfectés (30 min dans l'éthanol), rincés et séchés pendant 15 minutes. Ces essais étaient réalisés pour les deux suspensions durant différents période 7, 14, 21, et 28 jours. Le pourcentage de perte de poids est déterminé en utilisant la formule (IV.1)



Figure IV.35 : Test de la biodégradation in vitro des films amidon/fibre

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (annexe 6) et les figures suivantes :

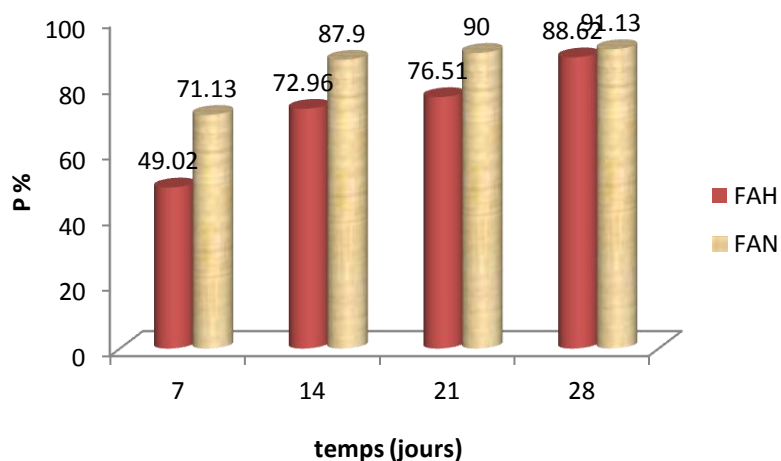


Figure IV.36 : Taux de dégradation des films avec la suspension de sol

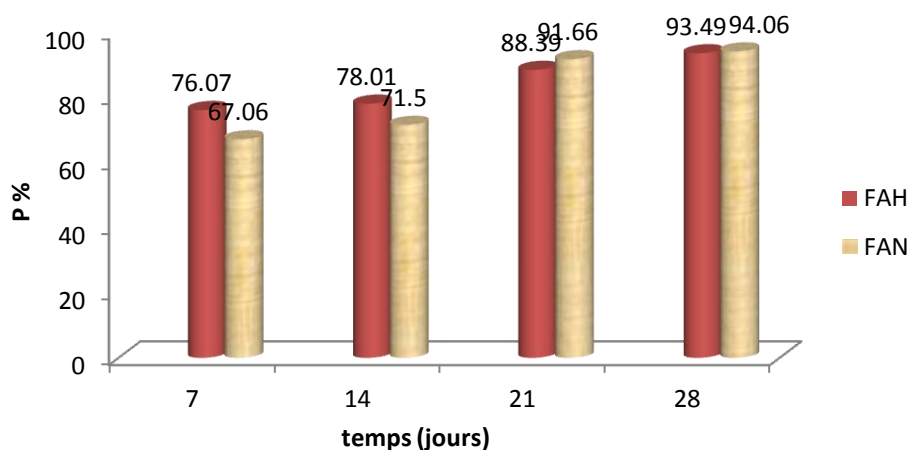


Figure IV.37 : Taux de dégradation des films avec la suspension de boue activée

f) Interprétation des résultats

- On constate que les taux de biodégradation des films sont variables selon la nature de suspensions testées et la durée d'incubation.
- A travers ces résultats, on constate la suspension de la boue activée à un grand pouvoir à dégrader les films plastique, cela peut être expliquer par la grande intensité des micro-organismes qui existent dans ce milieu.
- A travers les valeurs du taux de biodégradation on note que le film FAN, ce dégrade plus facilement dans les deux milieux liquide.
- Ces résultats confirment que ces deux suspensions sont capables de dégrader les films d'amidon/fibre.
- Ces résultats mettant en évidence que la biodégradation en milieu liquide est plus rapide qu'en milieu solide.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail a été réalisé en deux parties, la première partie est consacrée à la préparation et la caractérisation des adsorbants « armoise blanche et l'alfa » suivi de l'étude de fixation des métaux lourds par ces matériaux en solution aqueuse. Le modèle de sorption des ions et l'ordre de sa vitesse ont été déterminés expérimentalement.

La deuxième partie consiste à la préparation et la caractérisation des films plastiques à base d'amidon et des films à base amidon /fibre d'alfa suivi d'un test de leur dégradation dans les milieux solide et milieux liquide. En premier lieu on a fait un suivi cinétique d'absorption d'eau, suivi par un test d'immersion dans l'eau de mer, et en deuxième lieu par un test de dégradation des films dans un milieu chargé en bactéries (suspension de sol, suspension de la boue activée).

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Equilibre adsorbant-adsorbé a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo second ordre.
- Système d'adsorption des ions métalliques suit le modèle de Langmuir (monocouche).
- Les expériences d'enfouissement dans le sol confirment que la biodégradation des films est importante durant la phase d'incubation.
- La dégradation des polymères dans le sol se manifeste d'une façon significative, cela indique que le sol renferme certains micro-organismes susceptibles d'attaquer les films.
- Les expériences d'immersion dans l'eau de mer ont confirmés leurs aptitudes à dégrader les films, cela affirme que l'eau de mer est chargée de micro-organismes susceptibles d'attaquer les films d'amidon/fibre.
- Les résultats de la cinétique d'absorption d'eau révèlent que les polymères ont subi une dégradation chimique.
- Les résultats de la biodégradation des films dans la suspension de la boue activée ont montré que ces microorganismes peuvent utiliser ces polymères comme nutriment.
- A travers les valeurs des taux de biodégradation, on constate que la dégradation en milieu liquide est plus rapide qu'en milieu solide.

Références bibliographiques

- [1] S. Hammami, (2008). Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar
- [2] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben A., Feki M., Jamoussi F., Montiel A., (2008). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, 412–420.
- [3] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, I. Martin J. Villacorta, M. Otero, (2003). Dye adsorption by sewage sludge based activated carbon in batch and fixed bed system. *Bioresource Technology* V 87 ;221-230.
- [4] B. Benguella and A. Yacouta Nour, Adsorption of Benzanyl red and Nylomine Green from aqueous solutions by Acid Activated Bentonite. *Desalination* V 235 (2009) 276-292.
- [5] Sara RONASI, (2012). Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation ; Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, spécialité « Génie des Procédés et des produits »
- [6] M. Laurent AUGIER ; (2007). Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité , thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, spécialité : sciences des agroressources.
- [7] S Takahide. (1999). Kurita handbook of water treatment. Kurita Water Industries, Ltd., Tokyo,
- [8] Bernard Chocat, Jean-Luc Bertrand-Krajewski, and Sylvie Barraud. (2007); Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 2(W6800).
- [9] Jean Rodier, Bernard Legube, Nicole Merlet, and Régis Brunet. (2009) ; L'analyse de l'eau- 9^{ème} édition-Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod.
- [10] George Tchobanoglous, Franklin L Burton, and H David Stensel. (2003); Metcalf & eddy, inc. *Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse*.
- [11] Olivier Lefebvre and Rene Moletta. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater, a literature review. *Water research*, 40(20) :3671–3682, 2006.
- [12] Natalija Koprivanac and Hrvoje Kušić (2009). Hazardous organic pollutants in colored waste waters. Nova Science Publishers, Inc.
- [13] M Makhoukh, M Sbaa, A Berrahou, M Van, et al. (2013). Contribution a l'étude physicochimique des eaux superficielles de l'oued moulouya (maroc oriental). *Larhyss journal*, 6(1) :149–169.
- [14] Víctor Alcaraz González (2001). Estimation et commande robuste non-linéaires des procédés biologiques de dépollution des eaux usées : application à la digestion anaérobie. PhD thesis, Université de Perpignan.
- [15] Samorn Muttamara. 1996, *Wastewater characteristics. Resources, conservation and recycling*, 16(1):145–159.
- [16] Dinesh Mohan, Kunwar P Singh, and Vinod K Singh. (2008); *Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—a case study. Hazardous materials*, 152(3) :1045–1053.
- [17] American Public Health Association, (1913). American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, and Water Environment Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association.
- [18] Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, (2009). “Adsorptive removal of methylene blue by tea waste”, *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60 .
- [19] Mohan.D and Pittman C. U. (2007). “Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents A Critical Review. *J. Hazard. Mater.* 142 (1-2), p 1-53.
- [20] Mohan D, Singh K.P. (2002). Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse—An Agricultural, *J. Wastewater Res*, Vol. 36, No. 9, p 2304-2318.
- [21] Naseem R and Tahir .S.S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35 (16), p 3982–3986.
- [22] Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P. (2002). Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol.* 36 (9), p 2067–2073.
- [23] Adriano D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. *Biochemistry bioavailability and risks of metals*, 2nd Edition New York: Springer-Verlag 867p.
- [24] Fergusson J. E. (1980). Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. *New Zeal J Sci.* vol 23, p2830.
- [25] Bourrelrier P.H., et Berthelin. J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. *CR. Acc Sci*, 42. Edition Lavoisier Paris 98 p.

