



Ecole Nationale Polytechnique
Département de génie de l'environnement
Unité de Recherche en Ingénierie et Environnement

Thèse de Doctorat en Génie de l'environnement

Présenté par :

Mr. BEHLOUL Mourad

Ingénieur d'état en chimie industrielle de USTHB
Magister en génie de l'environnement de l'ENP

Intitulée

Elimination du malathion par Electrocoagulation et par sorption sur de nouveaux supports

Soutenue publiquement le : 00/00/2015

devant le jury composé de :

Présidente :	Mme. MOHELLEBI Faroudja	Professeur	E.N.P.
Directeurs de thèse :	Mme. ABDI-HAIDER Nadia	Professeur	E.N.P.
	Mr. GRIB Hocine	Professeur	E.N.P.
Examineurs :	Mme. CHAAL Lila	Professeur	U.A.M.B.
	Mr. GHERNAOUT Djamel	Professeur	U.S.D.B.
	Mr. DROUCHE Madani	Professeur	E.N.P.
	Mr. ABDESSEMED Djamel	Professeur	U.S.T.H.B.
Invité :	Mr. LOUNICI Hakim	Professeur	U.A.M.O.B.

ENP 2016

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هي معالجة المياه الملوثة بالمبيدات " المالتيون" بالمفاعل الكهروكيميائية وبطريقة بيولوجية "الامتزاز الحيوي".

لقد تطرقنا في الجزء الاول من هذا العمل بمعالجة المياه الملوثة " المالتيون" بالمفاعل الكهروكيميائي تم إيجاد أفضل الشروط العملية عن طريق دراسة العوامل التجريبية التالية: شدة التيار الكهربائي، pH، المحلول، التركيز الأولي ونوع الملح المستعمل. تحصلنا على نسبة 95% من تنقية المياه الملوثة بالمالتيون عن طريق التختثر الكهربائي كما قمنا أيضا إلى التمثيل النموذجي للظاهرة. في الجزء الثاني تطرقنا الى معالجة نفس المبيد " المالتيون" بطريقة بيولوجية "الامتزاز الحيوي". في بداية الامر تم تقييم كتلتين حيتين/التين وثقل الشعير ثم قمنا بدراسة العوامل المؤثرة: كالتركيز الأولي للمبيد، درجة الحرارة، كمية الكتلة الحية المستخدمة ودرجة الحموضة. تحصلنا على نسبة 81% و 85% من المياه الملوثة بالمالتيون بالنسبة للتبن ونفل الشعير على التوالي. بالإضافة إلى التمثيل النموذجي للظاهرة

كلمات المفاتيح

المبيد، لمالتيون، التختثر الكهربائي، الامتزاز الحيوي، حركية الامتزاز، تصميم التجارب

Résumé

Dans ce présent travail, nous avons éliminé un pesticide « le malathion » par deux procédés à savoir : l'électrocoagulation et la biosorption.

Dans un premier temps, nous avons traité une solution synthétique contenant du malathion par électrocoagulation. L'effet des paramètres opératoires tels que : conductivité de la solution, densité de courant, pH initial, concentration initiale en malathion et distance entre les électrodes a été étudié dans le cas de l'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium. Un taux d'élimination de l'ordre de 95% a été atteint et un modèle mathématique a été établi dans le but d'étudier la faisabilité de traitement.

Dans un second temps, nous avons valorisé deux biomasses à savoir la drèche et la paille dans le but d'éliminer le malathion par biosorption. L'optimisation des conditions opératoires a été effectuée en fonction des paramètres expérimentaux à savoir: la quantité de biosorbant, la vitesse d'agitation, la température, le pH et la concentration initiale en malathion. Des taux d'élimination du malathion de l'ordre de 85% et 81% respectivement pour la paille et la drèche ont été obtenus. Nous avons également élaboré un modèle mathématique qui décrira le phénomène.

Mot clés : pesticides, malathion, Electrocoagulation, biosorption, cinétique, isotherme, plans d'expériences

Abstract

In our study we have applied the process of electrocoagulation for the treatment of synthetic solutions containing pesticide. The effect of parameters such as: solution conductivity, current density, initial pH, dye initial concentration and distance between electrodes has been studied in the case of bipolar electrocoagulation. The results showed that EC has allowed the reducing in current density used for the obtention of high levels of malathion removal in a short time. we have registered high removal percentages of the malathion contained in this effluent of malathion was removed with 95%.

In the second study, we used the biosorption, witch is consisted to the valorization of two biomasses "straw and drech" in the biosorption of malathon. we were interested by the effect of parameters suspected to have role in the kind of treatment of malathion concentration, pH, temperature, quantity of biosorbant, and stirrer seed. A removal rate of malathion on the order of 81% and 85% respectively for straw and drech was obtained.

Finally, we tried to traduce this phenomena by giving it a form of modelisation by using surface response methodology plan's to be sure that the parameters studies have any effect than a design of experiments had been established to give the final result.

Key words: pesticide, malathion, Electrocoagulation, biosorption, kinetic, isotherm, design of experiments

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les pesticides	
I. Les pesticides.....	3
I.1 Définition.....	3
I.2 Classification.....	3
I.3. Comportement des pesticides dans l'environnement.....	5
I.4. Effets toxiques des pesticides sur la santé et réglementation.....	7
I.4.1. Effets sur la santé.....	7
I.4.2 Effets sur l'environnement.....	8
I.5. Réglementation.....	9
I.6 Le Malathion.....	10
1.6.1 Propriétés physicochimiques du malathion.....	11
1.6.2 Utilisation du malathion.....	11
I.6.3 Toxicité du malathion.....	11
Chapitre II : Procédés d'élimination des pesticides	
II. 1. Electrocoagulation.....	13
II.1.1 Historique du procédé.....	13
II.1.2 Principe du procédé.....	13
II.1.3 Les réactions aux électrodes.....	14
II.1.4 Configuration des électrodes.....	15
II.1.5 Facteurs influençant l'électrocoagulation.....	16
II.1.5.1 La densité du courant.....	17
II.1.5.2 La conductivité de l'effluent.....	17
II.1.5.3 Le pH de l'effluent.....	17
II.1.5.4 Autres facteurs influençant l'électrocoagulation.....	18
II.2 Adsorption.....	18
II.2.1 Définition.....	18
II.2.2 Types d'adsorption.....	19
II.2.2.1 Adsorption physique (physisorption).....	20
II.2.2.2 Adsorption chimique (chimisorption).....	20
II.2.3 Les facteurs influant sur l'adsorption.....	20
II.2.4 Isothermes d'adsorption.....	21
II.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide.....	21
II.2.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	22
II.2.4.2.1 Le modèle de Langmuir.....	22
II.2.4.2.2 Le modèle de Freundlich.....	25

II.2.5	Cinétique d'adsorption.....	25
II.2.5.1	Cinétique du premier ordre.....	26
II.2.5.2	Cinétique du second ordre.....	28
II.2.5.3	Modèle de diffusion intra particulaire.....	29
II.2.6	Etude thermodynamique.....	29
II.3	Autres procédés de traitement des pesticides.....	30
II.3.1	Les procédés membranaires.....	30
II.3.2	Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	30

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1	Partie électrocoagulation.....	31
III.1.2	Dispositif expérimental.....	31
III.1.3	Description de la méthode d'électrocoagulation.....	32
III.1.4	Optimisation des paramètres par le biais d'un plan d'expérience.....	33
III.1.5	Plans d'expériences pour surfaces de réponses.....	33
III.2	Partie adsorption.....	
III.2.1	Matériels.....	34
III.2.1.1	Matériel biologique.....	34
III.2.1.2	Matériels non biologiques.....	35
III.2.2	Méthodes.....	35
III.2.2.1	Préparation des biosorbants.....	35
III.2.3.	Caractéristiques structurales	35
III.2.3.1.	Spectroscopie infrarouge.....	36
III.2.3.2	Observation par microscope électronique à balayage.....	37
III.2.4	Caractéristiques physico-chimiques des biosorbants.....	37
III.2.5.	Détermination de la matière organique et de la matière minérale	40
III.2.6	Etude de la cinétique de biosorption.....	40
III.2.7	Les isothermes d'adsorption	41
III.2.8	Evaluation des paramètres thermodynamiques.....	41
III.2.9	Modélisation par les plans d'expériences.....	41
III.2.10	Méthode d'analyse du malathion.....	41

Chapitre IV Résultats et discussion « Electrocoagulation »

IV.1	Effet de la concentration initiale en malathion.....	43
IV.2	Effet de la concentration en NaCl.....	45
IV.3	Effet du pH initial.....	47
IV.4	Effet de la densité de courant.....	50
IV.5	Effet de la distance inter- électrodes.....	51
IV.6	Modélisation.....	54
IV.6.1	Plan d'expérimentation.....	54

IV.6.2	Coefficients de corrélation.....	55
IV.6.3	Optimisation.....	56
IV.6.4	Surfaces de réponses et courbes iso-réponses.....	56

Chapitre V Résultats et discussion « Biosorption »

V.1	préparation des biosorbants.....	58
V.1.1	prétraitement physique.....	58
V.1.2	prétraitement chimique.....	58
V.2	Caractérisation structurale.....	59
V.2.1	Analyse des spectres infrarouges.....	59
V.2.3	Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage.....	62
V.3	Caractérisation physico-chimique des biosorbants.....	63
V.4	Détermination de la matière minérale et de la matière organique.....	67
V.5	Essais de biosorption.....	64
V.5.1	Influence de la quantité de biosorbant.....	64
V.5.2	Influence de la concentration initiale.....	67
V.5.3	Influence de la vitesse d'agitation.....	70
V.5.4	Influence de la température.....	74
V.5.5	Influence du pH.....	77
V.6	Isotherme de biosorption du malathion sur la drèche et la paille.....	80
V.6.1	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	81
V.7	Evaluation des paramètres thermodynamiques.....	86
V.7.1	Programmation des essais.....	89
V.7.2	Elaboration du modèle.....	89
V.7.3	Estimations des coefficients.....	91
V.7.4	Profils d'interaction.....	92
V.7.5	Analyse de la variance.....	93
V.7.6	Tracé des surfaces de réponse et iso réponse.....	93
	Conclusion Générale	96
	Références bibliographiques.....	98

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche en Ingénierie et Environnement (URIE) à l'ENP

*Je tiens particulièrement remercier Monsieur le Professeur **N. MAMERI**. Il m'est agréable de lui exprimer ici mes remerciements et ma gratitude pour son aide et ses conseils prodigués tout au long de cette étude.*

*Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Madame **ABDI-HAIDER Nadia**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour avoir accepté d'être la Directrice de cette thèse, en ne ménageant ni son temps ni sa patience, et me faire bénéficier de son expérience et de sa compétence. Je la remercie surtout pour son soutien moral et la confiance qu'elle m'a témoignée.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **GRIB Hocine**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour le codirecteur de ma thèse d'une part, et d'autre part, les moyens qu'il a mis à ma disposition, permettant ainsi l'avancée de mes travaux dans les meilleures conditions qui soient.*

J'adresse mes remerciements à Madame le professeur MOHELLEBI Faroudja pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

*Je suis très honoré de compter parmi les membres du jury Madame **CHAAL Lila** professeur à l'université de Abderrahmane Mira de Bejaia, Monsieur **GHERNAOUT Djamel**, Professeur à l'Université Saad **DAHLEB** de **BLIDA**, Monsieur **ABDESSEMED Djamel** professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari **BOUMEDIENE** et Monsieur **DROUCHE Madani** professeur à l'école Nationale Polytechnique.*

*Mes vifs remerciements s'adresse à Monsieur **LOUNICI Hakim**, Professeur à l'Université Akli Mohand **OULHADJ** de Bouira, pour avoir su me guider dans mon travail et pour m'avoir soutenu dans mes différentes initiatives.*

Enfin, je suis heureux de remercier mes camarades du département de l'environnement, en particulier du laboratoire des biotechnologies, pour les bons moments passés ensemble.

Cette thèse est dédiée à mes parents, mes frères et sœurs, mes amis et ma fiancée

SYMPBOLES - ABREVIATIONS

SYMBOLES LATINS

A	facteur d'Arrhenius
b	constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)
bj	coefficient de l'équation de régression
B	vecteur des coefficients bj de l'équation de régression
B_{D-R}	constante de Dubinin-Radushkevich
C_0	concentration initiale d'adsorbat ($mg \cdot L^{-1}$)
C_e	concentration d'adsorbat à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)
C^*	concentration en phase adsorbée (mg/cm^3 de volume vide)
C_s	concentration en adsorbat à la surface du grain à l'instant t ($mol \cdot cm^{-3}$)
C_t	concentration en adsorbat à l'instant t ($mg \cdot L^{-1}$)
dp	diamètre de la particule (mm)
ei	erreurs
E	énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$) (dans le modèle de D-R)
E	vecteur des erreurs
E_a	énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$)
F	valeur du test de Fisher
I	générateur d'aliases
k	nombre de niveaux
kf	coefficient de transfert de matière externe ($cm \cdot s^{-1}$)
K_1	constante de vitesse du modèle de Lagergren (mn^{-1})
K_2	constante de vitesse du modèle du 2eme ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)
Kd	constante de vitesse du modèle de diffusion ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$)
θ	taux de recouvrement lors de la désorption

NOMENCLATURE

K_{FM}	paramètre de Freundlich modifié ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/m}$)
KL	constante de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$)
m	masse d'adsorbant par litre de solution ($g \cdot L^{-1}$)
m	paramètre de Freundlich modifié
ms	masse d'adsorbant dans la solution par unité de volume ($g \cdot L^{-1}$)
M_s	masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)
n	paramètre de Freundlich relatif à l'intensité d'adsorption
N	nombre d'essais
NA	nombre d'Avogadro (mol^{-1})
Nf	sommets d'un plan factoriel
N0	points au centre du domaine
N_α	points en étoiles
p	nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression
q_e	quantité d'adsorbat présent dans l'adsorbant à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)
q_m	quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche ($mg \cdot g^{-1}$)
qs	constante de Dubinin-Radushkevich ($mg \cdot g^{-1}$)
qt	quantité de soluté adsorbée à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R^2	coefficient de détermination
<i>R ajusté</i>	coefficient de détermination corrigé
SA	surface externe du grain par unité de volume (cm^{-1})
Sbj	variance des coefficients bj
t	temps (min, s)

SYMPBOLES - ABREVIATIONS

t_j	valeur du test de Student pour le $J^{\text{ième}}$ coefficient
T	température (°C, K)
V_b	volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
V	volume de la solution (L)
x	quantité d'adsorbant (g)
x_j	variable centrée réduite
X	matrice de régression
\hat{y}	équation de régression
Y	vecteur des réponses expérimentales
\hat{Y}	vecteur des réponses prédites
Z	valeur d'un paramètre dans l'intervalle choisi en unité courante
Z_j^{max}	valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur j
Z_j^{min}	valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur j

SYMBOLES GRECS

α	constante de vitesse d'Elovich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
α	niveau de signification
β	constante d'Elovich ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)
Δb_j	incertitude absolue sur le coefficient b_j
ΔH	enthalpie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔG	énergie libre ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔS	entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
ΔZ_j	le pas de variation de la variable Z_j
ε	constante de Polanyi
ε_p	porosité d'un grain (%)
λ	longueur d'onde (nm)
ρ_p	masse volumique de la particule ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

ABBREVIATIONS

ARE	average relative error
BASF	Badische Anilin und Soda-Fabriken
BET	Brunauer, Emmet et Teller
CAG	charbon actif en grain
CAP	charbon actif en poudre
ddl	degré de liberté
EPA	environmental protection agency
MEB	microscopie électronique à balayage
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SCE	Somme des Carrés des Erreurs
SCRC	Somme des Carrés des Réponses Calculées
SCRM	Somme des Carrés des Réponses Mesurées
UV	UltraViolet

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1:	<i>Structure chimique de certains pesticides</i>	4
Figure I.2:	<i>Schéma conceptuel des voies d'évolution des pesticides</i>	5
Figure I.2:	<i>Structure chimique du Malathion</i>	10
Figure II.1:	<i>Schéma du procédé d'électrocoagulation</i>	14
Figure II.2:	<i>Configuration monopolaire</i>	16
Figure II.3:	<i>Configuration bipolaire</i>	16
Figure II.4:	<i>Représentation des forces intermoléculaires</i>	20
Figure II.5 :	<i>Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux</i>	20
Figure II.6:	<i>Classification des isothermes par Giles et al</i>	22
Figure III.1:	<i>Montage du dispositif d'électrocoagulation</i>	31
Figure III.2:	<i>La paille</i>	34
Figure III.3:	<i>La drèche</i>	34
Figure III.4:	<i>Protocole du dosage du malathion</i>	42
Figure IV.1:	<i>Effet de la concentration initiale en malathion sur la cinétique de L'électrocoagulation</i>	44
Figure IV.2 :	<i>Evolution de la concentration en malathion en fonction de la concentration Initiale utilisée à différents temps de traitement</i>	45
Figure IV.3:	<i>Effet de la concentration de NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation</i>	46
Figure IV.4:	<i>Evolution du taux d'élimination du malathion en fonction de la teneur en sel, Temps 10 min.</i>	46
Figure IV.5:	<i>Influence du pH initial sur l'élimination du malathion</i>	48
Figure IV.6:	<i>Hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH</i>	49
Figure IV.7:	<i>Influence de l'intensité de courant sur l'élimination du malathion</i>	50
Figure IV.8:	<i>Influence de la distance inter- électrodes sur l'élimination du malathion en fonction du temps</i>	52
Figure IV.9 :	<i>Influence de la distance inter- électrodes sur l'élimination du malathion</i>	53
Figure IV.10:	<i>Surfaces de réponses dans le plan concentration initiale en malathion- distance inter électrode</i>	56
Figure IV.11 :	<i>Courbes iso réponses dans le plan concentration initiale en malathion- distance inter électrode</i>	56
Figure V.1:	<i>Spectre IR de la paille traitée</i>	60
Figure V.2:	<i>Spectre IR de la drèche</i>	60
Figure V.3:	<i>Observation par MEB avant adsorption</i>	62
Figure V.4:	<i>Observation par MEB après adsorption</i>	62
Figure V.5:	<i>Observation par MEB avant adsorption</i>	62
Figure V.6:	<i>Observation par MEB après adsorption</i>	62
Figure V.7:	<i>Proportion des différents constituants de la biomasse</i>	64
Figure V.8:	<i>Influence de la quantité de la paille sur la cinétique de biosorption du malathion</i>	65

LISTE DES FIGURES

Figure V.9:	<i>Influence de la quantité de la paille sur la capacité de biosorption du malathion</i>	65
Figure V.10:	<i>Influence de la quantité de la drèche sur la cinétique de biosorption du malathion</i>	66
Figure V.11:	<i>Influence de la quantité de la drèche sur la capacité de biosorption du malathion</i>	66
Figure.12 :	<i>Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille.....</i>	68
Figure V.13:	<i>Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.....</i>	69
Figure V.14:	<i>Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drèche.....</i>	69
Figure V.15:	<i>Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du malathion sur la drèche.....</i>	70
Figure V.16:	<i>Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille.....</i>	71
Figure V.17:	<i>Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.....</i>	72
Figure V.18:	<i>Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drèche.....</i>	72
Figure V.19:	<i>Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du malathion sur la drèche.....</i>	73
Figure V.20:	<i>Influence de la température sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille.....</i>	74
Figure V.21:	<i>Influence de la température sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.....</i>	75
Figure V.22:	<i>Influence de la température sur la cinétique de biosorption du malathion sur la rèche.....</i>	75
Figure V.23:	<i>Influence de la température sur la capacité de biosorption du malathion sur la drèche.....</i>	76
Figure V.24:	<i>Influence du pH initial sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille</i>	77
Figure V.25:	<i>Influence du pH initial sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille....</i>	78
Figure V.26:	<i>Influence du pH initial sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drèche.....</i>	78
Figure V.27:	<i>Influence du pH initial sur la capacité de biosorption du malathion sur la drèche.</i>	79
Figure V.28:	<i>Isotherme d'adsorption de la paille.....</i>	80
Figure V.29:	<i>Isotherme d'adsorption de la drèche.....</i>	82
Figure V.30:	<i>Isotherme de Langmuir ; cas de la paille.....</i>	81
Figure V.31:	<i>Isotherme de Langmuir ; cas de la drèche.....</i>	82
Figure V.32:	<i>Modèle linéaire de Freundlich (paille)</i>	83
Figure.V.33 :	<i>Modèle linéaire de Freundlich (drèche)</i>	83
Figure V.34:	<i>Isotherme d'adsorption de Dubinin-Raduchkevich cas de la paille.....</i>	84
Figure V.35:	<i>Isotherme d'adsorption de Dubinin-Raduchkevich cas de la drèche.....</i>	84
Figure V.36:	<i>Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du malathion sur la paille.....</i>	87
Figure V.37:	<i>Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du malathion sur la drèche.....</i>	88

LISTE DES FIGURES

Figure V.38 : <i>Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses prévues</i>	92
Figure V.39 : <i>Diagrammes des interactions ayant un effet positif et négatif sur le taux d'adsorption</i>	92
Figure V.40 : <i>Surface de réponse X2X5</i>	93
Figure V.41 : <i>Surface de réponse X1X2</i>	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : propriétés physicochimiques du malathion	11
Tableau III-1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux	33
Tableau III.2 : matrice des essais du plan factoriel complet	33
Tableau IV. 1 : Conditions opératoires de l'étude de l'influence de la concentration initiale	43
Tableau IV.2. : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la salinité	45
Tableau IV.3 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du pH	48
Tableau IV.4. : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la densité de courant	50
Tableau IV.5 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence inter-électrode	51
Tableau IV.6 : Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^{k=3}$)	54
Tableau IV.7 Tableaux des Coefficients de régression	55
Tableau V.1 : Identification des spectres infrarouges	61
Tableau V.2 : Caractérisation physico-chimiques des biosorbants	63
Tableau V.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption du malathion sur les deux adsorbants	82
Tableau V.4 : Constantes de Freundlich des deux biosorbants	82
Tableau V.5 : Paramètres des isothermes d'adsorption du malathion sur les deux adsorbants	85
Tableau V.6 : Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du malathion sur les deux adsorbants	85
Tableau V.7 : Valeurs des paramètres thermodynamiques	87
Tableau V.8 : Matrice X des essais du plan 2^5 et résultats obtenus	90
Tableau V.9 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression	91
Tableau V.10 : Valeurs des coefficients de corrélation et régression	91
Tableau V.11 Analyse de la variance	93

Introduction générale

L'environnement constitue aujourd'hui un thème majeur d'actualité touchant les domaines sociaux, économiques et législatif. Parmi les priorités figure la sauvegarde des ressources en eau. Tous les pays du monde sont concernés soit parce qu'ils manquent d'eau soit parce qu'ils la polluent. « Sans eau, il n'y a pas de vie possible ! ». Nous sommes intimement liés à son existence quelque soit la forme qu'elle adopte : solide, liquide ou gazeuse.

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. Les usines sont toujours implantées au bord des rivières, canal ou mer pour des raisons de commodités diverses [1]. En effet, la majorité des produits chimiques est dissoute dans l'eau connue comme un solvant universel. Cette propriété fait que sa contamination est inévitable.

Il est indispensable de protéger l'eau qui est une ressource naturelle non renouvelable. Il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, les tanneries, la papeterie les industries générant des déchets métalliques et produisent des effluents très divers. Hormis les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures, les pesticides sont les substances qui doivent être prioritairement recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain.

La contamination des eaux par les pesticides constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux associés aux activités industrielles et agricoles. Les eaux usées provenant des usines de fabrication des pesticides dépassent des concentrations de 400 mg/l [2]. Cette gamme de concentration nécessite chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Les procédés basés sur l'adsorption connaissent dans ce cadre un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides.

L'unité de recherche «Ingénierie et environnement», spécialisée entre autres dans le traitement des effluents par voies physicochimique et biologique, a lancé un projet de recherche relatif à l'élimination de certains pesticides en particulier le malathion d'une part par adsorption sur supports biologiques à savoir, la drèche et la paille et d'autre part par procédé électrochimique à savoir l'électrocoagulation en présence d'électrodes d'aluminium.

INTRODUCTION

Au-delà de la connaissance théorique et du fonctionnement classique de la technique d'adsorption sur supports biologiques, l'objectif principal est de tenter de tenir compte du rôle des interactions entre les différents groupements fonctionnels des biosorbants et la molécule du malathion. Nous avons d'abord valorisé les biomasses (drèche et paille) suivi d'une caractérisation physicochimique et structurale.

La problématique est abordée en terme d'influence de divers paramètres comme : la teneur en biosorbant, la charge en pesticide, le pH et la température sur la cinétique et la capacité de fixation du malathion sur les supports biologiques. Une modélisation sera entreprise afin de permettre une interprétation plus approfondie des phénomènes.

L'élimination du malathion par électrocoagulation est réalisée en présence d'électrodes bipolaires sur une eau synthétique chargée en malathion et ce, en procédant à une étude systématiques des principaux paramètres opératoires. .

Les résultats de cette étude faisant l'objet du présent mémoire sont organisés en 4 chapitres. Nous avons donné dans le premier chapitre quelques généralités sur les pesticides, leur classification, leur mode d'emploi ainsi que leur mode d'action, les différentes voies de contamination des eaux et les conséquences pour l'homme et l'environnement.

Le deuxième chapitre décrit d'abord les différentes techniques d'élimination des pesticides. L'accent est mis sur la biosorption et l'électrocoagulation, les principes de ces deux techniques et les facteurs les plus influents ont été présentés en citant quelques travaux de recherches antérieurs.

Les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisés dans cette étude sont décrits dans le troisième chapitre structuré en deux volets :

Le volet 1 sera consacré à l'étude de l'adsorption en présence des deux biosorbants

Le volet 2 portera sur le traitement par électrocoagulation d'un effluent chargé en malathion.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons exposé tous les résultats obtenus avec les discussions et les différentes interprétations inhérentes. De même, nous avons présenté les modèles mathématiques utilisés en vue d'une interprétation plus approfondie des phénomènes régissant les techniques de séparation mises à contribution pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides.

Chapitre I

Généralités sur les pesticides

I. LES PESTICIDES

I.1. Définition

Le mot «pesticide», emprunté à la terminologie anglaise, englobe toutes les substances chimiques utilisées pour lutter contre les organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles aux cultures et récoltes, à la santé humaine et vétérinaire, ainsi qu'aux bâtiments et surfaces non agricoles (routes, voies ferrées, etc.) [3, 4].

Dans le langage courant, le terme pesticide est généralement associé à un usage agricole de ces substances, or le terme générique englobe également les usages domestiques et urbains. D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux, que l'on appelle «produits phytopharmaceutiques» ou plus communément «produits phytosanitaires» [4].

En général, un produit phytosanitaire est une préparation constituée d'une ou de plusieurs matières actives responsables de l'effet du pesticide, auxquelles sont ajoutées d'autres substances n'ayant pas d'activité biologique telles que des solvants, des tensioactifs, des antimoissants. Ces adjuvants servent à améliorer l'efficacité des pesticides et à faciliter leur emploi [3]. L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation.

I.2 Classification

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activités que leur classification est complexe. D'une manière générale, les substances actives peuvent être classées soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre, soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose.

I.2.1 Selon la cible visée

Cette classification repose sur le type de parasite à contrôler, il existe principalement trois grandes familles d'activités que sont les herbicides, les fongicides et les insecticides [5,6].

Quoique les *herbicides* représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde. Cependant, en Algérie, c'est les insecticides qui sont les plus utilisés toutes cultures confondues [7]. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. C'est pourquoi, ils sont aussi bien utilisés pour l'entretien des voiries que pour le jardinage des particuliers. Les herbicides possèdent différents modes d'actions sur les plantes, ils peuvent être des perturbateurs de la régulation d'une hormone, «Fauxine» (principale hormone agissant sur l'augmentation

de la taille des cellules), de la photosynthèse ou encore des inhibiteurs de la division cellulaire, de la synthèse des lipides, de cellulose ou des acides aminés.

Les *fongicides* permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries. Ils peuvent agir différemment sur les plantes soit en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire, soit en perturbant la biosynthèse des acides aminés, des protéines ou le métabolisme des glucides.

Les *insecticides* (les plus utilisés en Algérie [7]) sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction. Différents types existent: les neurotoxiques, les régulateurs de croissance et ceux agissant sur la respiration cellulaire.

Outre ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus, d'autres peuvent être citées en exemple: les acaricides contre les acariens, les nématicides contre les vers du groupe des nématodes, les rodenticides contre les rongeurs, les taupicides contre les taupes, les molluscicides contre les limaces et les escargots ou encore les corvicides et corvifuges respectivement contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture.

I.2.2 Selon la nature chimique

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique de la substance active qui compose majoritairement les produits phytosanitaires. Compte tenu de la variété des propriétés physico-chimiques des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques. Les plus anciens et principaux groupes chimiques sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées. Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont présentées en figure 1-1.

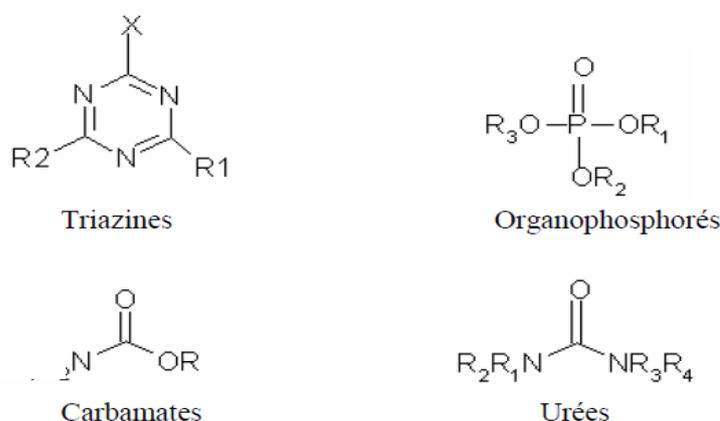


Figure 1-1: Structure chimique de certains pesticides [3]

I.3. Comportement des pesticides dans l'environnement

Plusieurs travaux ont été effectués par certains chercheurs concernant le devenir des pesticides dans l'environnement [8, 9].

La figure 1-2 illustre le devenir des pesticides. Dès qu'ils ont atteint le sol ou la plante, les pesticides peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivés et atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbés par les plantes, ou les organismes du sol ou rester dans le sol.

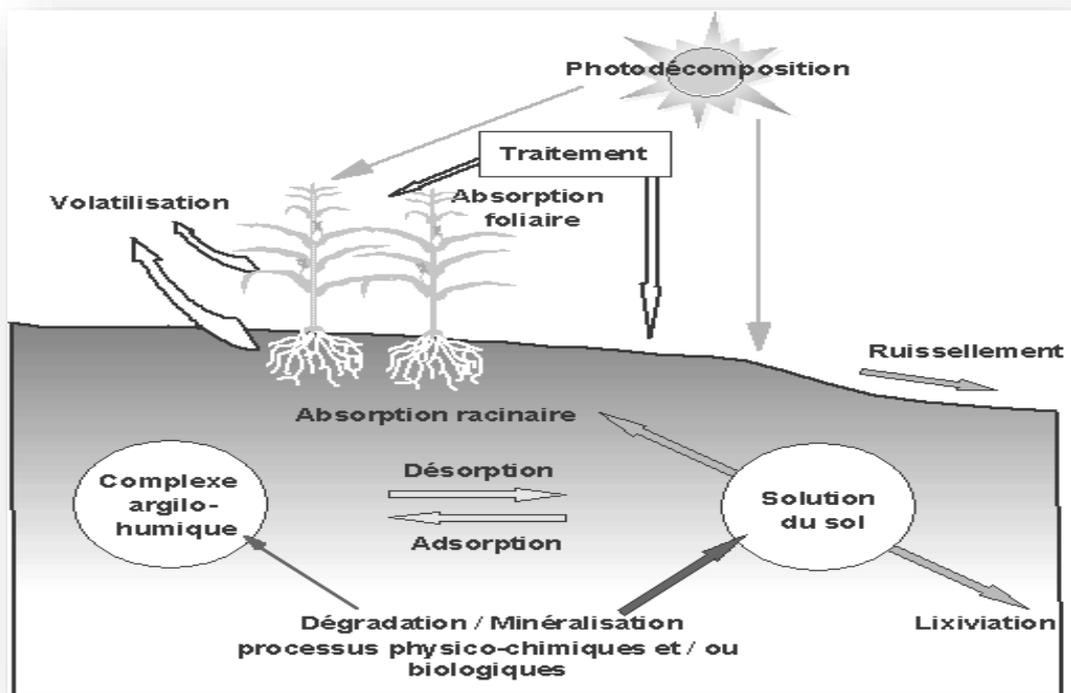


Figure I.2. Schéma conceptuel des voies d'évolution des pesticides [11]

Cependant, les pesticides et leurs produits de transformation peuvent interagir avec la matrice solide (sol, végétaux, sédiment) selon trois mécanismes [10,11] :

- La rétention
- La dégradation
- Le transfert

1.3.1-Processus de rétention

On appelle rétention, le transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide, dû à des phénomènes réversibles ou irréversibles. Ce terme englobe le processus d'adsorption sur le sol lui-même, mais aussi d'absorption dans la matrice et les organismes du sol, les plantes et les microorganismes [11].

L'adsorption représente le phénomène majeur d'immobilisation des composés dans le sol. Guimont et al. (2005) ont étudié le transfert de la bentazone sur colonne de sols. Ils ont noté que l'apport de ce produit sur un sol sec entraîne des pertes par flux préférentiel nettement plus importantes que sur sol humide [12]. Dans ce dernier cas, le produit appliqué est solubilisé par l'eau du sol et diffuse entre et à l'intérieur des agrégats, ce qui le rend moins disponible pour un entraînement par l'eau de percolation.

1.3.2-La dégradation

La dégradation des produits phytosanitaires résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique [13]. La durée de vie des substances, et donc leur persistance dans l'environnement, est conditionnée par leur réactivité vis-à-vis des processus que l'on qualifie d'abiotique ou biotique [14].

1.3.3-Dégradation abiotique :

Elle intervient sur le sol selon deux modes de réactions [14] :

Réaction d'hydrolyse : l'hydrolyse est un processus chimique de transformation dans lequel une substance chimique réagit avec la molécule d'eau. Cette réaction s'effectue dans la solution du sol (la phase aqueuse) et, est peut-être le processus de dégradation chimique le plus important [8].

Réaction photochimique : plusieurs catégories de produits phytosanitaires absorbent des rayonnements du spectre solaire et sont susceptibles de subir une dégradation photochimique [15]. Cette réaction englobe plusieurs types de réactions telles que des oxydations, des hydroxylations, des polymérisations, etc.

Dégradation biotique : on appelle la biodégradation, la décomposition de la matière organique par les microorganismes en éléments simples. La biotransformation quant à elle, est un processus complexe passant par des étapes intermédiaires et qui peut conduire à la formation de métabolites plus toxiques que le produit initial [16].

Marchand et al (1996) ont étudié la biodégradation de l'atrazine en solution aqueuse et ils ont confirmé que le produit (atrazine) a été dégradé en quelques jours [17].

Le transfert : Plusieurs phénomènes interviennent dans le transfert des pesticides vers d'autres systèmes (l'atmosphère et les milieux aqueux). Une partie de ces pesticides sera dispersée dans l'atmosphère par le phénomène de volatilisation, et par conséquent, on les retrouve dans l'atmosphère et les eaux de pluie. Une autre partie est absorbée par les végétaux, ensuite retenue dans le sol, puis est transformée en divers métabolites par biodégradation, ce qui provoque la pollution des eaux de surface, et la partie non retenue par le sol s'infiltré vers les nappes souterraines par lixiviation [18].

I.4. Effets toxiques des pesticides sur la santé et réglementation

I.4.1. Effets sur la santé

Selon EL MRABET (2007), la contamination de l'homme par les pesticides peut se faire par différentes voies. Il peut les absorber via les aliments, l'eau, par contact avec la peau ou encore par inhalation. De plus, les pesticides regroupent un grand nombre de molécules dont les effets sur l'homme sont différents. Certains produits qui présentent une toxicité aiguë importante peuvent être éliminés facilement par l'organisme. A l'inverse, d'autres substances de toxicité moindre sont susceptibles de s'accumuler dans l'organisme et d'induire des effets à plus long terme qui sont difficilement quantifiables. Par ailleurs, ces produits sont transformés parallèlement en différents métabolites susceptibles d'engendrer d'autres répercussions sur l'organisme humain. Néanmoins, les effets indirects des pesticides sur les organismes vivants sont probablement plus importants que leur toxicité directe. Ils peuvent être divisés en deux catégories : d'une part les effets chroniques sur la santé et d'autre part les effets écologiques. Ceux traités ici concernent la santé humaine, la croissance, la physiologie et la reproduction. Certains pesticides sont par ailleurs reconnus aujourd'hui connue étant des polluants organiques persistants, tels que l'endrine, l'aldrine, la dieldrine, le chlordécone, le lindane ou encore le chlordane. Leurs principales caractéristiques sont la persistance dans l'environnement, l'accumulation dans les graisses, la dispersion dans l'environnement via les courants atmosphériques et marins mais aussi la nocivité pour la santé.

De manière générale, dans la littérature scientifique, il a été montré que les résidus de pesticides peuvent entraîner des désagréments pour la santé comme des troubles de la reproduction, du développement et du système nerveux [19], une toxicité neurologique aiguë, l'affaiblissement du développement neurologique chronique, un dysfonctionnement des systèmes immunitaire de reproduction et endocrinien ont également été rapportés. L'exposition aux pesticides peut aussi être la cause du développement du cancer [20]. Les risques modérés liés à une mauvaise application incluent des maux de tête, des éruptions cutanées ou encore des troubles de la vision [21]. Les résultats issus de différentes études illustrent certains des effets néfastes pouvant être observés. Il a été effectivement mis en évidence qu'une exposition à certaines substances pouvait entraîner un dérèglement du système immunitaire [21].

Certains pesticides sont aussi considérés comme étant des perturbateurs endocriniens, c'est à dire qu'ils interfèrent avec les hormones en simulant leur action. Par ailleurs, il a été montré que chez les agriculteurs, les cancers de la prostate et de l'estomac étaient plus fréquents [22]. Ce comportement a été confirmé par l'équipe de Quintanilla-Vega qui a identifié certains pesticides et leurs produits de dégradation comme des agents susceptibles de nuire à la fertilité masculine en particulier via une toxicité testiculaire [23]. Par ailleurs, une étude conduite aux Etats Unis a mis en évidence la présence de résidus de pesticides dans différentes matrices : urine, sang, tissus adipeux et lait maternel [24]. Le lien éventuel entre la présence de ces molécules dans le lait maternel et le développement anormal du fœtus et des malformations congénitales a été également souligné.

