

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Unité de Recherche en Ingénierie & Environnement (URIE)

Thèse de Doctorat en Sciences
en Génie de l'Environnement

Traitement de l'eau polluée par les pesticides

Mme Ouiza KITOUS

Sous la direction de M. Nabil MAMERI Professeur

Présentée et soutenue publiquement le 10 juin 2015

Composition du jury :

Présidente	Mme SOUABI Fatiha	Professeur	E NP
Rapporteur	Mr MAMERI Nabil	Professeur	E NP
Examineurs	Mr AHMED-ZAÏD Toudert	Professeur	E NP
	Mr AIT AMMAR Hamid	Professeur	USTHB
	Mr ABDESMED Djamel	Professeur	USTHB
	Mr SAHMOUN Amar	Professeur	UMMTO

ENP 2015

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Unité de Recherche en Ingénierie & Environnement (URIE)

Thèse de Doctorat en Sciences
en Génie de l'Environnement

Traitement de l'eau polluée par les pesticides

Mme Ouiza KITOUS

Sous la direction de M. Nabil MAMERI Professeur

Présentée et soutenue publiquement le 10 juin 2015

Composition du jury :

Présidente	Mme SOUABI Fatiha	Professeur	E NP
Rapporteur	Mr MAMERI Nabil	Professeur	E NP
Examineurs	Mr AHMED-ZAÏD Toudert	Professeur	E NP
	Mr AIT AMMAR Hamid	Professeur	USTHB
	Mr ABDESMED Djamel	Professeur	USTHB
	Mr SAHMOUN Amar	Professeur	UMMTO

ENP 2015

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة من جهة وضع تقنية جديدة لنزع المبيدات الموجودة في المياه السطحية المسماة "كهروامتزاز" هذه الأخيرة هي عبارة عن إدماج تقنيتين "امتزاز" الميترابوزين على قناة بها حبيبات الفحم المنشط وتطبيق فرق كمون كهروكيميائي , ومن جهة أخرى وضع تقنية جديدة لتحسين إمكانيات حبيبات الفحم المنشط المسماة "تقنية الكهروتنشيط" المبنية على أساس إدماج تقنيتين تطبيق فرق كمون كهر وكيميائي على فحم منشط وامتزاز الميترابوزين على فحم منشط. تطرقنا إلى دراسة تأثير بعض العوامل المخبرية :

كهروامتزاز: شدة فرق الكمون المطبق, درجة التسرب و تركيز الاولي للمبي.
كهر وتنشيط: شدة فرق الكمون المطبق كمية الميترابوزين, كمية الفحم المنشط كهربائي, الوقت اللازم لكهروتنشيط الفحم و درجة الملوحة
يفضل تقنية الكهر وامتزاز استطعنا تحسين إمكانيات قدرة الامتزاز بحوالي تقريبا 100%, مقارنة مع التقنية الكلاسيكية بتطبيق فرق كمون كهر وكيميائي مقدر ب - 50 ميل فولط/قطب كلوري متر مركز قدر التحسن في حالة استعمال الكهروتنشيط ب38% وهذا عند تطبيق فرق الكمون الكهروكيميائي- ميل فولط/قطب كلوري متر مركز أعطى نموذج الدرجة الأولى على اتفاق جيد بين البيانات التجريبية و نتائج النموذج مع معامل ارتباط أكبر من 0.95 . وقد أظهرت هذه النماذج أن الكهروتنشيط أدى إلى زيادة كبيرة في التوابت الحركية وتسريع عملية الامتزاز.

كلمات مفاتيح :

كهر وامتزاز, كهر وتنشيط, امتزاز الكلاسيكي, فرق كمون الكهروكيميائي, حبيبات الفحم المنشط, مبيد ميترابوزين, معالجة المياه, النمذجة, تصميم مضروب

Abstract:

The present work deals with the Metribuzin removal from aqueous solutions in a batch and continuous mode using electrosorption and electroactivation technique. In the first part, we were interested at the electrosorption technique, which is based on the combination of two processes: The adsorption of Metribuzin into activated granular carbon (GAC) column and the application of the electrical potential. In the second part, we are studied a novel technique called "electroactivation": It is an increase of the performance of the GAC based on application of an electric field, which ameliorate significantly the capacity of this adsorbent.