- [26] Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I. Wavrer P. (2000). Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, p 93.
- [27] McKenzie A. B. (1997). Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrophic peats. *Sci Total Environ*, 203 (2), p 115-127
- [28] Schuhmacher M. Granero S., Bellés M., Lobet J., et Domingo J L. (1996) Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicol Environ Chem*. 56 (1- 4), p 119-132.
- [29] Veeresh H. (2003). Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india. *Appl GeoChem*.18, p 1723-1731.
- [30] Gaujous D. (1993). La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Edition Lavoisier, Paris.
- [31] Bourgois J.(2000).Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9.
- [32] Journal Officiel République Algérienne. (2014 N°13). Décret exécutif N° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [33] J.P.ROLLEY et M.Wienin (1993): la petite histoire du plomb et du zinc en Cévennes, Géologie de Cévennes, France
- [34] D. Cossa, F. Elbaz – Poulichet, M. Gnassia Barrelli, M. Roméo, (1993) Le plomb en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Edition Efremer, Brest, France (3), 76p.
- [35] Bodek I., Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt D.(1988) Environmental Inorganic Chemistry : Properties, Processes and Estimation Methods.SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway.
- [36] Kabata A. and Pendias H.(1992) Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed.
- [37] Hewitt. C.N, Rashed. MB.(1988). Organic lead compounds in vehicles. Exhaust. Apple. organomet. Chem2, p. 25-100.
- [38] GILBIN.R(2001),Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à produits phytosanitaires ; speciation, biodisponibilité et toxicité .Exemple du Cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticole (Roujan,Hérault,France).L'Université de Genève.
- [39] Krupka. KM.,(1999) Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. Environmental protection Agency.
- [40] Y. Mathieu N'guessan,(2008) « Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne ». Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse.
- [41] J.C. Gage, M.H. Litchfield,(1968) « The migration of lead from polymers in the rat gastrointestinal tract »; *Food and Cosmetics Toxicology*, 6 (3), 329-338.
- [42] McLaughlin M.J., Singh B.R. (1999). Cadmium in soils and plants, eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, pp 273.
- [43] L. Sigg, P. Behra and W. Stumm, (2000) Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3^{ème} édition. Paris, DUNOD.
- [44] D. Baize, (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols Références et stratégies d'interprétation. (Eds INRA) France. Paris, p 408.
- [45] B. J. Alloway, (1990) The origins of heavy metal in soils. (ed). Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.
- [46] P. M. Godin, M. H. Feinberg, C. J. Ducauze, (1985) Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium around several emission sources *Environmental pollution*. 10, 97-114.
- [47] J. MacLachy, (1992) Metals Data from Base Metal Smelters and Refineries, Environnement Canada, Direction des programmes industriels, Ottawa
- [48] F. Collin, (2000) Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, éd. Tec et Doc, Paris.
- [49] Manuel sur l'environnement Volume III: (1996) Catalogue des normes antipollution (GTZ / BMZ,). Catalogue des normes antipollution, éd. Vieweg. 663 pages.
- [50] J. M. Haghenor, D. Furon, (1981) Toxicologie et hygiène industrielle, les dérivés minéraux. Tome1, 1^{ère} partie, Tech et Doc, Paris.
- [51] P. Collon, R.FABRIOL, M.BUÈS,(2004) Ennoyage des mines de fer lorraines , impact sur la qualité de l'eau ; *Comptes Rendus Geosciences*, Vol. 336 (10), 889-899.

- [52] X .MENG, G.P. KORFIATIS., S .BANG, K W. BANG,(2002) Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides, *Toxicol. Lett.*, 133, 103-111.
- [53] S. BASU, S. MOULIK, (1983);Studies on the application of RO in treatment of rayon plant effluent ; *Desalination*, Vol. 47 (1-3) , 335-342.
- [54] A.M SANCHA, R .O'RYAN, O. PEREZ,(1998) The removal of arsenic from drinking water and associated costs , 2000 , the Chilean case. *Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management*, (Proceedings of the Santiago Symposium, IAHS publ., 260, 17-25.
- [55] MARIN Jérôme ,(2001) 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 .
- [56] J.V.Violleau,(1999) Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant. Applications au lactosérum, thèse de doctorat, Toulouse (France).
- [57] S. T. Gregg et K. W. Sing,(1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2e éd. (Academic Press,).
- [58] N. T. de Saussure., *Gilbert's Ann.*(1814) ,*der Physik* 47, 113 .
- [59] E. Mitscherlich,(1843).*Pogg. Ann.* 59, 94 .
- [60] H. Kayser, *Wied.* (1881).*Ann. Der. Phys.* 14, 451 .
- [61]El Azzouzi. M, (1999).Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- [62]Arias .M; Barral. M.T; Mejuto. J.C, (2002).Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids *J. Chemosphere*, 48 1081–1088 .
- [63] Mechrafi, E ; (2002).Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat.
- [64]Khan. S.U, (1980).*Fundamental aspects of pollution control and environmental science*, Elsevier, New York
- [65] J.C Caraschi, F. Campana, S.P Curvelo, A.A.S Preparacao, (1996).Caracterizacao de Polpas para dissolucao obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar: *Ciência Tecnologia de Alimentos* V 31 ;24-29.
- [66] B. Xiao, X.F Sun, R. Sun,(2001) .The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability* V 71 ; 223-231.
- [67] M. F Sawalha, J. R Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, M. Duarte-Gardea, J. L Gardea-Torresdey, (2007).Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal Chemistry. Thermodynamic*, V 39 ; 488-492.
- [68] C. Chitour,(2004). *physico-chimie des surfaces*, Edition OPU, V2 , Alger.
- [69] .M.E Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J. of Hazardous Materials*, V 141 (2007) 77-85.
- [70] R.R Navarro, K. Sumi, N. Fujii, M. Matsumura, Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethylene amine. *Water Research* V 30 (1996) 2488-2494.
- [71] Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. (1999).
- [72] Senesi N., J. The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).
- [73] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J.(1979). *Environmental science and technology*, 11, 475 –478.
- [74] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., (1997)*J. Water Research*, 13, 241-248.
- [75] Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V. et Krimissa M.(2007) .Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*,22 294-275 .
- [76] Osciz; (1982)Adsorption. *Ed. Ellis Horwood limited*, John Wiley and sons.
- [77] Gilles. C.H; Mac Ewan. T.H; Nakhwa. S.N; Smith. D,(1974). *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids* *J. Chem. Soc.*,3973-3993.
- [78] Hall. K.R; Eagleton. L.C ; Acrivos, A ; Vermeulen. T, (1966).Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant patterns conditions, *Ind. Eng. Chem Fundam*, 5 212-223.
- [79] F.Al Mardini (2008) ; Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur, en Chimie et microbiologie, Université de Poitiers , 245 p.
- [80] M.Valix et al.(2004) . Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* 56 ; 493 - 501.