Des composés de la famille des organophosphorés ont fait également l'objet de différents travaux de recherche. Une étude anthropologique a été réalisée par l'équipe de Garcia sur deux groupes semblables d'enfants mexicains âgés de quatre à cinq ans. Ceux qui ont été exposés à une dose importante d'un mélange de pesticides incluant des organophosphorés ont montré une diminution de la mémoire à court terme, une mauvaise coordination des yeux et des mains ainsi qu'une diminution de leur capacité à dessiner. En revanche, les enfants non exposés ont montré un développement normal [25]. De plus, il a été confirmé l'existence d'un lien entre l'exposition d'enfants américains à un pesticide organophosphoré, le méthyl parathion. Des problèmes persistants de mémoire à court terme et d'attention ont été également observés [26]. En outre, d'autres études épidémiologiques menées sur des nourrissons ayant été exposés à un autre pesticide organophosphoré, le chlorpyrifos, ont montré une diminution significative de la circonférence de la tête, de leur poids à la naissance et d'un ralentissement des principaux réflexes [27-28].

A travers ces différentes études, il semble clair que les pesticides constituent un danger sanitaire réel et peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine. La protection du consommateur constitue donc un enjeu majeur de santé publique, c'est pourquoi, des réglementations portant sur les pesticides ont été mises en place par les différentes autorités gouvernementales.

I.4.2 Effets sur l'environnement

D'un point de vue écologique, les pesticides ne sont pas des produits anodins. En effet, ils sont responsables de nombreux effets toxiques secondaires causant des risques potentiels pour l'environnement.

I.4.2.1 Effets sur la microflore du sol

Des applications répétées de pesticides débalencent la vie du sol. Les organismes visés deviennent résistants et des doses de plus en plus élevées doivent être utilisées: le «cercle

empoisonné» est en marche. Les pesticides tuent également les organismes bénéfiques, incluant des prédateurs naturels de certains parasites. Ils affectent également les organismes décomposeurs (exemple: vers de terre, bactéries et moisissures) qui sont essentiels à la construction de l'humus et aux cycles du carbone et de l'azote [29].

1.4.2.2 Effets nocifs sur la faune aquatique

Les pesticides peuvent contaminer l'eau de plusieurs manières. Ils peuvent être entraînés par le vent, les précipitations, par le ruissellement, les fuites et l'érosion de sols précédemment traités ou introduits directement par l'utilisation, ou par les rejets de l'usine de production.

Une étude récente montre que les eaux de surface sont les plus polluées. Des pesticides ont été trouvés dans 80 % des points étudiés contre 57 % dans les eaux souterraines. Par exemple, en 1987 dans la rivière Yamas au Canada, la quantité d'atrazine se situait entre 2,1 et 17,5 µg/l (norme: 2µg/l). Dans la rivière de Saint Régis (France), du Diazinon (un insecticide) a été trouvé à des doses 75 à 300 fois plus élevées que la norme (0,08 µg/l)[29].

I.5. Réglementation

Il existe pour les pesticides des normes internationales, régionales et nationales. La réglementation algérienne concernant l'utilisation et le contrôle de produits phytosanitaires est récente (environ 15 ans). Le contrôle des pesticides est régi par [30] :

- La loi numéro 87-17 du 1 août 1987 relative à la protection phytosanitaire.
- Le décret exécutif numéro 95-405 du 02-décembre 1995 relatif au contrôle des produits phytosanitaires à usage agricole. A ce titre, il couvre les activités de commercialisation et d'homologation.

En amont, il s'agit de l'activité d'homologation: aucun pesticide à usage agricole ne peut être importé ou mis en vente en Algérie s'il ne dispose pas d'un numéro d'homologation délivré par la Commission Nationale des pesticides. Cette commission est régie par les dispositions de l'arrêté ministériel de 06 octobre 1996. Pour son travail, elle s'appuie sur deux comités spécialisés :

- Le **comité d'évaluation de la toxicité** qui est composé de spécialistes de différents secteurs telle la santé, le commerce, l'environnement, le travail et l'industrie. Il rejette les dossiers dont les produits sont trop dangereux, sinon il impose des restrictions dans leur utilisation.
- Le **comité d'évaluation biologique** qui est composé de spécialistes de la protection des végétaux. Il se prononce sur l'efficacité et le comportement des pesticides proposés à l'homologation.

En aval, l'Institut National de la Protection des Végétaux (INPV) a les prérogatives de contrôle des pesticides mis sur le marché. Ce contrôle concerne aussi bien leur importation que leur commercialisation. Il commence déjà au niveau des postes frontaliers où les pesticides importés ne sont admis que s'ils répondent aux caractéristiques suivantes :

- Produit disposant d'un numéro d'homologation.
- Période supérieure ou égale à 80 % de la durée de validité.
- Emballage et étiquetage conforme aux normes en vigueur.
- Caractéristiques physico-chimiques conformes aux normes homologuées.

Le contrôle s'étend aux distributeurs et revendeurs de pesticides en gros et en détail. Ce travail est effectué en brigade mixte regroupant les inspecteurs phytosanitaires de Wilaya et les inspecteurs de la Direction de la Concurrence et des Prix du Ministère du Commerce.

I.6Le Malathion

Le malathion est un composé organophosphoré qui se fixe irréversiblement à la cholinestérase [31]. C'est un insecticide neurotoxique [32]. Il a été introduit en 1950 par une entreprise chimique appelée American Cyanamid [34]. Le malathion est commercialisé sous le nom de Malatox [7]. Sa formule développée est représentée sur la figure I.3.

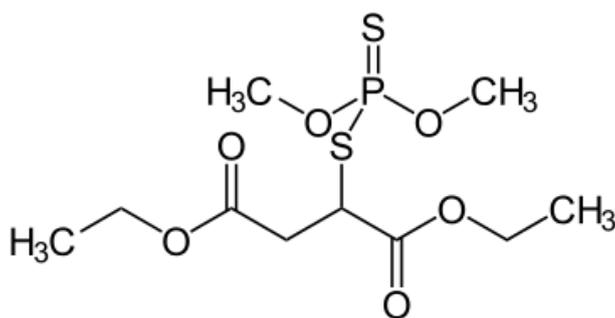


Figure I.3: Structure chimique du Malathion [33]

1.6.1 Propriétés physicochimiques du malathion

Les propriétés physico-chimiques du malathion sont présentées sur le tableau I.1.

Tableau I.1: Propriétés physicochimiques du malathion [33,35].

Nom chimique	S-[1,2-di(éthoxycarbonyl)éthyl]-diméthylphosphorothiolothionate
Formule brute	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
Masse atomique relative	330,36 g
Masse volumique	1,23 g/cm ³ à 25°C
Densité de gaz	11,4
Point d'ébullition	156-157°C
Point de fusion	2,8-3,7°C
Tension de vapeur	16,6 x 10 ⁻³ Pa
Solubilité	- Dans l'eau, il est soluble dans 145 mg/l à 25°C; - Soluble dans les solvants organiques, - Faiblement soluble dans l'éther, dans le pétrole et dans certains types d'huiles minérales.

1.6.2 Utilisation du malathion

Le malathion est utilisé contre de nombreux insectes, notamment les pucerons, les acariens et les cochenilles, ainsi qu'un grand nombre d'insectes ravageurs des fruits, des légumes et des produits entreposés [35]. Le malathion est très toxique pour les insectes, y compris les insectes utiles, comme les abeilles. L'épandage de malathion sur les zones aquatiques contribue également au déclin des populations d'amphibiens [36].

En Algérie, toute la quantité de malathion produite par la compagnie Alphyt (2012) a été consommée en 2013, ce qui met en évidence que ce produit est largement utilisé par certains organismes et notamment les agriculteurs.

1.6.3 Toxicité du malathion

Le Malathion est classé par l'EPA (2013) comme un pesticide de classe de toxicité. Il est largement utilisé en raison de sa faible toxicité pour les mammifères et une grande sélectivité pour les insectes par rapport aux autres insecticides organophosphorés [37].

Le malathion se décompose en malaoxon, qui est 60 fois plus toxique que le malathion [38]. Pour cette raison, il peut sérieusement empoisonner les personnes vivant ou

travaillant dans cet environnement. Le malathion présent dans l'eau non traitée est converti en malaaxon pendant la phase de chloration du traitement de l'eau, il ne devrait donc pas être employé dans les eaux servant de source d'eau potable [38].

Selon l'OMS et la FAO, l'apport quotidien acceptable (AQA) de malathion pour l'homme a été calculé comme suit [39]:

$$AQA = \frac{0,23 \text{ mg/kg p.c. par jour}}{10} \approx 0,02 \text{ mg/kg p.c. par jour}$$

Où :

- 0,23 mg/kg p.c. par jour est la dose sans effet nocif observé obtenue au cours d'études réalisées chez des volontaires
- 10 est le facteur d'incertitude.

La concentration maximale acceptable (CMA) de malathion dans l'eau potable a été calculée à partir de l'AQA comme suit :

$$CMA = \frac{0,02 \text{ mg/kg p.c. par jour} \times 70\text{kg} \times 0,20}{1,5 \text{ L/jour}} \approx 0,19 \text{ mg/L}$$

Où:

- 0,02 mg/kg p.c. par jour est l'AQA établi par la FAO et l'OMS
- 70 kg est le poids corporel moyen d'un adulte
- 0,20 est la proportion de l'apport quotidien de malathion attribuée à l'eau potable (la consommation quotidienne réelle est évaluée à 0,06 pour cent de l'AQA)

1,5 L/jour est la consommation moyenne quotidienne d'eau potable d'un adulte.

Chapitre II
Techniques
d'élimination des
pesticides

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires pour faire face à l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement des eaux polluées ont été développées. Dans notre étude, nous avons mis l'accent sur deux procédés : L'électrocoagulation (EC) et l'adsorption.

II. 1. Electrocoagulation

II.1.1 Historique du procédé

L'électrocoagulation est un procédé qui combine entre la coagulation et l'électrochimie. C'est une technique très complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques pour entraîner l'abattement des polluants disséminés dans l'effluent. Ce procédé s'opère à l'aide des électrodes anode et cathode lesquelles sont plongées dans le milieu aqueux.

La première utilisation de l'EC pour le traitement des eaux remonte en 1889 en Angleterre, son application est brevetée par Elmore en 1906. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis [40].

II.1.2 Principe du procédé

La coagulation est l'agrégation des particules colloïdales résultant une diminution de la charge statique surfacique ou d'une liaison inter particules conduisant ainsi à un pontage des particules. Quand cela se fait par l'ajout d'un coagulant, on parle de la coagulation. Quant à l'électrocoagulation, cette dernière est basée sur la production in situ des cations métalliques par la dissolution d'électrodes (sacrificielles) sous l'effet d'un courant électrique. L'action de ce dernier permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique [41].

Les interactions ayant lieu dans un réacteur d'EC (*batch mode*) sont montrées sur la figure II.1 :

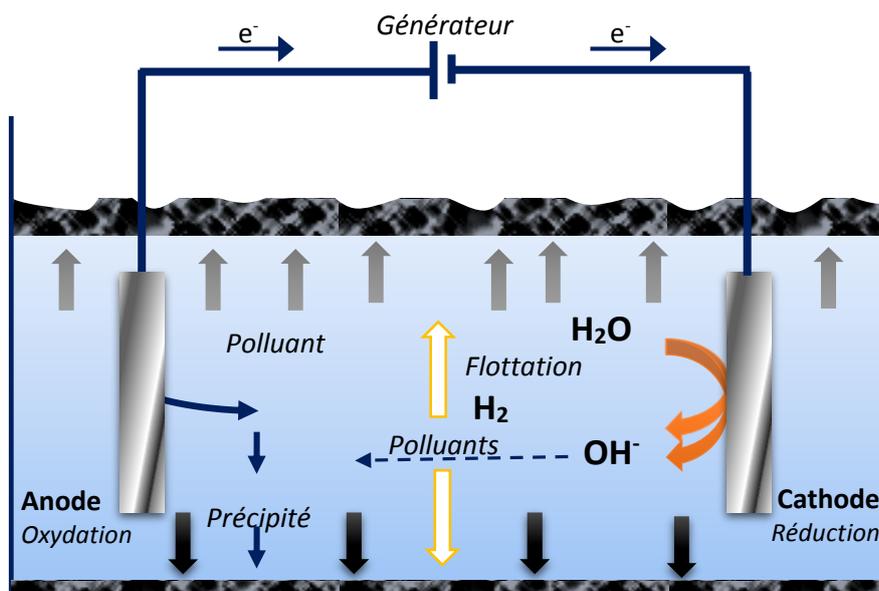


Figure II.1 : Schéma du procédé d'électrocoagulation (Daneshvar et al., 2006)

Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC [42]:

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floes.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Présence forte de la double couche autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations
- Formation du floc : le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relie les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [41].

II.1.3 Les réactions aux électrodes

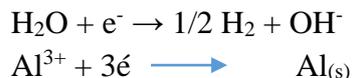
Les différents matériaux couramment utilisés pour les électrodes sont le fer et l'aluminium. Dans notre étude, nous avons choisi des électrodes en aluminium.

Lors du passage de l'effluent dans la cellule d'EC, des réactions électrochimiques se produisent grâce au courant électrique appliqué.

A l'anode :

- Oxydation du métal : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
- Formation d'hydrogène : $2\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{H}_2 + 3\text{e}^-$

A la cathode :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [43].

- Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Les poly complexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3

Les complexes formés lors du procédé d'électrocoagulation jouent le rôle de coagulant, et donc adsorbent les particules colloïdales. Il y a par conséquent une formation des floccs qui précipitent facilement.

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Les bulles de gaz formé à un diamètre d'environ 10 à 100 μm , d'après *Essadki et coll.* [44], contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation [45].

II.1.4 Configuration des électrodes

Les électrodes utilisées dans le traitement par électrocoagulation peuvent être de formes variées, selon l'effluent à traiter et des installations déjà en place. Il est possible de rencontrer des électrodes cylindriques, des lits fluidisés, des électrodes en métal déployé et des électrodes planes. Ces dernières sont les plus utilisées. Il est à noter que le nombre d'électrodes utilisées est très variable. Certains auteurs utilisent seulement une paire d'électrodes [46-47], tandis que d'autres utilisent jusqu'à huit électrodes [48].

La configuration des électrodes planes peut être de deux types: monopolaire ou bipolaire. Dans les deux cas, les électrodes sont placées sur le support de façon à avoir un espacement constant. La configuration choisie dépend seulement de la façon dont elles sont branchées au générateur de courant. Dans le cas de la configuration monopolaire, chacune des électrodes est branchée au générateur en alternant les anodes et les cathodes. Quant à la configuration bipolaire, seules les deux électrodes placées aux extrémités du réacteur sont branchées au générateur de courant. Toutes les électrodes intermédiaires servent à la fois d'anode et de cathode (dipôles), sans être toutefois directement branchées. Le passage du courant se fait par déplacement ionique au sein de la solution.

Les configurations monopolaire et bipolaire sont schématisées dans les figures II.2 et II.3

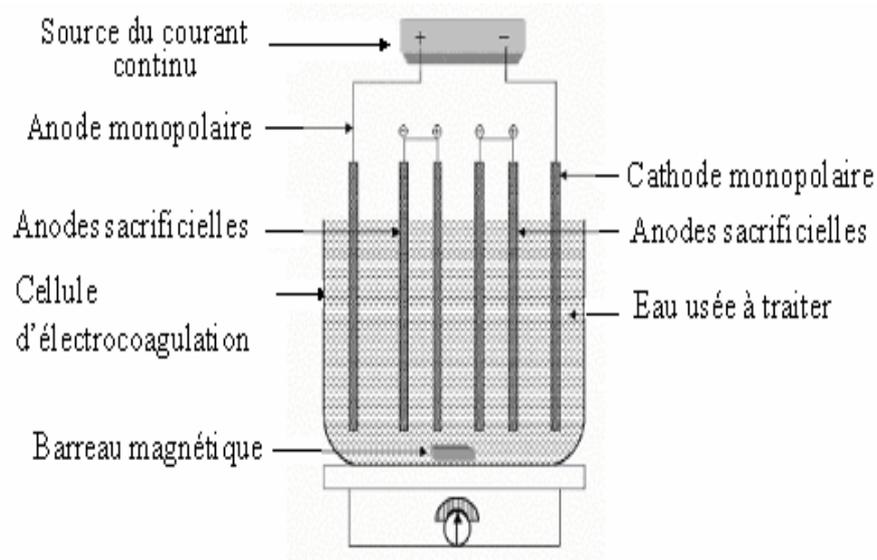


Fig II.2 : Configuration monopolaire

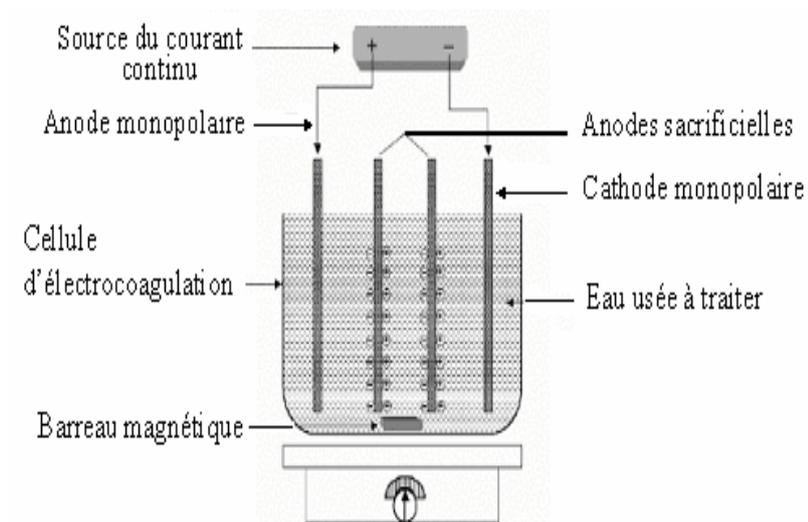


Fig II.3 : Configuration bipolaire

II.1.5 Facteurs influençant l'électrocoagulation :

La recherche sur l'efficacité de l'élimination des polluants est essentielle pour l'application industrielle de l'électrocoagulation. Les facteurs influençant l'électrocoagulation sont définis ci-après:

II.1.5.1 La densité du courant

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en électrocoagulation [42, 49], puisqu'elle permet d'une part, de contrôler la cinétique de dissolution des électrodes anodiques et, d'autre part, de contrôler le dégagement des bulles d'hydrogène sur les électrodes cathodiques. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation [41]. De plus, quand le courant utilisé est trop élevé, il y a des risques de perdre une grande partie de l'énergie en chaleur dans le système [50]. Il est donc primordial de faire un compromis entre la dépense énergétique la plus efficace et les coûts d'opération les plus bas. En effet, une trop grande densité de courant provoque habituellement la coalescence des bulles de gaz, ce qui réduit l'efficacité de l'électrocoagulation [51-52].

II.1.5.2 La conductivité de l'effluent

Un des principaux facteurs influençant le traitement d'une solution par la technique d'électrocoagulation est la conductivité de la solution elle-même. Cette dernière traduit la qualité du transfert ionique dans l'effluent. Si la conductivité du milieu est faible, l'ajout d'un électrolyte est nécessaire pour réduire la tension entre les électrodes à une densité de courant constante, en raison de la diminution de la résistance dans l'effluent [49,53,54]. Une tension élevée implique une grande consommation énergétique, ce qui n'est pas intéressant sur le plan technico économique. Le chlorure de sodium NaCl, sel, largement utilisé dans l'électrocoagulation, permet d'une part d'augmenter la conductivité du milieu, et empêche suite à la présence des ions chlorures la déposition des ions carbonates et sulfates sur les électrodes. Ces composés entraînent la formation d'un film passif qui diminue d'une manière significative le rendement du courant [52-53]. Il est à noter qu'un excès de NaCl peut provoquer une consommation excessive des électrodes anodiques et une dissolution irrégulière de celles-ci [50].

II.1.5.3 Le pH de l'effluent

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte puisque il permet de contrôler la performance de l'électrocoagulation [55].

Chen (2004) a rapporté que le pH de l'effluent traité par EC augmenterait si l'effluent est acide, et diminuerait s'il est alcalin. Il attribue ce phénomène à plusieurs réactions ayant lieu dans le milieu. La hausse du pH des solutions initialement acides est due à la formation d'ions hydroxydes (OH^-) lors de la réduction de l'eau à la cathode. Cette hausse de pH permet la précipitation des hydroxydes métalliques [52,56]. La diminution du pH de l'effluent est régie par deux processus :

- Production de protons H^+ lors de la formation des hydroxydes métalliques ($Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$) ;
- Oxydation de l'eau

Dans le but d'obtenir un bon rendement épuratoire, il est préconisé de travailler à une marge de pH située entre 5,8 et 7,4. Cet intervalle de pH permet la formation optimale d'hydroxydes métalliques d'aluminium solides. Dans le cas des hydroxydes de fer, il est préférable de travailler à des pH supérieurs à 5,5 [52].

II.1.5.4 Autres facteurs influençant l'électrocoagulation

L'un des facteurs influençant sur la qualité de l'eau à traiter est la distance entre électrodes. Ce paramètre intervient pratiquement dans tous les procédés électrochimiques.

Dans le cas où la distance inter électrode est petite, le traitement par EC serait difficile (probablement par des courts circuits) ainsi que lors de l'entretien du système. Dans le cas où la distance inter électrode est grande, la résistance ohmique serait très grande ; ce qui est par conséquent n'est pas intéressant lors de la mise à l'échelle industrielle. D'une manière générale, la distance inter électrode peut varier selon la conductivité de l'eau à traiter et également la concentration initiale en polluant.

Selon quelques études effectuées par Chen, 2004 et Koren, 1995 [57], la température élevée ou basse affecte sensiblement la performance du procédé de l'électrocoagulation. Il serait donc, préférable de travailler à une température ambiante.

II.2 Adsorption

II.2.1 Définition

La matière est formée par des molécules, des atomes et des ions. Ceux qui forment la surface du solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif (Figure II.4). La portée de ce champ est suffisante pour attirer les molécules situées à l'interface des deux phases. Ce type de forces est à l'origine du phénomène d'adsorption [58].

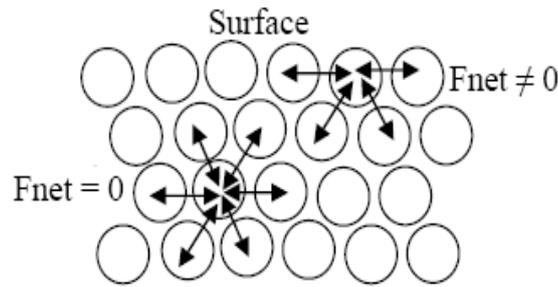
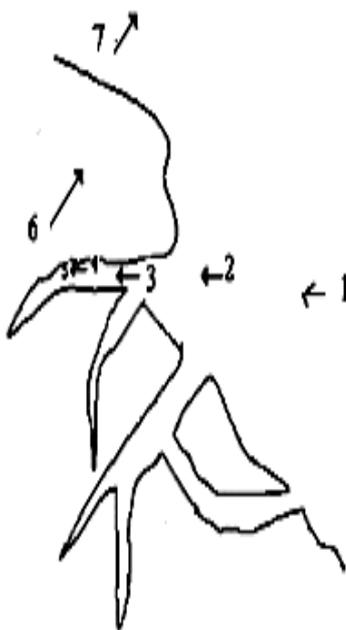


Figure II.4 : Représentation des forces intermoléculaires [58].

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface [59-60]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu [60].

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se déroule en plusieurs étapes (Figure II.5).



1. Diffusion des molécules d'adsorbat vers l'interface ;
2. Transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe)
3. Transfert des molécules d'adsorbat à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne) ;
4. Adsorption en surface ;
5. Possibilité de diffusion des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant ;
6. Dégagement de chaleur due à l'exothermicité du processus ;
7. Transfert d'énergie à travers le film et le liquide.

Figure II.5 : Différentes étapes de transfert de matière dans un solide poreux [60].

II.2.2 Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont distingués: l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou Chimisorption).

II.2.2.1 Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est un processus impliquant une faible perturbation de la structure électronique de la molécule, atome ou ion lors de l'adsorption. Elle fait intervenir des liaisons de type Van Der Waals.

La force attractive provient des fluctuations de charges des deux ions ou molécules impliqués dans la liaison. Ce procédé apparaît à basse température car il peut avoir lieu sans activation notable (énergie d'activation $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$). La cinétique de cette adsorption dépend de la température, de la nature et de la concentration du corps adsorbé ainsi que de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, nature des groupements fonctionnels de surface...) [61,62].

II.2.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption résulte de la formation de liaisons par la mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbât et les sites actifs de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont importantes, de l'ordre de 40 à 400 kJ/mol. Ce processus est généralement irréversible ; on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption [63].

La présorption constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle de tamis moléculaire. Par exemple, les aluminosilicates retiennent par présorption l'eau, le méthanol, etc [63].

II.2.3 Les facteurs influant sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs liés à :

a- L'adsorbant

- La nature et la concentration des groupements fonctionnels de surface [64] ;
- la texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature du précurseur utilisé [65].

b- L'adsorbat [66]

- Sa masse moléculaire ;
- Sa polarité ;
- La taille de la particule ;
- Sa solubilité.

c- Les conditions opératoires [64,67]

- Le pH ;
- La concentration en adsorbat et en adsorbant ;
- La force ionique ;
- La température de la solution ;
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- La vitesse d'agitation.

II.2.4 Isothermes d'adsorption

L'accès à la variation de la concentration en soluté dans la solution permet de déduire la quantité adsorbée et d'établir ainsi l'isotherme d'adsorption qui en principe, doit correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide. Les isothermes sont généralement représentées dans un diagramme avec en ordonnée la quantité de soluté adsorbé q_e (exprimée en mg.g^{-1}) et en abscisse la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la phase liquide C_e (mg.l^{-1}) à température constante. Il s'agit d'une relation non cinétique [68].

$$q_e = f(C_e)_T$$

II.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées **S**, **L**, **H**, **C**, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées (figure II.6).

Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [68].

Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche [69].

Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [69,70].

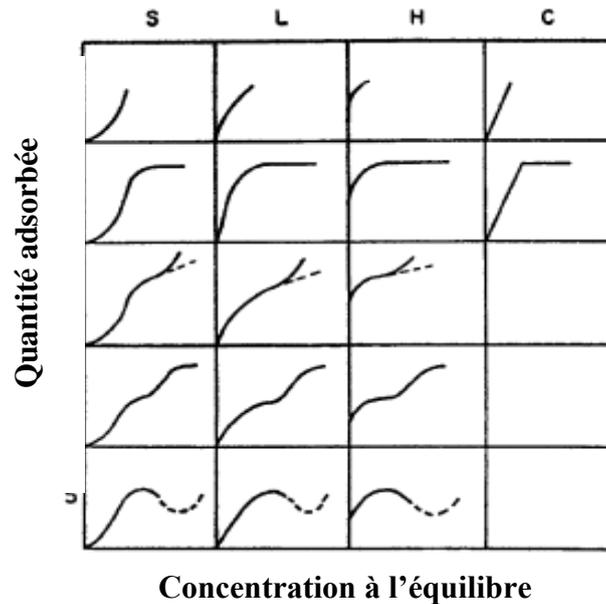


Figure II.6 : Classification des isothermes par Giles et al [61]

II.2.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante.

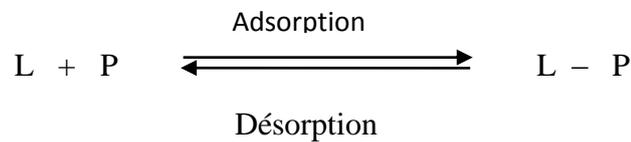
La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles (Brunauer Emmett et Teller (B.E.T), d'Elovitch, de Temkin, de Kislev, de Langmuir, et de Freundlich). Dans la littérature les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [67].

II.2.4.2.1 Le modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé.



Où :

L représente une molécule d'adsorbat

P un site d'adsorption.

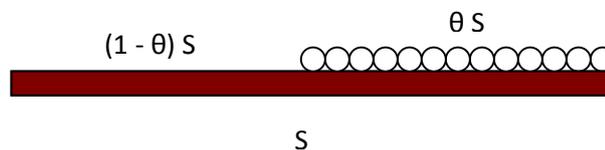


Figure II.7 : Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide

Soit S la surface d'un solide et θ son taux de recouvrement (**Figure II.7**). La vitesse d'adsorption du soluté est proportionnelle à la surface du solide inoccupée et à la concentration en adsorbat. On écrit alors :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a.C_e.(1-\theta).S$$

L'équation donnant la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de la désorption s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_d.\theta.S$$

K_a et K_d représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques, par conséquent :

$$K_a.C_e.(1-\theta).S = K_d.\theta.S$$

L'équation ci-dessus se réarrange comme suit :

$$K_a.C_e - K_a.C_e.\theta = K_d.\theta$$

$$\text{d'où} \quad \theta = \frac{K_a.C_e}{K_d + K_a.C_e} = \frac{K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$$

avec : $K_L = \frac{K_a}{K_d}$ (coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir)

$$\text{or} \quad \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m}$$

$$\text{donc} \quad q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$$

où :

q_e = Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m = Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

x = Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m = Masse de l'adsorbant (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L.C_e$ est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m.K_L.C_e$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté, $K_L.C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L [71].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e}$$

II.2.4.2.2 Le modèle de Freundlich

En 1939 Freundlich et Heller proposent l'équation suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

avec :

- X : *Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg) ;*
- m : *Masse de l'adsorbant (g) ;*
- C_e : *Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;*
- q_e : *Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;*
- K_f : *Paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale*
- 1/n : *Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.*

La linéarisation de l'équation ci-dessus permet de déterminer les deux constantes K_f et n, qui dépendent de la température, de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant. Cette conversion logarithmique prend la forme:

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e$$

Il s'agit d'une équation de la forme Y = ax + b, où l'ordonnée à l'origine de la droite de régression correspondante est égale au terme Log K_f, et la pente de cette même droite est égale à 1/n.

En particulier, 1/n indique la variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement [72]:

- ❖ 1/n < 1 : l'isotherme correspond au modèle de Langmuir c'est-à-dire de type L;
- ❖ 1/n > 1: indique une adsorption coopérative qui entraîne de fortes interactions entre les molécules d'adsorbât entre elles;
- ❖ 1/n = 1: la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration

II.2.5 Cinétique d'adsorption

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler.

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas encore décrite de manière satisfaisante par des équations. Cependant, elle est gouvernée par un certain nombre d'étapes qui sont là :

1. diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
2. diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration. C'est en général l'étape la plus lente et donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;
3. fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est donc pas limitante. [73].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [74]. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II.2.5.1 Cinétique du premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre. L'équation différentielle s'exprime comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant t et k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

V : Volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 t$$

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\text{Ln} (q_e - q_t)$ en fonction de t .

II.2.5.2 Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [75] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

k_2 : *Constante de vitesse de second ordre* (g.mg⁻¹.min⁻¹).

L'intégration de cette équation entre 0 et t et 0 et q_t pour le temps de contact adsorbant-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La droite obtenue en portant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer q_e et k_2 .

II.2.5.3 Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation de ce modèle est :

$$q_t = k_d t^{1/2}$$

Où q_t : *Quantité adsorbée à l'instant t* ;

k_p : *Constante de vitesse intra particulaire* (mg g⁻¹ min^{-1/2})

II.2.6 Etude thermodynamique [66]

L'adsorption est un processus réversible caractérisé par un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_C donnée par la loi d'action de masse :

$$K_C = \frac{C_{ad,eq}}{C_{eq}}$$

Avec $C_{ad,eq} = C_0 - C_{eq}$

C_0 : *Concentration initiale en soluté* ;

C_{eq} : *Concentration résiduelle à l'équilibre* ;

$C_{ad,eq}$: *Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre*.

Un système chimique a tendance à évoluer dans le sens des liaisons les plus fortes (H) et la structure la moins organisée (S). La relation de ces deux aspects donne naissance à une autre fonction qui est l'enthalpie libre (G).

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes s'écrit comme suit en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre K_c :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_c$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, on a :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

On obtient alors ;

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.}$$

La droite obtenue en portant $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté et groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption.

II.3 Autres procédés de traitement des pesticides

II.3.1 Les procédés membranaires

Les traitements de rétention membranaire, font appel à des filtres dont la porosité est très faible. Les membranes sont des fibres creuses et poreuses à base de cellulose ou de poudre métallique [76]. Il existe principalement deux procédés qui ont une action sur les pesticides : la nanofiltration et l'osmose inverse.

L'efficacité de la nanofiltration dépend non seulement de la structure des membranes, mais aussi de la matrice de l'eau. En effet, la matière organique présente dans l'eau (notamment les composés humiques) permet de former des complexes avec les pesticides à éliminer ; ces macromolécules sont alors plus facilement retenues par les membranes. Elle est surtout utilisée dans le cas d'eaux difficiles contenant des nitrates en plus des pesticides. De surcroît, elle permet l'élimination du CODB (Carbone Organique Dissous Biodégradable), ce qui limite la croissance bactérienne dans les réseaux, ainsi que la demande en chlore [77].

Grâce à la taille des pores de ces membranes, l'osmose inverse élimine efficacement les pesticides mais son utilisation reste freinée par une consommation énergétique élevée et l'obligation de reminéralisation de l'eau produite.

D'autre part, des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration sont utilisées lors du couplage de procédés membranaires avec du CAP. Une barbotine de CAP étant injectée dans une boucle de recirculation à des concentrations allant de 5 à 20 mg.L⁻¹. Comme dans le cas de la nanofiltration, cette configuration permet d'obtenir de bons rendements en terme d'élimination des pesticides mais est totalement inefficace pour adoucir l'eau et éliminer les nitrates. Par contre, l'exploitation de ce procédé est souple en terme d'adaptation des taux de traitement à mettre en œuvre par rapport aux concentrations en pesticides mesurées.

De plus, il s'adapte parfaitement et rapidement aux variations des qualités de l'eau à traiter [77].

II.3.2 Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont surtout basés sur la génération d'espèces radicales hautement réactionnelles (en particulier les radicaux hydroxydes OH[•]) qui peuvent réagir avec un grand nombre de composés, même avec ceux qui sont difficilement dégradables tels que : les colorants et les pesticides.

Plusieurs recherches ont permis de proposer un mécanisme de dégradation des molécules organiques par les radicaux OH[•] [78] :

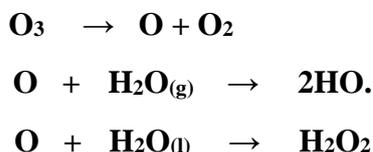


Parmi les procédés d'oxydation avancée (POA), nous pouvons citer :

- L'ozonation
- L'oxydation Fenton
- Procédés d'oxydation photocatalytique

Ozonation

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles. En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène [79].



L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres.

Procédés Fenton

Le mélange ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) nommé « réactif de Fenton », est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment les alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et les aromatiques polycycliques [80].

En 1934, Harber et Weiss avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton est le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ selon une série de réactions [81] :



La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, et en particulier dans le traitement des eaux usées, n'a été abordée que dans les 20 dernières années.

Procédés photocatalytiques

L'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux $\text{HO}\cdot$. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [82]. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation: les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [82].

Chapitre III

Matériels et Méthodes

Dans ce présent chapitre, nous allons décrire le matériel utilisé et présenter les différents montages expérimentaux nécessaires que nous avons réalisés et mis au point pour les différentes études des principaux paramètres opératoires concernant les procédés d'électrocoagulation et de l'adsorption

De même nous allons présenter succinctement les différentes techniques de dosage utilisées dans nos présents travaux

III.1 PROCEDED'ELECTROCOAGULATION

III.1.2 Dispositif expérimental

La cellule d'EC est montée au laboratoire et est schématisée sur la figure III.1 :

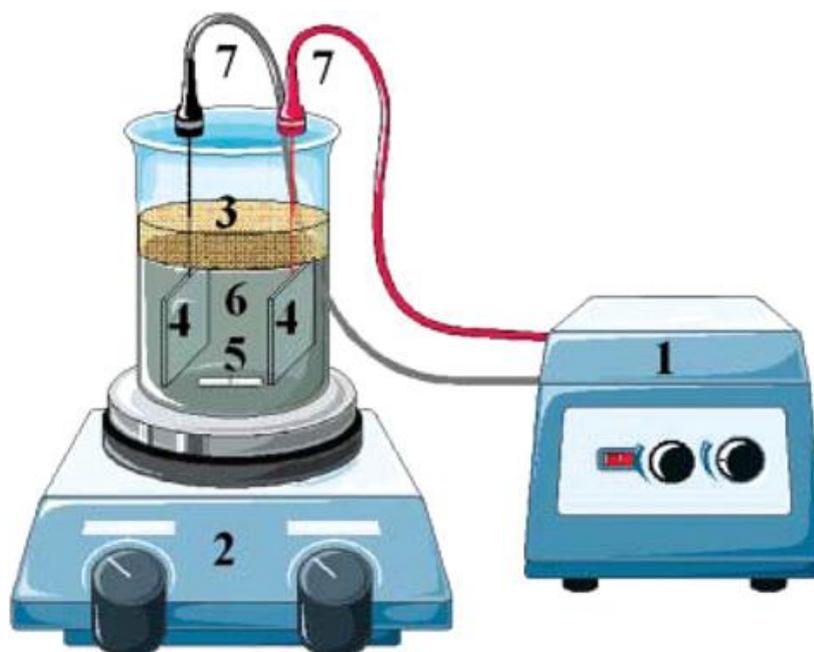


Figure III.1 : Montage du dispositif d'électrocoagulation

(1) Générateur de courant électrique de type MCP labelectronics. Model: M10-TP 3003L ; (2) Agitateur magnétique de type Linda instrument ; (3) support troué ; (4) Electrode en Aluminium ; (5) barreaumagnétique ; (6) Effluent chargé en malathion ; (7) fils électriques de connexion.

A l'échelle laboratoire, un réacteur en plexiglas de volume réactionnel 800ml a été utilisé durant toutes les expériences. Les d'électrodes utilisées sont en aluminium de

dimension 55 x 45 x 0,5 mm placées en parallèle. Avant leur montage dans le réacteur, elles ont subi un prétraitement par l'acide chlorhydrique pour éviter leur passivation. La distance inter-électrode est fixée à 20mm. L'agitation de l'effluent à traiter est assurée par un agitateur. Le générateur de courant continu peut atteindre une intensité maximale de 2A et une tension de 20V.

Les réactifs

Le pesticide utilisé dans notre étude est un insecticide appartenant à la famille des organophosphorés, il s'agit du malathion. Il nous a été fourni par l'entreprise Alphyt sis à Baraki. C'est un liquide plus ou moins visqueux de couleur légèrement jaunâtre et contenant 95% de matière active. Le malathion est le pesticide le plus vendu sur le marché algérien. Il est très utilisé par les agriculteurs en raison de son efficacité. On le retrouve dans les cours d'eau, le sol et dans certains aliments sous forme de traces. De ces faits, son élimination devient une obligation.