In electrosorption, the effects of various experimental parameters (Electrochemical potential, volumetric flow and initial Metribuzin concentration) on the removal efficiency were investigated. In electroactivation, the optimum activation parameters (potential and contact time) were determined and the effect of various experimental parameters (GAC concentration ratio C_p/C_{GAC}) and ionic strength was determined on the adsorption capacities of the electroactivation granular carbon and conventional GAC.

The resultants obtained show that the electrosorption technique is more efficient than the classical one in all cases. It was increased by more than 100% when the optimum electrical potential -50mV/SCE was applied in comparison to the conventional GAC column in similar experimental. The increase of about 38% was realised with the electroactivation, and this for an electrochemical potential of -200mV/SCE. And to well consolidate the beneficial effect of the electrochemical potential, we used a full factorial design 2^2 . Indeed the electrochemical potential has a significant effect in the first half hour of the adsorption of Metribuzin on GAC. The first-order model gave a good agreement between experimental data and model results with a correlation factor higher than 0.95. This modelling showed that electro-activation led to a significant increase in the kinetic constants and accelerates the adsorption process.

Key word: Activated carbon in grain, pesticide, Metribuzin, adsorption, electroactivation, electrochemical potential, water treatment, optimisation, modelling, factorial design.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail est l'étude d'une part de la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'élimination des pesticides présents dans les eaux de surface, appelée « Electrosorption ». Cette technique est basée sur la combinaison de deux procédés : l'adsorption de la Métribuzine sur colonne de charbon actif en grains (CAG) et l'application d'un potentiel électrochimique. D'autre part, la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'amélioration des performances d'un CAG, appelée « Electroactivation », qui est basée sur deux procédés : L'application d'un potentiel électrochimique sur un CAG et l'adsorption de la Métribuzine sur ce charbon électroactivé. L'influence de certains paramètres en électrosorption a été étudiée à savoir : Le potentiel électrochimique appliqué, le débit de percolation et la concentration initiale en pesticide. En électroactivation, le potentiel électrochimique appliqué, le temps d'électroactivation, le Ratio $R = C_{\text{Pesticide}}/C_{\text{CAG}}$ ainsi que la salinité, ont été traités. Grâce au procédé d'électrosorption nous avons pu améliorer les performances de la capacité d'adsorption d'environ 100% par rapport au procédé classique avec un potentiel électrochimique de -50mV/ECS et dans le cas de l'électroactivation l'amélioration est de l'ordre de 38% avec un potentiel électrochimique de -200mV/ECS.

Et pour bien consolider l'effet bénéfique du potentiel électrochimique, nous avons utilisé un plan factoriel complet 2^2 . Effectivement le potentiel électrochimique a un effet significatif durant la première demi heure de l'adsorption de la Métribuzine sur CAG. Le modèle de premier ordre a donné un bon accord entre les données expérimentales et les résultats du modèle avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,95. Cette modélisation a montré que l'électroactivation conduit à augmenter de manière significative les constantes cinétiques et d'accélérer le processus d'adsorption.

Mots clés : Electrosorption, électroactivation, adsorption classique, potentiel électrochimique, charbon actif en grains, pesticide, Métribuzine, traitement de l'eau, optimisation, modélisation, plan factoriel.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Tous ceux qui me sont chers



Ouiza

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau de l'Unité de Recherche en Ingénierie & Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (URIE/ENP).