- [81] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha, F. Santanna, (1998) « Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase on to activated carbon, *Wat. Res.*, 32, 1109-1118.
- [82] M.A.Ahmad Zaini et al. (2009). Adsorption of aqueous metal ions on cattle – manure – compost based activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 170 ; 1119 - 1124.
- [83] B.H.Hameed et al. (2003). Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4 – pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials* 163;121 - 126.
- [84] Stumm. W; Morgan. J.J,(1981) *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., *Wiley & sons*.
- [85] Ferrandon. O ; Bouarane. H ; Mazet. M,(1993). Contribution à l'étude de la validité des différents modèles utilisés lors de l'adsorption des solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau* 8 183 – 200.
- [86] Temkin. M.J; Pyzhev. V,(1940). Recent modifications to langmuir isotherms, *Acta physiochim USSR.*, 12: 217-225.
- [87] Gimbert. N ; Morin-Crini.F;(2008). Renault. P.M; Badot. G. Crini, Adsorption isotherm models for F. dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157 34-46 .
- [88] Koppenol. W.H,(1996). Thermodynamics of reactions involving nitrogen-oxygen compounds. *Meth. Enzymol*, 268, 7-12 .
- [89] S.E Chitour, *Chimie des surfaces*,(1981). Introduction à la catalyse, Edition OPU Alger.
- [90] K.S. Vijay And N.T. Perm, (1997). *J. Chem. Tech. Biotechnol.*,69 , 376–382.
- [91] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait ,(2008) .Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies , *Applied Clay Science* .
- [92] E.I. Unuabonah, K.O.Adebowale, B.I.Olu-Owolabi,(2007). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay; *Journal of Hazardous Materials* 144, 386–395.
- [93] E.I.Unuabonah, B.I.Olu-Owolabi, K.O.Adebowale, A.E.Ofomaja,(2007). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 292, 202–211.
- [94] D. Ghosh, K. Bhattacharyya,(2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl.Clay Sci.* 20 , 295–300.
- [95] Archana Agrawal , K.K. Sahu ,(2006).Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue, *J. of Hazardous Materials* B137, 915–924.
- [96] M.Alkan, Ö. Demirbaş, M.Doğan, (2007).Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 101, 388–396.
- [97]Khan S.U,(1982). Bound pesticide residus in soil and plants. *Residues Rev.* 84 1-25.
- [98]Moilleron .R,(1996).Rétention d'herbicides par les sols. Influence de la matière organique et de la température. Thèse de doctorat ,université de Franche-Comté France 193.
- [99]Ho.Y.S; McKay.G,(1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *J.Process.Biochem*,34 451-465
- [100] Weber. W.J ; Morris. J.C,(1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution *J. San. Engg. Div. ASCE* 89SA2: 31-59.
- [101]M.J.D Low,(1960) Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids , *Chemical Reviews*, 60, 267-312.
- [102]Sparks D.L, Academic Press. San Diego C.A *Kinetics of soil chemical processes.* 210 (1989).
- [103]Chien. S.H ; Clayton. W.R,(1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *J Soil Sci. Soc. Am* , 44 265-268.
- [104]Edeline F. (1992). *L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie*, édition Cebedoc Editeur 2^{ème} édition, Liege, p. 251 à 271
- [105]Atkins P.W. (1986). *Physical Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, 777-782.
- [106] Benabderrahmane. M.O, (2006).Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*),Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure polytechnique, 2 .
- [107] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri.(2007) Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris .
- [108] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal.(1998) *Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments*, 37 ; 335-356.

- [109] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay.(2000) Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 ;1147-1155.
- [110] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron,(1989). Editors, springerVerlag, Berlin, p. 37-90.
- [111] L. Yu, Y-M Luo. (2014).The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 ; 220-229.
- [112] Aymen Ben Mabrouk ; (2011).Elaboration de nanocomposites `a base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ , THÈSE de doctorat, l'université de grenoble , Spécialité Mécanique des fluides, procédés, énergétique .
- [113] G.G.Giménez .(1954)« Aportaciones a la química del esparto español ». *Anales de la Universidad de Murcia*. Vol 13, Nº 1. Curso 55
- [114] Le Houerou H.N. (1990) ; *Recherches éoclimatiques et biogéographiques sur les zones arides de l'Afrique du Nord*. Thèse de Doctorat d'État, Université Paul Valéry, Montpellier, 2 tomes (184 p. et 189 p.)
- [115] M.Rhanem.(2009) « L'alfa (*Stipa tenacissima* L.) dans la plaine de Midelt (haut bassin versant de la Moulouya, Maroc) – Éléments de climatologie », *Physio-Géo* [En ligne], Vol 3.
- [116] H.N.Le Houérou.(1990) « Recherches éoclimatiques et biogéographiques sur les zones arides de l'Afrique du Nord » Thèse de Doctorat d'État, Université Paul Valéry, Montpellier .
- [117] H.N.Le Houérou.(1995) « Considérations biogéographiques sur les steppes arides du nord de l'Afrique», *Sécheresse*, Vol 6, n° 2, pp. 167-182.
- [118] « L'alfa : Importance écologique et socio-économique », *Portail de l'agriculture marocaine, Terre et Vie*, N°61-62, (Novembre 2002).
- [119] BOUDY.P., 1948.*Economie forestière Nord Africaine*.4 Vol.Loras EdParis T1 :Milieu physique et humain.Ed.Laros,Paris,688p.
- [120] OZENDA, P., (1954) ;*Observations sur la végétation d'une région semi-aride : les hauts plateaux du sud – Algérois*. *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 45(3-4) :189-223.
- [121] Mohamed Dallel.(2012) ; *Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.): caractérisation physico-chimique de la fibre au fil*»Thèse de Doctorat ,Université de Haute Alsace- Mulhouse p.31.
- [122] D.Nedjraoui .(1990)« Adaptation de l'alfa (*Stipa tenacissima* L) aux conditions stationnelles », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene USTHB, Alger (1990)
- [123] D.Nedjraoui et J.Touffet .(1983).« Influence des conditions stationnelles sur la production de l'alfa (*Stipa tenacissima*). *Revue Ecologia mediterranea* Vol 20, pp. 67-75.
- [124] S.Boudjaja, A.Harfouche et W.Chettah .(2009)« Contribution à l'étude de la variabilité géographique chez l'alfa (*Stipa tenacissima* L.) », *Revue de l'Institut national de la Recherche Agronomique* n° 23 pp.7-23.
- [125] A.Bourahla and G.Guittonneau .(1978)« Nouvelles possibilités de régénération des nappes alfatières en liaison avec la lutte contre la désertification » *Bulletin de l'Institut d'Ecologie Appliquée d'Orléans*, Vol 1 pp.19-40.
- [126] A.Moulay, K.Benabdeli and A.Morsli .(2011)« Contribution a l'identification des principaux facteurs de dégradation des steppes a *Stipa tenacissima* du sud-ouest Algerien », *Mediterranea*, Serie de estudios biológicos época II, n° 22, Universidad de Alicante.
- [127] Ozenda P. (1991) ; *Flore et végétation du Sahara*. Paris, édition du Centre National de la recherche scientifique (CNRS), 662 p.
- [128]Quezel P., Et Santa S., (1962-1963) ; *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désrtiques méridionales*. C.N.R.S., Paris, 2 Vol. 1170p
- [129] S.Ben Brahim and R.Ben Cheikh (2007) « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite », *Composites Science and Technology*,Volume 67,Issue 1.
- [130] Francis Joannès,(2001). *Dictionnaire de la civilisation mésopotamienne*. Ed Robert Laffont , ISBN 2221092074.
- [131] Nabli M. A.,(1989). *Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes*, tome I. Ed. MAB (Faculté des sciences de Tunis) ; 186-188 p.
- [132] Segal R, Feuerstein I and Danin A (1987). Chemotypes of *Artemisia herba-alba* in Israel based on their sesquiterpene lactone and essential oil constitution. *Phytochemistry*, 15(4), 411-416.
- [133] Pottier G.(1981) ; *Artemisia heba alba flore de la tunisie angiospermes dicotylédones- gamopétales*,p 102.