Notre travail consiste à éliminer ce pesticide qui présente un danger sur la santé humaine et l'environnement. Nous avons opté pour un procédé d'élimination physique : l'adsorption sur supports biologiques et un procédé électrochimique : l'électrocoagulation.

D'autres produits comme NaCl et H₂SO₄ sont utilisés pour ajuster respectivement la conductivité et le pH de l'effluent à traiter.

III.1.3 Description de la méthode d'électrocoagulation

Toutes les expériences effectuées par EC ont consisté à mettre en contact dans une cellule électrochimique, sous agitation continue, à une densité de courant et conductivité indiquées, un volume d'effluent chargé en pesticide de concentration connue. L'EC est assurée par l'électrode sacrificielle à savoir l'anode. Le suivi de la cinétique se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle du malathion à différents intervalles de temps.

Dans le but d'optimiser le procédé d'électrocoagulation vis-à-vis du malathion, l'étude de l'influence de divers paramètres a été étudiée. Les paramètres testés sont la concentration initiale en pesticide, la densité du courant, la conductivité de l'effluent, le pH et la distance inter électrode.

III.1.4 Optimisation des paramètres par le biais d'un plan d'expérience

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Cette méthodologie va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part,

de détecter les interactions entre les facteurs et déterminer le réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers [83,84].

III.1.5 Plans d'expériences pour surfaces de réponses

Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré, ils permettent d'étudier et de comparer les effets des facteurs sur une réponse. L'objectif est donc d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres dans le domaine de variation de ceux-ci par rapport aux critères sélectionnés. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que le plan composite centré. Notre choix s'est porté sur ce plan car il présente l'avantage de la facilité de construction d'une part, et d'autre part, il est construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet à 2 niveaux [85].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier les interactions significatives des paramètres étudiés auparavant dans le but d'éliminer le malathion et d'évaluer bien entendu les paramètres en question. Pour cela, nous avons fait entrer les variables dans le logiciel statistica V.7 (voir tableau III.1).

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux

Variables réelles	code	niveau 1	niveau 2	niveau 3
La concentration initiale en malathion (mg/l)	X1	5	52,5	100
Distance inter électrode	X2	1	2	3
La concentration en sel (g/l)	X3	0,5	1,75	3
La densité du courant	X4	0,4	0,7	1
Le pH de l'effluent	X5	4	7	10

Le modèle que nous avons choisi pour décrire mieux le procédé d'EC nous a permis de réaliser huit essais du plan factoriel ainsi que quatre essais au centre du domaine d'étude comme le représente le tableau III.2.

Tableau III.2 :Matrice des essais du plan factoriel complet

Essais N°	X1	X2	X3	X4	X5
1	1	1	1	-1	1
2	-1	1	1	1	-1
3	-1	-1	1	1	1
4	1	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1
7	1	1	-1	1	-1
8	-1	-1	-1	-1	-1
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0

Une fois que les essais sont effectués, nous introduisons dans le logiciel tous les rendements calculés des douze expériences sur la matrice. Par la suite, nous obtenons d'après l'équation de régression les facteurs les plus significatifs, les coefficients du modèle et les surfaces de réponses.

III.2 PROCEDED'ADSORPTION

III.2.1 Matériel

III.2.1.1 Matériaux biologique:

Les biosorbants utilisés dans la présente étude sont :

- **Biosorbant I**: paille qui nous parvient d'El Harrach (dépôts de vente de foin en gros).
- **Biosorbant II**: La drèche issue de la production de la bière de l'Unité sis la zone industrielle de Rouiba.

Les échantillons ont été prélevés durant la période allant du mois de janvier au mois de Mars 2011.

La paille nous a été livrée sous forme de chaumes de paille longs, secs, de couleur jaune pâle et d'aspect herbeux.

La drèche récupérée est sous forme de fibres humides, de couleur marron jaunâtre et d'aspect herbeux, avec une odeur particulière éthylique.



Figure III.2 : *la paille*



Figure III.3 : *La drèche*

III.2.1.2 Matériaux non biologiques :

a. Solution et produits utilisés :

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1N préparée à partir de cristaux de NaOH type : *Cheminova international*, S.A 98% pur
- Acide chlorhydrique HCl, type *Merk* 37% pur
- Methanol type *Merk*

b. Petit matériel

- Micropipettes de 100µl type FORTUNA, 1, 2, 5, 10 et 20ml
- Thermomètre en verre
- Mortier en verre
- Dessiccateur en verre

c. Appareillage :

- Spectrophotomètre UV_Visible type :SHIMADZU UV mini 1240
- Etuve type :MEMMERT 40050-IP20
- Balance électronique :Sartorius BP 121S, précision 10-4g
- pH mètre de type CRION BASIC 20
- Broyeur électronique domestique type Moulinex
- Four type Volea MC-18 PROLABO

- Agitateurs à plaque type :JANKE ET KUNKEL IKA- WERK
- Conductimètre type PHYWE

III.2.2 METHODES

III.2.2.1 Préparation des biosorbants

a. Prétraitement physique

Les feuillets de biomasse sont séparés, étalés dans de grands plateaux et laissés à l'air libre. Une fois sec, plusieurs lavages sont effectués, ces lavages successifs sont réalisés dans le but d'éliminer les résidus et impuretés issus de la fermentation. Quant aux ions et autres impuretés, leurs éliminations sont obtenues par des lavages à l'eau déminéralisée. Au cours des lavages successifs, la conductivité diminue de $15,7 \text{ ms.cm}^{-1}$ à $1,4 \text{ ms.cm}^{-1}$ et $18,9 \text{ ms.cm}^{-1}$ à $1,6 \text{ ms.cm}^{-1}$ respectivement pour la paille et la drèche. Les lavages sont suivis d'un séchage à l'air libre pendant 24 heures puis à l'étuve à 50°C (pendant 24 heures). Il est à noter qu'une température de 50°C ne modifie pas la structure des biosorbants.

b. Prétraitement Chimique:

Ce traitement consiste à améliorer le volume poreux total du biosorbant afin d'améliorer la capacité d'adsorption.

Le biosorbant II (la drèche) a subi le même traitement que le biosorbant I (la paille) hormis le prétraitement chimique.

Plusieurs études ont opté pour un traitement à la soude $0,1\text{N}$ [86]. Cependant, l'efficacité de ce traitement n'a pas été explorée par une étude comparative. Pour cela, nous sommes intéressés dans cette étude à comparer entre les performances de la biomasse native (la drèche) et la biomasse traitée à la soude (la paille).

Le traitement chimique consiste à mettre en contact la biomasse sèche avec une solution de soude de $0,1\text{N}$ dans un rapport (masse/volume) de l'ordre de 10g.l^{-1} . Ce rapport a été optimisé lors de travaux antérieurs [87]. La suspension est maintenue sous agitation à 250 tpm pendant 30 minutes à température ambiante.

III.2.3. Caractéristiques structurales

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, une analyse spectroscopique à infrarouge a été réalisée.

III.2.3.1. Spectroscopie infrarouge :

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant. Elle consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi 300 mg de KBr pur avec 1 mg du solide biosorbant ; une pastille transparente est ainsi obtenue puis fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge. Les spectres entre (4000 et 500 cm^{-1}) obtenus pour chaque biomasse sont enregistrés.

III.2.3.2 Observation par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

III.2.4 Caractéristiques physico-chimiques des biosorbants

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption du pesticide sur les deux biomasses, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physiques de chaque biosorbant comme l'humidité, la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total ainsi que la porosité.

L'humidité : C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau au poids du solide humide. Le biosorbant de masse M_0 est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C, jusqu'à une masse constante M_1 , cette valeur est atteinte en 24 heures. L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$\%H = (M_0 - M_1) / M_0 \quad (3)$$

M_0 : masse du biosorbant avant séchage (g).

M_1 : masse du biosorbant après séchage (g).

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

$$d_r = \rho_r / \rho_{\text{eau}}$$

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

La densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans une fiole jaugée 10ml tarée; puis remplie de méthanol et ensuite pesée pour une seconde fois. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante:

$$d_r = M_{\text{bio}} \rho_m / [M_{\text{met}} - (M_{\text{met+bio}} - M_{\text{bio}})] \rho$$

d_r :	Densité réelle
M_{bio} :	Masse du biosorbant à analyser (g)
$M_{\text{met+bio}}$:	Masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage de la fiole (g)
$M_{\text{met+bio}} - M_{\text{bio}}$:	Masse du méthanol nécessaire pour remplir la fiole (g)
$[M_{\text{met}} - (M_{\text{met+bio}} - M_{\text{bio}})]$:	Masse du méthanol seul déplacé par la biomasse (g)
ρ_m :	Masse volumique du méthanol = 0.792 g/cm ³
ρ :	Masse volumique de l'eau = 1g/cm ³

La densité apparente est le rapport de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau :

$$d_{\text{app}} = \rho_{\text{app}} / \rho_{\text{eau}}$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter-particulaire).

La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V (V_{app}) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette, elle est donnée par la relation suivante :

$$d_{\text{app}} = M / V \cdot \rho$$

avec :	d_{app} :	Densité apparente
	M :	Masse de l'échantillon (g)
	ρ :	Masse volumique de l'eau=1g/cm ³

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale M_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume (V_T) de 4 ml soit alors la masse M_2 . La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_v / V_{\text{app}} = [(M_2 - M_1) / \rho_{\text{meth}}] - V_T / V_1$$

Volume poreux total, $V_{P.T}$ déterminé à partir de la densité apparente d_{app} du solide biosorbant et de la densité réelle d_r par la relation :

$$V_{P.T} = [1/d_{app} - 1/d_r] \cdot 1/\rho_{eau}$$

Avec :

- d_{app} : Densité apparente
- d_r : Densité réelle
- ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau

III.2.5. Détermination de la matière organique et de la matière minérale

Afin de mieux définir la composition de nos biosorbants (I et II), nous avons déterminé les proportions que représentent la matière organique et la matière minérale, en suivant le protocole présenté ci-dessous :

Peser une quantité M_0 de biomasse. La laisser sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse M_1 constante (généralement après 24 heures), ainsi on peut déterminer le taux d'humidité (H) [88] :

$$\%H = (M_0 - M_1) / M_0$$

La masse M_1 subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600°C, la masse obtenue représente la matière minérale (MM).

A partir de M_1 et MM, on déduit la matière organique (MO) :

$$MO = M_1 - MM$$

III.2.6 Etude de la cinétique de biosorption

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un bêcher, sous agitation continue, à température et pH indiqués, une quantité précise de biosorbant avec une solution synthétique de pesticide de concentration connue.

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle de pesticide à différents intervalles de temps.

La capacité de fixation, exprimée en mg de pesticide par gramme de biosorbant, est calculée par :

$$Q = (C_0 - C_e) V / M$$

Avec **C₀**: Concentration initiale du malathion dans la solution à t = 0 (mg/l)

C_e: Concentration du malathion dans la solution à l'équilibre (mg/l)

V: Volume de la solution (l)

M: Masse du biosorbant introduit (g)

Dans le but de tester les propriétés d'adsorption de nos biomatériaux vis-à-vis du malathion, l'étude de l'influence de divers paramètres physico-chimiques a été réalisée. Les paramètres testés sont la concentration initiale en pesticide, la quantité de biosorbant, la vitesse d'agitation, le pH et la température.

III.2.7 Les isothermes d'adsorption

Afin de décrire plus amplement le phénomène d'adsorption à l'équilibre, trois modèles ont été appliqués à savoir : le modèle de Langmuir, de Freundlich et le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e}$$

Où **q_m** et **q_e** (mg.g⁻¹) sont les capacités d'adsorption maximale en monocouche et à l'équilibre respectivement, **C_e** (mg.l⁻¹) est la concentration de pesticide enregistrée à l'équilibre et **K_L** (l.mg⁻¹) est la constante de Langmuir, elle indique l'affinité adsorbant-adsorbat.

Le modèle de Freundlich est décrit ainsi

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e$$

Où **C_e** (mg.l⁻¹) et **q_e** (mg.g⁻¹) sont la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre respectivement, **K_f** est la constante de Freundlich et (1/n) est une constante empirique liée à la nature de l'adsorbant.

Quant au modèle de Dubinin-Radushkevich est exprimé par :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_m - K_{DR} \mathcal{E}^2$$

Où **q_m** (mol.g⁻¹) et **q_e** (mol.g⁻¹) sont les capacités d'adsorption maximale et à l'équilibre respectivement, **K_{DR}** est le coefficient d'activité (mol².j⁻²), **ℰ** est le polanyi potentiel (j.mol⁻¹) calculé par la relation suivante :

$$\varepsilon = R.T.Ln(1+1/C_e)$$

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{°K}^{-1}$), **T** est la température (°K), **C_e** est la concentration de pesticide à l'équilibre (mol.l^{-1}).

III.2.8 Evaluation des paramètres thermodynamiques

Pour mieux étudier le mécanisme d'adsorption du malathion sur les biosorbants, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques à savoir : l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) selon l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D$$

Où, **R** est la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), **T** est la température (K) et **K_D**(q_e/C_e) est le coefficient de distribution. L'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) sont estimées à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

III.2.9 Modélisation par les plans d'expériences

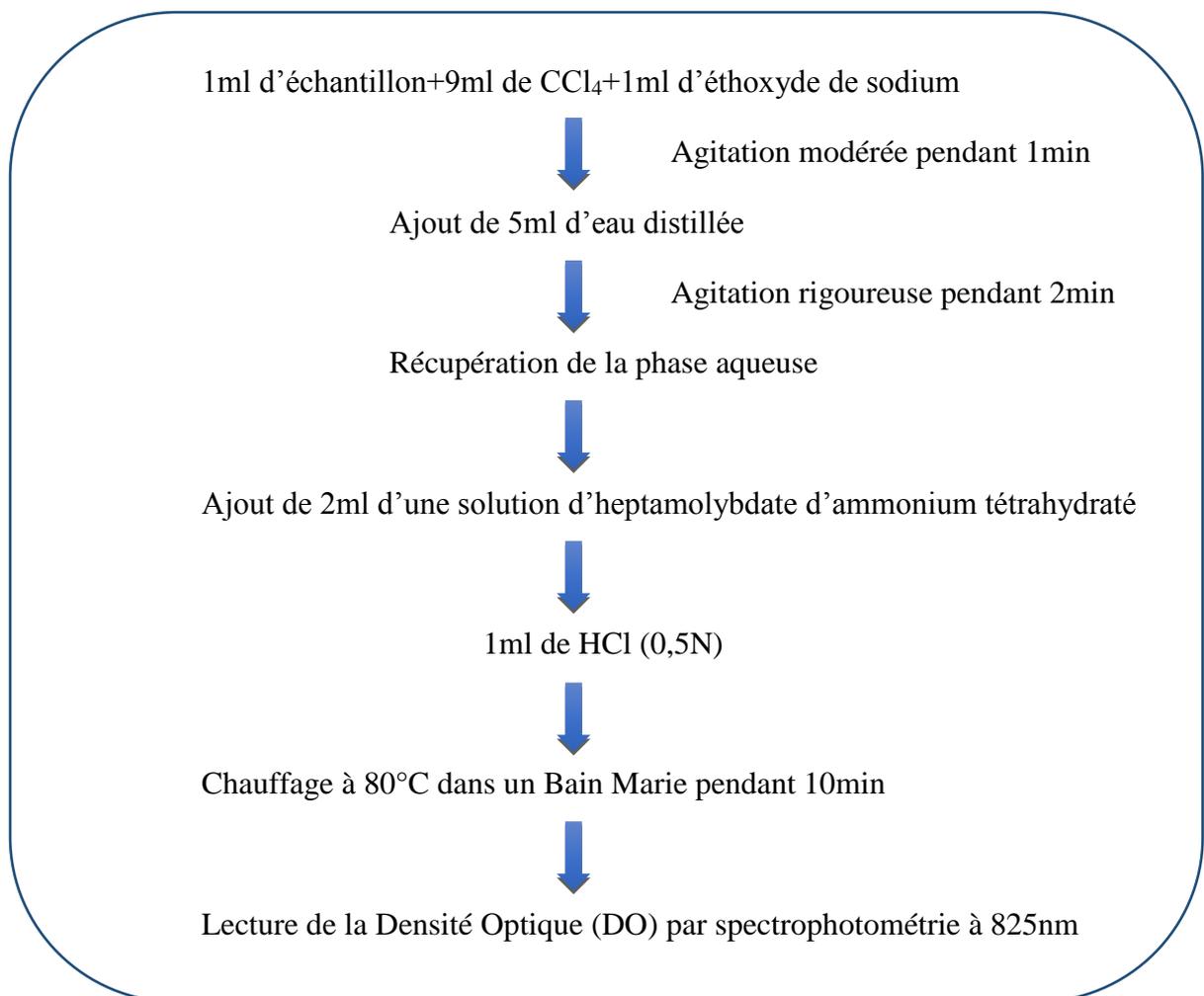
La recherche de l'équation du modèle qui approche le mieux le procédé d'adsorption dans le réacteur batch est réalisé d'une manière séquentielle. Cinq paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la réponse (le rendement du procédé) sont retenus pour cette étude.

Un modèle du premier degré avec interactions est postulé. Le plan fractionnaire associé prévoit seize (ou 2^{5-1}) expériences.

Au cas où le modèle s'avère non valide, le modèle du second degré est proposé. Selon un plan composite centré et isovariant par rotation, 36 essais au total seront exécutés.

III.2.10 Méthode d'analyse du malathion

Naidu et al a développé une méthode de dosage spécifique pour le malathion [89]. Il s'agit d'une méthode colorimétrique basée sur l'hydrolyse alcaline du malathion dissout dans du tétrachlorure de carbone. Le diméthyl dithiophosphate réagit avec l'heptamolybdate d'ammonium qui par la suite donne un complexe stable de couleur bleutée dosé par spectrophotométrie à 825nm. Le schéma III.4, illustre le protocole du dosage du malathion.



FigureIII.4 : *Protocole du dosage du malathion*

Une courbe d'étalonnage a été réalisée exprimant l'absorbance en fonction de différentes concentrations du pesticide (voir annexe).

Le pourcentage d'élimination est calculé par la relation suivante :

$$E\% = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

C_i et C_f : *Concentrations initiales (avant traitement) et finales (après traitement)(en mg.L⁻¹).*

Tous les échantillons prélevés lors du procédé de l'électrocoagulation sont filtrés et analysés par spectrophotomètre UV-visible de type *SHIMADZU*.

Le pH et la conductivité des échantillons à analyser sont mesurés à l'aide d'un pH mètre de type Metrohm 691 et un conductimètre de type EC 214 (Hanna Instruments).

Chapitre IV

Résultats et discussion

Electrocoagulation

Dans ce chapitre, nous avons étudié les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur le procédé d'électrocoagulation à savoir : la concentration initiale en pesticide, la conductivité de l'effluent, la densité du courant, la distance inter électrode et le pH de la solution à traiter. Suite à la présentation des résultats, nous avons procédé à l'optimisation de ces paramètres par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel fractionnaire.

IV.1 Effet de la concentration initiale en malathion

Les conditions opératoires que nous avons adopté pour l'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique de l'élimination du malathion par électrocoagulation sont résumées sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Conditions opératoire de l'étude de l'influence de la concentration initiale

Paramètres	Valeurs
Concentration en malathion.....	<i>variable</i>
Densité de courant.....	0,85A
Concentration en NaCl.....	1g.l ⁻¹
pH initial.....	7,7
Vitesse d'agitation.....	150tpm
Distance inter électrode.....	2cm

L'évolution de la concentration du malathion résiduelle sur sa concentration initiale, permet de mieux cerner l'influence de la concentration initiale sur les performances de traitement du procédé. Pour cela, nous avons varié la concentration initiale du malathion de 15 mg/l à 100 mg/l. Les résultats sont représentés sur la figure IV.1.

A la lumière de ces résultats, on relève des différences dans la cinétique d'élimination du pesticide. Il apparaît ainsi que le traitement de solutions de malathion de plus en plus concentrées nécessite davantage de temps pour atteindre le taux maximal d'élimination. Ceci serait dû au fait qu'en présence de fortes concentrations de malathion, la formation des complexes d'hydroxydes métalliques nécessaires pour coaguler l'excès des molécules de malathion est insuffisante [90].

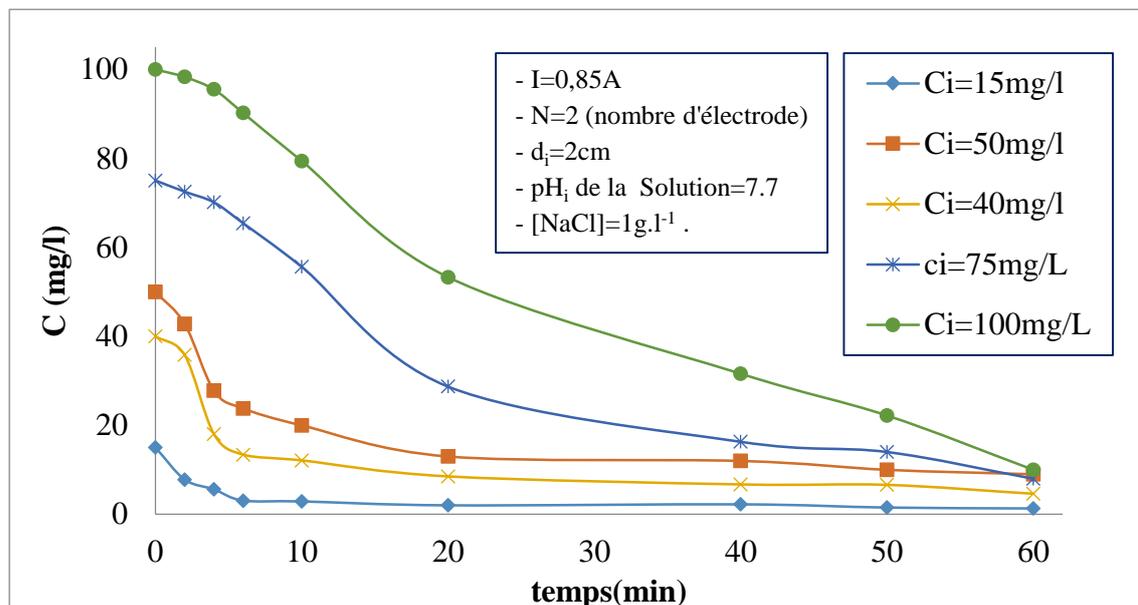


Figure IV.1: Effet de la concentration initiale en malathion sur la cinétique d'électrocoagulation

Par ailleurs, il est à noter selon la même figure IV.1, que pour l'ensemble des concentrations du pesticide testées, le traitement par électrocoagulation s'avère efficace. En effet, les taux d'élimination obtenus sont importants, dépassant les 85% pour les fortes concentrations, et atteignant les 91% pour les moyennes et faibles concentrations.

Des résultats similaires ont été obtenus par Emamjomah et Sivakumar [91] pour l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation. Ils ont constaté que l'insuffisance de la quantité d'hydroxyde d'aluminium a fait ralentir le processus de traitement.

Ceci est également illustré sur les courbes représentant le taux d'élimination en fonction de la concentration initiale introduite pour différents temps de traitement.

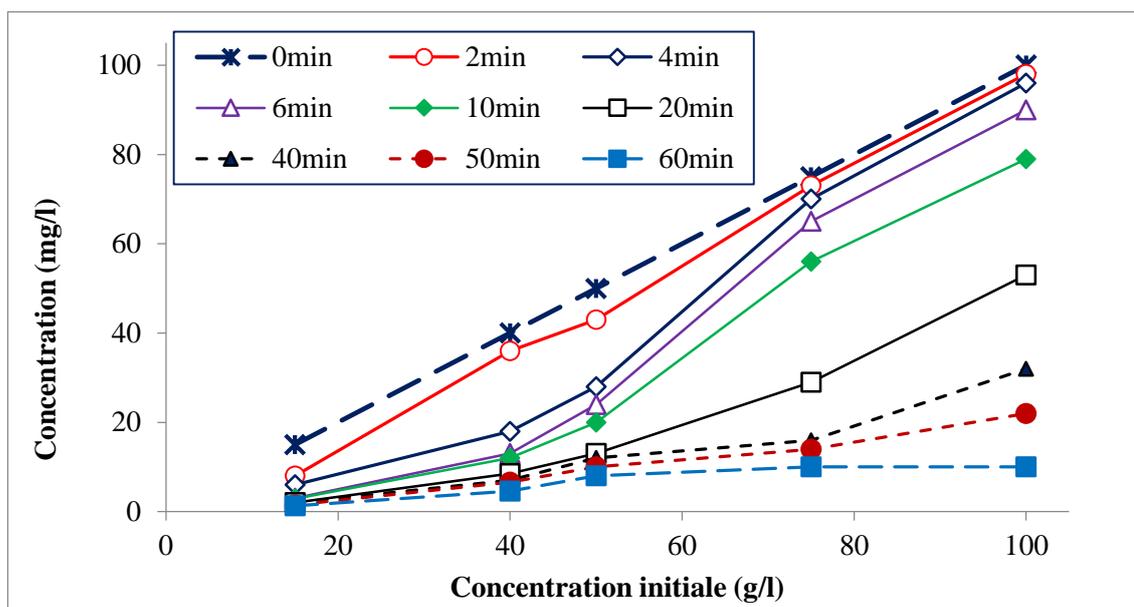


Fig. IV.2: Evolution de la concentration en malathion en fonction la concentration initiale utilisée à différents temps de traitement.

De ce qui précède, nous optons pour une concentration de 40mg.l^{-1} , la teneur jugée optimale.

IV.2 Effet de la concentration en NaCl

C'est la conductivité du milieu qui permet un bon transfert ionique des effluents, ce qui signifie qu'elle doit être assez élevée selon le courant qui est imposé. Selon Holt et Hiang [92] l'ajout d'un sel peut modifier la conductivité du milieu. Pour cela, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la salinité du milieu réactionnel, et ce, en faisant varier la concentration de NaCl de 1 à 3 g/l. Les autres paramètres opératoires sont résumés sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la salinité

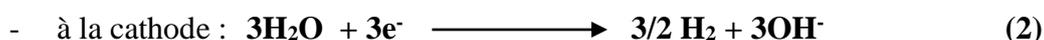
Paramètres	Valeurs
Concentration de NaCl.....	<i>variable</i>
Densité de courant.....	0,85A
Concentration en malathion.....	40 mg.l^{-1}
pH initial.....	7,7
Vitesse d'agitation.....	150tpm
Distance inter électrode.....	2cm

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3. Nous constatons d'après ces résultats que la conductivité du milieu exprimée en tant que salinité, que cette dernière varie proportionnellement à la cinétique d'élimination du malathion et ce pour des concentrations croissantes de 1 à 3 g.l⁻¹. Le graphe IV.3 obtenu montre effectivement la présence des NaCl sous forme ionique influe positivement sur la cinétique d'élimination du malathion .

Dans une marge de concentration en sel située entre 1 et 2.5g.l⁻¹, le taux d'élimination augmente de 56% à 89% ce qui est peut être considéré assez appréciable. Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet de la présence des ions chlorures qui permette d'éviter une éventuelle passivation des électrodes [93, 94].

Toutefois et au-delà d'une teneur en sel de 2.5g.l⁻¹, nous remarquons une diminution du taux d'élimination du malathion de 89 à 62%. Dans ce cas de figure L'excès en NaCl a provoqué un effet négatif sur l'efficacité du procédé d'EC. La diminution du taux d'élimination peut être attribuée dû au changement de la conductivité dans le milieu aqueux impliquant une dissolution accéléré des électrodes causant des courts circuits empêchant la bonne homogénéité. Une autre hypothèse est avancée par Muruganandhan et al (2006) qui stipule que La force ionique affecte les cinétiques et l'équilibre des réactions entre les espèces chargées se produisant durant l'Electrocoagulation.

Nous rappelons dans ce qui suit les principales réactions intervenant dans notre cas de figure .L'aluminium, après oxydation dans un système électrolytique, produit des réactions d'oxydoréduction au niveau des électrodes grâce au courant électrique imposé. Le mécanisme intervenant lors du procédé d'EC est résumé ci-dessous :



Les ions Al³⁺ et OH⁻ générés par les réactions (1) et (2) vont réagir pour former des espèces monomériques variées telles que: Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al(OH)₄⁻, et des espèces polymériques telles que: Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₁₈(OH)₂₀⁴⁺, Al₁₂O₄(OH)₂₄⁷⁺, Al₁₃OH₃₄⁵⁺, qui se transforment enfin en Al(OH)₃ suivant des cinétiques de précipitation complexes [96]:



L'espèce formée peut éliminer les polluants organiques ou bien piéger les particules colloïdales soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation et flottation [97-98].

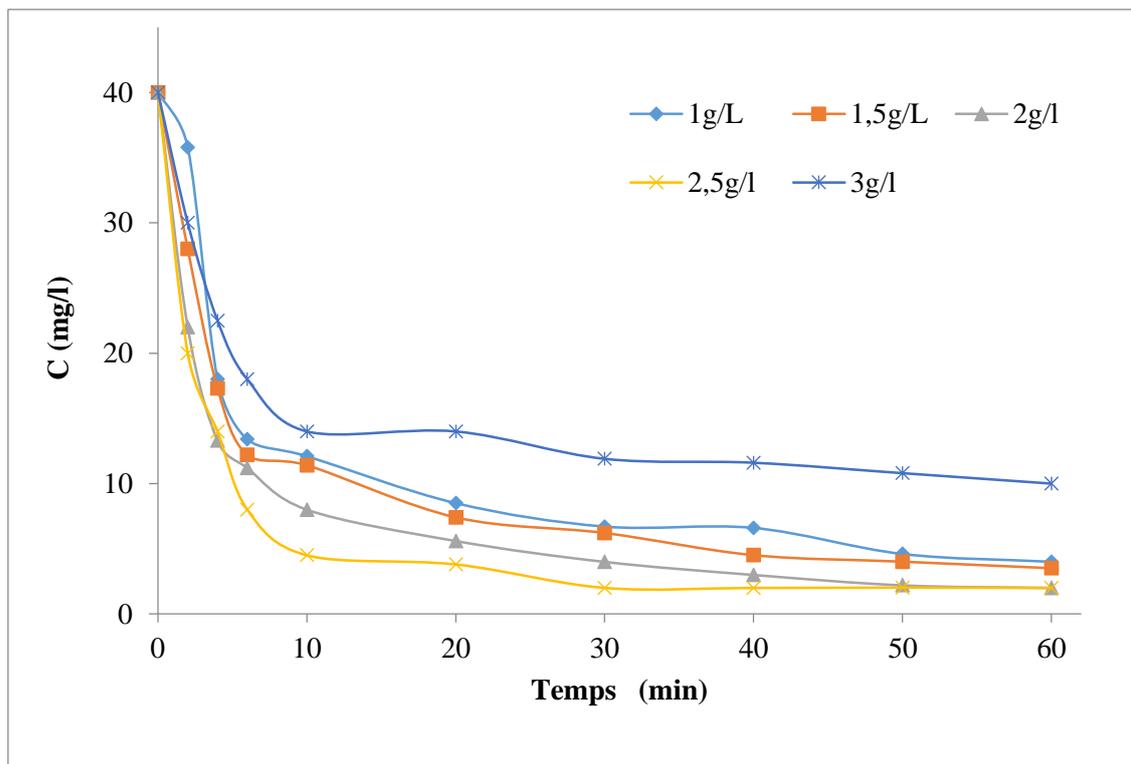


Figure IV.3 : Effet de la concentration de NaCl sur la cinétique de l'électrocoagulation (- $C_i=40\text{mg/L}$; - $I=0,85\text{A}$; - pH_i de la solution 7,7 ; - $N=2$ (nombre d'électrodes) ; - $d_i=2\text{cm}$)

A titre d'exemple et en vue de percevoir l'influence de la conductivité sur le milieu réactionnel, le tracé donnant les taux d'élimination enregistrés après 10 minutes du temps réactionnel est représenté sur la figure IV.4

En effet nous pouvons que une durée de traitement de 10 minutes est largement suffisante pour atteindre des taux d'efficacité de l'ordre de 85 % pas très loin des 95% obtenus à la fin du traitement. Ce fait peut être considéré d'un point cinétique comme hautement intéressant

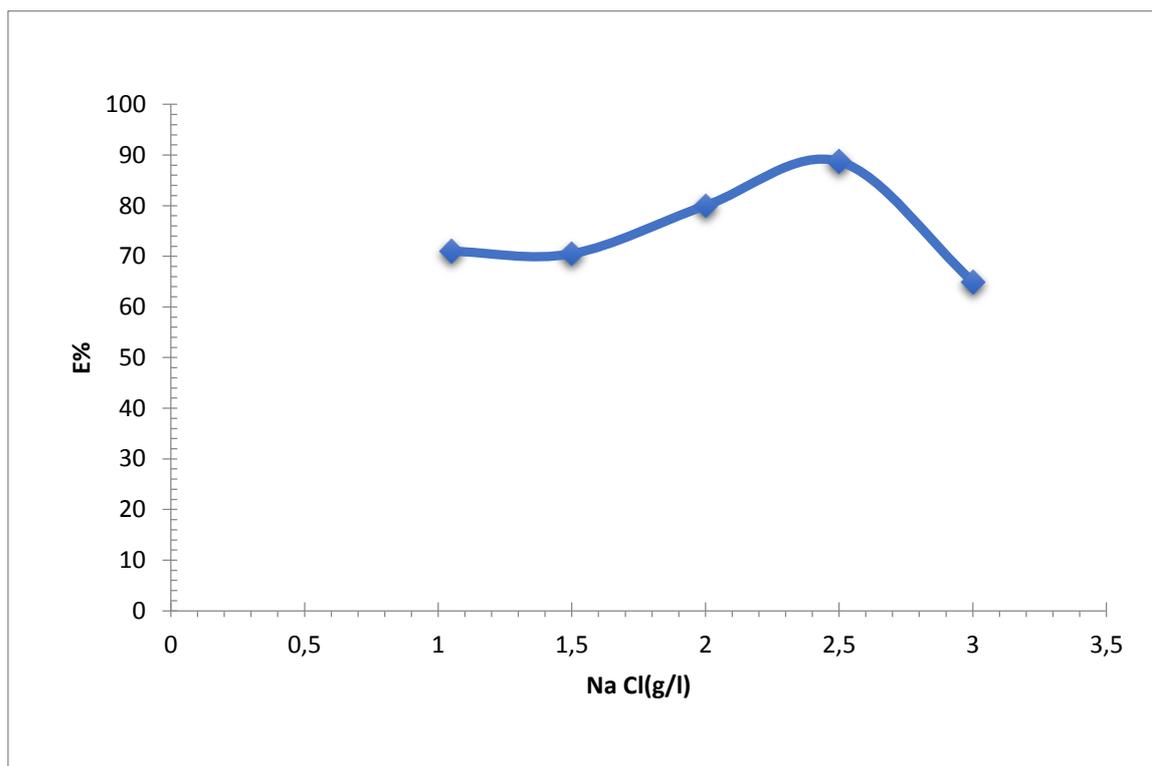


Figure IV.4 : Evolution du taux d'élimination du malathion en fonction de la teneur en sel pour un temps 10 min.

Pour toutes les concentrations de NaCl testées, nous optons pour une teneur de 2.5g.l^{-1} qui donne un taux d'élimination du malathion maximal de l'ordre de 95.5%.

IV.3 Effet du pH initial

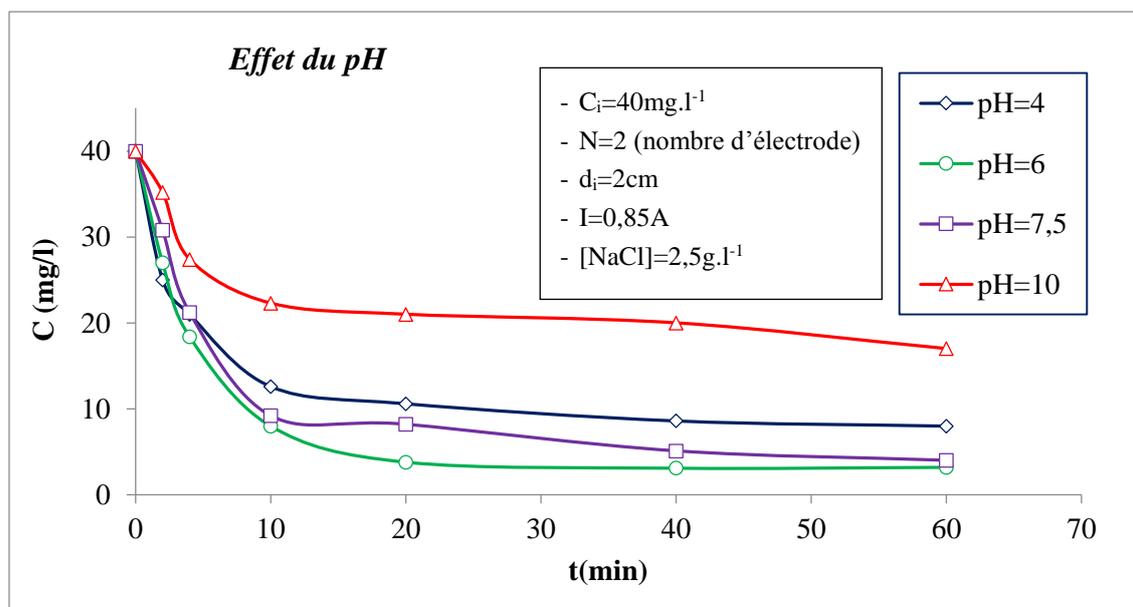
Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation [98].