Parvenu enfin au terme de cette thèse, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur MAMERI Nabil, Professeur à l'ENP, de m'avoir accepté au sein de son équipe, pour son suivi scientifique, ses qualités humaines, son enthousiasme de chercheur, son aide, son soutien et de m'avoir défendu dans des moments très difficiles tout au long de ces années de recherche, pour mener à terme ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Madame SOUAFI Fatima, Professeur à l'ENP pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux Professeurs, Monsieur AHMED-ZAID Toudert de l'ENP, monsieur SAHMOUN Amar de l'UMMO, Monsieur AIT AMMAR Hamid et Monsieur ABDESMED Djamel de l'USTHB, pour l'honneur qu'ils m'ont fait et l'intérêt qu'ils ont manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Je remercie très chaleureusement Monsieur BENYOUCHE El Hadi, Professeur à l'ENP, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la nouvelle approche du plan expérimentale. Il m'est agréable de lui exprimer ma sincère reconnaissance et mon profond respect.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance au professeur LOUNICI Hakim de l'université de Bouira, pour ses précieuses directives et sa disponibilité qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, et particulièrement Melles Hamadou Hanane et Cheikh Assira.

Enfin je remercie sincèrement toute les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense à tous les membres de l'Unité Urie (Mme N. Abdi, Mr H. Grib, Mr M. Drouiche.....) pour l'ambiance cordiale et l'aide qu'ils m'ont apporté à tout moment tout en espérant partager encore des travaux communs.

SOMMAIRE

Liste des tableaux
Liste des figures
Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE	14
------------------------------------	-----------

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES PESTICIDES

I.1- Généralité.....	18
I.2 -Définition des pesticides.....	19
I.3- Classification des pesticides	19
I.4 -Utilisation et modes d'action des pesticides	22
I.5- Utilité et nécessité d'emploi des pesticides	24
I.6- Utilisation des pesticides en Algérie.....	25
I.7- Choix et utilisation des pesticides.....	26
I.8- Solubilité des pesticides.....	26
I.9- Persistance des pesticides dans l'eau	27
I.10- Toxicité et devenir des pesticides	27
I.11- Les normes.....	29
I.12- La Métribuzine.....	29
I.13- Effet de la Métribuzine sur la santé	30

CHAPITRE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DE REJETS AQUEUX POLLUES PAR LES PESTICIDES

II.1- Traitements physico-chimiques.....	32
II.1.1- Filtration membranaire	32
II.1.2- Coagulation-Floculation.....	33
II.1.3- Oxydation par ozone et par procédés d'oxydation avancés.....	33
II.1.4- La photolyse par Rayonnement Ultra Violet.....	35
II.1.5- Adsorption sur charbon actif	35
II.2- Traitements biologiques	36
II.2.1- Biodégradation par microorganismes	36
II.2.2- Traitement par lagunage	36
II.2.3- Inconvénients et limites des procédés biologiques.....	37
II.2.4- Quelques travaux de recherche.....	37

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LES TECHNIQUES ELETROCHIMIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

III.1- Définition	39
-------------------------	----

III.2- Les applications de l'adsorption.....	39
III.3- Type d'adsorption	40
III.2.1- Adsorption physique	40
III.3.2- Adsorption chimique.....	40
III.4- Adsorption dynamique.....	41
III.4.1- Définition	41
III.4.2- Méthode de la zone de transfert de matière.....	41
III.4.3- Courbe de percée.....	42
III.5- Les caractéristiques physiques d'un adsorbant	43
III.5.1- Structure poreuse.....	43
III.5.2- Surface spécifique des adsorbants.....	43
III.5.3- Les isothermes d'adsorption	43
III.6- Les modèles d'adsorption	44
III.7- Charbon actif.....	46
III.7.1- Fabrication du charbon actif.....	47
III.7.1.1- Carbonisation	47
III.7.1.2- Activation.....	47
III.7.2- Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs	48
III.7.2.1- Le Charbon Actif en Grains (CAG).....	48
III.7.2.2- Le charbon Actif en poudre (CAP).....	48
III.7.2.3- Le charbon Actif Extrude (CAE).....	48
III.7.3- Propriétés physico-chimiques et caractéristiques.....	49
III.7.3.1- Propriétés texturales	49
III.7.3.2- Propriétés chimiques	49
III.7.4- Structure interne du charbon actif	51
III.7.5- La capacité d'adsorption du CAG.....	51
III.7.6- Régénération du charbon actif	52
III.7.7- Utilisation des charbons actifs dans le traitement des effluents industriels.....	52
III.8- Techniques électrochimiques de traitement des eaux polluées	53
III.8.1- Electrodialyse.....	53
III.8.2- Electroflottation	54
III.8.3- Electrochloration.....	54
III.8.4- Electrophorèse.....	54
III.8.5- Electrocoagulation.....	54
III.8.6- Electrosorption	54
III.8.3- Electroactivation	56