- [134] Quezel P. and Santa S. (1962). Nouvelle Flore de l'Algérie et des Régions Désertiques Méridionales. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, Tome I. 565 p.
- [135] Ozenda.P (1985) . Flore du Sahara, 2ème éd CNRS, (France), 441pp.
- [136] Pourrat.Y.(1974) Propriétés éco-physiologiques associées à l'adaptation d'artémisia herba alba, plante d'intérêt pastoral au milieu désertique, thèse du 3^{ème} cycle à l'université de Paris.
- [137] Goris. A.(1967). Manuel de botanique, édition Vigot Frères.
- [138] Aidoud.A.(1983). Contribution à l'étude des écosystèmes steppiques du sud 3^{ème} cycle, univ, sci, tech, Houari Boumediène, Alger.
- [139] Zaim A, El Ghadraoui L, Farah A (2012). Effets des huiles essentielles de l'Armoise sur les criquets, Bulletin de l'institut scientifique de Rabat, section Sciences de la vie, n°34 (2),p : 127-133.
- [140] Ourcival J. M.,(1992). Réponse de deux chamaephytes de la Tunisie présaharienne à différentes contraintes et perturbations. Thèse Doc. USTL, Montpellier, :167.
- [141] Lefloc'he. Biologie et écologie des principaux taxons dans " Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisienne: I. Eléments de botanique et de phyto-écologie". 1989 p.193
- [142] Floret CH., Pontonnier R. R., (1982).L'aridité en Tunisie présaharienne, climat, sol, végétation et aménagement. Trav. Docum. ORSTOM ; 155: 544.
- [143] Evenari M., Schulze ED., Lange OL., Kappen L., Buschbom U.,(1980). Long-term effects of drought on wild land cultivated plants in the Negev desert I Maximal rates of net photosynthesis. Oecologia (Berl.) 45 (1): 11-18.
- [144] Hurabielle. M., Malsot. M, Paris. M.(1981). Contribution à l'étude chimique de deux huiles d'Artémisia : Artémisia herba alba asso et Artémisia vulgaris linnaeus; intérêt chimiotaxonomique, rivista italiana E.P.P.OS, LXIII (6), 296- 299.
- [145] Bendjilali. B, Richard. H., (1980).Etude de quelques peuplements d'armoise blanche du Maroc. Artemisia herba alba, Rivista Italiana E.P.P.O.S, LXII, (2)-69-74.
- [146] Benjilali B. et Richard H. (1980). Etude de quelques peuplements d'armoise blanche du Maroc (Artemisia herba alba). Rivista Italiana E.P.P.O.S. 62 : 69-74.
- [147] Al-Khazraji S.M., Al-Shamaony L.A., Twaij H.A.A. (1993). Hypoglycaemic effect of Artemisia herba alba. I. Effect of different parts and influence of the solvent on hypoglycaemic activity. Journal of Ethnopharmacology 40 : 163-166.
- [148] Iriadam M., Musa D., Gümüşhan H. and Baba F. (2006). Effects of two Turkish medicinal plants Artemisia herba-alba and Teucrium polium on blood glucose levels and other biochemical parameters in rabbits. Journal of Cell and Molecular Biology 5: 19-24.
- [149] Ribnicky D.M., Poulev A., O'Neal J., Wnorowski G., Malek D.E., Jager R. and Raskin I. (2004). Toxicological evaluation of the ethanolic extract of Artemisia dracunculus L. for use as a dietary supplement and in functional foods. Food and Chemical Toxicology 42 : 585-598.
- [150] Hamza N., Berke B., Cheze C., Le Garrec R., Lassalle R., Agli A., Robinson P., Gin H. and Moore N. (2011). Treatment of high fat diet induced type 2 diabetes in C57BL/6J mice by two medicinal plants used in traditional treatment of diabetes in the east of Algeria. Journal of Ethnopharmacology 133 : 931-933.
- [151] Abass O.A. (2012). Therapeutic effect of Artemisia herba-alba aqueous extract added to classical therapy of acquired hyperlipidemia. Iraqi Journal of community Medicine 4: 320-323.
- [152] Qureshi S., Ageel A.M., Al-Yahya M.A., Tariq M., Mossa J.S. And Shah A.H. (1990). Preliminary toxicity studies on ethanol extracts of the aerial parts of Artemisia abyssinka and A. inculta in mice. Journal of Ethnopharmacology 28 : 157-162.
- [153]Mighri H., Hajlaoui H., Akrouf A., Najjaa H., Neffati M. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia herba-alba essential oil cultivated in Tunisian arid zone. Comptes Rendus Chimie 13: 380–386.
- [154] EL Rhaffari L. (2008). Catalogue des plantes potentielles pour la conception de tisanes, l'organisation non gouvernementale italienne (MOVIMONDO), p 11.
- [155]Hatimi S., Boudouma M., Bichichi M., Chaib N. and Idrissi N.G. (2000). Evaluation in vitro de l'activité antileishmanienne d'Artemisia herba-alba Asso. Thérapeutique Manuscrit n° 2162.
- [156] Seddiek S.A., Ali M.M., Khater H.F. and El-Shorbagy M.M. (2011). Anthelmintic activity of the white wormwood, Artemisia herba-alba against Heterakis gallinarum infecting turkey poults. Journal of Medicinal Plants Research 5 (16) : 3946-3957.