Dans la perspective d'étudier l'influence du pH initial sur l'élimination du malathion, nous avons effectué des essais avec des solutions de pH initial allant de 4 à 10. Les conditions opératoires sont présentées sur le tableau IV.3

Tableau IV.3 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du pH

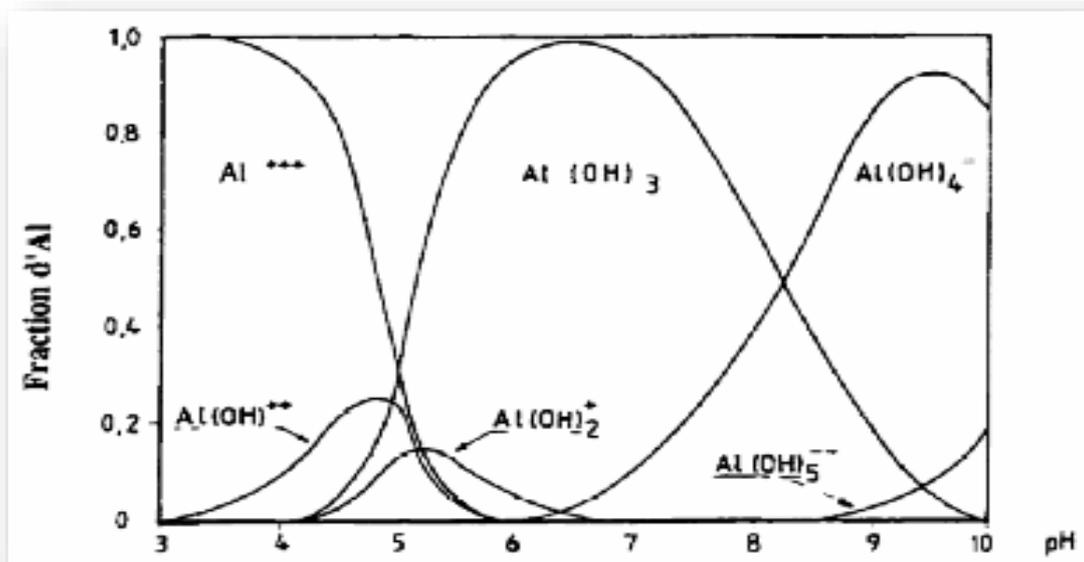
Paramètres	Valeurs
pH.....	<i>variable</i>
Densité de courant.....	0,85A
Concentration initial en malathion.....	40 mg.l ⁻¹
Concentration en NaCl.....	2,5 g.l ⁻¹
Vitesse d'agitation.....	150tpm
Distance inter électrode.....	2cm

Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.5.

**Figure IV.5:** Influence du pH initial sur l'élimination du malathion

Au vu de ces résultats, nous remarquons que le pH a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination du pesticide et que l'abattement du malathion est plus significatif à pH_i compris entre 6 et 7,5. A cet intervalle, le rendement d'élimination est maximal et est de l'ordre de 92%. Ceci corrobore les résultats obtenus par certains auteurs qui ont utilisé des électrodes en aluminium [99-101]. Par ailleurs, il a été observé pour un milieu alcalin, un abattement défavorable du pesticide.

Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons fait appel au diagramme d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH (voir figure IV.6).



FigureIV.6: Hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH [102]

Le pH est considéré comme un facteur critique pour la formation des hydroxydes amphotères Al(OH)_3 qui est responsable de la formation des floccs [93].

Il apparait d'après le diagramme d'hydrolyse que dans un intervalle de pH compris entre 4 et 7,5, le procédé d'EC est très efficace, cela peut être expliqué par le fait que dans cette gamme de pH, les Al^{3+} et les OH^- produits par les électrodes réagissent pour former différentes espèces oligomériques pour se transformer finalement en un composé amorphe insoluble dans l'eau: $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, via une cinétique de polymérisation/précipitation complexe [103, 104]

A $\text{pH} > 10$, la concentration de l'espèce anionique monomérique Al(OH)_4^- augmente au détriment de la formation $\text{Al(OH)}_{3(s)}$. De plus, la cathode pourrait être chimiquement attaquée par les ions OH^- générés en même temps que le gaz hydrogène H_2 à des valeurs de pH élevées [93,103].

D'après Chen (2004), l'enlèvement des polluants est plus efficace lorsque le pH est près de la neutralité. Le même auteur indique que la baisse du pH des solutions initialement basiques résulterait de la réaction entre Al(OH)_3 et des ions OH^- entraînant la formation de Al(OH)_4^- selon la réaction :



Ainsi, pour obtenir un bon rendement épuratoire, il est préférable de travailler à un pH qui permet la formation optimale d'hydroxydes métalliques d'aluminium solide, c'est-à-dire, à des pH variant entre 5,8 et 7,4.

Dans les sections suivantes, le pH initial sera fixé à 6 afin d'avoir une efficacité d'abattement maximale du malathion.

IV.4 Effet de la densité de courant :

La densité du courant est un paramètre important puisqu'il permet, d'une part, de contrôler la cinétique électrochimique de dissolution des électrodes anodiques et d'autre part, de contrôler le dégagement des bulles d'hydrogène sur les électrodes cathodiques.

Pour étudier l'effet du courant électrique appliqué sur l'élimination du malathion par le procédé d'EC, nous avons testé différentes intensités (0.4, 0.6, 0.85 et 1 A).

Les conditions opératoires sont citées sur le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la densité de courant

Paramètres	Valeurs
Densité de courant.....	<i>Variable</i>
Concentration initial en malathion.....	40 mg.l ⁻¹
pH initial.....	6
Concentration en NaCl.....	2,5 g.l ⁻¹
Vitesse d'agitation.....	150tpm
Distance inter-électrode.....	2cm

La figure IV.7 représente les résultats expérimentaux de variation de l'efficacité d'élimination du malathion en fonction du temps pour différentes densités de courant.

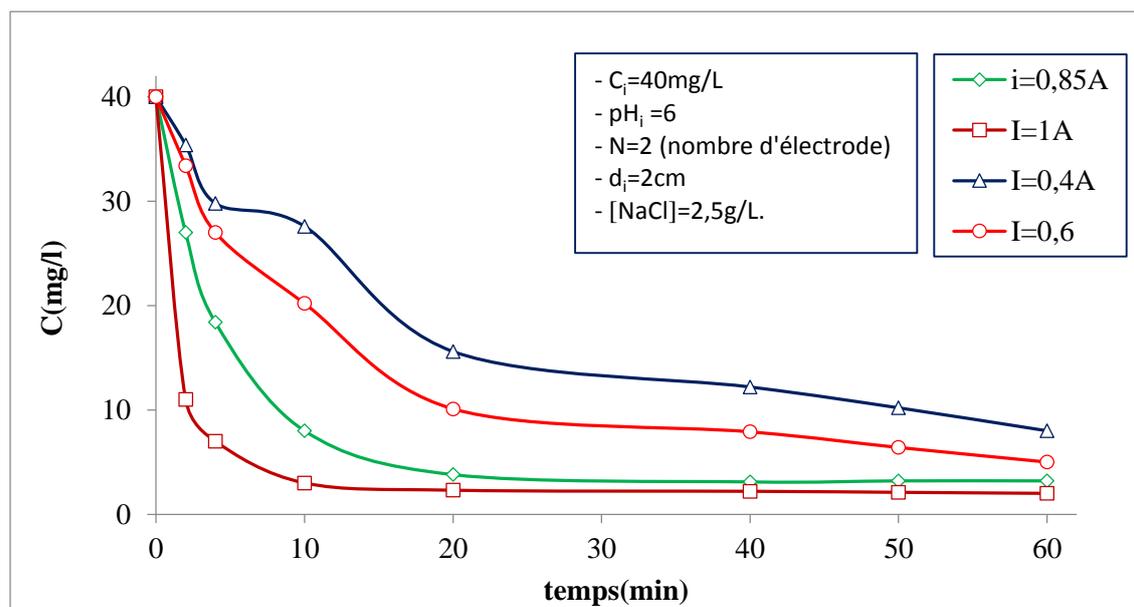


Figure IV.7: Influence de l'intensité de courant sur l'élimination du malathion

Suite aux résultats obtenus, nous remarquons que l'intensité de courant est proportionnelle au taux d'élimination du pesticide. Par exemple, au bout de 10 minutes de traitement, nous avons obtenu 31%, 49.5%, 80% et 92.5% respectivement pour les intensités de 0.4A, 0.6A, 0.85A et 1A. Cette observation a été constatée de nombreuses fois pour différents types d'effluents. Nous citerons par exemple des effluents textiles traités avec des électrodes en fer [105] ou en aluminium [106] et des effluents de tanneries traités avec des électrodes en fer [107]. A des intensités de courant élevées, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, entraînant un taux plus important de précipités nécessaires pour l'élimination des polluants [108].

Il est à noter que le niveau de production de bulles de gaz augmente, leurs tailles diminuent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui peut être bénéfique pour une grande performance d'élimination du polluant par flottation à l'hydrogène [109].

Nous retiendrons pour la suite des expériences la valeur de l'intensité de 1A.

IV.5 Effet de la distance inter- électrodes

L'évaluation de l'effet de la distance inter- électrodes sur l'élimination du malathion a également été accomplie. Différentes distances entre les électrodes d'aluminium allant de 1,2 et 3cm ont été testées, le reste des paramètres étant maintenus constants. Les conditions opératoires sont présentées sur le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Conditions opératoires pour l'étude de l'influence inter-électrode

Paramètres	Valeurs
Intensité de courant.....	1 A
Concentration initial en malathion.....	40 mg.l ⁻¹
pH initial.....	6
Concentration en NaCl.....	2,5 g.l ⁻¹
Vitesse d'agitation.....	150tpm
Distance inter-électrode.....	Variable

Les résultats sont représentés sur la figure IV.8.

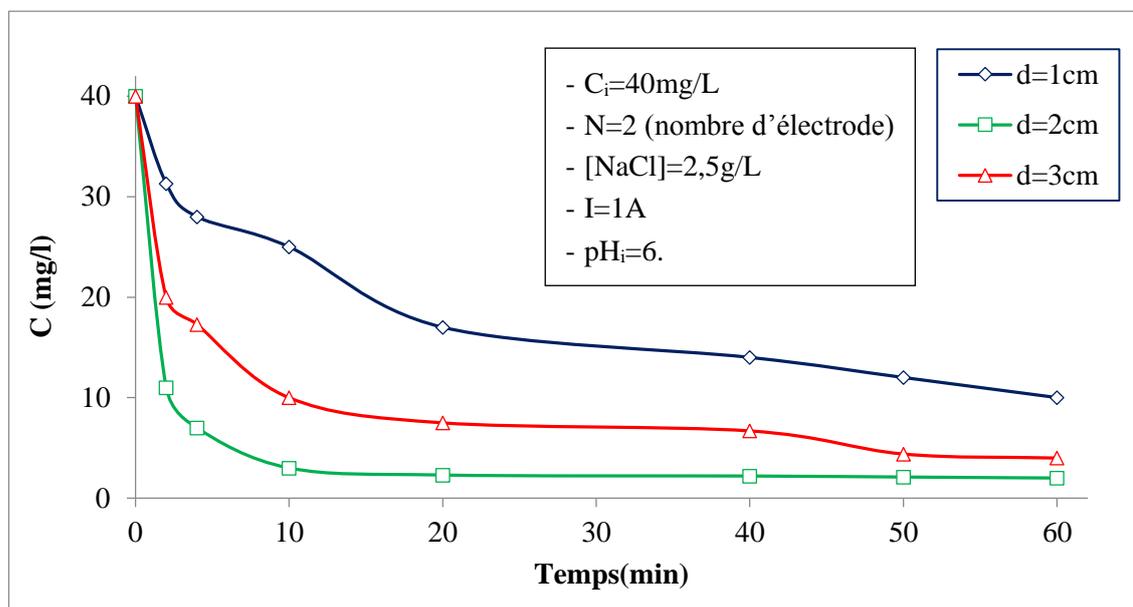


Figure IV.8: Influence de la distance inter-électrodes sur l'élimination du malathion en fonction du temps.

Comme le montre la figure IV.8, le taux d'élimination du malathion varie en fonction de la distance inter-électrode. L'abattement est plus remarquable avec une distance inter-électrode de 2 cm comparé aux autres distances (1 et 3 cm). Au cours de l'électrocoagulation et avec le potentiel initialement appliquée aux électrodes, l'oxydation anodique a eu lieu. Ainsi, une couche d'hydroxydes métalliques se forme sur l'anode qui génère une résistance qui augmente avec l'augmentation de la distance inter-électrodes [110]. Par conséquent, le courant chute après un certain temps de traitement [111]. Afin de maintenir un courant constant, la tension appliquée doit être augmentée et cela influence directement la chute ohmique dans l'électrolyte car celle-ci augmente avec la distance inter-électrode et si cette dernière augmente, elle inhibe à son tour la vitesse d'oxydation anodique et par conséquent, le nombre de cations à l'anode diminue également. Ces cations, sont responsables de la formation de l'agent coagulant [112, 113].

Afin de réduire la résistance ohmique, il suffit de rapprocher les électrodes, sinon, en augmentant la conductivité de la solution.

Pour une distance de 1 cm, le taux d'élimination du malathion n'est pas important d'une part, et d'autre part, cette distance, peut provoquer un court-circuit due à l'augmentation de la densité du courant [93] (voir figure IV.9).

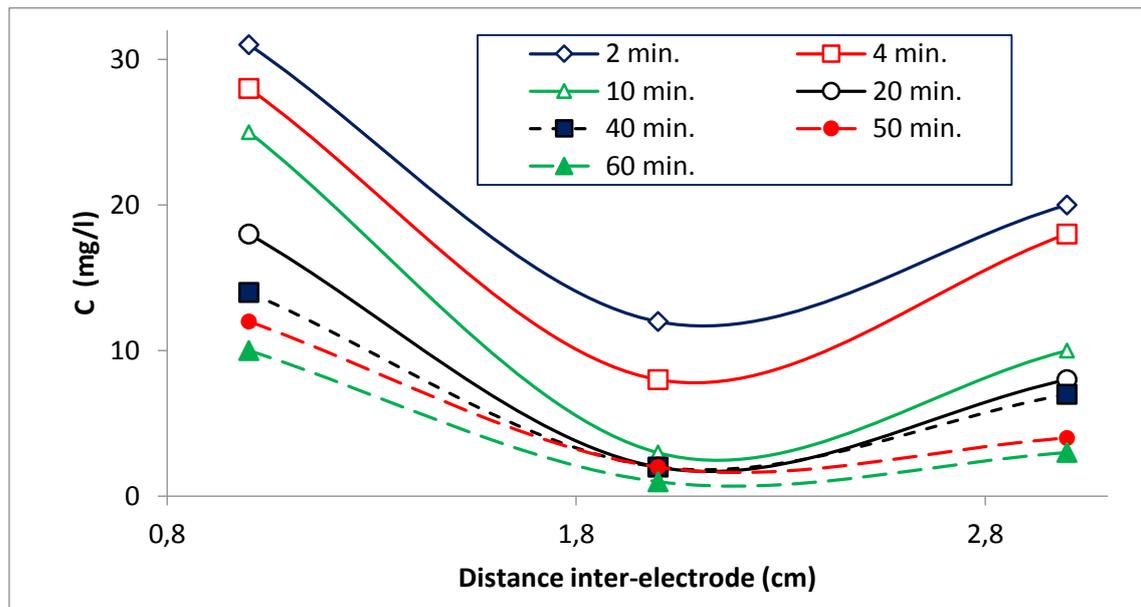


Figure IV.9: Influence de la distance inter- électrodes sur l'élimination du malathion.

Dans notre cas, nous préconisons une distance inter électrode de 2 cm.

IV.6 MODELISATION

IV.6.1 Plan d'expérimentation

a. Choix des facteurs

Les facteurs retenus dans cette étude sont (voir tableau III.1) :

- La concentration initiale en malathion (mg/l)
- La distance inter électrode
- La concentration en sel (g/l)
- La densité du courant
- Le pH de l'effluent

b. Choix de la réponse

La réponse à modéliser est le taux d'élimination du malathion en pourcentage défini par :

$$y(\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0}$$

Avec C_0 la concentration initiale en malathion (mg.L^{-1}) et C_i celle à l'instant t .

c. Choix du plan expérimental

Le plan choisi est un plan fractionnaire à deux niveaux 2^{5-2} dont les valeurs du 5ème facteur sont confondues (aliasés) avec celle de l'interaction quadruple (Voir la structure des aliasés en annexe).

Tableau IV.6: Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^{k=3}$)

Essai N°	X1	X2	X3	X4	X5	% d'élimination du malathion
1	1	1	1	-1	1	69,33
2	-1	1	1	1	-1	88,66
3	-1	-1	1	1	1	70,5
4	1	-1	-1	1	1	71,75
5	-1	1	-1	-1	1	69,5
6	1	-1	1	-1	-1	81,33
7	1	1	-1	1	-1	92,5
8	-1	-1	-1	-1	-1	85,33
9	0	0	0	0	0	87,66
10	0	0	0	0	0	86,5
11	0	0	0	0	0	87,75
12	0	0	0	0	0	87

Le modèle mathématique associé au plan fractionnaire 2^{5-2} s'écrit :

$$Y = 89.29 + 0.11X_1 - 10.67X_1^2 + 1.38X_2 - 1.15X_3 + 2.24X_4 - 8.34X_5 + 0.8X_1X_2$$

IV.6.2 Coefficients de corrélation

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student (Annexe) en calculant les valeurs de t_j , qui sont rassemblées sur le tableau (IV-7).

Tableau IV.7: Tableaux des Coefficients de régression

Facteur	T	P	Coeff	Err. Std
Mean/interc	313,3786	0,000000	89,2900	0,284927
X1 (L)	0,5708	0,608094	0,1150	0,201474
X1 (Q)	-30,5978	0,000077	-10,6775	0,348963
X2 (L)	6,8743	0,006304	1,3850	0,201474
X3 (L)	-5,7452	0,010474	-1,1575	0,201474
X4 (L)	11,1181	0,001559	2,2400	0,201474
X5 (L)	-41,4074	0,000031	-8,3425	0,201474
1L by 2L	3,9831	0,028319	0,8025	0,201474
1L by 5L	0,7693	0,497719	0,1550	0,201474

Les expériences ont été réalisées selon le protocole expérimental CCD donné sur le tableau IV.6 afin de rechercher la combinaison optimale et l'influence des paramètres sur l'élimination du malathion.

Les valeurs numériques des effets indiquent que l'effet négatif exercé par la concentration en malathion sur l'élimination du malathion est plus important que celui exercé par la concentration en sel et le pH, tandis que la densité du courant et la distance inter-électrode semble exercer une influence positive sur l'élimination du pesticide.

Le coefficient de détermination (R^2) est de l'ordre de 0,99896. Cela signifie que plus de 95% des données expérimentales était compatible avec les données prédites par le modèle.

La valeur de R^2 ajustée (0,99617) qui est proche de la valeur de R^2 réelle indique que les paramètres étudiés sont significatifs vis-à-vis l'élimination du malathion par EC.

IV.6.3 Optimisation

L'utilisation du modèle mathématique du deuxième ordre précédemment établi pour l'étude de l'élimination du malathion par le procédé d'électrocoagulation permet d'accéder à la combinaison des cinq paramètres opératoires conduisant au rendement d'élimination optimale. Cet optimum est obtenu par le tracé des courbes de surfaces de réponses à l'aide du logiciel de STATISTICA.

IV.6.4 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Vue l'importance des courbes iso-réponses, leurs tracés doivent accompagner les courbes de surfaces de réponses afin de visualiser l'optimum et de cerner la zone où se situent les résultats recherchés. Pour ce faire :

Nous avons tracé dans le plan la concentration initiale en malathion (X_1) et la distance inter-électrode (X_2) en fixant la conductivité du milieu à $2,5\text{g.l}^{-1}$, la densité du courant à $0,85\text{A}$ et le pH à 6. La surface de réponse et la courbe iso-réponse donnent un rendement maximal de 95 % pour une concentration initiale en malathion de 40mg.l^{-1} pour un temps d'électrolyse de 20 minutes.

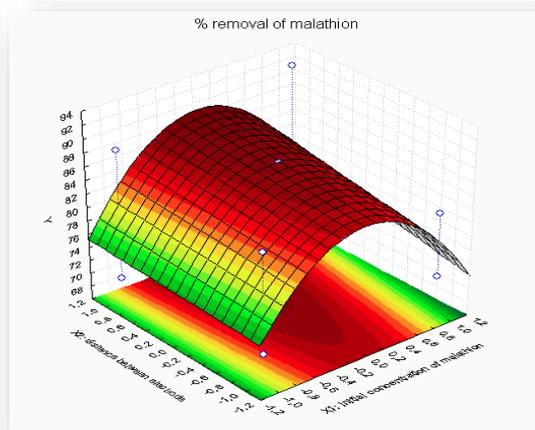


Figure IV.10: Surfaces de réponses dans le plan concentration initiale en malathion-distance inter électrode

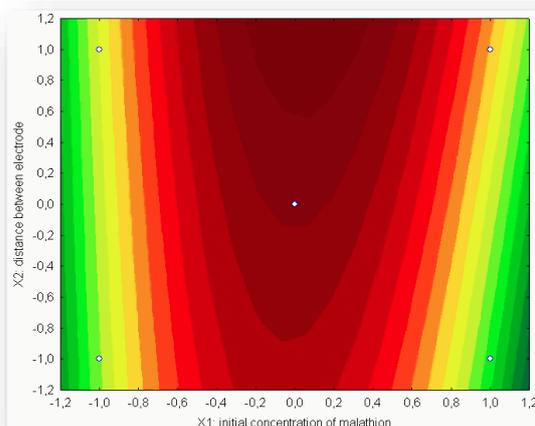


Figure IV.11: Courbes iso réponses dans le plan concentration initiale en malathion-distance inter électrode

IV.7 CONCLUSION

L'abattement du malathion par électrocoagulation a été très satisfaisant. Les résultats auxquels nous avons abouti nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Quelque soit la concentration du pesticide utilisée (de 15 à 100 mg/l en malathion), le traitement par électrocoagulation s'avère efficace où des taux d'élimination dépassant les 85% pour les fortes concentrations, et même des taux d'élimination atteignant les 91% d'élimination sont obtenus pour les moyennes et faibles concentrations.
- Pour assurer une bonne conductivité électrolytique de la solution synthétique de pesticide, la concentration de 2.5 g/l a suscité une meilleure cinétique de dégradation avec un rendement de 95%.
- Un pH légèrement acide (pH=6) permet une meilleure électrocoagulation
- Une intensité de courant de l'ordre de 1 A permet d'avoir un rendement d'élimination optimal.
- Les distances supérieures ou inférieures à la distance inter-électrodes de 2 cm engendrent des variations négatives dans les cinétiques d'élimination du malathion.

Les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur l'élimination du malathion ayant été mis en évidence, nous avons par la suite élaboré par la méthodologie des plans d'expériences, un modèle du deuxième ordre permettant de simuler le rendement d'élimination du malathion en fonction des paramètres opératoires : la densité du courant, la concentration initiale en malathion, le pH, la distance inter électrode et la conductivité du milieu. Ce modèle est présenté ci-dessous :

$$Y = 89.29 + 0.11X_1 - 10.67X_1^2 + 1.38X_2 - 1.15X_3 + 2.24X_4 - 8.34X_5 + 0.8X_1X_2$$

Le tracé des surfaces de réponse et des courbes iso-réponses a permis de visualiser le domaine dans lequel le meilleur rendement est obtenu. Il est de 95 % à pH = 6, densité de courant $i = 1A$ et la concentration en sel = 2,5g.l⁻¹.

Chapitre V

Résultats et discussion

Biosorption

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les paramètres influents sur la cinétique de biosorption du malathion sur deux biosorbants à savoir la drêche et la paille et d'appliquer les modèles cinétiques cités dans la partie théorique. De même, nous avons élaboré par la méthode des plans d'expériences, un modèle qui approche au mieux le procédé d'adsorption en système batch.

V.1 PREPARATION DES BIOSORBANTS

V.1.1 prétraitement physique

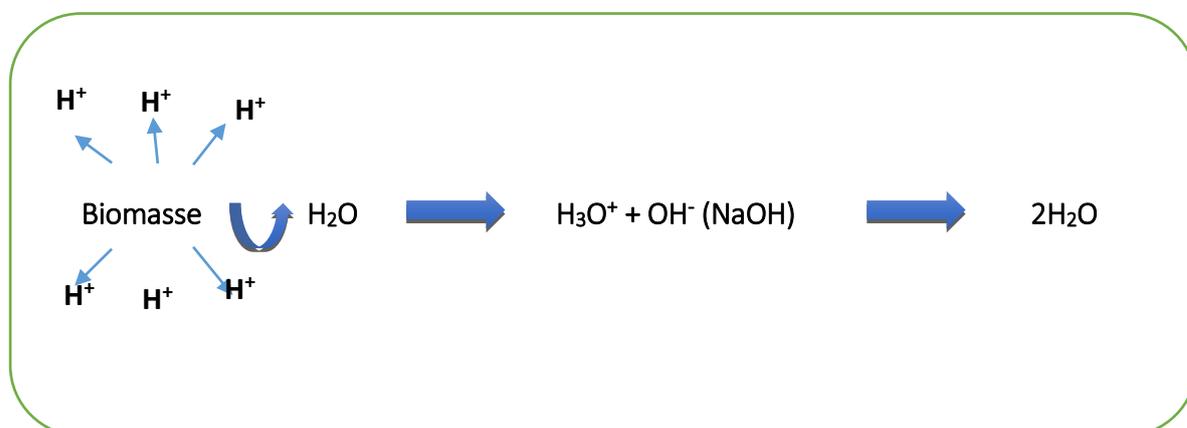
Les lavages successifs à l'eau déminéralisée que subissent les deux biomasses brutes sont réalisés dans le but d'éliminer les ions et autres particules pouvant interférer sur le phénomène d'adsorption, les résidus et impuretés issus de la fermentation dans le cas de la drêche. Pour la paille un désherbage a été nécessaire.

Les biosorbants sont pré séchés à une température de 50°C avant leur stockage, il est à noter que cette température ne modifie pas leur structure. Le séchage à la chaleur est communément utilisé par la plupart des auteurs [114 –115].

Simmons P et al (1995) montrent que la biomasse de *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida SP* ne sont pas affectées par le mode de préparation, le biosorbant séché à l'air, à la chaleur et lyophilisé présente des capacités voisines et comparables à celle de la biomasse fraîche [116].

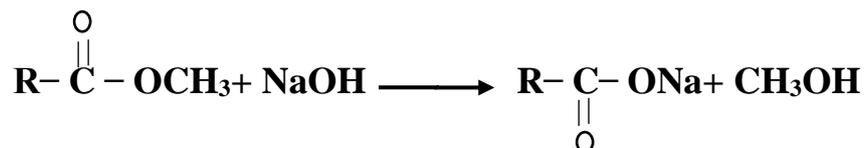
V.1.2 prétraitement chimique

Le traitement chimique par la soude (NaOH) consiste à neutraliser les ions H^+ libérés par la biomasse dans la phase adsorbat (eau). Il se produit les réactions suivantes.



En traitant la paille par du NaOH (0,1N), la perte de masse varie 5 à 7%. La diminution de masse est due en partie à la perte du biosorbant lors des lavages. Selon *Adour et al* (1999), les pertes en masse sont probablement dues à l'extraction des lipides par le NaOH. La biomasse devient plus poreuse et plus hydrophile [117].

Selon *Baig T.H et al* (1999), le traitement d'une biomasse végétale du genre *salanum* par NaOH (0,1N pendant 24H) augmenterait le nombre des groupements carboxyliques. Ceci pourrait être dû à la modification des méthyl-esters en ligands carboxylates [118] :



V.2 CARACTERISATION STRUCTURALE

V.2.1 Analyse des spectres infrarouges

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge des deux biomasses étudiées sont représentés respectivement sur les figures V.1 et V.2.

Les bandes d'absorption des spectres nous ont permis d'avoir une approche des groupements fonctionnels principalement organiques constituant les biomasses. Les résultats montrent qu'ils sont conformes avec la composition chimique donnée par la littérature [119].

Les parois cellulaires des deux adsorbants sont composées essentiellement de :

- Groupements hydroxyles et carboxyliques en grande proportion ;
- Groupements amines :
- liaisons C=O observées correspondant à la fonction NH₂-C=O ;
- groupements phosphorés présents, se manifestent par des liaisons phosphorées et des liaisons simples C-H.

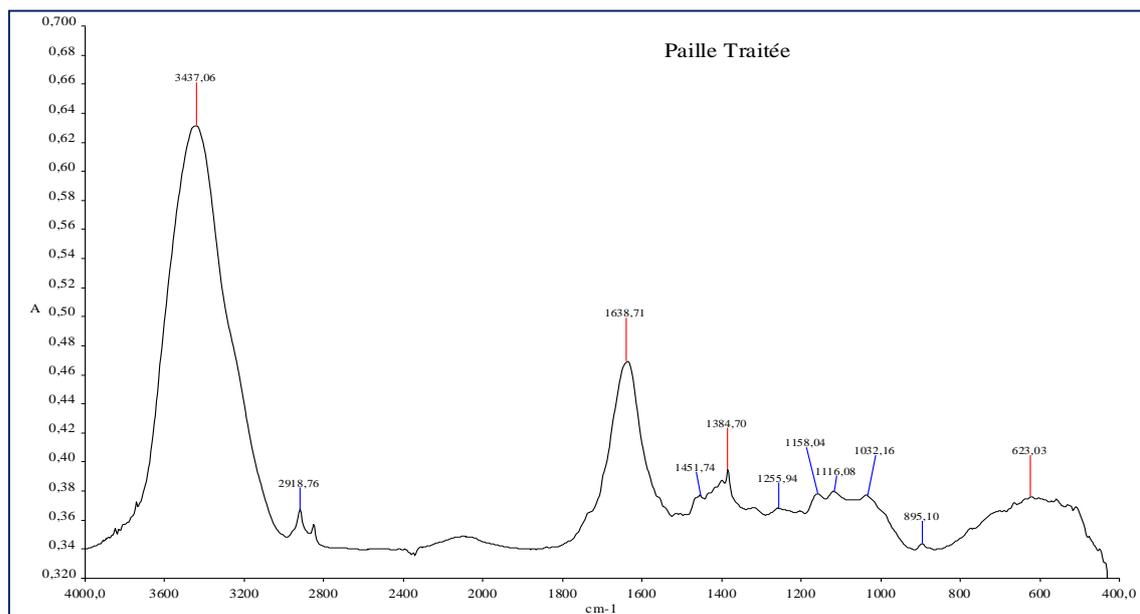


Figure V.1 :Spectre IR de la paille traitée

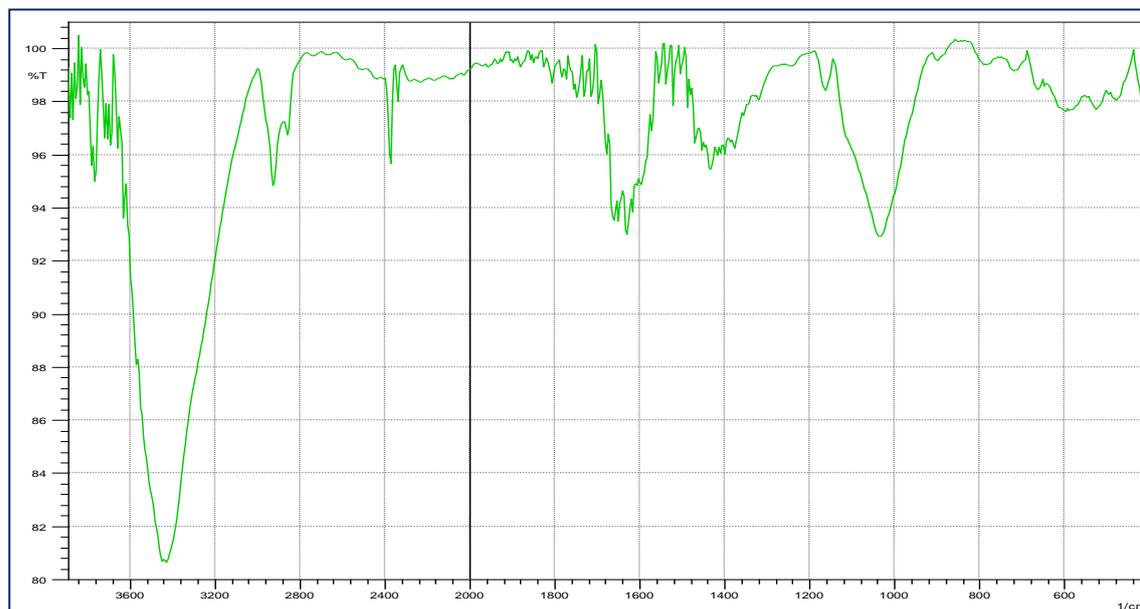


Figure V.2 :Spectre IR de la drèche

Tableau V.1 : Identification des spectres infrarouge [120]

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Domaine spectral (cm ⁻¹)	Groupements	Identification probable	Leur présence dans la paroi
3426.46 (BII) 3437.06 (BI)	[3200-3600] [3300-3500]	Hydroxyde OH Amines NH	-OH (alcool et Phénol) -NH (Amines I ^{aire})	- N-acetylglucosamine - N-acetylmuramique - Acides aminés
2919.49 (BII) et (BI) 2852.92 (BII) 2618.76 (BI)	[2800-3200]	Groupement -CH Hydroxyles OH	-C-H (alcane) - C=-H (éthylénique) ≡C-H (acétylénique) -COH (aldéhyde) -COOH (acide carboxylique)	Peptidoglycane et acides teichoïques. Acides aminés et acides teichoïques.
1736.56 (BII)	[1700-1750]	Groupement -CO	-NH-C=O (fonction amide) -C=O (cétone) -COOH (acide carboxylique)	Peptidoglycane et acides teichoïques
1644.38 (BII) 1638.71 (BI)	[1550-1650]	Amines II ^{aire}	- NH (Amines II ^{aire})	- N- acetylglucosamine -N-acetylmuramique
1541.96 (BII) 1510.48 (BI)	[1650-1515]	N-H	- Amide (Iaire et II ^{aire})	-liaisons peptidiques * peptidoglycane *protéines -N-acetylglucosamine -N-acetylmuramique
1384.70 (BI) 1372.97 (BII) 1451.74 (BI) 1454.91 (BII)	[1400-1500]	Groupement CH (Alcane)	- CH ₃ (Groupement méthyle)	Les radicaux des acides aminés
1314.68 (BI) 1311.52 (BII) 1239.83 (BII)	[1340-1250]	C-N	R- NH ₂ (Amine I ^{aire})	-acides aminés
1152.77 (BII)	[1230-1140]	C-OH	(Phénol)	- Tyrosine
1032.16 (BI) 1040.11 (BII)	[1075-1010]	C-OH P-O-C	R-CH ₂ OH (OH I ^{aire}) O R-C-O-P-O-C-R' OH	N- acetylglucosamine -N-acetylmuramique Esters Phosphoriques: * Phospholipides; * Acides teichoïques
896.73 (BII) 895.10 (BI)	[700-1200]	Groupement alcane	C-C	- CH ₃ (peptidoglycane) - acides teichoïques
528.03 (BI)	[440-590] [450-550]	O-P-O S-S	O R-C-O-P-O-C-R' OH	- Esters Phosphoriques: * Phospholipides; * Acides teichoïques - Pont S-S intra- protéique Entre deux résidus cystéine

V.2.2 Analyse morphologique par microscopie électronique a balayage

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage a été effectuée pour les deux biosorbants dans le but de déterminer la morphologie des deux biomasses. Les micrographies obtenues sont données sur les **Figures V.3, V.4, V.5 et V.6**.

Cas de la drèche

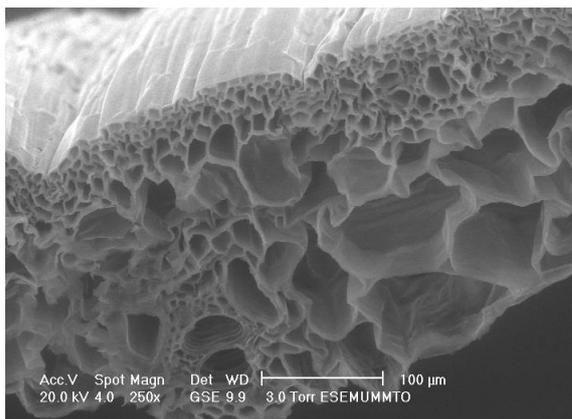


Fig V.3: Observation par MEB avant adsorption

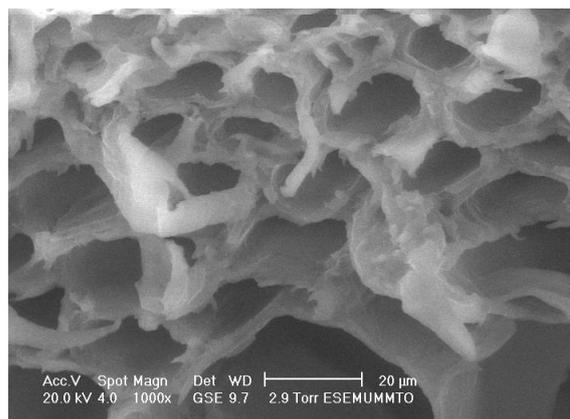


Fig V.4: Observation par MEB après adsorption

Cas de la paille

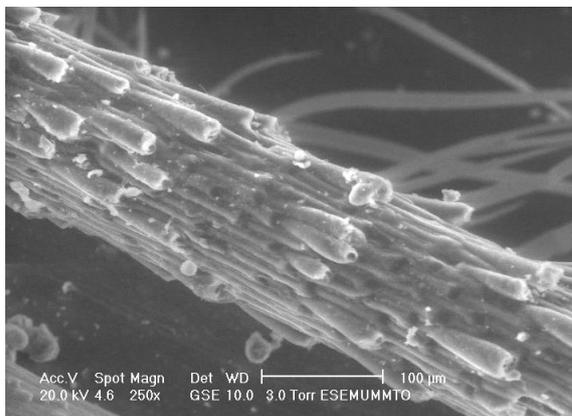


Fig V.5: Observation par MEB avant adsorption

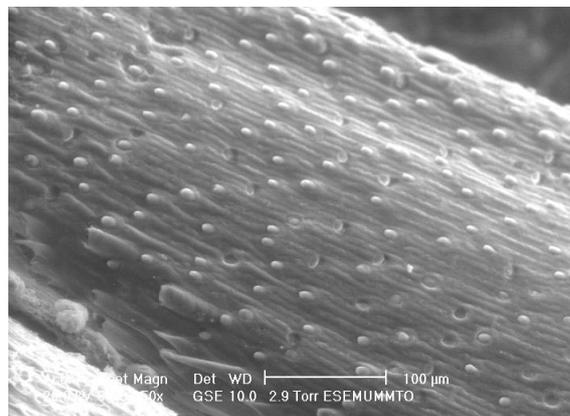


Fig V.6: Observation par MEB après adsorption

Les différentes photos obtenues (Figure V.4 et V.6) montrent l'état de la surface des supports vierges et colonisés.

Nous remarquons la présence des molécules du malathion isolées ou regroupées, formant un dépôt sur les supports colonisés.

Dans la figure V.4, nous observons des contours irréguliers dus à la présence du malathion sur la surface de la drèche.

Pour le cas de la paille (figure V.6), la structure est tout a fait différente à celle de la drèche, nous observons une structure fibreuse dense et compacte du au phénomène de biosorption

V.3 Caractérisation physico-chimique des biosorbants

Les analyses réalisées sur les différents biosorbants (paille non traitée, paille traitée et drèche) ont permis de déterminer le taux d'humidité, la porosité, la densité apparente, la densité réelle et le volume total des pores.