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

IV.1- Description des produits utilisés	59
IV.1.1- Pesticide	59
IV.1.2- Charbon actif en grains	60
IV.2-- Description du matériel utilisé.....	61
IV.3- Méthodologie de travail	63

IV.3.1- Traitement et analyse de la solution chargée en Métribuzine	63
IV.3.2- Montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption.....	64
IV.4- Méthode d'analyse de la Métribuzine	65

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

VOLET 1 : ETUDE DU PROCEDE D'ELECTROSORPTION

V.1-- Adsorption de la Métribuzine sur le CAG en mode batch.....	68
V.2- Optimisation du processus d'électrosorption en mode continu.....	69
V.2.1- Influence du potentiel électrochimique	69
V.2.2- Influence du débit volumique	72
V.2.1- Influence de la concentration initiale	75

VOLET 2 : ETUDE DU PROCEDE D'ELECTROACTIVATION

V.3- Optimisation du processus d'électroactivation du CAG	80
V.3.1- Influence du potentiel électrochimique	80
V.3.2- Influence du temps d'électroactivation	83
V.4- Optimisation du processus d'adsorption de la Métribuzine sur le CAG électroactivé et non électroactivé.....	84
V.4.1- Influence du ratio R en présence et en absence d'une électroactivation	84
V.4.2- Influence de la salinité sur le phénomène d'électroactivation	86
V.4.3- Influence du temps de stockage du CAG électroactivé.....	88

PARTIE NUMERIQUE

CHAPITRE VI : CONCEPTION D'UN PLAN EXPERIMENTAL

VI.1- Introduction.....	93
VI.2- Objectifs.....	93
VI.3- Les paramètres et la fonction-réponse	94
VI.4- Le rapport C/C ₀	94
VI.5- Détermination des paramètres et des intervalles de variation.....	94
VI.6- Construction du modèle mathématique	95
VI.7- Effets des paramètres	97

CHAPITRE VII : MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

CONCLUSION GENERALE..... 107

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 110

ANNEXES..... 125

Liste des Tableaux

Tableau n°	Titre	Page
I.1	Les différentes familles chimiques de pesticides	20
I.2	Pertes annuelles de production potentielle de 3 cultures dues à différents agents	25
I.3	Persistence de certains pesticides dans l'eau	27
III.1	Comparaison entre l'adsorption Physique et chimique	41
III.2	Avantage et inconvénients des deux types de charbon actif	48
IV.1	Principales caractéristiques de la Métribuzine	59
IV.2	Solubilité de la Métribuzine dans quelques solvants	60
IV.3	Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains utilisé	60
IV.4	Matériels utilisés	61
VI.1	Conception d'un plan factoriel 2 ²	93
VI.2	Paramètres et niveaux	94
VI.3	Paramètres de modélisation	95
VI.4	Formules mathématiques pour le calcul des coefficients	95
VI.5	Valeurs des coefficients pour le domaine 1	96
VI.6	Valeurs des coefficients pour le domaine 2	96
VII.1	Paramètres du modèle	104
VII.2	Influence de l'électroactivation sur les paramètres cinétiques	104