- [157] Tani Z.B., Bendahou M. et Khelil M.A. (2010). Lutte contre la bruche *Acanthoscelides obtectus* et la mite *Tineola bisselliella* par les huiles essentielles extraites de deux plantes aromatiques d'Algérie. *Lebanese Science Journal* 11 (1) : 55-68.
- [158] Gholamrezaie S.L., Mohammadi M., Jalali Sendi J., Abolghasemi S.A. and Roostaie A.M.M. (2013). Extract and leaf powder effect of *Artemisia annua* on performance, cellular and humoral immunity in broilers. *Iranian Journal of Veterinary Research* 14 (1) : 15- 20.
- [159] Fenardji F., Klur M., Furlon C., Ferrando R. (1974). White *Artemisia* (*Artemisia herba-alba* L.). *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop.*, 27(2):203-6.
- [160] Aidoud A., (1989). Les écosystèmes Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso). II: Phytomasse et productivité primaire. *Biocénoses*, 1-2 : 70-90.
- [161] Zoubida Saadi, (2008). Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation- Etude de l'écotoxicité de ces polymères, thèse de doctorat, Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Polymères ; université du MAINE .
- [162] E.Koller, (2008). « Synthèse », Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, pp 480,559.
- [163] Gottfried, W. Ehrenstein, F. Montagne, (2000) « Matériaux polymères : Structure, propriétés et application », Ed Hermes Science, pp 59-63.
- [164] Pagga, U., D.B. Beimborn, and M. Yamamoto, (1996). Biodegradability and compostability of polymers - Test methods and criteria for evaluation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 4(3): p. 173-178.
- [165] s. Bonhomme, A. Cuer, A-M. Delort, J. Lemaire, M Sancelme, G. Scott. (2003) Environmental degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 81 ; 441-452.
- [166] S. Li, S. Mc. Carthy. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*. Vol 20 ; 35-44.
- [167] R. Chandra, R. Rustgi. (1998). Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* Vol 23 ; 1273-1335.
- [168] Fabrice Goubin. (2003) .Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat . Université de Nantes-France.
- [169] Catia Bastiol, (2005). hand book of biodégradation polymers. Chapitre 1. Typeset, printed and bound by Rapra Technology Limited Cover printed by The Printing House, Crewe, UK .
- [170] ADEME. (2006). Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energetiques Hilaire BEWA: Matériaux polymères biodégradables et applications ; Note de Synthèse II.
- [171] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P., (1993) Fundamentals of biodegradable polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), *Biodegradable polymers and packing*, Technomic publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42.
- [172] Van der Zee M., (1997) Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas.
- [173] Briassoulis, D. (2004) . *Journal of Polymers and the Environment* , 12, 65-81.
- [174] Chandra, R.; Rustgi, R. (1998). *Progress in Polymer Science* , 23, 1273-1335.
- [175] Rabetafika H.N, Paquat M ., Dubois P ., (2006). les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 10(3), p 185-196 .
- [176] Lehman, R., Idol, J., Nosker, T. et coll., (2003). Co-Continuous Phase Composite Polymer Blends for In vivo and In vitro Biomedical Applications, WO Patent 2003103925.
- [177] Smith, C., Les mesures pyrolyse , In. (1997). Recueil des techniques instrumentales pour la chimie analytique, Settle (Ed.).
- [178] Van der Zee, M., (1997). Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials. Thèse à l'université de Twente. Pays-Bas.
- [179] Mayer, J.M., et al., (1993). Development of Biodegradable Materials – Balancing Degradability and Performance. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*,. 205: p. 466-POLY.
- [180] American Standard ASTM D-5338-92, (1994). Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, in *Annual book of ASTM standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. p. 406-411.

- [181] ADEME.(2006).Direction des Energies Renouvelables, des Reseaux et des Marches Energetiques Hilaire BEWA: Materiaux polymeres biodegradables et applications ; Note de Synthese II.
- [182] Schelgel H. G., Jannasch H. W., (1992). Prokaryotes and their habitats. In: Balows A., Truper H.G., Dworken M., Harder W., Scheifer K.-H. editors. The prokaryotes. New York: Springer Verlag, p. 75-125.
- [183] Chandra, R. and R. Rustgi,(1998). Biodegradable polymers. Progress in Polymer Science. 23(7): p. 1273-1335.
- [184] Cavalier-Smith, T., A revised six-kingdom system of life. (1998).Biological Reviews, 73(3): p. 203-266.
- [185] Sandra LEFAUX ; (2005).Biodégradation de films polymères a usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bacteries actives ,thèse de doctorat Université de MAINE .
- [186] Clarinval, A.M. and F. Montfort Windels, (2003).Les polymères biodégradables. CRIF Centre de recherche collective des secteurs.
- [187] ISO, Plastiques (1997). Evaluation de l'action des micro-organismes. Organisation internationale de normalisation. Norme internationale ISO 846.
- [188] ISO,(2004). Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Organisation internationale de normalisation. Norme internationale ISO 14852.
- [189] ISO,(1999) Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Organisation internationale de normalisation. Norme internationale ISO 14852.
- [190] Calmon, A., et al.,(2000). An automated test for measuring polymer biodegradation.Chemosphere,. 41(5): p. 645-651.
- [191] AFNOR,(2000). Emballage: Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Association Française de Normalisation. NF EN 13432.
- [192] AFNOR,(2003). Emballage: Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux d'emballage dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Association Française de Normalisation. NF EN 14046.
- [193] ISO, (1999)Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Organisation internationale de normalisation. Norme internationale ISO 14855.
- [194] Kapanen, A. and M. Itavaara, Ecotoxicity tests for compost applications. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2001. 49(1): p. 1-16.
- [195] Angellier. H, Choisnard. L, Molina-Boisseau.S, Ozil. P, Dufresne. A,(2004). Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology, Biomacromolecules, 5, 1545-1551.
- [196] Rabetafika. H. N, Paquot. M, Dubois. P,(2006). Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique'', Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 10 (3), 185 – 196.
- [197] Huber. K. C, BeMiller. J. N,(2010). Modified starch : Chemistry and Properties. In Starches: Characterization, Properties and Applications, Bertolini, A. C., Ed. CRC Press: Boca Raton, 145-203.
- [198] Buléon. A, Colonna. P, Planchot. V, Ball. S,(1998). Starch granules: structure and biosynthesis, International Journal of Biological Macromolecules, 23, (2), 85-112.
- [199] Ellis, R. P.;Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C.M.; Lynn, A.; Morrison, I.M.; Prentice, R. D. M.;Swanston, J. S.; Tiller, S. A. (1998).Journal of the Science of Food and Agriculture ,77, 289-311.
- [200] Zobel, H. F. Starch (1988), 40, 44.
- [201] Hizukuri, S.(1986). Carbohydrate Research , 147, 342-347.
- [202] Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Baldwin, P. M.(1997). Carbohydrate Polymers , 32, 177-191.
- [203] Moorthy S.N., (2002). Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches : A review. Starch-Starke, 54. 559-592.
- [204] Boursier B., (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Technique de l'ingénieur. F 4 690.
- [205] Gallant, D. J.; Bouchet, B.(1986). Journal of Food Microstructure , 5, 141-155.
- [206] Buleon, A.; Le Bail, P.;Colonna, P.; Bizot, H. Reid, D. S. (ed.).(1998).The Properties of Water in Foods ISOPOW 6, 160-178.