Les résultats de l'analyse physico chimique sont regroupés sur le tableau V.2

Tableau V.2 : *Caractérisation physico-chimiques des biosorbants*

Biosorbant Caractéristiques	Paille non traitée	Paille traitée	Drèche
Humidité (%)	5.5	5.2	8.2
Densité réelle (d_r)	1.76	2.31	0.52
Densité apparente (d_{app})	0.24	0.24	0.2
Porosité	0.8	2.06	0.52
V.P.T (cm^3)	3.6	7.89	4.31

De ces résultats, il en ressort que le traitement chimique a beaucoup amélioré les caractéristiques structurales de la paroi de la paille.

V.4 Détermination des matières minérales et organiques

L'analyse effectuée sur les deux biosorbants afin de déterminer leur composition organique et minérale montre que la matière organique représente la proportion la plus importante correspondant à la fraction supposée être impliquée dans le phénomène d'adsorption.

Paille	MO= 91 %
Drèche	MO= 95%

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogramme (figV.7).

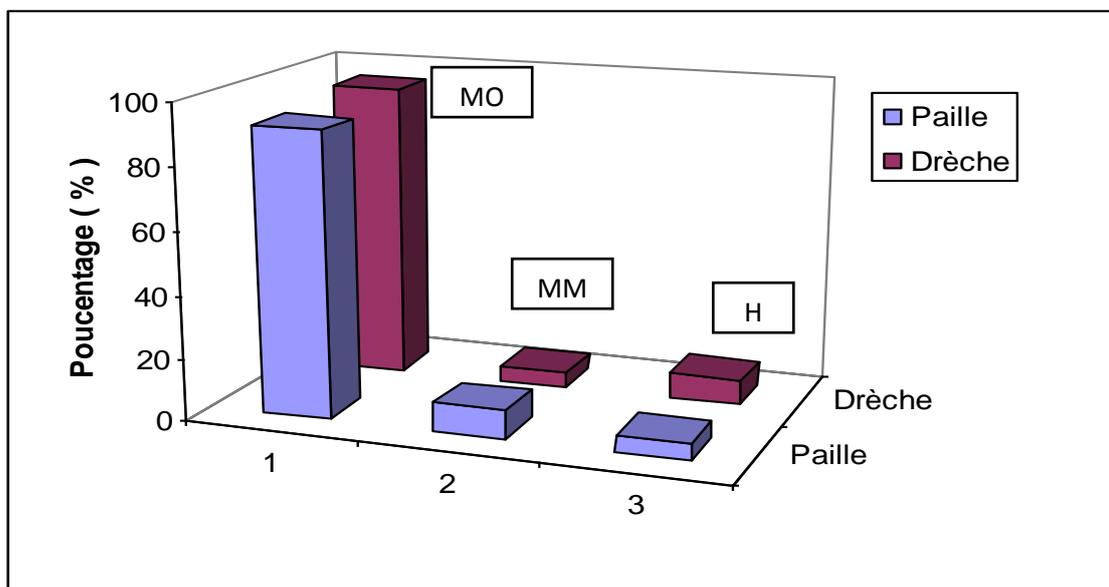


Figure V.7: Proportion des différents constituants de la biomasse

V.5 ESSAIS DE BIOSORPTION

Les essais de biosorption sont réalisés en adoptant différentes conditions opératoires qui nous ont permis d'optimiser plusieurs paramètres pouvant avoir une influence sur les propriétés des deux biomatériaux vis-à-vis du malathion.

V.5.1 Influence de la quantité de biosorbant :

Afin de tester l'effet de l'augmentation de la quantité de biosorbant sur la capacité de biosorption du malathion, nous avons étudié l'influence du rapport : masse de biosorbant /volume de solution de malathion sur la capacité de fixation de ce dernier pour la gamme pondérale suivante :

- 1g de biomasse pour une concentration de 50mg/l de malathion.
- 1,5g de biomasse pour une concentration de 50mg/l de malathion.
- 2g de biomasse pour une concentration de 50mg/l de malathion.
- 2,5g de biomasse pour une concentration de 50mg/l de malathion.

avec :

- Volume de la solution de malathion:..... 250ml.
- Vitesse d'agitation: 250tr/min.
- Température:..... 25°C.
- pH initial pour la paille..... 10
- pH initial pour la drèche..... 7
- Concentration initiale en malathion:..... 50mg/l.

Les résultats sont représentés sur les figures V.8, V.9, V.10, V.11 et V.12 :

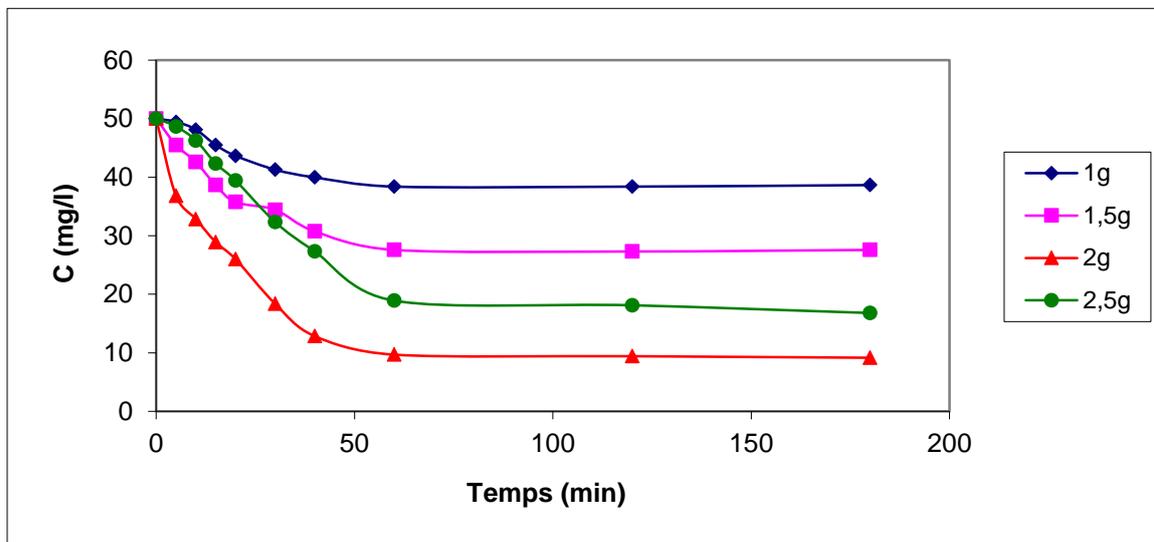


Fig V.8: Influence de la quantité de la paille sur la cinétique de biosorption du malathion.

Conditions : $V=250\text{ml}$, $T^{\circ}=20 - 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pHi}=10$, $[\text{mal}]=50\text{mg/l}$, $v=250\text{rpm}$

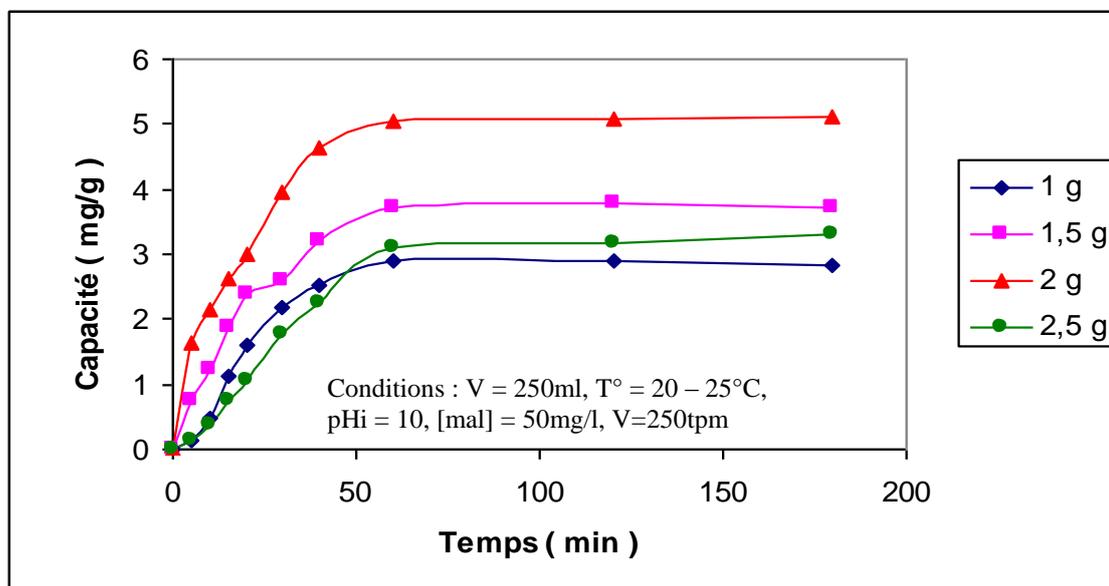


Fig V.9: Influence de la quantité de la paille sur la capacité de biosorption du malathion

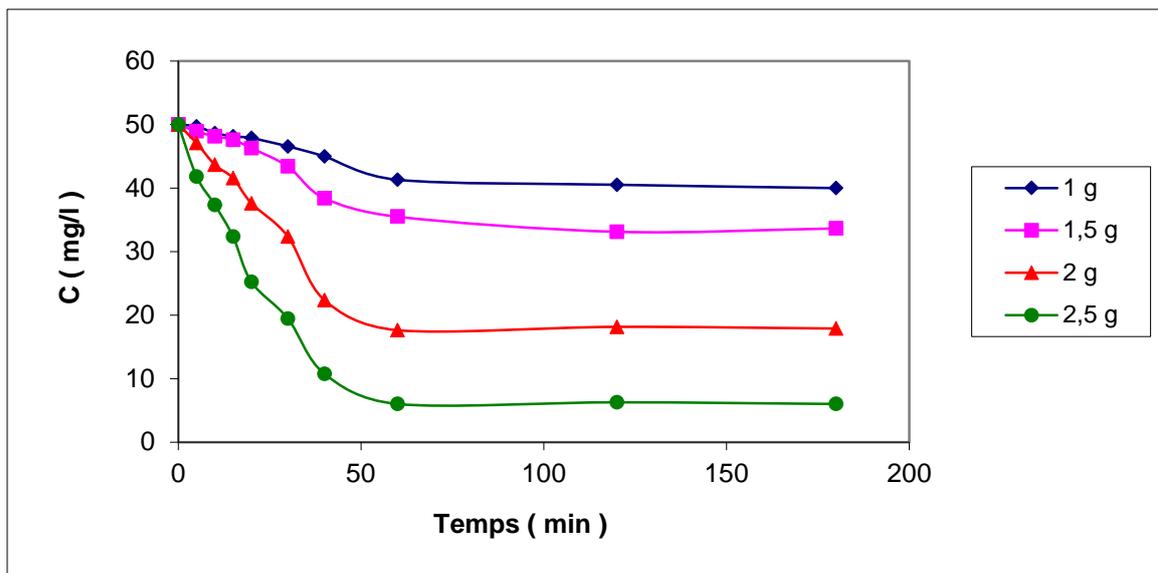


Fig V.10: Influence de la quantité de la drèche sur la cinétique de biosorption du malathion.

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $T^\circ = 20 - 25^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7$, $[\text{mal}] = 50\text{mg/l}$, $V=250\text{tpm}$

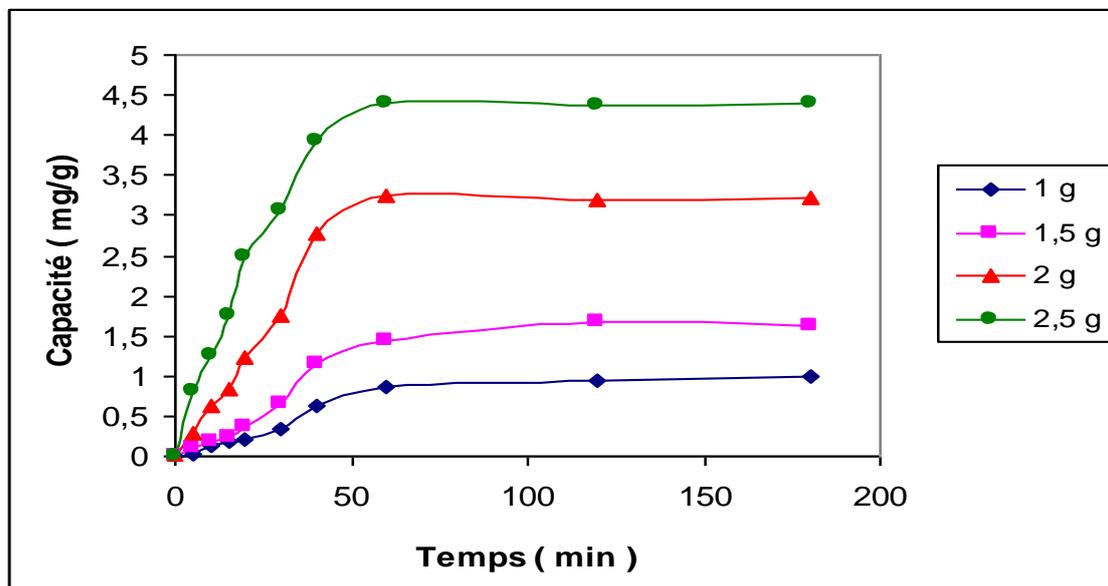


Fig V.11: Influence de la quantité de la drèche sur la capacité de biosorption du malathion

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $T^\circ = 20 - 25^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7$, $[\text{mal}] = 50\text{mg/l}$, $V=250\text{tpm}$

Les résultats présentés sur les figures (V.8, V.9, V.10 et V.11) montrent que la concentration du malathion à l'équilibre diminue d'une façon significative au fur et à mesure que la quantité de biosorbant augmente, dans la gamme pondérale examinée. En effet des capacités d'adsorption de 5 mg/g et 4,5mg/g respectivement pour la paille et la drèche sont obtenues au bout d'une heure de temps de contact biosorbant-adsorbat.

L'augmentation de la capacité de biosorption du malathion en fonction de l'augmentation de la masse du biosorbant est principalement due à un accroissement conséquent de la surface spécifique de biosorption mettant ainsi plus de sites actifs de rétention susceptibles d'interagir avec la molécule de malathion. Cette même tendance a été rapportée par Dakiky *et al* (2002) [121]. Ces auteurs ont travaillé sur la biosorption de Cr(VI) sur la laine, la sciure de bois, les aiguilles de pin, les coques d'amandes et les feuilles de cactus [122]. De même, MC.Ncibi *et al* (2008) ont mis en évidence la biosorption du Cr(VI) par une biomasse méditerranéenne *Posidonia oceanica(L.)* [123]; B.Mahjoub *et al* (2008), ont travaillé sur la biosorption d'un colorant textile sur un biosorbant non conventionnel : les fibres de *Posidonia oceanica(L.)*[124].

Par ailleurs, pour une masse de 2.5g de paille, nous avons obtenu une capacité d'adsorption de 3 mg/g qui s'expliquerait par une diffusion lente de la solution du malathion au sein de la biomasse. Ce qui diminue la probabilité de rencontre du malathion et des sites actifs des biosorbants. Contrairement à la drèche, plus on augmente la quantité, et meilleure sera la capacité de biosorption. Pour Kogej A et Pavko A, l'optima est un compromis entre le taux de biosorption et la qualité d'agitation dans le réacteur. Les teneurs élevées retardent l'agitation du milieu [125].

Selon Mahmoud El Ouardiet al (2013) [126], l'utilisation de l'argile traitée à raison de 6 g/l révèle un rendement d'élimination du carbaryl de l'ordre de 75%, presque dans les mêmes conditions. Dans le cas de notre travail le rendement obtenu avec la paille est de l'ordre de 78%.

Au-delà d'une heure de temps de contact, un palier est atteint et ce pour les deux biosorbants, ceci peut être expliqué par une saturation des sites des biosorbants.

Au vu des résultats précédents, nous optons pour la suite de notre travail pour les quantités optimales de 2g de paille et 2.5g de drèche.

B. Influence de la concentration initiale:

Pour étudier la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents des pesticides, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en malathion.

En appliquant les modèles communément utilisés pour l'adsorption classique (modèle de Freundlich et Langmuir), nous pouvons tirer le rapport maximal : quantité de polluant /

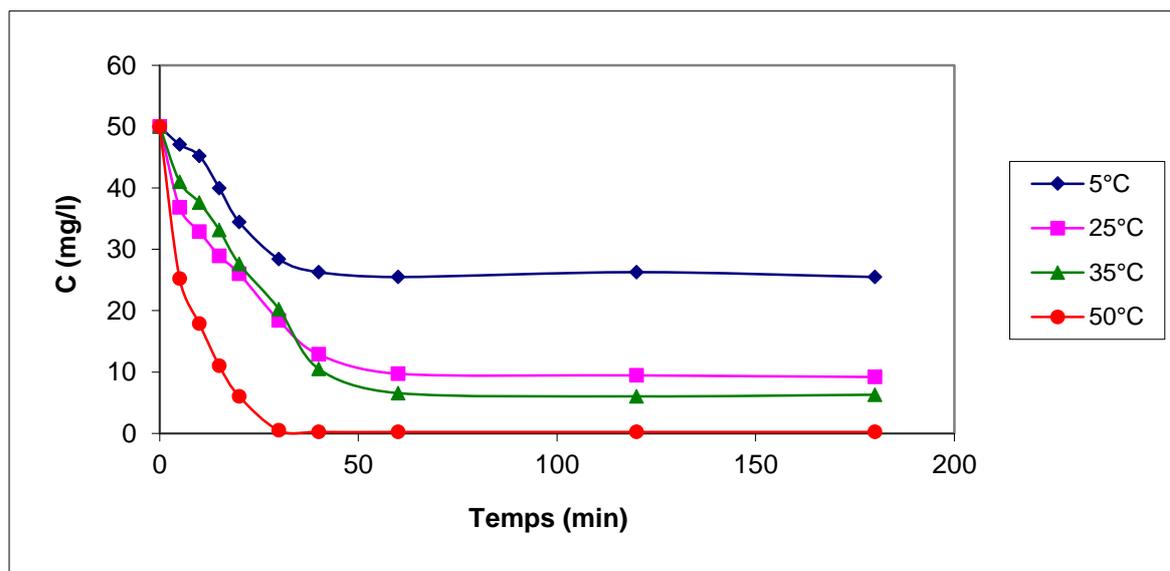
masse de biosorbant, c'est la capacité maximale exprimée en mg du malathion fixée / g de biosorbant.

Nous avons suivi l'évolution du malathion en fonction du temps pour les teneurs initiales suivantes : 10 mg/l, 25mg/l, 40 mg/l et 50 mg/l.

Les conditions opératoires sont :

- Vitesse d'agitation..... 250 tr/min.
- Quantité de biosorbant (paille)..... 2 g
- Quantité de biosorbant (drèche)..... 2.5g (drèche).
- Température.....25°C.
- pH initial (paille)..... 10
- pH initial (drèche)..... 7
- Volume de la solution du malathion..... 250ml.

Les résultats sont représentés dans les figures V.12, V.13, V.14 et V.15



FigV.12: *Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille.*

Conditions : V = 250ml, T° = 20 – 25°C, pH_i = 10, quantité de biosorbant = 2g

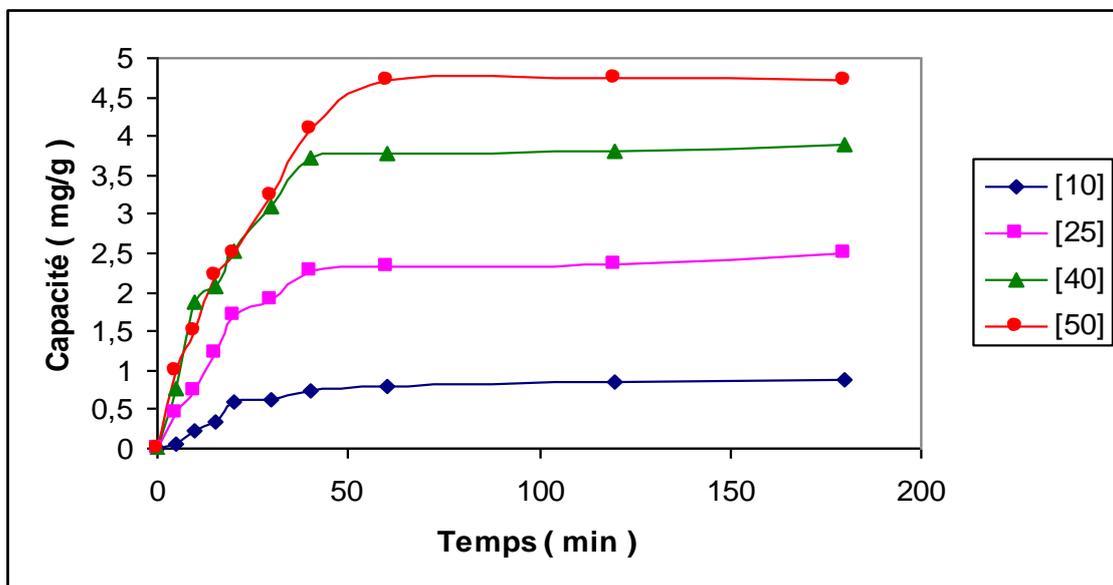


Fig V.13: Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $T^\circ = 20 - 25^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 10$; quantité de biosorbant = 2g

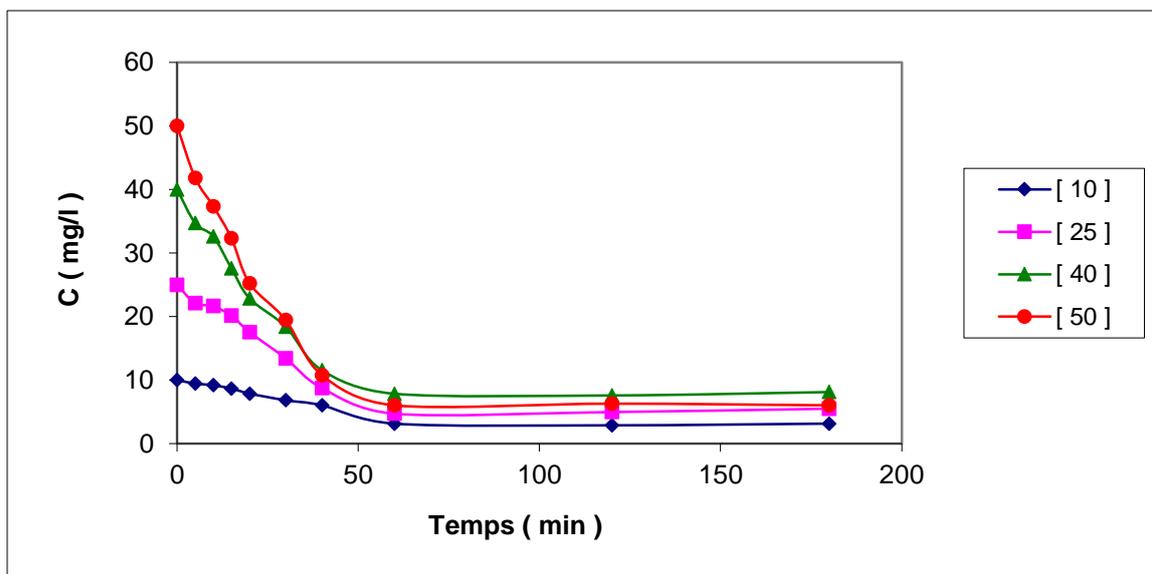


Fig V.14 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drèche.

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $T^\circ = 20 - 25^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 7$, quantité de biosorbant = 2,5g

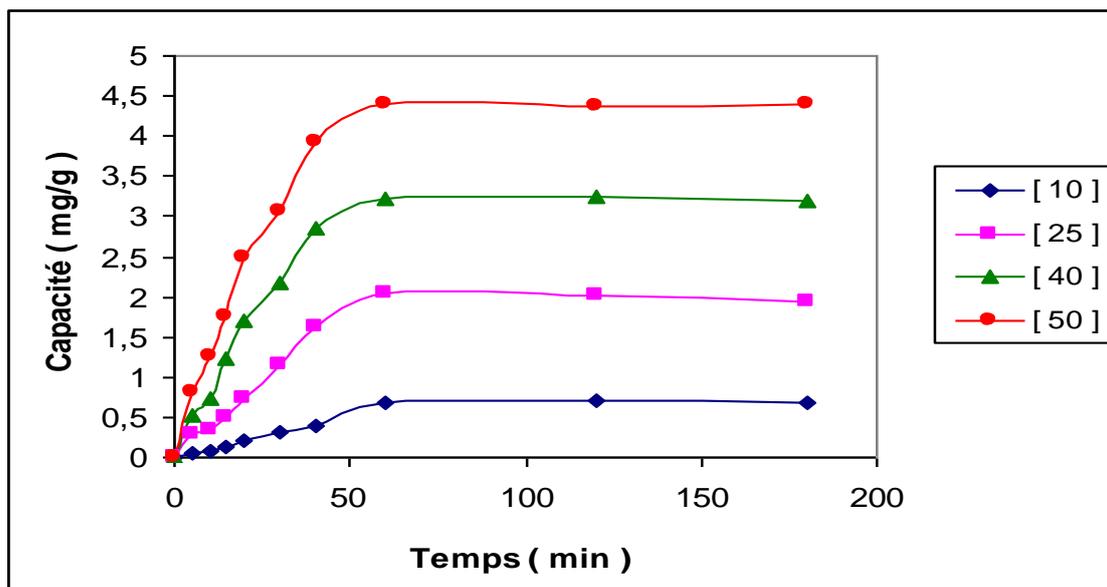


Fig V.15: Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du malathion sur la drêche.

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $T^\circ = 20 - 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i = 7$, quantité de biosorbant = 2,5g

A la lumière de ces résultats, il apparaît que l'adsorption est totale au bout d'une heure qu'elle que soit les concentrations initiales du malathion. En effet les capacités d'adsorption de 4,7 mg/g et 4,5mg/g ont été obtenues respectivement pour les biomasses (paille et la drêche) à une concentration initiale de 50mg/l ce qui correspond au rendement maximal d'adsorption.

Ce comportement s'explique par le fait que, plus la concentration du malathion augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une adsorption plus élevée. Le même phénomène a été signalé par PARK *et al.*(2005) et MC.Ncibi *et al.* (2008). [123 - 124]. Lors d'une étude effectuée par Salman et al (2012), pour des concentrations initiales de 2,4-Di-chlorophenoxyacétique allant de 4 à 18mg/l, la meilleure capacité d'adsorption enregistrée correspond à la concentration initiale en pesticide la plus élevée [127].

De ce fait, nous optons pour une concentration initiale de 50mg/l pour la suite de notre étude.

C. Influence de la vitesse d'agitation :

En système solide - liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion autour des particules.

Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation. Pour ce faire, nous avons étudié la cinétique de biosorption du malathion pour des vitesses d'agitation allant de 100 tr/min à 300 tr/min, dans les conditions opératoires suivantes :

- Quantité de biosorbant(paille)..... 2g
- Quantité de biosorbant (drèche).....2,5 g
- Concentration initiale.....50mg/l.
- Température..... 25°C.
- pH initial (paille)..... 10
- pH initial (drèche)..... 7
- Volume de la solution du malathion..... 250 ml.

Les résultats sont représentés sur les figures V.16, V.17, V.18 et V.19 :

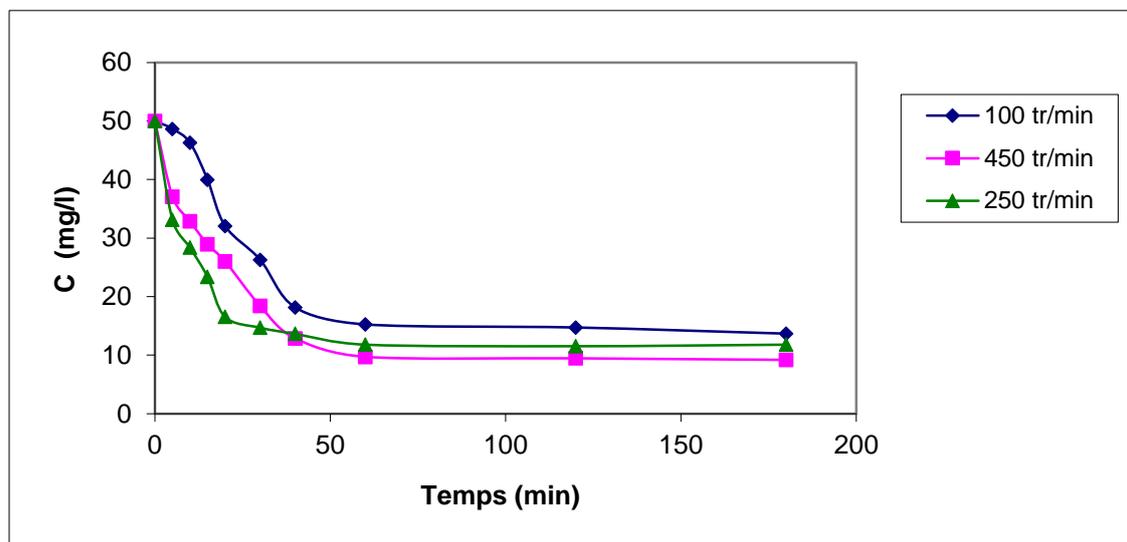


Fig V.16: *Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de biosorption dumalathion sur la paille.*

Conditions : V = 250ml, T° = 20 – 25°C, [mal]=50mg/l, pHi = 10, quantité de biosorbant = 2g

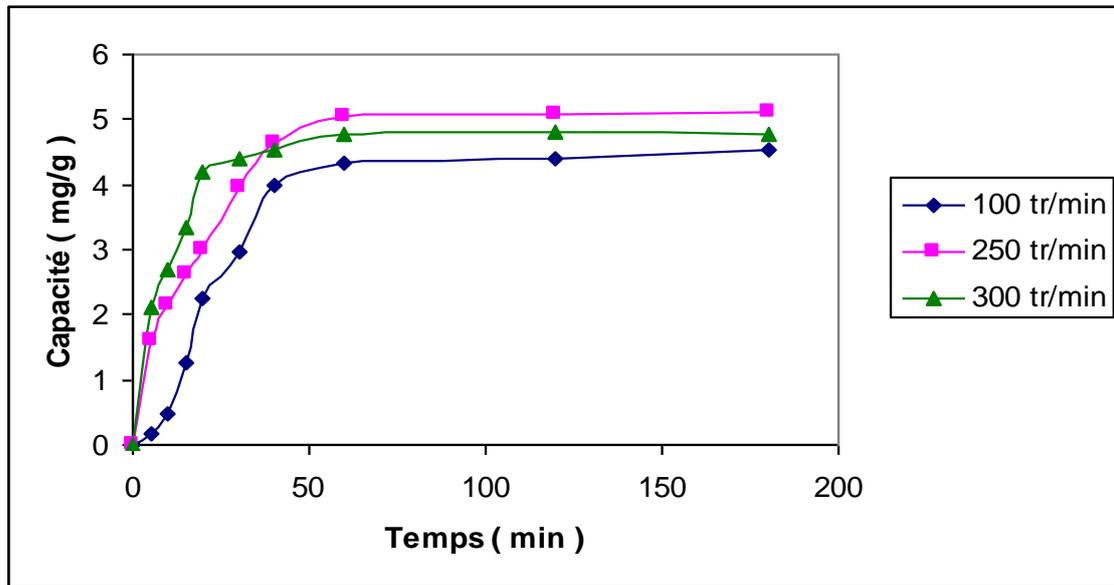


Fig V.17: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.

Conditions : V = 250ml, T° = 20 – 25°C, [mal]=50mg/, pHi = 10, quantité de biosorbant = 2g

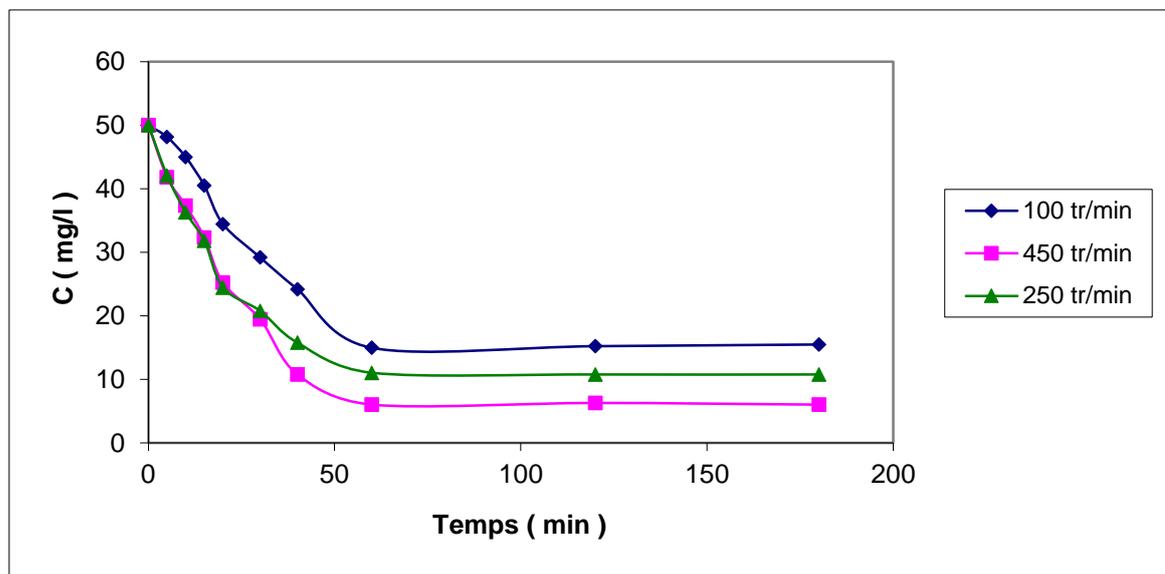


Fig V.18: Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drêche.

Conditions : V = 250ml, T° = 20 – 25°C, [mal]=50mg/, pHi = 7, quantité de biosorbant = 2,5g

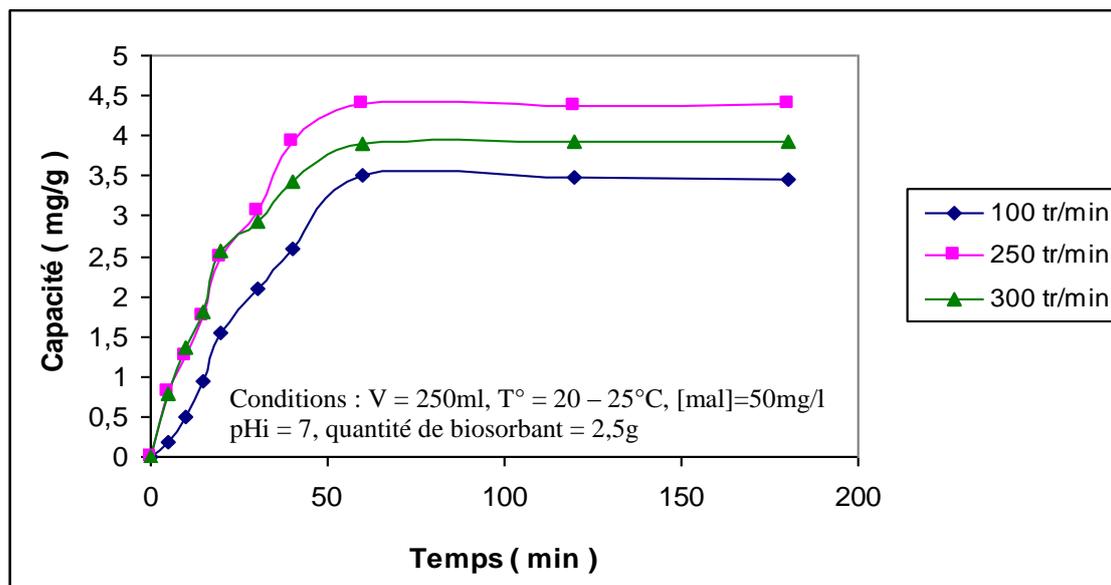


Fig V.19: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du malathion sur la drêche.

Les essais réalisés ont permis de mettre en évidence que la valeur optimale est obtenue pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Cette vitesse d'agitation modérée donne une meilleure suspension homogène du mélange solution-particules de biomasse, fournissant ainsi une énergie suffisante permettant de vaincre les forces de répulsion pouvant avoir lieu avec le support. Ces résultats ont été obtenus par M.Bakhti *et al* (2005), [128], A. Tassist *et al*(2009) qui ont travaillé sur la biosorption des ions métalliques par une biomasse morte *Streptomyces rimosus*.

Quant à la vitesse de 450 tr/min, elle présente des capacités d'adsorption légèrement meilleures mais néanmoins elle n'a pas été retenue car le gain de capacité apporté est minime devant le surplus d'énergie nécessaire pour assurer les vitesses d'agitation suscitées.

Certains chercheurs Charnay; (1998) Ying *et al* (2000); Chaplain *et al* (2001), ont montré que les capacités d'adsorption sur des substrats en condition statique et dynamique sont plus faibles en l'absence d'agitation [129].

Walker *et al* (1998), ont mis en évidence que l'adsorption des sédiments et des feuilles mortes est plus faible lorsque le milieu est peu agité et lorsque le rapport solide/eau est plus élevé [130].

D'après les résultats obtenus, nous avons opté pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min pour la suite de notre étude.

D. Influence de la température :

De nombreuses études sur l'influence de la température sur l'adsorption des pesticides ont été réalisées. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption n'est pas toujours vérifiée [131], et dépend essentiellement du couple biosorbant/adsorbé.

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur la biosorption du malathion, nous avons effectué des essais d'adsorption pour les températures suivantes :

- 5°C (au sein d'un réfrigérateur).
- 25°C (température ambiante du laboratoire).
- 35°C et 50°C (au sein d'une étuve).