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Modèle général d'exposition humaine aux pesticides	18
I.2	Structure générale des organophosphorés	21
I.3	Toxicologie et devenir des pesticides	28
II.1	Oxydation et oxydation avancée	34
III.1	Allure générale des isothermes des sorption	39
III.2	Schéma de l'adsorption physique	40
III.3	Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant	42
III.4	Représentation schématique des différents types de pores	43
III.5	Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches	46
III.6	Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique	50
III.7	Groupements oxygènes à caractère basique	50
III.8	Représentation d'une microstructure de charbon actif	51
IV.1	Procédé d'électrosorption	62
IV.2	Procédé d'adsorption classique	62
IV.3	Description de l'appareil utilisé pour l'électroactivation du CAG	63
V.1	Isotherme d'adsorption de la Métribuzine	68
V.2	Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption de la Métribuzine sur CAG	69
V.3	Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du potentiel électrochimique appliqué	70
V.4	Evolution de la capacité d'adsorption X_p et X_s en fonction du potentiel appliqué	71
V.5	Evolution de la performance du processus d'adsorption en fonction du débit dans le cas de l'adsorption	73
V.6	Influence du débit volumique sur la performance du processus d'électrosorption	73
V.7	Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction du débit	74
V.8	Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction du débit	74
V.9	Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la teneur initiale en pesticide dans le cas de l'adsorption	75
V.10	Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la teneur initiale en pesticide dans le cas de l'électrosorption	76
V.11	Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction de la teneur initiale en pesticide	77
V.12	Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction de la teneur initiale en pesticide	77

V.13	Influence du potentiel d'électroactivation sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine	81
V.14a	Influence du potentiel d'électroactivation sur la capacité d'adsorption	81
V.14b	Taux d'amélioration de la capacité d'adsorption	82
V.15	Influence du temps d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine	83
V.16	Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Métribuzine pour $5 \leq R \leq 50\text{mg/g}$	85
V.17	Influence de l'électroactivation du CAG sur le ratio R	86
V.18	Influence du gain d'amélioration en fonction de R	86
V.19	Influence de la teneur en KCl sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine sur CAG électroactivé	87
V.20	Influence de la teneur en sel Na_2SO_4 sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine sur CAG électroactivé	87
V.21	Influence de la teneur en sel NaCl sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine sur CAG électroactivé	88
V.22	Influence de la durée de stockage du CAG électroactivé sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine	89
VI.1	Cinétiques des coefficients du modèle mathématique dans le cas du domaine 1	97
VI.2	Cinétiques des coefficients du modèle mathématique dans le cas du domaine 2	97
VII.1	Simulation de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine par le modèle développé (R=16.6mg/g)	102
VII.2	Simulation de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine par le modèle développé (R=25mg/g)	102
VII.3	Simulation de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine par le modèle développé (R=33mg/g)	103
VII.4	Simulation de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine par le modèle développé (R=50mg/g)	103

Liste des abréviations

C :	Celsius
C_A :	Concentration de l'adsorbant dans le réacteur
C_e :	Concentration à l'équilibre.
C_p :	Concentration au temps de percée.
C_s :	Concentration au temps de saturation.
CAG :	Charbon actif en grains
Cal :	Calorie
CEE:	Communauté économique européenne
CMA :	Concentration maximale acceptable
CODB :	Carbone Organique Dissous Biodégradable
COT:	Carbone organique total
d :	Densité
d_{app} :	Densité apparente du solide adsorbant.
d_r :	Densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant.
DDT :	Dichlorodiphenyl trichloroéthane
DDE :	Dichlorodiphenyl dichloroéthylène
DDD :	Dichlorodiphenyl dichloroéthane
DL₅₀ :	Dose Létale 50.
DJA:	Dose Journalière Admissible
DES :	Dose Sans Effet
E. Coli :	Escherichia Coli
FAO:	Food and Agriculture Organization
H:	Humidité
ha:	Hectare
HPLC :	Chromatographie en phase liquide à haute performance.
INPV :	Institut National de la Protection des Végétaux.
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
INERIS :	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INRA :	Institut National de la Recherche Agronomique
INSERM :	Institut National de la Santé Et de la Recherche Médicale
InVS :	Institut national de Veille Sanitaire
K_D :	Constante de Langmuir
Kg :	Kilogramme
L :	Litre
LMR :	Limite Maximale de Résidus
m :	Masse du CAG
mg :	Milligramme
mV/ECS :	Millivolt par rapport à l'Electrode de Calomel Saturée.
OMS:	Organisation mondiale de la santé
OPH :	Organophosphate hydrolase

Pa :	Pascal
q :	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.
q_m :	Capacité d'adsorption ultime.
TA :	Temps d'électroactivation
t_p :	Temps de percée.
t_s :	Temps de saturation.
T_f :	Température de fusion
U.V :	Rayons ultraviolets.
X_p :	Capacité d'élimination au temps de percée.
X_s :	Capacité d'élimination au temps de saturation.
ZTM :	Zone de transfert de matière
ε :	Porosité
μm :	Micromètre.