- [207] E. Leveque, B. Haye, A. Belaribi. (2000). L'amidon et ses dérivés, applications Industrielles, Collection Bio Campus, Edition Scientifiques et médicales Elsevier SAS .
- [208] D. Henri, CuP, Jean-Louis, Malwiak, Marie-Ère et al. (1992). Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur, 127.
- [209] Liu, H., L. Yu, et al. (2009). "Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC." *Carbohydrate Polymers* 75(3): 395-400.
- [210] Sihem Ben Haj (2015). Nanoparticules d'amidon : préparation, pouvoir renforçant et utilisation comme agent de stabilisation, Thèse de doctorat, Spécialité, Chimie ; l'université l'université de Sfax.
- [211] Shogren, R. L., J. W. Lawton, et al. (1998). "Structure and morphology of baked starch foams." *Polymer* 39(25): 6649-6655.
- [212] Rindlav-Westling, A., M. Stading, et al. (1998). "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films." *Carbohydrate Polymers* 36(2-3): 217-224.
- [213] Lourdin, D., L. Coignard, et al. (1997). "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials." *Polymer* 38(21): 5401-5406.
- [214] Gaudin, S., D. Lourdin, et al. (2000). "Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films." *Carbohydrate Polymers* 43(1): 33-37.
- [215] Myllärinen, P., R. Partanen, et al. (2002). "Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films." *Carbohydrate Polymers* 50(4): 355-361.
- [216] Kalichevsky, M. T., & Blanshard, J. M. V. (1993). The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, 20(2), 107-113.
- [217] Thiewes, H. J., & Steeneken, P. A. M. (1997). The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*, 32(2), 123-130.
- [218] Tomasik, P. and C.H. Schilling, (2004). Chemical modification of starch, in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol 59. p. 175-403.
- [219] Lu XQ, Hanna JV et Johnson W.D. (2000). *applied Geochemistry* 15 pp 1019-1033.
- [220] Faria P. C. C., Pereira M. F. R., Orfão J. J. M., (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research* 38, 2043-2052.
- [221] Pereira M. F. R., Orfão J. J. M., Figueiredo J. L., (2007). dans *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 7, 268-271.
- [222] Chongrak K; Eric H; Nouredine A; and Jean P. (1998). Application of Methylene Blue Adsorption to Fiber Specific Surface Area Measurement. *J. Cotton Sci.* 2:164-173
- [223] Itodo A.U, Abdulrahman F.W, Hassan L.G, Maigandi S.A.4, Itodo H.U. (2010). Application of Methylene Blue and Iodine Adsorption in the Measurement of Specific Surface Area by four Acid and Salt Treated Activated Carbons. *New York Science Journal* ; 3 (5)
- [224] N. Sgriccia, M.C. Hawley, and M. Misra. (2008) « Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites », *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 39, pp. 1632-1637.
- [225] W.H. Bragg. (1934) « The universe of light », Macmillan, New York .
- [226] M.S. Islam, K.L. Pickering and N.J. Foreman. (2011) « Influence of Alkali Fiber Treatment and Fiber Processing on the Mechanical Properties of Hemp/Epoxy Composites », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 119, pp. 3696-3707.
- [227] N. Reddy and Y. Yang. (2008) « Characterizing natural cellulose fibers from velvet leaf (*Abutilon theophrasti*) stems », *Bioresource Technology*, Vol 99, Issue 7, pp. 2449-2454 (May)
- [228] D.E. Nembury et al, (1990). *Anal. Chem.*, 62, 1159A, 1245A.
- [229] Goldstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York : Plenum Press, 1981.
- [230] Romero-Gonzalez. M. E., Williams. C. J., Gardiner P. H. E., (2001). Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste, *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, 3025-3030.
- [231] Crist. R. H., Martin. R. J., Crist. D. R., (1999). Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, 2252-2256.
- [232] Y. S. Ho, G. McKay, (1999) The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Res.* 33, 578-584.
- [233] Plassard F., Winiarski T. and Petit-Ramel M. (2000). Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 42, 99-111.

- [234] Lazaridis. N. K., Asouhidou. D. D.,(2003). Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite, *Water Research*, Vol. 37,2875–2882.
- [235] Bhattacharyya. K. G., Gupta. S. S., (2008). Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe (III), Co (II) and Ni (II) in aqueous medium, *Applied Clay Science*, Vol. 41, 1–9.
- [236] Lian. L., Guo. L., Wang. A., (2009). Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions, *Desalination*, Vol, 249, 797–801.
- [237] Sheha. R. R., (2007). Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310,18–26.
- [238] Eren. Z., Acar. F. N., (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies, *Desalination*, Vol. 194, 1–10.
- [239] Ho, Y.S.; McKay, G.,(1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* 76, 332–340.
- [240] Senthilkumar S., Kalaamani P., Subburaam C. V.,(2006) *J. Hazardous Materials*, 136, 800-808.
- [241] W. J. Weber, J. C. Morris,(1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div., A.S.C.E.*, 89SA2, p. 31–59 .
- [242] A. El Ghali, M.H.V. Baouab, M.S. Roudesli,(2012) Aminated cotton fibers loaded with copper(II) ions for enhanced pesticide removal performance from water in a laboratory scale batch, *Ind. Crop. Prod.*, vol. 39, p. 139–148.
- [243] M.K. Seliem, S. Komarneni, T. Byrne, F.S. Canon, M.G. Shahien, A.A. Khalil, I.M. Abd El-Gaid,(2013) Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 110, p. 181-187.
- [244] R. Han, W. Zou, Z. Zhang, J. Shi, J. Yang,(2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand, *J. Hazard. Mater.*, vol. B137, p. 384–395 .
- [245] S. Jodeh, R. Odeh, M. Sawalha, A. Abu Obeid, R. Salghi, B. Hammouti, S. Radi, (2015). Adsorption of lead and zinc from used lubricant oil using agricultural soil: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 6, p. 580-591.
- [246] S. Jerdioui, L.L. Elansari, B. Bouammali,(2015). Study of cobalt adsorption on an oxygenated apatite surface, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 6, p. 852-860.
- [247] A. C. Newman ; *J. Soil. Sci.*, 59 (1983), 23-32.
- [248] C. R. De Kimpe, M. R. Laverdiere, Y. A. Martel ;(1979). *J. Soil. Sci.*, 34 , 341-347.
- [249] R. D. Rieke, T. S. Vinson ;(1983). *Proceedings of the 4th. International Conference on Permafrost*, Fairbanks, Alaska, 1066-1071.
- [250] Momčilović M, Purenović M, Bojić A, Zarubica A, Randelović M.(2011). Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination.* ;27:53–59.
- [251] Kadirvelu K, Namasivayam C.(2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Adv Environ Res*;7:471–478. doi: 10.1016/S1093-0191(02)00018-7.
- [252] Al-Qodah Z.(2006). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination*;196(1- 3):164-76
- [253] Babel, S. & Kurniawan, T.A. (2003), “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water”, *Journal of Hazardous Materials* 97, 219-243.
- [254] Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D. & Grigoropoulou, H.P. (2004), “Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility”, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 570-576.
- [255] Gottipati, R., (2012). Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase department of chemical engineering.
- [256] J. Peric, M. Trgo, N. Medvidovic, N.,(2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite: a comparison of adsorption isotherms, *Water Research* 38 ; 1893-1899.
- [257] P. S. Kumara, S. Ramalingamb, S. D. Kiruphac, A. Murugesanc, and S. Vidhyarevicsivanesam.(2010). “Adsorption behaviour of Nickel (II) onto cashew nut shell,” in *Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics, Mechanism and Process design. Chemical Engineering Journal*, vol. 1169, pp. 122–131, Adsorption behaviour of Nickel (II) onto cashew nut shell, *Equilibrium*.