Et dans les conditions opératoires suivantes :

- Quantité de biosorbant (paille)..... 2g
- Quantité de biosorbant (drèche)..... 2,5 g
- Concentration initiale..... 50mg/l.
- Température..... 25°C.
- pH initial (paille)..... 10
- pH initial (drèche)..... 7
- Volume de la solution du malathion..... 250 ml.
- Volume réactionnel..... 250 ml.
- Vitesse d'agitation250 tpm

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures V.20, V.21, V.22 et V.23:

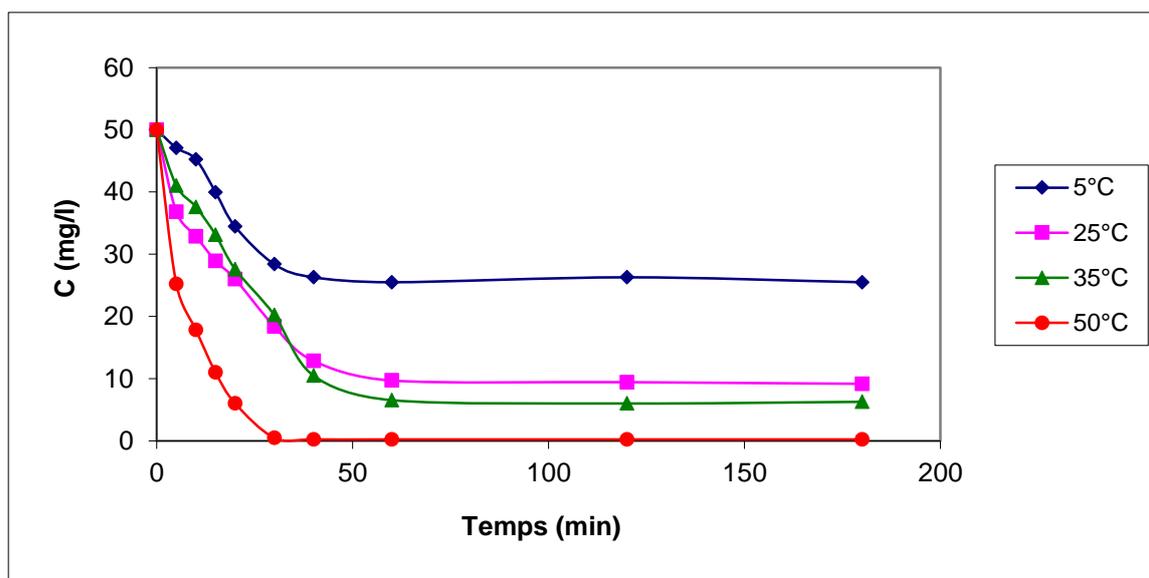


Fig V.20: Influence de la température sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille.

Conditions : V = 250ml, [mal]=50mg/l ; T° = 20–25°C, pH_i = 10, quantité de biosorbant = 2,5g

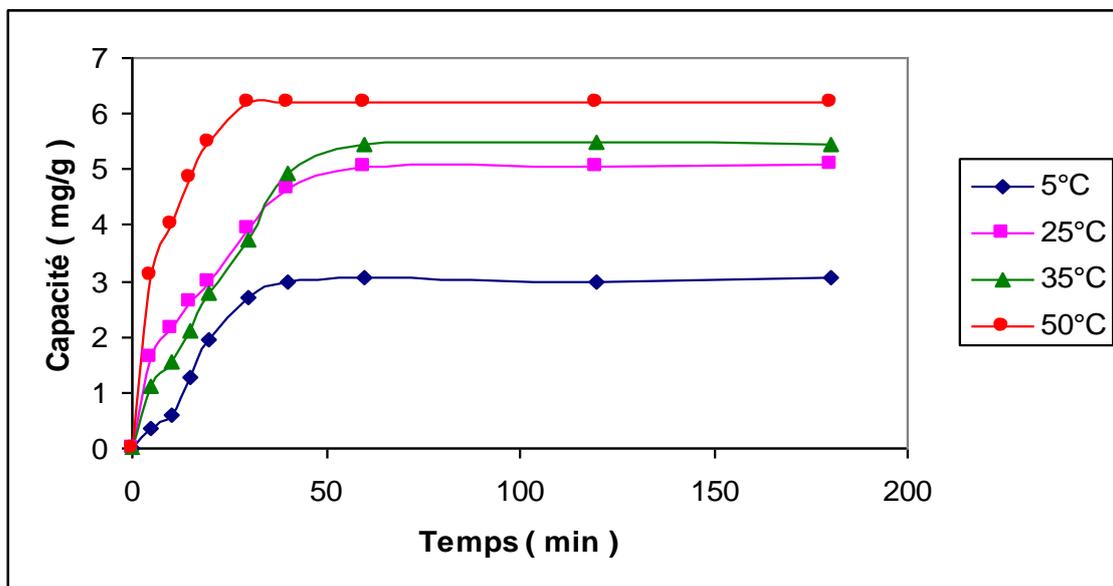


Fig V.21: Influence de la température sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.

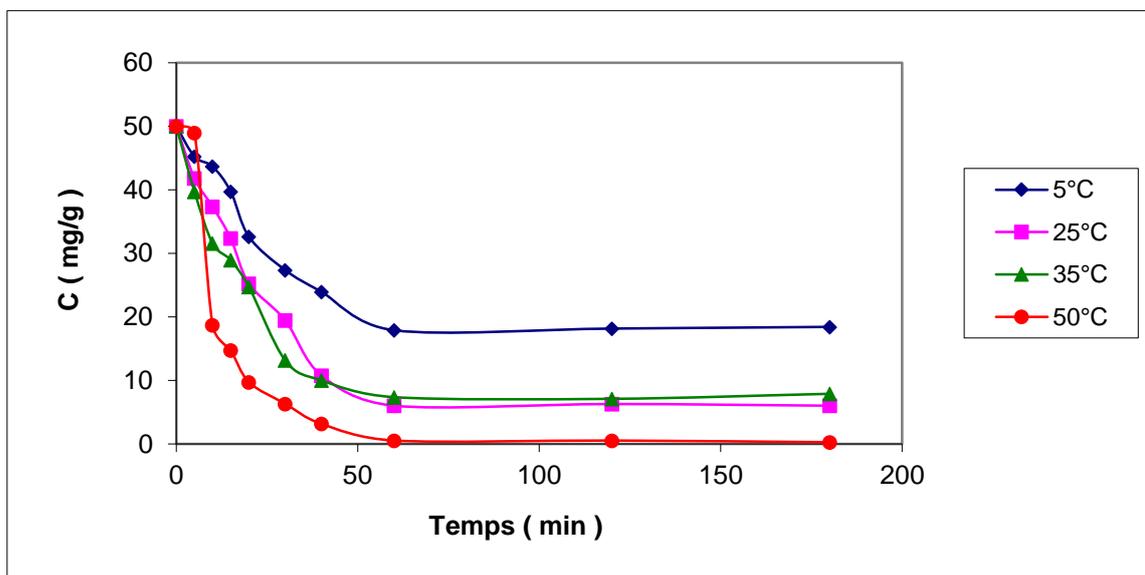


Fig V.22: Influence de la température sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drêche.

Conditions : V = 250ml, [mal]=50mg/l pHi = 7, quantité de biosorbant = 2,5g

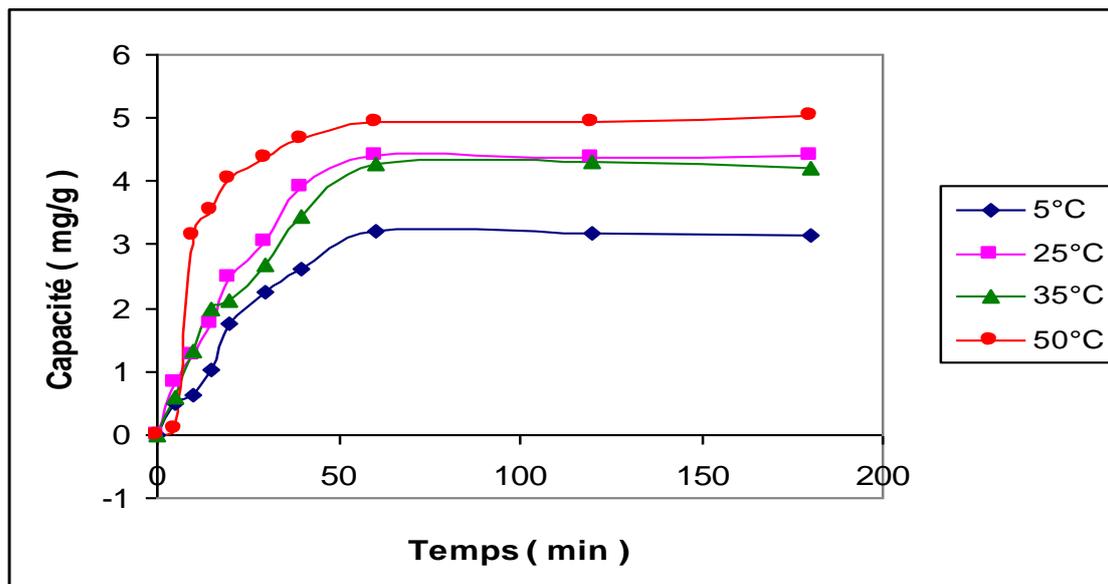


Fig V.23: Influence de la température sur la capacité de biosorption du malathion sur la drêche.

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $[\text{mal}] = 50\text{mg/l}$, $\text{pHi} = 7$, quantité de biosorbant = $2,5\text{g}$

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le rendement de la biosorption à basse température est relativement faible. Ce résultat rejoint les conclusions de A. Da. Browski [132] qui met en évidence que la capacité de fixation de l'adsorbant dans les pores de biosorbant est généralement très faible à basse température.

Une nette amélioration de la biosorption du malathion est observée au fur et à mesure que la température augmente de 5 à 25°C . Par conséquent, la biosorption semble être un phénomène endothermique. Ce phénomène peut également être dû à une augmentation relative de la mobilité des ions du malathion en solution, ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part et les fait parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part. Des résultats similaires ont été signalés par Arica et Bayramoglu (2005) et Tewari *et al.* (2005). [133].

A 35°C , la tendance du phénomène à des températures élevées, commence à reculer, bien que le rendement d'adsorption semble être élevé, car ce phénomène met en jeu des forces physiques faibles de types VAN DER WAALS qui sont facilement rompues par l'effet de la température. [134].

Les résultats obtenus à 50°C conduisent à une élimination totale du malathion en solution non pas suite à la biosorption, mais plutôt à sa décomposition à cette température. En effet, la bibliographie révèle une décomposition explosivement au-dessus de 100°C [135].

De tout ce qui précède, nous avons opté pour une température de 25°C , la température ambiante constatée sous nos latitudes, cela est avantageux, car il n'est pas nécessaire de

chauffer ou de refroidir notre effluent pour l'obtention des réductions maximales. Des résultats similaires ont été obtenus par A. Tassit (2002) pour la biosorption de métaux sur une biomasse mycélienne, et par L.Deng. (2007) [134] pour l'adsorption du plomb sur une variante d'algues.

E. Influence du pH :

Nous avons suivi simultanément l'évolution du pH et la fixation des particules du malathion pour des valeurs de pH initial varie de 3 à 11.

Ces valeurs de pH sont obtenues après ajustement graduel, par ajout d'acide chlorhydrique ou de la soude (NaOH). La mesure se fait à l'aide d'un pH mètre étalonné.

Les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale 50 mg/l.
- Volume réactionnel 250 ml.
- Vitesse d'agitation..... 250 tpm
- Température 25°C
- Vitesse d'agitation..... 250 tpm
- Température..... 25°C
- Quantité du biosorbant (paille)..... 2g
- Quantité du biosorbant (drèche)..... 2,5 g

L'évolution de la teneur en malathion des solutions synthétiques et ce pour les différentes valeurs du pH_i sont représentées par les figures V.24, V.25, V.26 et V.27.

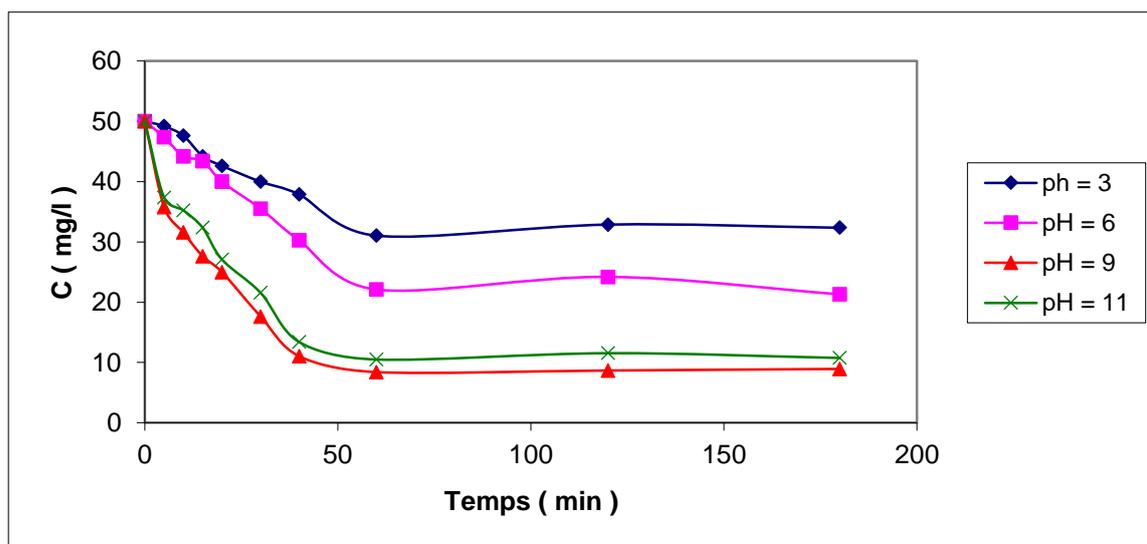


Fig V.24: Influence du pH initial sur la cinétique de biosorption du malathion sur la paille.

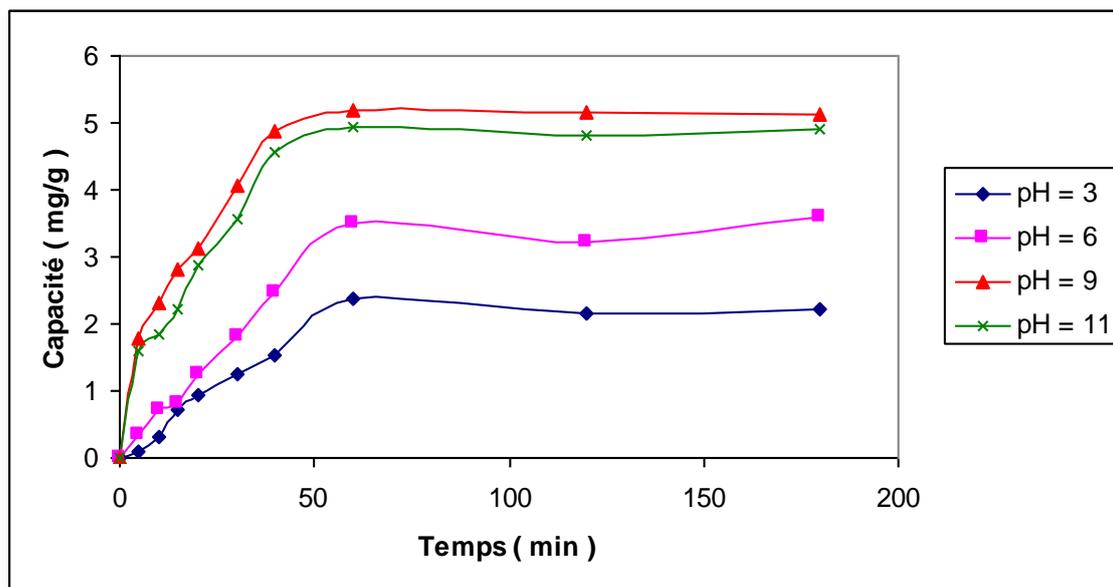


Fig V.25: Influence du pH initial sur la capacité de biosorption du malathion sur la paille.

Conditions : V = 250ml, [mal]=50mg/l T=25°C, quantité de biosorbant=2g

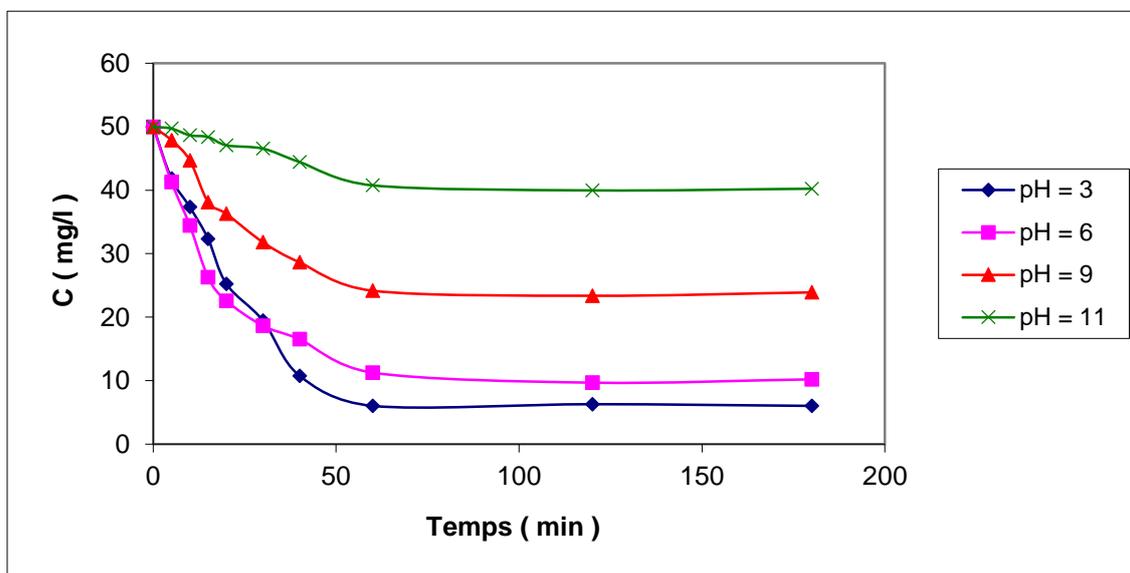


Fig V.26 : Influence du pH initial sur la cinétique de biosorption du malathion sur la drèche.

Conditions : V = 250ml, [mal]=50mg/l, T=25°C, quantité de biosorbant = 2,5g

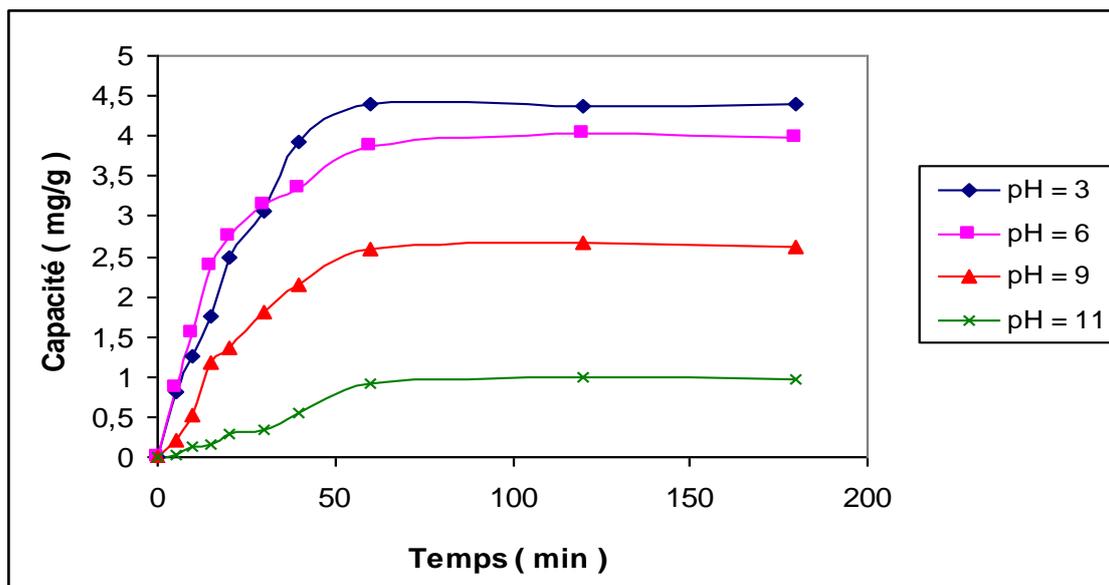


Fig V.27: Influence du pH initial sur la capacité de biosorption du malathion sur la drèche

Conditions : $V = 250\text{ml}$, $[\text{Mal}] = 50\text{mg/l}$, $T^\circ = 25^\circ\text{C}$, quantité de biosorbant = 2,5g

Nous constatons que pour la paille, les cinétiques d'adsorption obtenues sont meilleures pour des pH alcalins ou des taux en capacité d'adsorption sont de l'ordre de 5,1 et 4,8 mg en Mal/g de biomasse sont atteints.

Chergui *et al* [136] ont montré que la capacité de fixation des ions cyanures sur *pleurotus mutilus* est meilleure à $\text{pH}_i=11$. De même, Kevin *et al* (1995) ont constaté qu'une meilleure adsorption du PCB se fait à un pH alcalin [137].

Dans une marge de pH située entre $3 \leq \text{pH}_i \leq 5$, la capacité de fixation du malathion est très remarquable notamment pour la drèche.

Ces résultats peuvent être expliqués par une compétition entre les protons H^+ et le malathion: Les sites carboxyliques commencent à libérer leurs protons et fixer les particules du malathion. Des résultats similaires ont été mis en évidence par Bouras[138], il a constaté que la capacité d'adsorption du PCB par une argile pontée organophile augmente considérablement à $\text{pH}_i= 3,1$. Min-Woo Junga *et al*, ont également montré que l'adsorption du phénol par le CAG est meilleure pour $\text{pH}_i= 3$ [139].

Les résultats constatés dépendent de la structure du biosorbant qui nous oriente vers les divers groupements fonctionnels pouvant intervenir lors du phénomène de biosorption et qui sont essentiellement les groupements carboxyles, phosphoryles et hydroxyles. En connaissant l'ensemble des groupements susceptibles d'être des sites d'adsorption du malathion, nous pouvons expliquer l'effet du pH sur les capacités d'adsorption des deux biomasses.

V.6 Isotherme de biosorption du malathion sur la drèche et la paille

Les isothermes sont mises en œuvre selon le protocole décrit dans le chapitre III.

Les résultats obtenus nous ont permis, dans un premier temps, de tracer les courbes q_e en fonction de C_e (figures V.28 et V.29) afin de pouvoir classer les isothermes selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES *et all* [140].

Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées sur les figures V.28 et V.29. L'allure de ces courbes rappelle celle de *langmuir* ($R^2= 0,98$ pour la paille, $R^2= 0,96$ pour la drèche), ce qui permet de dire que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini des biosorbants, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule du malathion et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

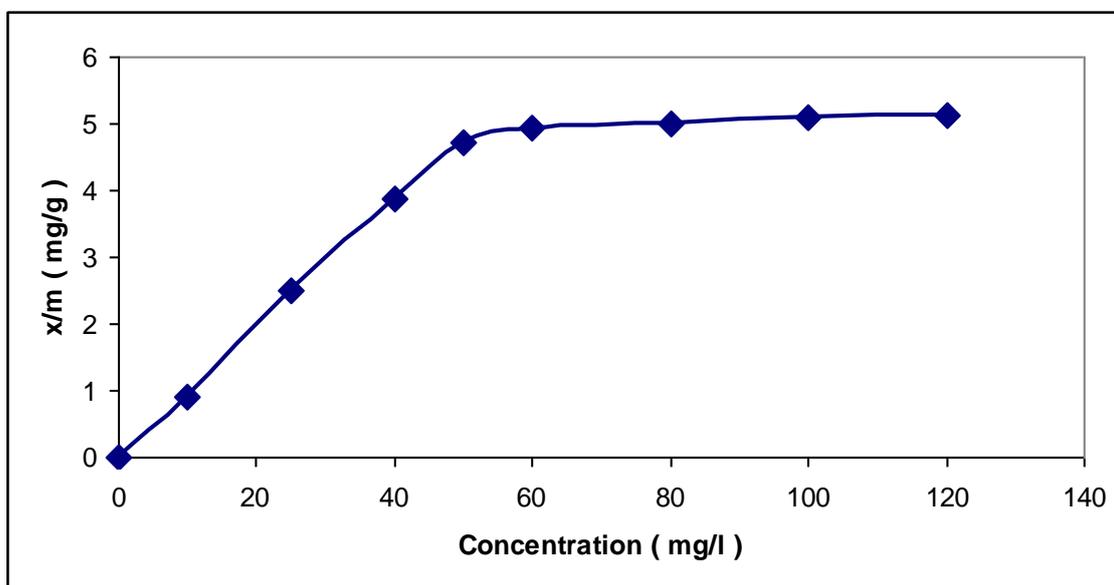


Fig V.28 : Isotherme d'adsorption de la paille.

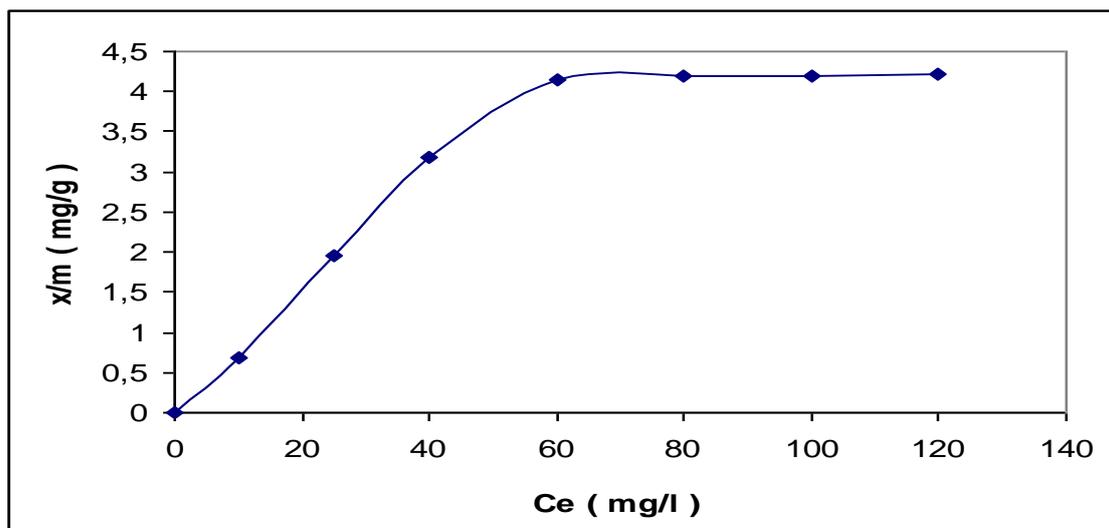


Fig V.29 : Isotherme d'adsorption de la drèche

L'allure de ces isothermes, indique que le malathion est adsorbé sous forme d'une couche monomoléculaire et que la compétition entre les molécules de malathion et celle de l'eau pour occuper les sites d'adsorption est faible.

V.6.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par trois modèles

a/ Le modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir exploité sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant (C_e/q_e) en fonction de (C_e) a conduit aux figures V.30 et V.31. Les droites obtenues par régression linéaire, ont permis de calculer les constantes q_m et K_L du modèle. Les résultats sont représentés sur le tableau V.3

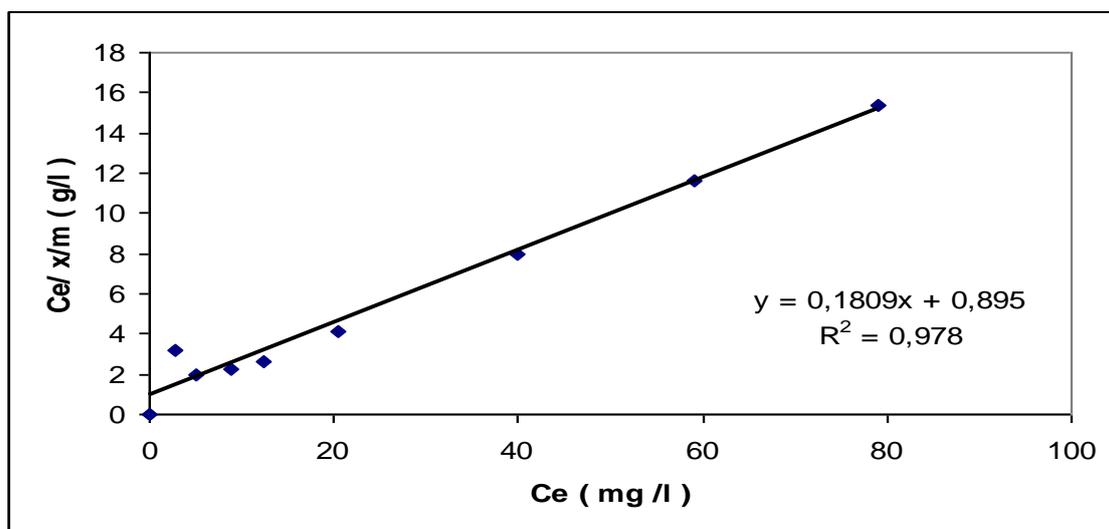


Fig V.30 : Isotherme de Langmuir : cas de la paille

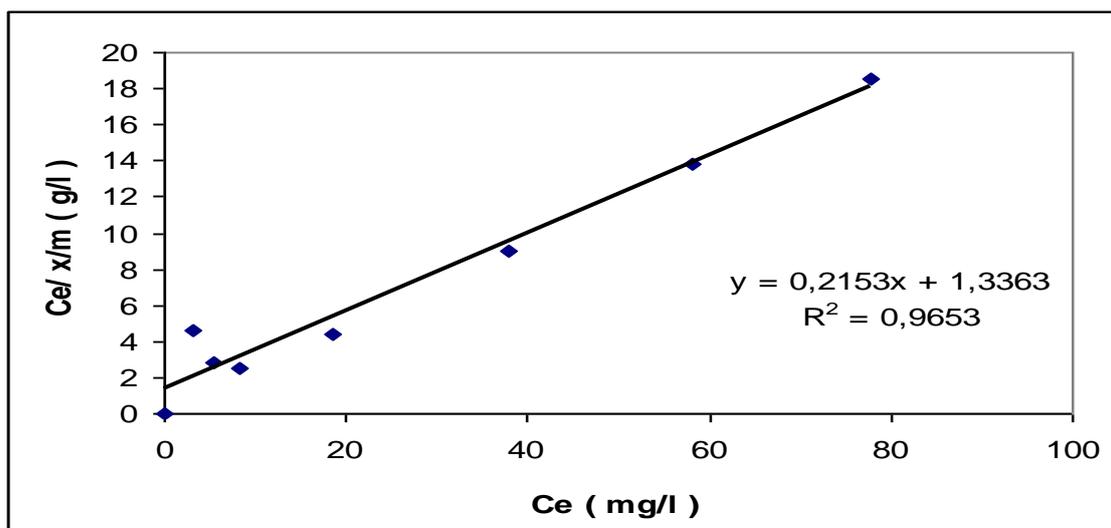


Fig V.31: Isotherme de Langmuir : cas de la drèche.

Tableau V.3: Paramètres des isothermes d'adsorption du malathion sur les deux adsorbants

Biosorbant Ka/ka:	K_L	q_m	R^2
Paille	0,16	5,52	0,978
drèche	0,2	4,64	0,965

Avec K_L = coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir

b/ Modèle de Freundlich

L'application de la forme linéarisée du modèle de Freundlich cité dans la partie théorique a permis de calculer les deux constantes (K_f , $1/n$). Les résultats obtenus à partir du modèle linéaire de *Freundlich* (figures V.30, V.31) sont rassemblés dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Constantes de Freundlich des deux biosorbants.

Biosorbant	K_f	$1/n$	R^2
Paille	0,5	0,85	0,66
drèche	0,3	0,94	0,69

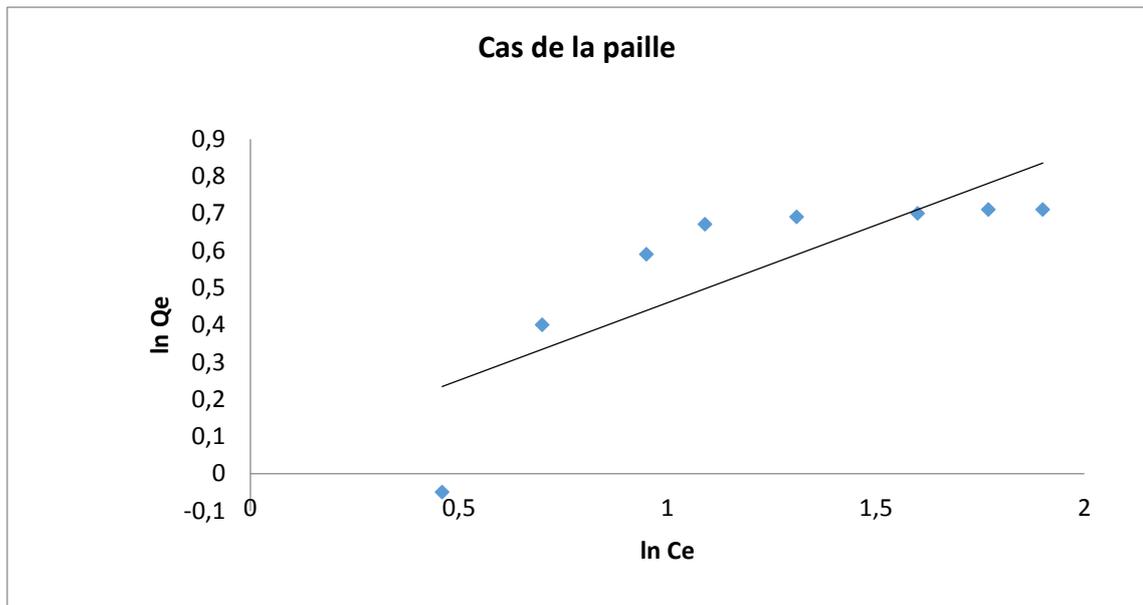
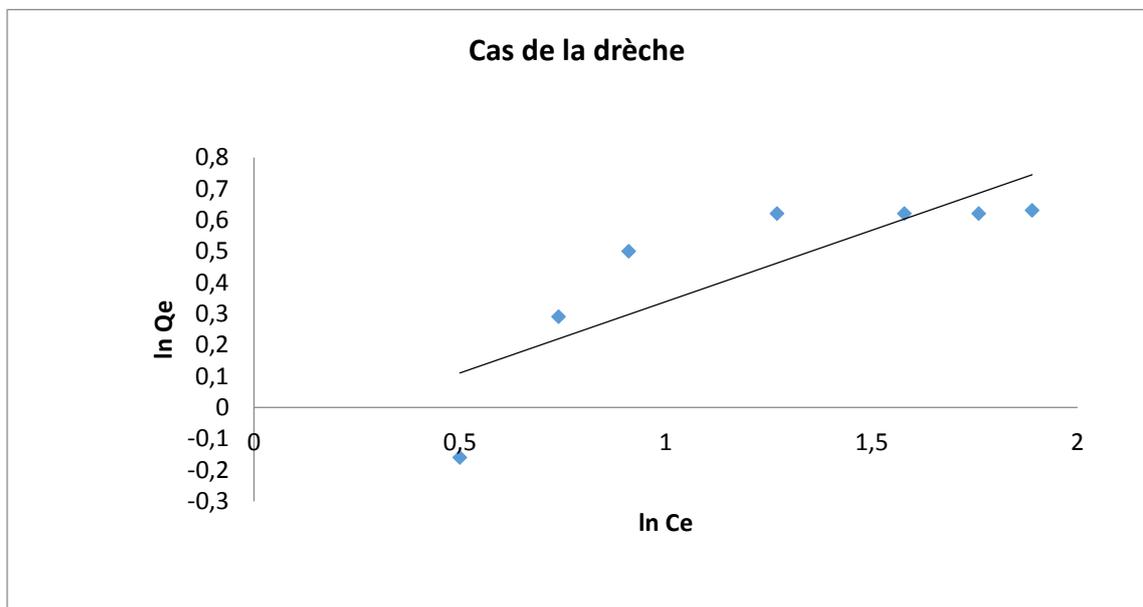


Fig V.32 : *Modèle linéaire de Freundlich (paille)*



FigV.33: *Modèle linéaire de Freundlich (drèche)*

c/ Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et l'énergie libre apparente d'adsorption [141].