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

L'importance de l'eau, pour la vie et comme composant de l'écosystème mondial, n'est plus à démontrer. Cette ressource qui répond aux besoins fondamentaux de l'homme est un élément-clé du développement, en particulier pour générer et entretenir la prospérité par le biais de l'agriculture, de la pêche, de la production d'énergie, de l'industrie, des transports et du tourisme. En outre, l'eau est vitale pour tous les écosystèmes du monde.

Cependant, les problèmes de la pollution de l'eau ont connu une plus large extension d'où la nécessité de protéger cet élément, en éliminant ou tout au moins en réduisant la concentration de ces différentes substances toxiques (**Lopez et al., 2007**). Une seule goutte d'une substance dangereuse telle que les pesticides, peut polluer des milliers de litres d'eau. La pollution générée aujourd'hui pourrait rester pendant des générations dans l'eau souterraine utilisée comme eau potable.

Par ailleurs, il s'est avéré que l'application de pesticides entraîne la contamination des eaux de surface et souterraines. En effet l'Institut français de l'environnement (**IFEN, 2007**) fait état de la présence de pesticides dans 90% des eaux de surface et 53% des eaux souterraines analysées. L'utilisation des pesticides en Algérie est assez répandue. Par contre Selon le Cadastre National des déchets dangereux, il existe environ 2360 tonnes de pesticides périmés répartis sur 500 sites détenus majoritairement par les anciennes Entreprises Nationales et Usines de produits phytosanitaires (**ONAPSA, ASMIDAL...**).

Pour pallier à ce problème, différents procédés ont été utilisés tels que l'oxydation (**Sarathy et al., 2010**), la photolyse par les rayons ultraviolets, par l'hydrolyse, par l'action des micro-organismes du sol. Tous ces processus ont pour effet de casser les molécules d'origine en éléments plus simples, mais ces nouveaux éléments peuvent être aussi toxiques que les molécules d'origine et ils peuvent se recombinaison entre eux avec des résultats imprévisibles.

Les techniques de traitement adaptées à l'élimination des pesticides sont celles permettant leur rétention physique : adsorption sur filtre à charbon actif (en poudre ou en grains) ou filtration membranaire (principalement par nanofiltration), Il est à noter que l'efficacité de ces différentes techniques de traitement est fortement liée à la nature des substances présentes et à la matrice minérale et organique de l'eau à traiter (**BO Santé, 2011**). Les traitements biologiques offrent un avantage économique important comparé aux procédés physico-chimiques (**Shemer et al., 2006 ; Danesharvar et al., 2007**).

Les procédés électrolytiques permettent de traiter une eau sans être obligé de l'enrichir en d'autres éléments chimiques indésirables (**Woodard et al., 1986**). Différents auteurs ont démontré que l'utilisation d'un potentiel électrochimique pouvait se traduire par une amélioration des performances de la cinétique et par une croissance des capacités d'adsorption d'un charbon actif en grains (**Djakov et al., 1996; Farmer et al., 1996; Lounici et al., 2004; Yahiaoui et al., 2011; Dehkoda et al., 2014**). Il est clair d'après ces résultats bibliographiques que l'adsorption par charbon actif de substances organiques toxiques, est une technique prometteuse. Toute amélioration des performances de cette technique s'avérerait d'une importance cruciale. Pour le développement de ce procédé et de son application à l'échelle

industrielle. D'où notre intérêt d'apporter notre contribution par deux voies : L'électrosorption et l'électroactivation.

Notre travail consiste dans un premier volet à l'étude de l'électrosorption pour éliminer les matières organiques présentes dans des eaux synthétiques. Cette technique est basée sur la combinaison de l'adsorption de la Métribuzine sur colonne de charbon actif en grains (CAG) et l'application d'un potentiel électrochimique. Dans un deuxième volet, nous traiterons l'étude de l'électroactivation. Cette dernière est basée sur deux procédés : L'application d'un potentiel électrochimique sur un CAG et l'adsorption de la matière organique par un charbon électroactivé.