I. Les résultats du pourcentage de perte de masse en milieu solide

1. Les résultats du pourcentage de pertes de masse des films amidon enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	15	22	29
Masse initiale m_i (g)	0.249	0.274	0.506	0.608
Masse finale m_f (g)	0.148	0.069	0.124	0.103
P %	40.56	74.81	75.49	82.89

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films amidon -glycérol enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	15	22	29
Masse initiale m_i (g)	0.214	0.219	0.404	0.605
Masse finale m_f (g)	0.201	0.078	0.095	0.02
P %	6.07	64.38	76.48	96.69

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films amidon -PVA enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	15	22	29	36
Masse initiale m_i (g)	0.342	0.397	0.496	0.529	0.661
Masse finale m_f (g)	0.239	0.248	0.300	0.140	0.123
P %	30.11	37.53	39.51	73.53	81.39

Tableau 3 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -sorbitol enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	15	22	29	36
Masse initiale m_i (g)	0.224	0.267	0.270	0.298	0.353
Masse finale m_f (g)	0.158	0.132	0.102	0.058	0.04
P %	29.46	50.56	62.22	80.53	88.66

Tableau 4 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -acide citrique enfouis dans le sol

2. Les résultats du pourcentage de pertes de masse des films amidon enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	15	22	29
Masse initiale m_i (g)	0.143	0.329	0.256	0.346
Masse finale m_f (g)	0.116	0.221	0.141	0.181
P %	18.88	32.82	44.92	47.68

Tableau 5 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -glycérol enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	15	22	29
Masse initiale m_i (g)	0.169	0.379	0.289	0.495
Masse finale m_f (g)	0.139	0.290	0.182	0.306
P %	17.75	23.48	37.02	38.18

Tableau 6 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -PVA enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	15	22	29	36
Masse initiale m_i (g)	0.238	0.351	0.361	0.406	0.624
Masse finale m_f (g)	0.216	0.232	0.230	0.128	0.193
P %	28.15	33.90	36.28	68.47	69.07

Tableau 7 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -sorbitol enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	15	22	29	36
Masse initiale m_i (g)	0.259	0.266	0.376	0.388	0.486
Masse finale m_f (g)	0.202	0.152	0.201	0.160	0.093
P %	22	42.85	46.54	58.76	80.86

Tableau 8: Pourcentage de perte de masse des films amidon /acide citrique enfouis dans le sable

I. Les résultats de la cinétique de croissance des Bactéries

Tableau 1 : Cinétique de croissance de la souche *Staphylococcus aureus* avec les films

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance(AG)	0.0165	0.021	0.045	0.075	0.104	0.107	0.106	0.085	0.065
Absorbance(AP)	0.0165	0.021	0.045	0.075	0.104	0.107	0.117	0.081	0.067
Absorbance(AA)	0.0165	0.021	0.045	0.075	0.104	0.1075	0.112	0.078	0.047
Absorbance (AS)	0.0165	0.021	0.045	0.075	0.104	0.1075	0.120	0.069	0.034

Tableau 2: Cinétique de croissance de la souche *Pseudomonas aeruginosa* avec les films

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance(AG)	0.021	0.022	0.034	0.096	0.156	0.159	0.160	0.12	0.08
Absorbance(AP)	0.021	0.022	0.034	0.078	0.143	0.145	0.147	0.109	0.087
Absorbance(AA)	0.021	0.022	0.034	0.216	0.356	0.386	0.389	0.342	0.201
Absorbance (AS)	0.021	0.022	0.034	0.10	0.213	0.225	0.227	0.204	0.118

Tableau 3 : Cinétique de croissance de la souche *Pseudomonas fluorescence* avec les films

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance(AG)	0.04	0.043	0.055	0.071	0.074	0.076	0.061	0.041	0.029
Absorbance(AP)	0.04	0.043	0.055	0.069	0.07	0.072	0.067	0.06	0.054
Absorbance(AA)	0.04	0.043	0.055	0.081	0.102	0.106	0.107	0.094	0.08
Absorbance (AS)	0.04	0.043	0.055	0.075	0.097	0.098	0.101	0.086	0.076

Les résultats du pourcentage de perte de masse en milieu liquide

1. Les résultats du pourcentage de perte de masse des Films avec *Pseudomonas aeruginosa*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.169	0.218	0.259	0.339
Masse finale m_f (g)	0.093	0.062	0.052	0.03
P %	44.97	71.55	79.92	91.15

Tableau 1 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -PVA avec *P.Aeruginosa*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.177	0.203	0.246	0.282
Masse finale m_f (g)	0.120	0.123	0.093	0.099
P %	32.20	39.40	62.19	64.89

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films amidon -glycérol avec *P. aeruginosa*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.492	0.628	0.797	0.970
Masse finale m_f (g)	0.382	0.270	0.312	0.03
P %	22.35	57.01	60.85	96.90

Tableau 3: Pourcentage de perte de masse des films amidon --sorbitol avec *P.aeruginosa*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.136	0.230	0.290	0.714
Masse finale m_f (g)	0.121	0.1	0.102	0.085
P %	11.02	56.52	64.82	88.09

Tableau 4 : Pourcentage de perte de masse des films amidon -acide citrique avec *P. aeruginosa*

2. Les résultats du pourcentage de pertes de masse des Films avec *Staphylococcus aureus*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.130	0.160	0.218	0.237
Masse finale m_f (g)	0.110	0.036	0.049	0.015
P %	15.38	77.50	77.52	93.67

Tableau 5: Pourcentage de perte de masse des films amidon -PVA avec *Staphylococcus aureus*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.206	0.207	0.248	0.319
Masse finale m_f (g)	0.179	0.160	0.170	0.135
P %	13.10	22.70	31.45	57.68

Tableau 6: Pourcentage de perte de masse des films amidon -glycérol avec *S. aureus*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.503	0.521	0.798	0.830
Masse finale m_f (g)	0.405	0.207	0.201	0.07
P %	19.48	60.26	74.81	91.56

Tableau 7 : Pourcentage de perte de masse des films amidon-sorbitol avec *S. aureus*

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.177	0.277	0.289	0.417
Masse finale m_f (g)	0.124	0.103	0.101	0.102
P %	29.94	62.81	65.05	75.53

Tableau 8 : Pourcentage de perte de masse des films amidon-acide citrique avec *S. aureus*

Les résultats de dégradation des films amidon/fibre dans le milieu solide

1. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans le sol agricole

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.4601	0.4687	1.1576	2.9277
Masse finale m_f (g)	0.2355	0.2145	0.4113	0.5110
P %	48.81	54.23	64.47	82.55

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.5924	0.7575	0.6844	1.022
Masse finale m_f (g)	0.2666	0.2902	0.246	0.1078
P %	55	61.69	64.05	89.45

2. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans le sable

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.41616	0.5744	0.7205	1.06832
Masse finale m_f (g)	0.3914	0.402	0.479	0.580
P %	5.95	30.01	33.52	45.71

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.7462	0.809	0.942	1.203
Masse finale m_f (g)	0.3807	0.5873	0.417	0.4766
P %	48.99	51.42	55.73	60.38

3. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans la boue activée

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans la boue activée

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	2.0854	2.4948	2.612	3.3846
Masse finale m_f (g)	1.3806	1.0386	0.6855	0.1948
P %	33.08	58.36	73.75	94.24

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans la boue activée

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	2.20	2.1948	2.629	3.5647
Masse finale m_f (g)	1.554	1.2771	1.225	1.0689
P %	29.36	41.81	53.4	70.01

Les résultats Les cinétiques d'absorption d'eau des films

Tableau 1 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau distillée T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	3.0980g					
Masse finale m_f (g)	4.3170	4.5668	4.9067	5.0260	5.1155	5.0028
P%	39.35	47.41	58.38	62.23	65.12	61.48

Tableau 2 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau distillée T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	1.97203					
Masse finale m_f (g)	3.2540	3.4001	3.4034	3.4950	3.5458	3.4806
P%	39.35	47.41	58.38	62.23	79.80	76.50