Les tracés de la linéarisation de l'isotherme du Dubinin-Radushkevich ($\ln q_e$ en fonction de ε^2) sont présentés graphiquement sur les figures V.34 et V.35

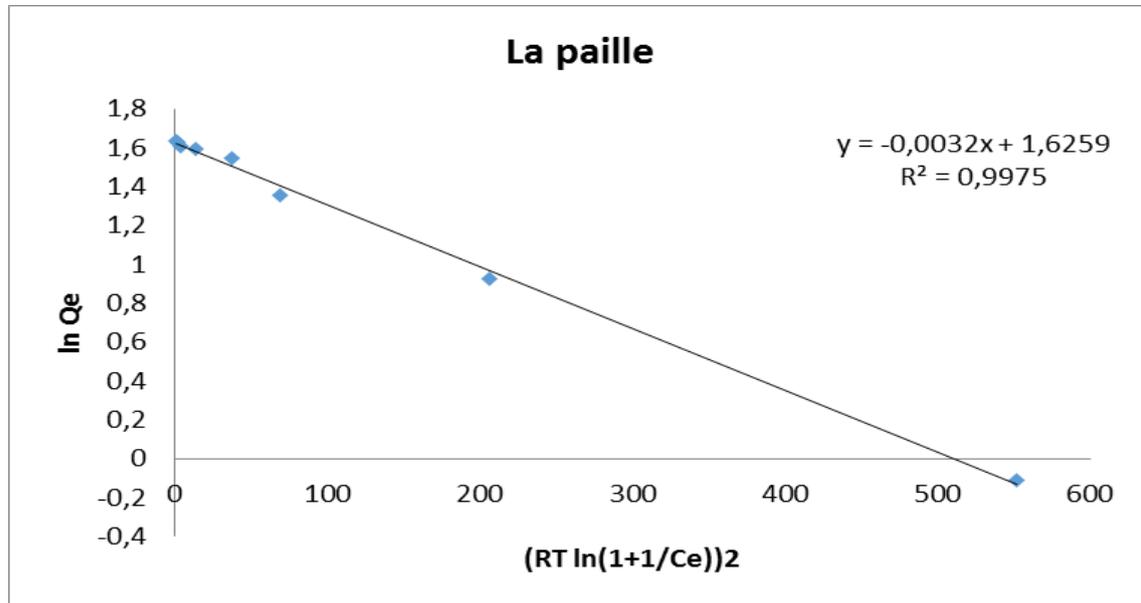


Fig V.34 : Isotherme d'adsorption de Dubinin-Raduchkevich cas de la paille

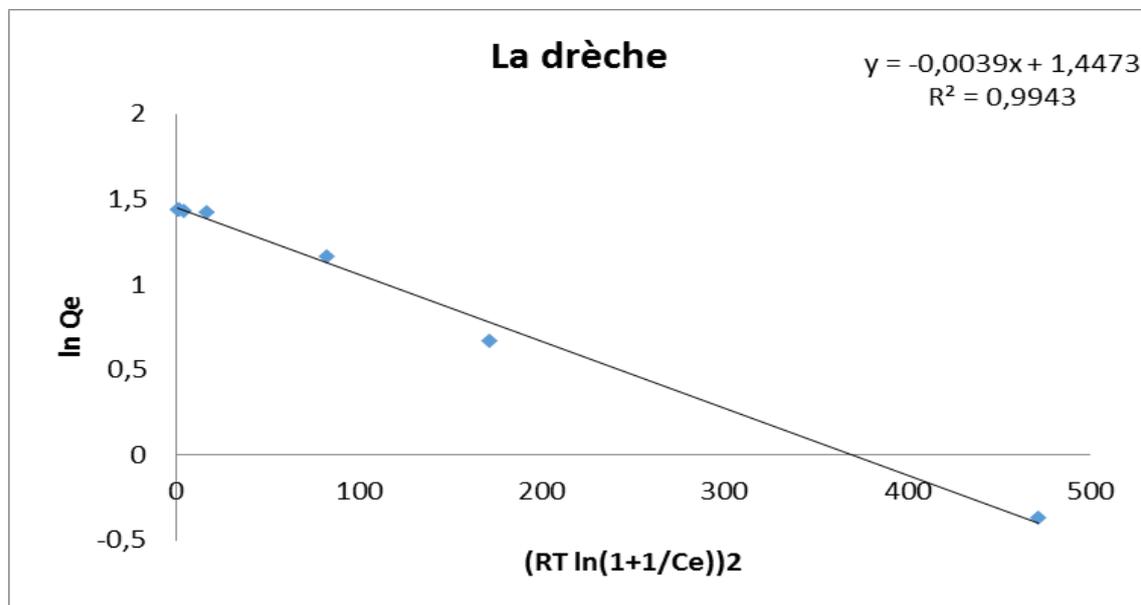


Fig V.35 : Isotherme d'adsorption de Dubinin-Raduchkevich cas de la drèche

Dans le tableau V.5, nous regroupons les paramètres des isothermes d'adsorption du malathion sur les deux adsorbants (paille et drèche). Les coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont supérieurs à 0,99, indiquant que le modèle de Dubinin-Radushkevich ajuste bien les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau V.5: Paramètres des isothermes d'adsorption du malathion sur les deux adsorbants

Biosorbant	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K _{D-R} (mol ² .j ²)	E (kj.mol ⁻¹)
paille	0,997	5,16	3,2.10 ⁻⁶	2,55
drèche	0.994	4,35	3,9.10 ⁻⁶	2,87

V.6.2 Discussion

Les isothermes d'adsorption étudiés sont réalisés dans les conditions opératoires suivantes : Une concentration initiale en malathion = 50mg/l, w = 250 tpm, T = 25°C, V = 250mL, (pH_i=9 pour la paille et pH_i=3 pour la drèche et une quantité de biosorbant égale à 2g et 2,5g respectivement pour la paille et la drèche. Les isothermes d'adsorption pour les deux biomatériaux sont de type I : il s'agit d'une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs (fig V.28, 29). Ces isothermes sont traités par trois modèles d'équilibre qui sont : le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich (fig V.30, 31, 32, 33, 34 et 35). La biosorption du malathion sur les deux adsorbants correspond bien au modèle de Langmuir et Dubinin-Radushkevich (fig V.30, 31, 34 et 35). Les capacités maximales calculées sont proches de celles obtenues à l'équilibre et sont représentées sur le tableau V.6). Ce qui indique que les conditions optimisés sont favorables

Tableau V.6: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du malathion sur les deux adsorbants

		Paille	Drèche
Modèle de Langmuir	R²	0,97	0,96
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e}$	q_m	5,52	4,64
	K_L	0,16	0,2
	K_d	6,25	5
Modèle de Dubinin-Radushkevich	R²	0,99	0,99
$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_m - K_{DR} \varepsilon^2$	q_m	5,16	4,35
	K_{D-R}	3,2.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶
	E	2,55	2,87
Modèle de Freundlich	R²	0,66	0,69
$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e$	1/n	0,85	0,94
	K_f	0,5	0,3

C_e: Concentration à l'équilibre, *q_e*: Capacité d'adsorption à l'équilibre, *q_m*: Capacité maximale, *K_L*: Constante de Langmuir (affinité), *K_f*: Constante de Freundlich, *K_{D-R}*: Le coefficient d'activité.

Dans le cas du modèle de Dubinin-Raduchkevich, les valeurs des coefficients de corrélation trouvées sont toutes supérieures à 0,99 indiquant que ce modèle représente bien les résultats expérimentaux obtenus. La capacité maximale (*q_m*) calculée est proche de celle obtenue par le modèle de Langmuir (tableau V.6).

Le modèle de Dubinin-Raduchkevich détermine aussi la nature du processus de biosorption. La valeur de l'énergie *E* donne une information sur le mécanisme de biosorption (physique ou chimique). Si elle est située entre 8 et 16 KJ.mol⁻¹, le mécanisme de la biosorption est un échange ionique et si *E* < 8 KJ.mol⁻¹, la biosorption est dans ce cas de nature physique [141-142]. Le calcul de l'énergie de biosorption selon le modèle révèle qu'elle est de 2,55 KJ.mol⁻¹ et 2,87 KJ.mol⁻¹ respectivement pour la paille et la drèche. Par voie de conséquence la biosorption est de nature physique.

Pour le cas du modèle de Langmuir, les coefficients de corrélation (*R*²) sont de 0,97 et 0,96 respectivement pour la paille et la drèche. Ainsi, les capacités maximales calculées sont proches de celles obtenues à l'équilibre (elles sont de l'ordre de 5,52 mg.g⁻¹ et 4,64 mg.g⁻¹ respectivement pour la paille et la drèche). Ceci indique que les conditions optimisées sont favorables. Nous notons que l'affinité *K_d* égale à 0,2 pour la drèche est supérieure à celle de la paille qui de 0,16. L'affinité exprime le degré de l'interaction adsorbant adsorbat, son augmentation indique une meilleure disponibilité des sites de fixation (COO⁻) à pH moyennement acide [143].

Le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour la biosorption du malathion. Nous enregistrons un coefficient de corrélation *R*² de 0,66 et 0,69 respectivement pour la paille et la drèche. Nous remarquons d'après le Tableau V.6 que la constante de Freundlich dans le cas de la paille de valeur 0,5 est supérieure à celle obtenue pour le cas de la drèche et égale à 0,3. La valeur de 1/*n* est située entre 0 et 1 (0,85 et 0,94 respectivement pour la paille et la drèche) indiquant que la biosorption du malathion sur les deux adsorbants est favorable dans les conditions de notre étude.

V.7 Evaluation des paramètres thermodynamiques

Les valeurs de ΔH° et ΔS° calculées pour la biosorption du malathion sur les deux adsorbants à partir de la droite LnKD en fonction de (1/T) sont illustrées sur la Figure V.36.

Tableau V.7: Valeurs des paramètres thermodynamiques

Biosorbant	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)			
			5°C	15°C	25°C	40°C
Paille	48,8	0,16	-4,9	-3,6	-1,5	-0,4
Drèche	33,9	0,11	-4,1	-3,0	-0,8	-1,3

Les valeurs positives de ΔH° indique la nature endothermique de la biosorption du malathion sur les deux biosorbants entre 5 et 45°C. Il est à noter que la nature endothermique a été prouvée par plusieurs auteurs notamment ceux qui ont travaillé sur la biosorption des métaux lourds. [114 - 115].

Cas de la paille

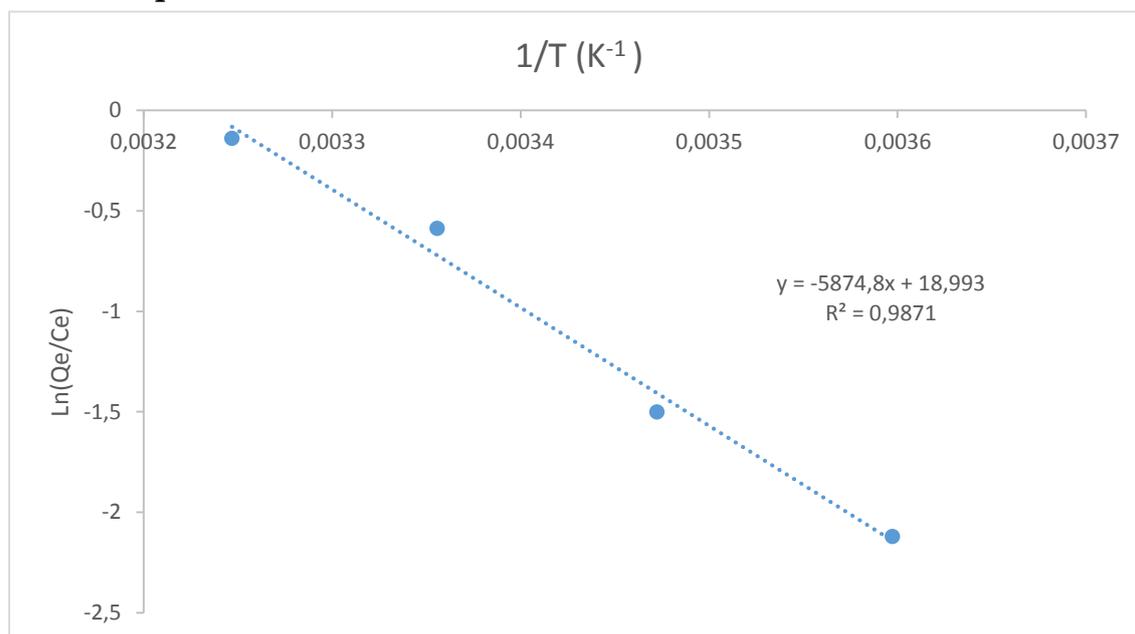


Figure V.36: Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du malathion sur la paille

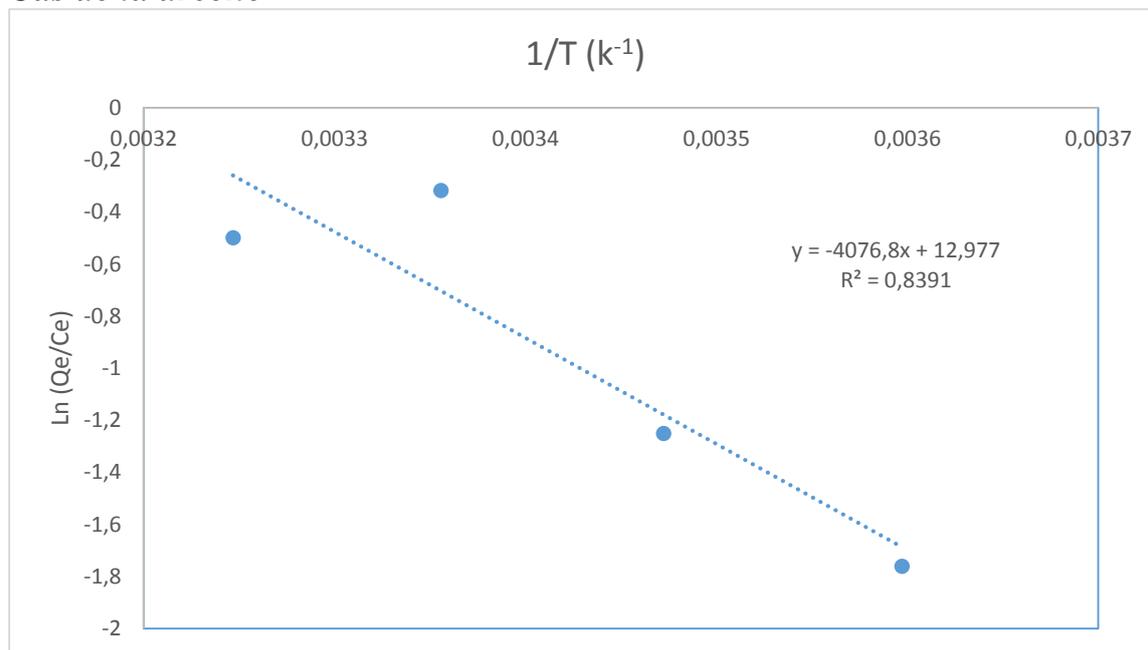
Cas de la drèche

Figure V.37 : Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du malathion sur la drèche

D'après le tableau V.7, les valeurs de ΔG° sont -4,1 ; -3,0 ; -0,8 et -1,3 KJ.mol^{-1} pour la drèche et -4,9 ; -3,5 ; -1,4 et -0,4 KJ.mol^{-1} pour la paille à 5°C, 15°C, 25°C et 40°C respectivement. La valeur négative de ΔG° indique la faisabilité thermodynamique et la nature spontanée de la biosorption.

La grandeur de ΔH° donne une information sur le type de la biosorption, qui peut être physique ou chimique. Dans le cas d'une physiosorption la valeur de ΔH° varie de 2,1 à 20,9 KJ.mol^{-1} . Quant à la chimiosorption, la valeur de ΔH° varie de 20,9 à 418,4 KJ.mol^{-1} . Dans notre cas, ΔH° est situé entre la gamme inférieure de la chimiosorption (48,8 et 33,9 KJ.mol^{-1}) respectivement pour la paille et le drèche. Nous pouvons donc évoquer un mécanisme d'adsorption qui met en jeu des liaisons faibles de types hydrogène.

V.7 Modélisation

V.7.1 programmation des essais

Les facteurs étudiés sont :

✓ Choix des facteurs

Les facteurs étudiés dans cette partie sont :

Pour la paille

X1 : pH.....	3 - 11
X2 : T°	5 – 50°C
X3 : Vitesse d'agitation.....	100 – 300 tpm
X4 : Quantité de biosorbant.....	0,5 – 2,5 g
X5 : Concentration initiale en pesticide.....	10 – 50mg.l ⁻¹

Pour la drèche

X1 : pH.....	3 - 11
X2 : T°	5 – 50 °C
X3 : Vitesse d'agitation.....	100 – 300 tpm
X4 : Quantité de biosorbant.....	0,5 – 3 g
X5 : Concentration initiale en pesticide.....	10 – 50mg. l ⁻¹

✓ Choix de la réponse

La réponse à modéliser est le taux d'adsorption (y(%)) du malathion sur les deux adsorbants en pourcentage défini par :

$$y (\%) = 100 \frac{C_0 - C}{C_0}$$

avec C₀ est la concentration initiale en malathion (mg.l⁻¹) et C celle à l'instant t.

✓ Choix du plan expérimental

Au départ, nous avons opté pour un plan fractionnaire et nous avons constaté par la suite que ce dernier n'a pas donné de résultats escomptés, pour cela, nous avons effectué un plan simple avec 2⁵ essais.

V.7.2 Elaboration du modèle

La matrice d'expériences est formée par la combinaison des différents facteurs retenus pour cette étude. Les résultats des essais sont présentés sur le tableau V.8. Le modèle mathématique associé au plan 2⁵ peut être représenté par la relation polynomiale suivante:

$$Y\% = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{15}x_1x_5 + b_{25}x_2x_5 + b_{35}x_3x_5 + b_{45}x_4x_5 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{125}x_1x_2x_5 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{135}x_1x_3x_5 + b_{145}x_1x_4x_5 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{235}x_2x_3x_5 + b_{345}x_3x_4x_5 + b_{245}x_2x_4x_5(x)$$

Tableau V.8 : Matrice X des essais du plan 2^5 et résultats obtenus.

essais	X					Y (%)	
	1	2	3	4	5	Paille	Drèche
1	-1	-1	-1	-1	-1	24,7	43,3
2	+1	-1	-1	-1	-1	42,2	23,5
3	-1	+1	-1	-1	-1	21,8	47,7
4	+1	+1	-1	-1	-1	51,5	20,3
5	-1	-1	+1	-1	-1	20,8	36,7
6	+1	-1	-1	-1	-1	39,6	21,8
7	-1	+1	+1	-1	-1	26,7	48,3
8	+1	+1	+1	-1	-1	62,1	22,2
9	-1	-1	-1	+1	-1	26,3	43,1
10	+1	-1	-1	+1	-1	46,4	26,2
11	-1	+1	-1	+1	-1	56,4	28,9
12	+1	+1	-1	+1	-1	54,5	28,6
13	-1	-1	+1	+1	-1	30,9	46,9
14	+1	-1	+1	+1	-1	47,7	25,2
15	-1	+1	+1	+1	-1	30,4	62,7
16	+1	+1	+1	+1	-1	65,8	21,5
17	0	0	0	0	0	73,9	51,2
18	0	0	0	0	0	74,8	51,5
19	-1	-1	-1	-1	+1	30,5	52,4
20	+1	-1	-1	-1	+1	63,4	31,2
21	-1	+1	-1	-1	+1	31,1	72,6
22	+1	+1	-1	-1	+1	78,8	33,1
23	-1	-1	+1	-1	+1	38,3	64,4
24	+1	-1	+1	-1	+1	62,7	27,8
25	-1	+1	+1	-1	+1	35,7	69,1
26	+1	+1	+1	-1	+1	78,6	39,1
27	-1	-1	-1	+1	+1	25,6	66,1
28	+1	-1	-1	+1	+1	60,2	30,4
29	-1	+1	-1	+1	+1	34,5	72,2
30	+1	+1	-1	+1	+1	77,8	36,3
31	-1	-1	+1	+1	+1	31,8	59,6
32	+1	-1	+1	+1	+1	66,6	33,3
33	-1	+1	+1	+1	+1	41,1	76,5
34	+1	+1	+1	+1	+1	71,8	39,6

Les résultats obtenus (cas de la paille) montrent que certains coefficients ne sont pas significatifs, donc, après élimination et ajustement de ces derniers par logiciel

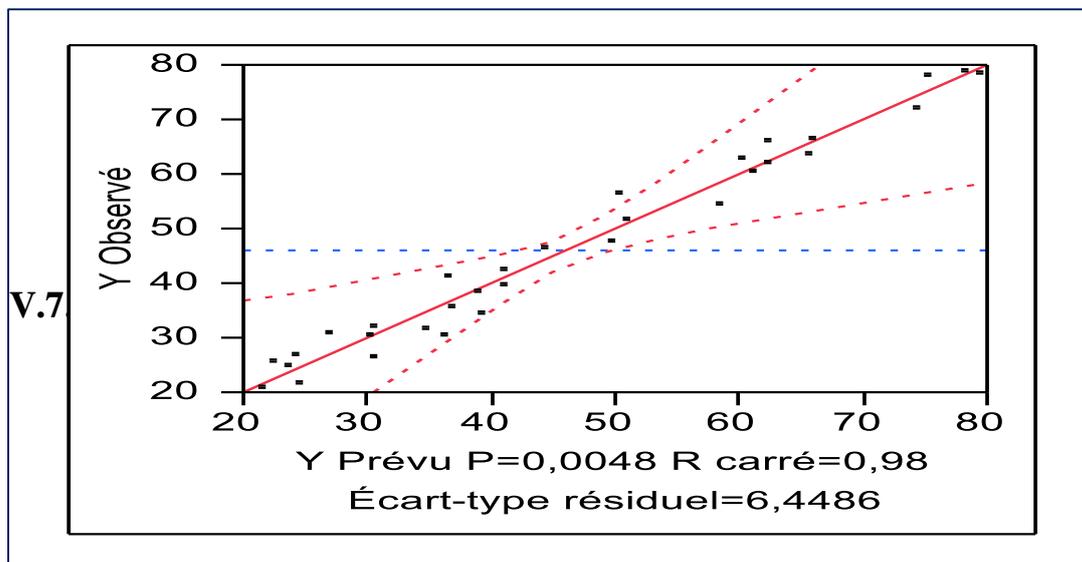


Figure V.38 : Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses prévues

V.7.3 Estimations des coefficients

Tableau V.9 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	46,165625	0,850215	54,30	<,0001*
X1	14,440625	0,850215	16,98	<,0001*
X2	5,059375	0,850215	5,95	<,0001*
X4	1,821875	0,850215	2,14	0,0446*
X5	5,678125	0,850215	6,68	<,0001*
X1*X2	1,946875	0,850215	2,29	0,0330*
X1*X5	3,703125	0,850215	4,36	0,0003*
X4*X5	-2,490625	0,850215	-2,93	0,0083*
X1*X2*X3	1,153125	0,850215	1,36	0,1901
X1*X2*X4	-1,871875	0,850215	-2,20	0,0396*
X1*X3*X5	-2,053125	0,850215	-2,41	0,0254*
X2*X3*X4	-1,590625	0,850215	-1,87	0,0761

Le modèle mathématique ajusté est le suivant :

$$y (\%) = 46,16 + 14,44x_1 + 5,06x_2 + 1,82x_4 + 5,68x_5 + 1,95x_1x_2 + 3,7x_1x_5 - 2,49x_4x_5 + 1,15x_1x_2x_3 - 1,87x_1x_2x_4 - 2,05x_1x_3x_5 - 1,59x_2x_3x_4$$

Tableau V.10 : Valeurs des coefficients de corrélation et de régression

R carré	0,954741
R carré ajusté.....	0,929848
Écart-type résiduel.....	4,809541
Moyenne de la réponse.....	46,16563
Observations (ou sommes pondérées)	32
F de Fisher.....	186476,742

V.7.4 Profils d'interaction

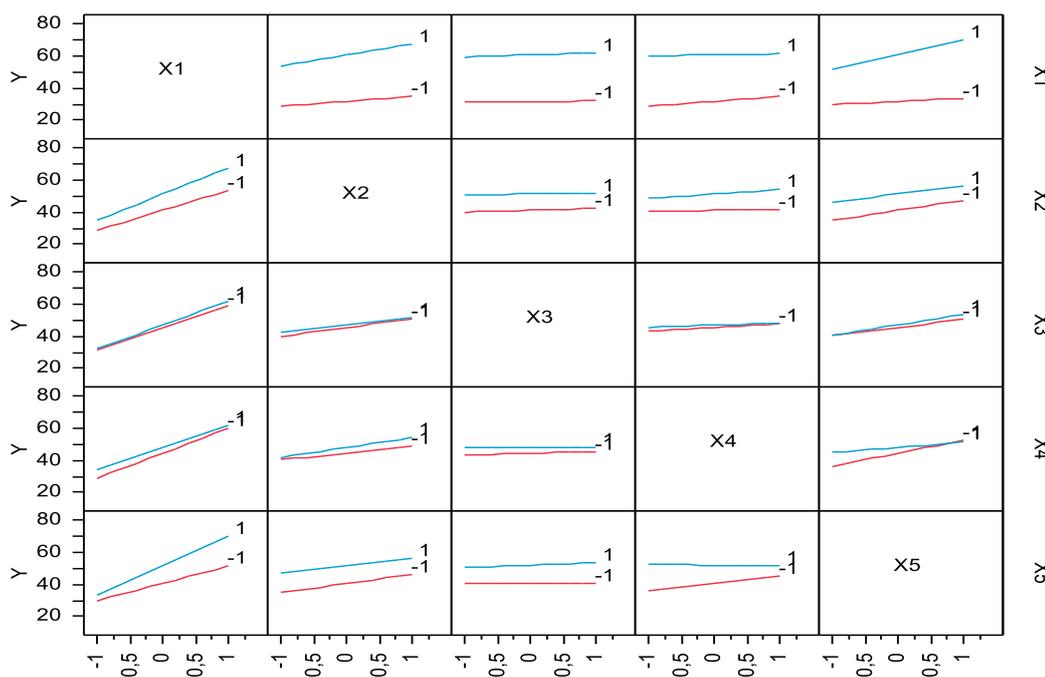


Figure V.39 :Diagrammes des interactions ayant un effet positif et négatif sur le taux d'adsorption

Le taux d'adsorption dépend de plusieurs facteurs notamment ceux choisis pour le plan. Dans l'équation du modèle retenu, tous les paramètres ont un effet positif, donc,toute diminution de ces paramètres est néfaste sur la réponse choisie. L'interaction entre la concentration initiale en malathion et la quantité de biosorbant a un effet négatif et par conséquent, toute augmentation de celle-ci fait saturer les sites actifs disponibles pour

l'adsorption. L'adsorption est meilleure sur un pH alcalin, un paramètre très significatif pour la biosorption du malathion, la température et la concentration initiale en pesticide ont également un effet positif, ces derniers favorisent le processus en question. On peut donc conclure que le signe de tous les coefficients obtenus est expliqué par le déroulement du processus d'adsorption.

V.7.5 Analyse de la variance

Tableau V.11 :Analyse de la variance

Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	11	9759,198	887,200	38,3543
Résidus	20	462,634	23,132	Fobs > F
Total	31	10221,832		< 0,0001*

D'après le tableau V.12, les valeurs obtenues montrent que le modèle est significatif

V.7.6 Tracé des surfaces de réponse et iso réponse

Les courbes de niveaux et surfaces de réponses sont tracées en utilisant le logiciel Statistica.

Les combinaisons choisies sont respectivement x_1 - x_2 et x_2 - x_5 au vus des meilleurs taux obtenus avec celles-ci.

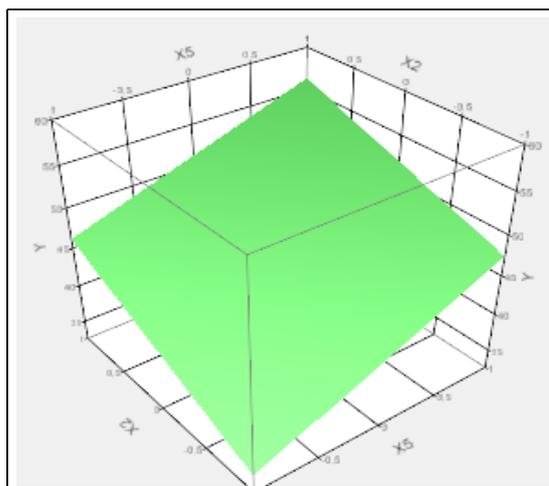


Fig V.40 :Surface de réponse X2X5

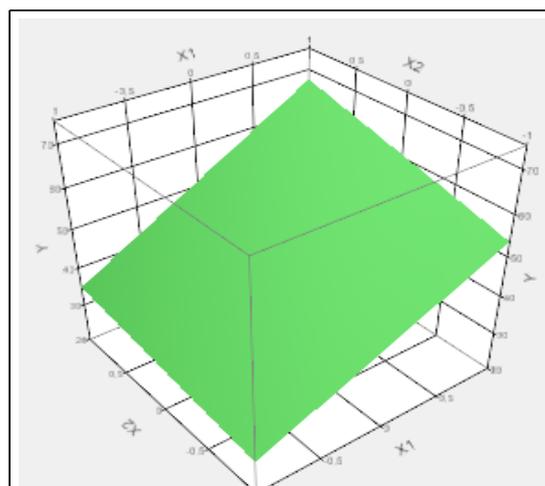


Fig V.41 :Surface de réponse X1X2

Les surfaces de réponses obtenues nous montrent que :

Le meilleur taux d'adsorption (plus de 78 %) est obtenu pour : $x_1=x_2=x_5=+1$ et $x_3=x_4=-1$ (c.à.d. pH = 11, T=50°C, V =100 tpm, m (paille) = 0,5g et [mal]=50mg.L⁻¹)

Un taux d'adsorption de plus de 71% (voir figures VIII-6 à VIII-9) est obtenu pour :

- $x_1 = x_2 = x_3 = x_5 = +1$ et $x_4 = -1$ (c.à.d. pH = 11, T=50°C, V =300 tpm, [mal] = 50mg.L⁻¹ et m (paille) = 0,5g
- $x_1 = x_2 = x_4 = x_5 = +1$ et $x_3 = -1$ (c.à.d. pH = 11, T=50°C, V =100 tpm, [mal] = 50mg.L⁻¹ et m (paille) = 2,5g
- $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = +1$ (c.à.d. pH = 11, T=50°C, V =300 tpm, [mal] = 50mg.L⁻¹ et m (paille) = 2,5g)
- Un taux d'adsorption de plus de 74% est obtenu pour : $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = 0$ (c.à.d. pH = 7,5, T=27,5°C, V =200 tpm, [mal] = 30mg.L⁻¹ et m (paille) = 1,5g

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation des pesticides dans le domaine industriel, pharmaceutique et surtout agricole entraîne leur dissémination dans l'environnement. Il en résulte un danger important pour les organismes vivants du fait de leur accumulation dans l'eau et la chaîne alimentaire. Notre étude propose d'éliminer le malathion, pesticide couramment utilisé en Algérie, par deux procédés : l'électrocoagulation et la biosorption.

Par le biais du premier procédé, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le taux d'élimination du malathion. Nous avons déduit que des paramètres tels que : la salinité de la solution, la densité du courant appliqué, le pH initial du milieu, la charge initiale en pesticide, la distance inter électrodes influençaient l'efficacité du traitement. Les résultats révèlent les principaux points suivants :

- Quelle que soit la concentration du pesticide utilisée (de 15 à 100 mg/l en malathion), le traitement par électrocoagulation s'avère efficace où des taux d'élimination dépassant les 85 % pour les fortes concentrations. De même, des taux d'élimination plus élevées atteignant les 91 % d'élimination sont obtenus pour les moyennes et faibles concentrations.
- Pour assurer une bonne conductivité électrolytique de la solution synthétique de pesticide, la concentration de 2,5 g/l a suscité une meilleure cinétique de dégradation avec un rendement de 95 %.
- Un pH légèrement acide (pH=6) permet une meilleure performance d'électrocoagulation
- Une intensité de courant de l'ordre de 1 A permet d'avoir un rendement d'élimination optimal.
- Les distances supérieures ou inférieures à la distance inter-électrodes de 2 cm engendrent des variations négatives dans les cinétiques d'élimination du malathion.
- Nous avons tracé dans le plan la concentration initiale en malathion (x_1) et la distance inter électrode (x_2) en fixant la conductivité du milieu à 2,5 g.l⁻¹, la densité du courant à 0,85 A/m², le pH à 6. La surface de réponse et la courbe iso-réponse donnent un rendement maximal de 95 % pour une concentration initiale en malathion de 40 mg.l⁻¹ à un temps d'électrolyse de 20 minutes.

Dans le second volet, nous avons traité le malathion par biosorption sur de nouveaux supports à savoir la paille et la drèche. Les deux biosorbants ont subi un prétraitement physique, la paille a subi un prétraitement chimique par la soude à 0,1 N. Nous avons effectué par la suite une caractérisation physicochimique et structurale pour chaque biosorbant. Les résultats d'analyses ont montré que :

- La paille traitée possède un volume poreux total plus important que celui de la paille native
- Les deux biosorbants sont riches en matière organique,

CONCLUSION GENERALE

- La paille est riche en groupements phosphates alors que la drèche est riche en groupements carboxyles.

L'étude de la cinétique de biosorption du malathion sur les deux biosorbants a permis de mettre au point les conditions opératoires optimales suivantes : une teneur de 2 g et 2,5 g respectivement pour la paille et la drèche, le $pH_i = 9$ et $pH_i = 3$, respectivement pour la paille et la drèche, la concentration initiale en malathion est de 50 mg.l^{-1} , la vitesse d'agitation est de 250 tpm, la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et ceux pour les deux biosorbants. L'étude de la biosorption à l'équilibre révèle que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'isotherme de biosorption du malathion sur les deux biosorbants à $T = 25^\circ\text{C}$. Les capacités maximales de biosorption sont $5,5$ et $4,8 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour la paille et la drèche. Les groupements hydroxyles et carboxyles semblent être majoritairement impliqués dans la fixation du malathion sur les deux biosorbants. La représentation des isothermes par les modèles utilisés, montre que la meilleure précision est obtenue par celui de Dubinin-Radushkevich avec R^2 très proche de l'unité et cela pour les deux biosorbants. L'adsorption du malathion est donc favorable. Les valeurs de l'énergie E dans le modèle de Dubinin-Radushkevich sont toutes inférieures à 20 KJ , ce qui est caractéristique de l'adsorption physique. Les valeurs de $1/n$ du paramètre du modèle de Freundlich étant toutes inférieures à 1 le type L des isothermes est confirmé. Le calcul des paramètres thermodynamiques nous donne une enthalpie inférieure à 40 KJ.mol^{-1} ($\Delta H=33,89\text{KJ.mol}^{-1}$) pour le cas de la drèche, ce qui confirme une physisorption. Par contre, pour la paille l'enthalpie se situe dans la limite inférieure de la chimisorption et par conséquent, le mécanisme d'adsorption met en jeu des liaisons faibles de type d'hydrogène. L'énergie libre ΔG étant négative, l'adsorption sur les deux biosorbants est donc faisable et que le processus est spontané. Pour toutes les températures étudiées l'entropie ΔS est négative l'adsorption sur ces biomatériaux est donc favorable.

Un modèle linéaire avec interactions validé à 79 % pour le cas de la paille a été obtenu avec un plan factoriel 2^5 . L'étude des interactions montre que les meilleurs taux sont obtenus avec les interactions : le pH du milieu – la température (x_1x_2) et la concentration initiale en malathion – la température (x_2x_5).

*Références
bibliographiques*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J.C. BOEGLIN**, (1999). «*Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure*», Technique de l'ingénieur, G 1 210, pp.1-12
- [2] **H. Djerroud**, ((2003. *Dégradation avancée de la métribuzine par le système UV/H₂O₂* ; Mémoire de Magister ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
- [3] **J. Fournier**. (1988). *Chimie des pesticides*. Ed. Les Editions des Trois Moutiers. Vienne, 351 p
- [4] **G. André et al.** (1994). *Ecolochimie. Chimie appliquée à l'environnement*. Association cultures et techniques, Nantes,
- [5] **OMS**. (1991). *L'utilisation des pesticides en Agriculture et conséquences pour la santé publique*. Genève,
- [6] **F. Ramade**. (1982). *Eléments d'écologie, écologie appliquée*. 3^{ème} Édition, Macgraw-Hill Paris,
- [7] **Alphyte**. Alphyt.com (2013), *formulation et commercialisation de produits phytosanitaires*, <http://alphyt.com/?p=chiffre&lang=fr> ,
- [8] **R. Calvet., M. Tersé, J.C. Arvieu**. (1980). *Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. V- les méthodes d'étude de l'adsorption*. Ann. Agron. , 31(14): 413-427.
- [9] **G. Grébil., S Novak., C. Perrin-Ganier and M. Schiavon** (2001). *La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol*. Ingenieries – EAT, 31-44.
- [10] **R. Carsel, L.A.F. Mulkey, M.N. Lorber, L.B. Baskin** (1985). *The pesticide root zone model (PRZM): A procedure for evaluating pesticide leaching threats to ground water*, Ecol.Modeling, vol 30: 49-69.
- [11] **E. Barriuso, R. Calvet, M. Schiavon, G. Soulas**. (1996). *Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipations*. Etude gestion sols. Vol 3: 279-296.
- [12] **S. Guimont**. (2005). *Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol*. Institute Nationale polytechnique de Lorraine. France,
- [13] **Corpen Groupe**. (1995). *Protection des cultures et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture. Recommandations générales*. Ministère de l'agriculture et de la pêche, et de l'environnement. France. p.89
- [14] **M. Voltz, X. Louchart**. (2001) *Facteurs clés du transfert des produits phytosanitaires vers les eaux superficielles*. In. colloque du SIMA.
- [15] **I. Scheunert** (1992). *Transformation and degradation of pesticides in soil*. Springer-Verlag. Berlin p 125.
- [16] **F. Marilère** (2001). *Pesticides dans l'air ambiant*. Rapport INERIS DRC 01-27138-Aire n°801. P 182.
- [17] **M. Marchand and R. Kantin**. (1996). *Contaminants chimiques en milieu aquatiques. 2ème partie : comportement des substances selon les modes de contamination*. Institut oceanographique. P125.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [18] **P. Sculhof** (1999). *Les problèmes posés par les pollutions organiques diffuses. L'exemple des pesticides*. TSM, n° 2, pp 35-36.
- [19] **Guide technique, Eau et Santé** (2001-2003), *les pesticides dans l'eau potable*. Ministère de la santé et de la solidarité,
- [20] **A. Hercegoва, M. Domotorova and E. Matisova** (2007). Journal of chromatography 1153, 54 – 73.
- [21] **S. Sekha, N. Naik, R. Prasad** (2006). Journal of chemical health and safety, 13, 13 – 19.
- [22] **A. Meyer, j. Chrisman, j. Costa Moreira, S. Koifman** (2003). Environmental research 264-271.
- [23] **L. C. Sanchez-Pena, E. Rayez B, L. Lopez Carrillo, R. Recio, J. Moran-Martinez, E. Sebrían M, B** (2004). *quintanilla-vega. Toxicology and Applied pharmacology*. 196, 108-113.
- [24] **M. Levario-Carrillo, D. Amato, P. Ostrosky-Wegman, C. Gonzalez Horta, Y. Corona, L. H. Sanin,** (2004), *Chemosphère*, 55 1421-1427.
- [25] **E. A. Guillette, M.M. Meza, M.G. Aquilar, A.D. Soto, I.E Garcia** (1998), *Environmental Health. Perspectives*. 106 347-253.
- [26] **P.Z Ruckart, K. Kakolewski, F. J. Bove, E. W Kaye,** (2004), *Environmental Health Perspectives*. 46-51.
- [27] **G. j Young, B. Eskenazi, A. E Gladstone, A. Bradman, L. Perderson, C. honson, B.D barr, E. C Furlong, T. N. Holland** (2005), *Neuro Toxicology*, 26, 199-209.
- [28] **S. G Berkowitz, G. j Wetmur, B. E Deych, J. Obel, R. H Lapinsky, H.J Godbold, R.I Holzman, S.M Wolff** (2004), *Environmental Health Perspectives*. 112, 1125-1132.
- [29] **R.M. Whayatt, V. Rauh, D.B. Barr, D. E. Camann, H. F. Andrews, R. Garfinkel, L. A. Hoepner, D. Diaz, J. Dietrich, A. Reyes, D. tang, P. L. Kinney, F.P. Perera** (2004), *Environmental Health Perspectives*. 112 1125-1132.
- [30] *Journal Officiel de la République Algérienne. Réglementant les rejets d'effluents liquides décret exécutif n° 93 – 160.*
- [31] **E.R. Clark and I.A. Qazi.** (November 1979). *Evaluation of the modified colourimetric method for the determination of malathion*. Department of Chemistry, University of Aston in Birmingham
- [32] **M.V. Norris, E.W. Easter, L.T. Fuller, and E.J. Kuchar.** (1958). *Colorimetric estimation of malathion residues in animal products,*
- [33] **WHO** (2004). *Malathion in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.* (WHO=SDE=WSH=03.04=103).
- [34] **WHO,** (2003), *WHO specifications and evaluations for public health pesticides, malathion,* http://www.who.int/whopes/quality/en/Malathion_july04.pdf.
- [35]. *Malathion,* (2009). Fiche de sécurité du programme international sur la sécurité des substances chimiques,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [36] Environnement Canada/Agriculture Canada. (1986). *Sondage auprès des fabricants de pesticides enregistrés*. Direction des produits chimiques commerciaux, Conservation et Protection, Environnement Canada.
- [37] **Pandey, S.; Kumar, R.; Sharma, S.; Nagpure, N-S.; Srivastava, S-K.; Verma, M-S.** (2005) *acute toxicity bioassays of mercuric chloride and malathion on air-breathing fish Channa punctatus (bloch)*. *Ecotoxicology. Environmental Safety.*, 61: 114–120.
- [38] **INSPQ,** (2002), *Institut National de Santé Publique- Evaluation des risques toxicologiques associés à l'utilisation d'adulticides dans le cadre d'un programme de lutte vectorielle contre la transmission du virus du nil occidental*, Canada. <http://collections.banq.qc.ca/ark:/52327/bs53199>.
- [39] **FAO/OMS.** (1977). *Fiches techniques sur le pesticide n° 29 — Malathion*. Organisation mondiale de la santé, Genève
- [40] **C. Guohua,** (2003), *Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification technology*, 38, 11-14.
- [41] **M.Y.A Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L Cocke,** (2004). *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*. *Journal of Hazardous Materials*, 199-210.
- [42] **M.Y.A Mollah, R. Schennach, J. Parga., D.L Cocke** (2001). *Electrocoagulation (EC)-science and applications*. *Journal of Hazardous Materials*, 29-41.
- [43] **A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bülent,** *The investigation of arameters affecting boron removal by electrocoagulation method*, *J. Hazard. Mater*, 17, 160-165
- [44] **A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas,** (2008). *Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study*, *Chemical Engineering and Processing*, 47 (8), 1211-1223.
- [45] **M. Bennajah,** (2007). *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift*, thèse de doctorat, Institut Nationale polytechnique de Toulouse.
- [46] **M.H El Masry, O.M Sadek et W.K Mekhemer** (2004). *Electrolytic treatment of an industrial wastewater from a hosiery plant*. *Water Environ. Re.*, 78, 435-441.
- [47] **P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C Khilar et S.P Mahajan** (2004), *Removal of arsenic from wastewater by electrocoagulation*. *Chemosphere*, 55, 1245-1252.
- [48] **I. Beauchesne, N. Meunier, P. Drogui, R. Hausler, G. Mercier et J.F. Blais** (2005) *Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator*. *Journal of Hazardous Materials*, 120 (1-3), 201-211.
- [49] **M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk,** (2006) *Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater*. *Separation and Purification. Technology*, 51, 404-408
- [50] **G. Chen,** (2004). *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. *Separation and Purification. Technology*, 38, 11–41