Tableau 3 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau distillée T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	2.5882					
Masse finale m_f (g)	3.4320	3.5852	3.6968	3.7075	3.7212	3.6440
P%	32.60	38.52	42.83	43.25	43.78	40.80

Tableau 4 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau distillée T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	2.2845					
Masse finale m_f (g)	3.0814	3.1590g	3.1600	3.2260	3.3006	3.0867
P%	34.88	38.28	38.32	41.21	44.47	35.11

Tableau 5: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau de mer T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	0.3221g					
Masse finale m_f (g)	0.4932	0.5129	0.5270	0.5494	0.5685	0.5420
P%	53.12	59.24	63.61	70.56	76.65	68.27

Tableau 6: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau de mer T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	2.0739					
Masse finale m_f (g)	3.2233	3.5201	3.6080	3.6603	3.6710	3.520
P%	55.42	69.73	70.42	76.50	77.00	75.03

Tableau 7: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau de mer T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	0.3265					
Masse finale m_f (g)	0.4737	0.4866	0.4897	0.4955	0.4987	0.4868
P%	45.08	49.03	50.00	51.80	52.74	49.09

Tableau 8: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau de mer T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	3.4415					
Masse finale m_f (g)	4.3136	4.6692	4.81450	4.86.4	4.9609	4.8307
P%	25.34	35.67	39.89	41.23	44.23	40.36

Les résultats de dégradation des films amidon/fibre dans le milieu liquide

1. Le pourcentage de pertes de masse des films immergé dans l'eau de mer

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse de FAN immergé dans l'eau de mer a T = 30°C

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.3524	0.43451	0.5672	0.7156
Masse finale m_f (g)	0.3331	0.3104	0.2877	0.3477
P %	5.48	28.56	49.28	51.41

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse de FAH immergé dans l'eau de mer a T = 30°C

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	1.4178	1.4872	1.5511	1.6469
Masse finale m_f (g)	1.3137	0.8495	0.7572	0.5243
P %	7.34	42.88	51.18	68.16

Tableau 3: Pourcentage de perte de masse de FAN immergé dans l'eau de mer a T = 15°C

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.3592	0.4344	0.5486	0.8950
Masse finale m_f (g)	0.2211	0.2075	0.1877	0.2619
P %	38.45	52.23	65.78	70.74

Tableau 4: Pourcentage de perte de masse de FAH immergé dans l'eau de mer a T = 15°C

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	1.4076	1.4591	1.5117	1.7412
Masse finale m_f (g)	1.3287	1.3591	1.0036	0.9980
P %	5.60	6.85	33.61	42.68

2. Le pourcentage de pertes de masse des Films immergé dans la suspension de boue activée (SB)

Tableau 1 : Pourcentage de perte de masse de FAN immergé dans SB

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.3340	0.3193	0.2769	0.3604
Masse finale m_f (g)	0.110	0.091	0.0231	0.0214
P %	67.06	71.5	91.66	94.06

Tableau 2 : Pourcentage de perte de masse de FAH immergé dans SB

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.2566	0.2915	0.336	0.3502
Masse finale m_f (g)	0.0614	0.0641	0.039	0.0228
P %	76.07	78.01	88.39	93.49

3. Le pourcentage de pertes de masse des Films immergé dans la suspension de sol

Tableau 1 : Pourcentage de perte de masse des films FAN immergé dans la suspension de sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.2646	0.2824	0.3876	0.4232
Masse finale m_f (g)	0.0764	0.0342	0.0389	0.0375
P %	71.13	87.90	90	91.13

Tableau 2 : Pourcentage de perte de masse des films FAH immergé dans la suspension de sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.9798	0.981	1.3349	1.4202
Masse finale m_f (g)	0.4995	0.2653	0.3135	0.1616
P %	49.02	72.96	76.51	88.62

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو تمييز نوعين من النباتات السهبية الشيح الأبيض و الحلفاء لتطبيق في موضوع "البيئة" وينقسم العمل إلى قسمين، في الجزء الأول درسنا القضاء على بعض أيونات المعادن الرصاص والكاديوم من قبل هاتين المادتين و قد تم توصيفهما سابقا، ثم تعرضوا لسلسلة من التجارب لدراسة قدرة امتزاز هذه المواد في مقابل أيونات المعدنية Pb^{2+} و Cd^{2+} . جميع النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن حركية امتصاص اثنين من أيونات المعادن على اثنين من المواد وصفها بشكل جيد من قبل نموذج من الدرجة الثانية. تم وصف إيسوترمز الامتزاز من نظم الممتزات / الامتزاز درس وصفا مرضيا من قبل النموذج الرياضي لانغموير و فريوندليتش. لجزء الثاني، المكرس لإعداد الأفلام النشا والأفلام النشا/ الألياف الحلفاء، ثم تقييم التحلل البيولوجي من هذه الأفلام من قبل بعض تعليق البكتيريا تم النظر في بيئتين؛ (التربة الزراعية والرمل والحماة المنشطة) والوسط السائل (مياه البحر، تعليق الحماة المنشطة) النتائج التي تم الحصول عليها تكشف أن هذه الوسائط لديها قدرة جيدة لتدهور هذه الأفلام ومع فقدان كبير للكتلة.

كلمات البحث: الامتزاز، الشيح، الحلفاء، متساوي الحرارة، النشا، التحلل البيولوجي، الكائنات الحية الدقيقة.

Résumé : L'objectif principal de cette thèse est la valorisation de deux espèces steppiques l'armoise blanche et l'alfa pour l'application dans la thématique « Environnement ». Le travail est divisé en deux parties, dans la première partie nous avons étudié l'élimination des ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} par ces deux matériaux. Les adsorbants ont été préalablement caractérisés puis soumis à une série d'expériences afin d'étudier leur capacité d'adsorption vis-à-vis les cations métalliques. L'ensemble des résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption des deux ions métalliques sur les deux matériaux est bien décrite par le modèle de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir et Freundlich. La deuxième partie est consacrée à l'élaboration des films d'amidon et des films amidon/fibre d'alfa puis l'évaluation de la biodégradation de ces films par certaines suspensions bactériennes. Deux milieux ont été envisagés pour cette étude : un milieu solide (sol agricole, sable, et boue activée) et un milieu liquide (l'eau de mer, une suspension de boue activée). Les résultats obtenus révèlent que ces milieux possèdent une bonne capacité de dégradation de ces films avec une perte de masse considérable.

Mots-clés : Adsorption, armoise, alfa, isotherme, amidon, biodégradation, micro- organisme.

Abstract : The main objective of this thesis is the valorization of two steppe species white sagebrush and alfa for the application in the theme "Environment". The work is divided into two parts; in the first part we studied the elimination of some metal ions lead and cadmium by these two materials. The adsorbents were previously characterized and then subjected to a series of experiments to study the adsorption capacity of these materials vis-à-vis the metal cations Pb^{2+} and Cd^{2+} . All the results obtained show that the kinetics of adsorption of the two metal ions on the two materials is well described by the pseudo-second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent / adsorbate systems studied are satisfactorily described by the mathematical model of Langmuir and Freundlich. The second part, devoted to the elaboration of starch films and starch / alfa fiber films, then evaluation of the biodegradation of these films by certain bacterial suspensions, two media were considered; solid medium (agricultural soil, sand, and activated sludge), and liquid medium (seawater, activated sludge suspension). The results obtained reveal that these media have a good capacity for degradation of these films and with considerable loss of mass.

Keywords: Adsorption, sagebrush, alfa, isothermal, starch, biodegradation, microorganism.