- [51] **F. Anon** (1996) *Electroflocculation : removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil in wastewater emulsions*. *Filtration. Separation.*, 33(4), 295-303.
- [52] **M. Asselin**, (2007) *Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique, thèse de doctorat*, Université du Québec, Institut National de la recherche scientifique. Centre Eau, Terre et Environnement.
- [53] **N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh**, (2006) *Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters*. *Journal of Hazardous Materials.*, 129, 116–122.
- [54] **M. Kobya, E. Demirbas, O.T. Can, M. Bayramoglu**, (2006) *Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation*, *Journal of Hazardous Materials*, 132, 183–188
- [55] **M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya**, (2007). *Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation*, *Chem. Eng. J.*, 128, 155–161
- [56] **K. Rajeshwar, J. Ibanez** (1997), *Environmental electrochemistry – Fundamentals and application in pollution abatment*. Academic Press, San Diego, CA, Etats-Unis, 776p.
- [57] **J.P.F. Koren et U. Syversen** (1995), *State of the art electroflocculation*. *Filtration. Separation.*, 32(2), 153-156.
- [58] **MP. CAL**, (1994). «*Caractérisation de la capacité d'adsorption de tissus de charbons actifs non traité et traité chimiquement pour l'adsorption d'une phase gazeuse*», thèse, université de l'Illinois à Urbana-Champaign, Décembre
- [59] **R.T. Yang**, (2009).«*Adsorbents : Fundamentals and applications*», Wiley Inter science, A John Wiley sons, Inc, publication,
- [60] **G. Couderc**, (2002). «*Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*». Thèse, doctorat, Université de Neuchâtel,
- [61] **A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak**, (2005), *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review*, *Chemosphere* 58, 1049-1070.
- [62] **I. Martinelli**, (1999). «*Infiltration des eaux de ruissellement pluviale et transfert des polluants associe dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire*», thèse doctorat, Institut national de sciences appliquées de Lyon,
- [63] **D. Burchell and O. Ridge**, (2008) «*Carbon Materials for Advanced Technologies*», *Chemosphere* 78, 1040-10630.
- [64] **DR. Ortega**, (2009). «*Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz*». Thèse doctorat, 8 décembre
- [65] **C. Moreno-Castilla**, (2004) *Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials*, *Carbon* 42 83-94.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [66] **A.A.M. Daiufulah**, (2004) *A study of the factor affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material*», *colloids and surface, Physicochemical and Engineering. Aspects* 235 1–10.
- [67] **L. Khenich**, «*Adsorption de composé aromatique sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café*». Thèse de magistère, université de Bejaïa, 2008.
- [68] **J.M. Dias**, (2007) «*Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous phase treatment: A review* », *Journal of Environmental Management* 85 833-846.
- [69] **N. Boudrahem. N, Chabane.** (2007) «*Cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain dans un réacteur tubulaire à lit fixe, fonctionnant en circuit fermé et modélisation des procédés circuit ouvert* », mémoire de fin d'étude.
- [70] **M.O.S.O Kankou.**, (2004). «*Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie - étude en laboratoire du comportement de deux pesticides*», thèse de doctorat, université de Limoges,
- [71] **Etienne**, «*Adsorption* », technique de l'ingénieur, J 2730, 1988
- [72] **P. Molle**, «*Filtres plantes de roseaux : limites hydrauliques et rétention du phosphore*», thèse doctorat, université de Montpellier II, 2003.
- [73] **D. Das. D ., J. Pradhan, S. Nath Das, and R. Sing Thakur**, (2000) «*Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon*», *Journal of colloid and interface science*, 232 235-240.
- [74] **L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk and R. Capart** (2005), *Powder Technology*, 157, p 48.
- [75] **N. Akou.**, (2009). «*Etude des métaux lourds par la poudre des coquillages de la cote de Bejaia* », université de Bejaia,
- [38] **Fierro. V**, «*Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH*», *Microporous and Mesoporous Materials* 101, 419-431, 2007.
- [39] **Batzias. F.A et Sidiras. D.K**, (2007).«*Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems*», *bioresource technology* 98, 1208-1217,
- [76] **R. Boussahel**, (2001). *Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination*, Thèse de doctorat. Université De Limoges France.
- [77] **A. Boussif**, (2009). *Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre*, thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique Alger.
- [78] **Y.H. Huang, S.T. Tsai, Y.F. Huang, C.Y. Chen**, (2007) «*Degradation of commercial azo dye reactive black 13 in photo/ferrioxalate system.* », *Journal of Hazardous Materials*, 382- 388.
- [79] **H.J Hsing, P.C Chiang, E.E Chang, M.Y Chen.** (2007). *The decolourization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: a comparative study.* *Journal of Hazardous Materials*, 8-16.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [80] **S. Chiron, Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E** (2000), *Wat.Res.*, 34, 2366-377.
- [81] **F. Haber Weiss** (1934) *Journal and proceedings of the Royal Society. A*, 134, 332-351.
- [82] **S. Chergui – Bouafia* et R. Alloune** (2007), *Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications*. *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* 163 – 170.
- [83] **N. Hamaidi-Maouche, S. Bourouina-Bacha, F. Oughlis-Hammache** (2009) «*Design of experiments for the modelling of the phenol adsorption process* » *J. Chem. Eng. Data*, (54), p 2874–2880.
- [84] **Goupy. J** (2001). « *Introduction aux plans d'expériences* » 2^e édition, Dunod, Paris,
- [85] **Goupy. J** (1999). « *Plans d'expériences pour surface de réponse* » Dunod, Paris,
- [86] **A. Tassist**, (2009). *Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Thèse de doctorat. ENP- Alger
- [87] **L. Addour, D. Belhocine, N. Boudries, Y. Comeau, A. pauss, N. Mameri**. (1999), *zinc uptake by Streptomyces rimosus biomass using a packed-bed column*. *J Chem Technol Biotechnol*; 74: 1089 – 1095.
- [88] **C. Lasse**. *Analyse des boues*, Analyse chimique ; Tome N°2.
- [89] **U.V. Naidu, T. Gangaiah, P. Ramadevi, K. Sessaiah, G. R. K Naidu**, (1990). *Photometric determination of malathion with molybdenum*. *Talanta*, 37, 761-762.
- [90] **M.Y. A. Mollah, S.R. Pathak, P.K. Patil. M. Vayuvegula. T.S. Agrawal. J.A. Gomes. M. Kesmez, D.L. Cocke** (2004), *Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes*. *Journal of Hazardous Materials*, 165-171.
- [91] **M.M Emamjomeh., M Sivakumar**, (2008). *Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor*, *Journal of Environmental Management*, 90, 1204–1212.
- [92] **P. K. Holt. W. B. Geoffrey. A. Cynthia**. (2005). *The future for electrocoagulation as a localised Water Treatment Technology*, *Chemosphere*, 59 355-367,
- [93] **N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou** (1998). *Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes*. *Water research*, 1604-1612.
- [94] **R.T. Foley**, (1986) *Localized corrosion of aluminum alloys: A review*. *Corrosion*, 42: 277–288.
- [95] **W-L. Chou**, (2010) *Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation*. *J. Hazard. Mater.*, 177: 842–850.
- [96] **O.T Can, M. Bayramoglu, M. Kobya** (2003). *Decolourisation of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 3391-3396.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [97] **Z. Zaroual, M. Azzi , N. Saib , E. Chain** (2006). *Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent*, Journal of Hazardous Materials, 131 73-78.
- [98] **M. Bayramoglu, M. Kobya , O.T.Can, M. Sozbir** (2004). *Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater*. Separation and Purification Technology, 117-125.
- [99] **H. Inan, A. Dimoglo, H. Simsek, M. Karpuzcu,** (2004) *Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation*. Separation and Purification Technology 36: 23–31.
- [100] **W. LemLikchi, S. Khaldi, O. Mecherri, H. Lounici, N. Drouiche,** (2012). *Degradation of C.I. Disperse Red 167 azo dye by bipolar electrocoagulation*. Separation Science and Technology 47
- [101] **F. Hanafi, N. Sadif O. Assobhei, M. Mountadar** (2009) *Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium*. Journal of Water Science, 22, p. 473-485
- [102] **F. Edeline** (1996). *L'épuration physico- chimique des eaux*. Editions Cebedoc, Liège,
- [103] **M. Benajah** (2007). *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur Air lift*. Thèse d'état, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse
- [104] **L. Sanchez-Calvo, J.P. Leclerc, G. Tanguy, M.C. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, A. Rostan, F. Lopicque,** (2003) *An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD*. Environmental Progress, 22: 57–65.
- [105] **N. Daneschvar, H. Ashassi-sorkhabi, A. tizpar** (2003) *Decolourization of orange II by electrocoagulation method*. Separation and Purification Technology, 153-162
- [106] **M. Kobya, O.T Can , M. Bayramoglu** (2003). *Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes*. Journal of Hazardous Materials, 163-178.
- [107] **R. R Babu, NS hadrina rayana, K.M Meera, S. Begum, and N. Anantharaman,** (2007). *Treatment Of tannery wastewater by electrocoagulation*, J. of the Univ. of Chem. Tech. and Meta. 42(2): 201-206.
- [108] **M. Kobya, E. Demirbas, O.T Can, M. Bayramoglu** (2006). *Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials, 183-188.
- [109] **N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E Belgaied.** (2004). *Treatment of electropolating wastewater containing Cu 2+, Zn 2+ and Cr 3+ by electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials, 207-213.
- [110] **C.P Nanseu-Njiki, S.R Tchamango, P.C Ngom, A. Darchen, E. Ngameni.** (2009). *Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*. Journal of Hazardous Materials., 168: 1430–1436.
- [111] **J.Y Song, H. Zhiqiao, Q. Jianping, C. Jianmeng.** (2008). *Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ozone-enhanced electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials., 152: 204–210.
- [112] **D. Ghosh, H. Solanki, M.K Purkait**, (2008). *Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique*. Journal of Hazardous Materials 155: 135–143.
- [113] **Wang** (2007), Journal Chemicals reviews, 108, 814.
- [114] **A. Ramesh, D.J. Lee , J.W.C. Wong** (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 291, Issue 2, Pages 588–592
- [115] **A. Zeid . Al Othman , A. Hashem and M.A. Habila** (2011), Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes, *Molecules*, 16, 10443-10456
- [116] **P. Simmons, J. M. Tobin and I. Singleton** (1995). Considerations on the use of Commercially Available yeast Biomass for the Treatment of metal containing, effluents. *Journal of Industrial Microbiology*; 14: 240 – 246,
- [117] **L. Addour, N. Mameri, N. Boudries, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib, and A. Pauss** (1999). *Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving Streptomyces rimosus*. *Water Research*. 33, 6, 1345-1354.
- [118] **T.H Baig, A.E Tiemann and J.L Gardea-Torresdey** (1999). *Adsorption of heavy metal ions by the biomass of Solanum elaeagnifolium*. Proceedings of the 1999. Conference on Hazardous Waste Research. University of Texas, El Paso.
- [119] **T. C. Zerarka** (1994). *Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques*. Ed. OPU. Alger,
- [120] **Y. Bal, K. E. Bal, O. L. Bouamrane, A. Lallam** (2006). *Copper (II) uptake by Pleurotus mutilus biomass, chitin and chitosan*; Minerals Engineering; pp 1-3.
- [121] **M. Dakiky., M. Khamis, A. Manasser, M. Mereb** (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents *Adv.Environ.Res.* , 6,533-540.
- [122] **J. Marin** (2001). *Elimination de cations 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 Doctorat de l'Université de Limoges - France N° d'ordre : 44-2001.
- [123] **M. Chaker Ncibi, B. Mahjoub, M.Seffen** (2008). *Etude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : posidonia oceanica (L.) Delile*. Ecole préparatoire aux académies militaires, Sousse 4000, Tunisie.
- [124] **D.Park, Y.S.Yun et J.M.Park** (2005). *Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics*. *Process Biochemical.*, 40, 2559-2565.

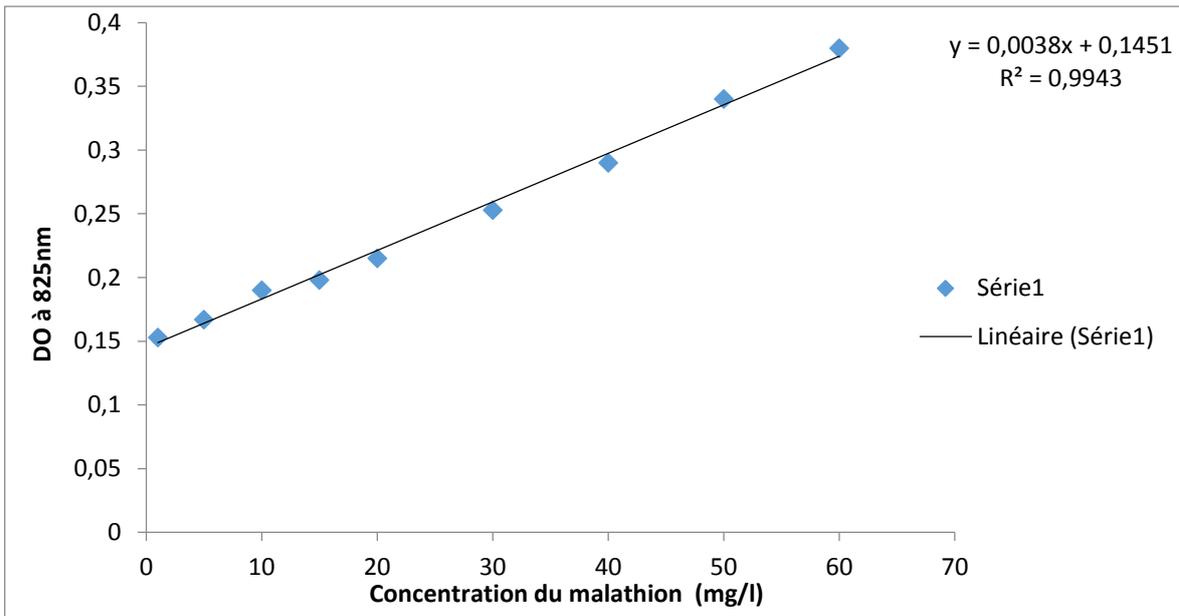
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [125] **A. Kogek and A. Pavko** (2001). *Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized Rhizopus nigricans pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed-columns*; Chem. Biochem.Eng; 15, 2: 75-79.
- [126] **M. El Ouardi, S. Alahiane, S. Qourzal, A. Abaamrane, A. Assabbane, J. Douch** (2013). *Removal of Carbaryl Pesticide from Aqueous Solution by Adsorption on Local Clay in Agadir*. **American Journal of Analytical Chemistry** Vol.4 No.7A, Pub. Date: July 5.
- [127] **J. M. Salman and K. A. Al-Saad** (2012), *Adsorption of 2 dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon equilibrium kinetic and thermodynamic studies*. International Journal of Chemical Sciences, Vol. 10, No. 2, pp. 677-690.
- [128] **M. Bakhti, A. Selatnia, A. Chahboub, A. Chergui** (2005). *Biosorption des ions Fe^{2+} d'une solution aqueuse par une biomasse morte Streptomyces rimosus*. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- [129] **C. Garon-Boucher**. (2003). *Contribution a l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses ; caractérisation physico-chimique et hydrodynamique* ; Thèse de Doctorat. Université de Joseph Fourier; Grenoble I;
- [130] **S.G Walker, C.A Flemming, F.G Ferris, T.J Beveridge et G.W Bailey** (1989). *Physicochemical interaction of Escherichia coli cells envelopes and Bacillus subtilis cell walls with two clays and ability of the composite to immobilize heavy metal from solution*. App. Environ. Microbiol., 55, 11 : 2976-2984
- [131] **N. Senesi** (1992). « *Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances* ». The Science of the Total Environment, 123/124: p. 63-76.
- [132] **A.L.Batiska Marulanda and S.W.Harkum** (1999). *Removal of copper and Aluminium ions from solution by immobilized cyanidium caldarium*; Technical completion Report; New Mexico Waste-management education and research consortium
- [133] **HSDB** (December 1998). *Hazardous Substances Data Bank*. Usnational library of medicine In CHEM Source/référence CHIMIE (CD-ROM). Adresse : CCHST (Centre Canadien d'Hygiène et de sécurité au Travail), Hamilton, Ontario.
- [134] **L.Deng, Y.Su, H.Su, X.Wang, X.Zhu**, (2007). *Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae Cladophora fascicularis*. Journal of Hazardous Materials; 143,pp 220-225
- [135] *Fiche technique du Malathion*.
- [136] **A. Chergui** (2008). *Biosorption et electrooxydation dans les traitements des eaux cyanurés*. Thèse de doctorat. . Ecole Nationale Polytechnique- Alger.
- [137] **J. Kevin and T. Tham Pham** (1995), *Effect of anaerobic sludge source and condition on biosorption of PCB*. Water Research. Vol 29. Pp 2660-2366.
- [138] **O. Bouras** (2003). *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractéristique* ; Thèse de doctorat, Université de Limoges, Paris.

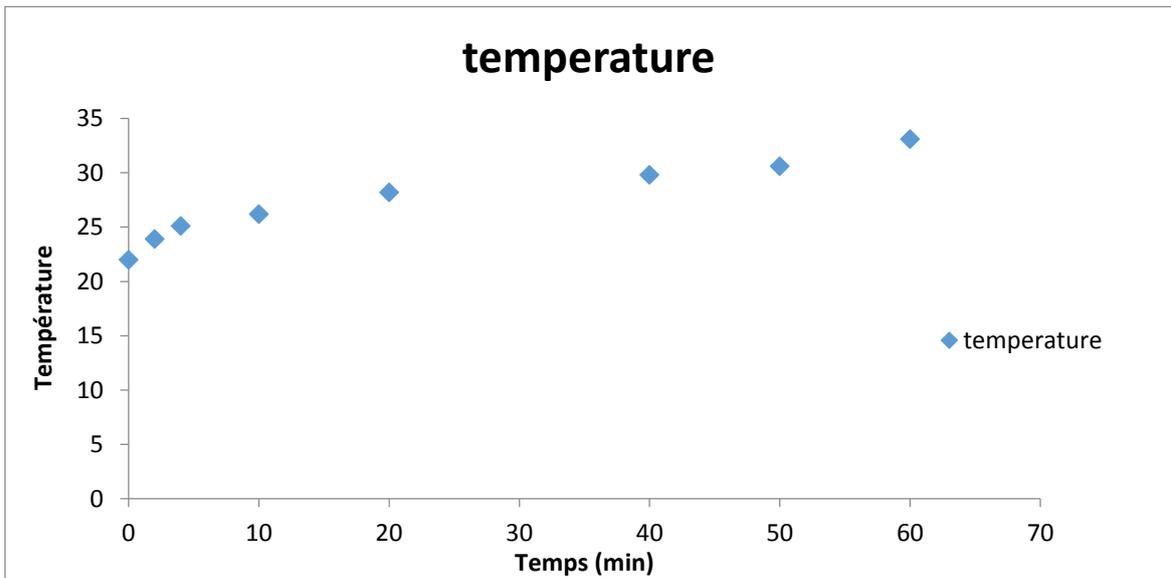
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [139] **M. W. Junga, K. H. Ahna, Y. Leea, K. P. Kimb, J. S. Rheec, J. T. and Parkd, K. J. Paengb** (2001). *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons GAC*; *Microchemical Journal* 707, pp 123_131.
- [140] **C.E. Chitour** (2004), *Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, Vol 2, OPU, Alger.
- [141] **A. Sari, M. Tuzen** (2009), *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminium biosorption from aqueous solution by brown algae (Padina Pavonica) biomass* *Journal Hazardous. Materials.* 171, 973-979.
- [142] **A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen, M. Soylak** (2009), *Biosorption of palladium (II) from aqueous solution by moss (Racomitrium Lanuginosum) biomass : Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, *Journal Hazardous Materials* 162, 874-879.
- [143] **j. Yang and B. Volesky** (1999), *Biosorption and Elution of Uranium with Seaweed Biomass*, *Internat, Biohydrometallurgy Symposium Proceedings B* 483-492.

Annexes



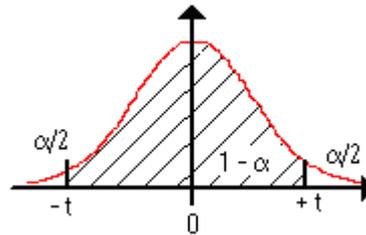
Courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration du malathion



Evolution de la température au cours de l'électrocoagulation

Table de la Loi de Student

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à v degrés de liberté : valeur t ayant la probabilité α d'être dépassée en valeur absolue : $P(-t < T < t) = 1 - \alpha$.
 Ou : $P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$



	α bilatéral		$1 - \alpha / 2$ (unilatéral)		v (degré de liberté)
--	--------------------	--	----------------------------------	--	------------------------

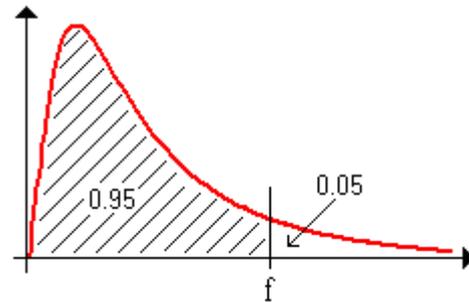
	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.9975	0.9995
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656	127.32	636.58
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925	14.089	31.6
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408	7.4532	12.924
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545	3.4284	4.3178
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403
15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467	3.286	4.0728
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208	3.252	4.0149

17	0.127 6	0.257 3	0.391 9	0.534 4	0.689 2	0.863 3	1.069	1.333 4	1.739 6	2.109 8	2.566 9	2.898 2	3.222 4	3.965 1
18	0.127 4	0.257 1	0.391 5	0.533 8	0.688 4	0.862	1.067 2	1.330 4	1.734 1	2.100 9	2.552 4	2.878 4	3.196 6	3.921 7
19	0.127 4	0.256 9	0.391 2	0.533 3	0.687 6	0.861	1.065 5	1.327 7	1.729 1	2.093	2.539 5	2.860 9	3.173 7	3.883 3
20	0.127 3	0.256 7	0.390 9	0.532 9	0.687	0.86	1.064	1.325 3	1.724 7	2.086	2.528	2.845 3	3.153 4	3.849 6
21	0.127 2	0.256 6	0.390 6	0.532 5	0.686 4	0.859 1	1.062 7	1.323 2	1.720 7	2.079 6	2.517 6	2.831 4	3.135 2	3.819 3
22	0.127 1	0.256 4	0.390 4	0.532 1	0.685 8	0.858 3	1.061 4	1.321 2	1.717 1	2.073 9	2.508 3	2.818 8	3.118 8	3.792 2
23	0.127 1	0.256 3	0.390 2	0.531 7	0.685 3	0.857 5	1.060 3	1.319 5	1.713 9	2.068 7	2.499 9	2.807 3	3.104	3.767 6
24	0.127	0.256 2	0.39	0.531 4	0.684 8	0.856 9	1.059 3	1.317 8	1.710 9	2.063 9	2.492 2	2.797	3.090 5	3.745 4
25	0.126 9	0.256 1	0.389 8	0.531 2	0.684 4	0.856 2	1.058 4	1.316 3	1.708 1	2.059 5	2.485 1	2.787 4	3.078 2	3.725 1
26	0.126 9	0.256	0.389 6	0.530 9	0.684	0.855 7	1.057 5	1.315	1.705 6	2.055 5	2.478 6	2.778 7	3.066 9	3.706 7
27	0.126 8	0.255 9	0.389 4	0.530 6	0.683 7	0.855 1	1.056 7	1.313 7	1.703 3	2.051 8	2.472 7	2.770 7	3.056 5	3.689 5
28	0.126 8	0.255 8	0.389 3	0.530 4	0.683 4	0.854 6	1.056	1.312 5	1.701 1	2.048 4	2.467 1	2.763 3	3.047	3.673 9
29	0.126 8	0.255 7	0.389 2	0.530 2	0.683	0.854 2	1.055 3	1.311 4	1.699 1	2.045 2	2.462	2.756 4	3.038	3.659 5
30	0.126 7	0.255 6	0.389	0.53	0.682 8	0.853 8	1.054 7	1.310 4	1.697 3	2.042 3	2.457 3	2.75	3.029 8	3.646
31	0.126 7	0.255 5	0.388 9	0.529 8	0.682 5	0.853 4	1.054 1	1.309 5	1.695 5	2.039 5	2.452 8	2.744	3.022 1	3.633 5
32	0.126 7	0.255 5	0.388 8	0.529 7	0.682 2	0.853	1.053 5	1.308 6	1.693 9	2.036 9	2.448 7	2.738 5	3.014 9	3.621 8
33	0.126 6	0.255 4	0.388 7	0.529 5	0.682	0.852 6	1.053	1.307 7	1.692 4	2.034 5	2.444 8	2.733 3	3.008 2	3.610 9
34	0.126 6	0.255 3	0.388 6	0.529 4	0.681 8	0.852 3	1.052 5	1.307	1.690 9	2.032 2	2.441 1	2.728 4	3.002	3.600 7
35	0.126 6	0.255 3	0.388 5	0.529 2	0.681 6	0.852	1.052	1.306 2	1.689 6	2.030 1	2.437 7	2.723 8	2.996 1	3.591 1
36	0.126 6	0.255 2	0.388 4	0.529 1	0.681 4	0.851 7	1.051 6	1.305 5	1.688 3	2.028 1	2.434 5	2.719 5	2.990 5	3.582 1
37	0.126 5	0.255 2	0.388 3	0.528 9	0.681 2	0.851 4	1.051 2	1.304 9	1.687 1	2.026 2	2.431 4	2.715 4	2.985 3	3.573 7
38	0.126 5	0.255 1	0.388 2	0.528 8	0.681	0.851 2	1.050 8	1.304 2	1.686	2.024 4	2.428 6	2.711 6	2.980 3	3.565 7
39	0.126 5	0.255 1	0.388 2	0.528 7	0.680 8	0.850 9	1.050 4	1.303 6	1.684 9	2.022 7	2.425 8	2.707 9	2.975 6	3.558 1
40	0.126 5	0.255	0.388 1	0.528 6	0.680 7	0.850 7	1.05	1.303 1	1.683 9	2.021 1	2.423 3	2.704 5	2.971 2	3.551
41	0.126 4	0.255	0.388	0.528 5	0.680 5	0.850 5	1.049 7	1.302 5	1.682 9	2.019 5	2.420 8	2.701 2	2.967	3.544 3

42	0.126 4	0.255	0.388	0.528 4	0.680 4	0.850 3	1.049 4	1.302	1.682	2.018 1	2.418 5	2.698 1	2.963	3.537 7
43	0.126 4	0.254 9	0.387 9	0.528 3	0.680 2	0.850 1	1.049 1	1.301 6	1.681 1	2.016 7	2.416 3	2.695 1	2.959 2	3.531 6
44	0.126 4	0.254 9	0.387 8	0.528 2	0.680 1	0.849 9	1.048 8	1.301 1	1.680 2	2.015 4	2.414 1	2.692 3	2.955 5	3.525 8
45	0.126 4	0.254 9	0.387 8	0.528 1	0.68	0.849 7	1.048 5	1.300 7	1.679 4	2.014 1	2.412 1	2.689 6	2.952 1	3.520 3
46	0.126 4	0.254 8	0.387 7	0.528 1	0.679 9	0.849 5	1.048 2	1.300 2	1.678 7	2.012 9	2.410 2	2.687	2.948 8	3.514 9
47	0.126 3	0.254 8	0.387 7	0.528	0.679 7	0.849 3	1.048	1.299 8	1.677 9	2.011 7	2.408 3	2.684 6	2.945 6	3.509 9
48	0.126 3	0.254 8	0.387 6	0.527 9	0.679 6	0.849 2	1.047 8	1.299 4	1.677 2	2.010 6	2.406 6	2.682 2	2.942 6	3.505
49	0.126 3	0.254 7	0.387 6	0.527 8	0.679 5	0.849	1.047 5	1.299 1	1.676 6	2.009 6	2.404 9	2.68	2.939 7	3.500 5
50	0.126 3	0.254 7	0.387 5	0.527 8	0.679 4	0.848 9	1.047 3	1.298 7	1.675 9	2.008 6	2.403 3	2.677 8	2.937	3.496
60	0.126 2	0.254 5	0.387 2	0.527 2	0.678 6	0.847 7	1.045 5	1.295 8	1.670 6	2.000 3	2.390 1	2.660 3	2.914 6	3.460 2
70	0.126 1	0.254 3	0.386 9	0.526 8	0.678	0.846 8	1.044 2	1.293 8	1.666 9	1.994 4	2.380 8	2.647 9	2.898 7	3.435
80	0.126 1	0.254 2	0.386 7	0.526 5	0.677 6	0.846 1	1.043 2	1.292 2	1.664 1	1.990 1	2.373 9	2.638 7	2.887	3.416 4
90	0.126	0.254 1	0.386 6	0.526 3	0.677 2	0.845 6	1.042 4	1.291	1.662	1.986 7	2.368 5	2.631 6	2.877 9	3.401 9
100	0.126	0.254	0.386 4	0.526 1	0.677	0.845 2	1.041 8	1.290 1	1.660 2	1.984	2.364 2	2.625 9	2.870 7	3.390 5
110	0.126	0.254	0.386 3	0.525 9	0.676 7	0.844 9	1.041 3	1.289 3	1.658 8	1.981 8	2.360 7	2.621 3	2.864 8	3.381 1
120	0.125 9	0.253 9	0.386 2	0.525 8	0.676 5	0.844 6	1.040 9	1.288 6	1.657 6	1.979 9	2.357 8	2.617 4	2.859 9	3.373 4
130	0.125 9	0.253 9	0.386 2	0.525 7	0.676 4	0.844 4	1.040 6	1.288 1	1.656 7	1.978 4	2.355 4	2.614 2	2.855 7	3.367
140	0.125 9	0.253 8	0.386 1	0.525 6	0.676 2	0.844 2	1.040 3	1.287 6	1.655 8	1.977 1	2.353 3	2.611 4	2.852 2	3.361 3
infini (loi normale)	0.125 7	0.253 3	0.385 3	0.524 4	0.674 4	0.841 6	1.036 4	1.281 6	1.644 9	1.96	2.326 4	2.575 9	2.807 2	3.290 8

Table : Loi de Fisher-Snedecor

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor $F(v_1; v_2)$ ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée



v1 : degrés de liberté du numérateur																																																																			
v2 : degrés de liberté du dénominateur																																																																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	120	150	200	300	400	500	1000																											
1		16.4	19.0	20.0	20.5	20.8	21.0	21.1	21.2	21.3	21.4	21.5	21.6	21.7	21.8	21.9	22.0	22.1	22.2	22.3	22.4	22.5	22.6	22.7	22.8	22.9	23.0	23.1	23.2	23.3	23.4	23.5	23.6	23.7	23.8	23.9	24.0	24.1	24.2	24.3	24.4	24.5	24.6	24.7	24.8	24.9	25.0																				
2		18.5	21.0	21.6	22.0	22.3	22.5	22.7	22.8	22.9	23.0	23.1	23.2	23.3	23.4	23.5	23.6	23.7	23.8	23.9	24.0	24.1	24.2	24.3	24.4	24.5	24.6	24.7	24.8	24.9	25.0	25.1	25.2	25.3	25.4	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0																
3		19.9	22.3	22.8	23.2	23.5	23.7	23.9	24.0	24.1	24.2	24.3	24.4	24.5	24.6	24.7	24.8	24.9	25.0	25.1	25.2	25.3	25.4	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0								
4		21.0	23.0	23.5	23.9	24.2	24.4	24.6	24.7	24.8	24.9	25.0	25.1	25.2	25.3	25.4	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0	29.1	29.2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.7	29.8	29.9	30.0					
5		21.6	23.5	24.0	24.4	24.7	24.9	25.1	25.2	25.3	25.4	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0	29.1	29.2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.7	29.8	29.9	30.0	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5	30.6	30.7	30.8	30.9	31.0
6		22.0	23.8	24.3	24.7	25.0	25.2	25.4	25.5	25.6	25.7	25.8	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0	29.1	29.2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.7	29.8	29.9	30.0	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5	30.6	30.7	30.8	30.9	31.0			
7		22.3	24.1	24.6	25.0	25.3	25.5	25.7	25.8	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0	29.1	29.2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.7	29.8	29.9	30.0	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5	30.6	30.7	30.8	30.9	31.0						
8		22.5	24.3	24.8	25.2	25.5	25.7	25.9	26.0	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0	29.1	29.2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.7	29.8	29.9	30.0	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5	30.6	30.7	30.8	30.9	31.0								
9		22.7	24.5	25.0	25.4	25.7	25.9	26.1	26.2	26.3	26.4	26.5	26.6	26.7	26.8	26.9	27.0	27.1	27.2	27.3	27.4	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9	28.0	28.1	28.2	28.3	28.4	28.5	28.6	28.7	28.8	28.9	29.0	29.1	29.2	29.3	29.4	29.5	29.6	29.7	29.8	29.9	30.0	30.1	30.2	30.3	30.4	30.5	30.6	30.7	30.8	30.9	31.0										

27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.43	2.31	2.21	2.12	2.04	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96
28	4.20	3.34	2.95	2.72	2.56	2.42	2.30	2.20	2.11	2.03	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
29	4.18	3.33	2.94	2.71	2.55	2.41	2.29	2.19	2.10	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
30	4.17	3.32	2.93	2.70	2.54	2.40	2.28	2.18	2.09	2.01	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
32	4.15	3.30	2.91	2.68	2.52	2.38	2.26	2.16	2.07	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
34	4.13	3.28	2.89	2.66	2.50	2.36	2.24	2.14	2.05	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
36	4.11	3.26	2.87	2.64	2.48	2.34	2.22	2.12	2.03	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
38	4.10	3.25	2.86	2.63	2.47	2.33	2.21	2.11	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
40	4.09	3.24	2.85	2.62	2.46	2.32	2.20	2.10	2.01	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
42	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.31	2.19	2.09	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
44	4.07	3.22	2.83	2.60	2.44	2.30	2.18	2.08	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
46	4.06	3.21	2.82	2.59	2.43	2.29	2.17	2.07	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
48	4.05	3.20	2.81	2.58	2.42	2.28	2.16	2.06	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
50	4.04	3.19	2.80	2.57	2.41	2.27	2.15	2.05	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
55	4.02	3.17	2.77	2.54	2.38	2.24	2.12	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
60	4.00	3.15	2.74	2.51	2.35	2.21	2.09	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	
65	3.99	3.14	2.73	2.50	2.34	2.20	2.08	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	

70	3.98	3.91	2.74	2.50	2.35	2.21	2.07	2.00	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93
75	3.97	3.91	2.73	2.49	2.34	2.20	2.06	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92	
80	3.96	3.91	2.72	2.48	2.33	2.19	2.05	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92		
85	3.95	3.91	2.71	2.47	2.32	2.18	2.04	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
90	3.95	3.90	2.71	2.47	2.32	2.18	2.04	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
95	3.94	3.90	2.70	2.46	2.31	2.17	2.03	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
100	3.94	3.90	2.70	2.46	2.31	2.17	2.03	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
125	3.92	3.90	2.68	2.44	2.29	2.15	2.01	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
150	3.90	3.90	2.66	2.42	2.27	2.13	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
200	3.89	3.90	2.65	2.41	2.26	2.12	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
300	3.88	3.90	2.64	2.40	2.25	2.11	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
500	3.87	3.90	2.63	2.39	2.24	2.10	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
1000	3.86	3.90	2.62	2.38	2.23	2.09	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			
2000	3.85	3.90	2.61	2.37	2.22	2.08	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.97	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.92			

STRUCTURE DES ALIASES**Tableau** : Tableau de la structure des aliases.

$I = x_1 * x_2 * x_3 * x_4 * x_5$	$x_1 = x_2 * x_3 * x_4 * x_5$	$x_2 = x_1 * x_3 * x_4 * x_5$	$x_3 = x_1 * x_2 * x_4 * x_5$
$x_4 = x_1 * x_2 * x_3 * x_5$	$x_5 = x_1 * x_2 * x_3 * x_4$	$x_1 * x_2 = x_3 * x_4 * x_5$	$x_1 * x_3 = x_2 * x_4 * x_5$
$x_1 * x_4 = x_2 * x_3 * x_5$	$x_1 * x_5 = x_2 * x_3 * x_4$	$x_2 * x_3 = x_1 * x_4 * x_5$	$x_2 * x_4 = x_1 * x_3 * x_5$
$x_2 * x_5 = x_1 * x_3 * x_4$	$x_3 * x_4 = x_1 * x_2 * x_5$	$x_3 * x_5 = x_1 * x_2 * x_4$	$x_4 * x_5 = x_1 * x_2 * x_3$