Les essais d'électrosorption sur CAG ainsi que l'électroactivation du CAG sont réalisés avec la molécule témoin qu'est la Métribuzine, molécule récalcitrante et qui est l'une des plus difficiles à éliminer.

Dans le but d'étudier l'efficacité d'adsorption du CAG pour réduire les concentrations des eaux en Métribuzine, nous avons pensé à étudier l'influence de certains paramètres tels : La concentration initiale, le potentiel électrochimique, le débit, la teneur en CAG, le temps d'électroactivation, le ratio des concentrations Métribuzine-CAG électroactivé, l'effet de la salinité et le temps de stockage du CAG.

La conception du plan d'expérience basée sur une sélection préalable rigoureuse des paramètres (le potentiel électrochimique E et le ratio R) a été réalisée. Leurs domaines de variation pour pouvoir étudier systématiquement les effets individuels et les interactions de ces paramètres sur la fonction- réponse considérée, soit le rapport C/C_0 , ont été déterminés.

Afin d'évaluer la contribution de l'électroactivation sur la cinétique de rétention de la Métribuzine, nous avons simulé les résultats des cinétiques obtenus pour différentes conditions expérimentales.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Les pesticides



CHAPITRE I : LES PESTICIDES

I.1- GENERALITES

Les pesticides sont utilisés en quantités considérables depuis plus d'un demi-siècle par l'agriculture intensive. On retrouve des résidus de pesticides partout: dans l'eau bien sûr, mais aussi dans l'air, les brouillards, l'eau de pluie et le sol (Figure I.1).

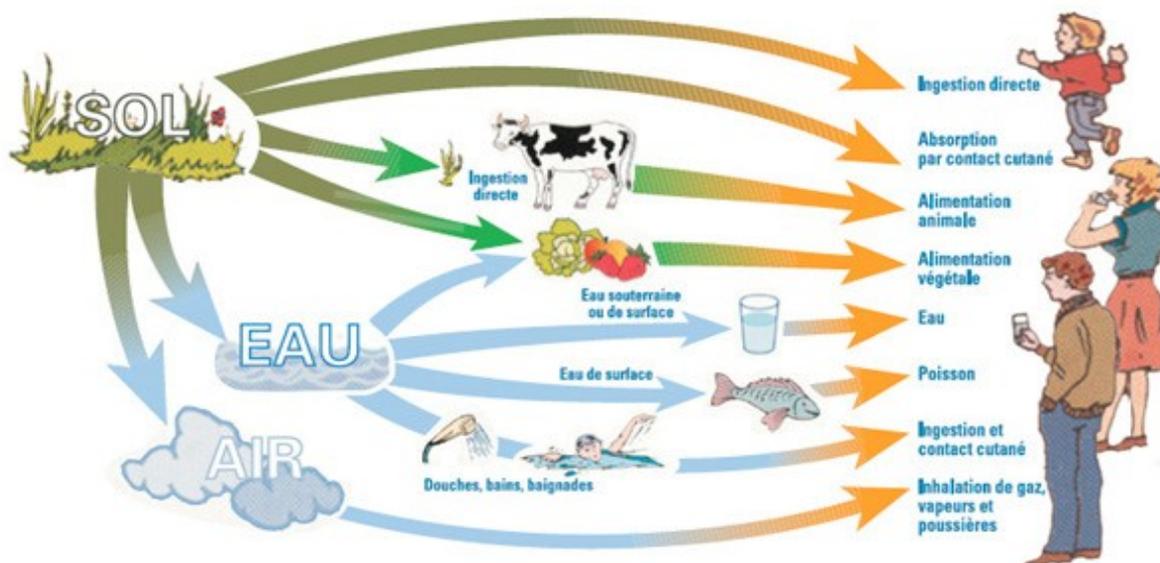


Figure I.1 : Modèle général d'exposition humaine aux pesticides (ANSES, 2010)

L'utilisation des pesticides, bien que nécessaire pour la protection des cultures, se révèle problématique par les pollutions qu'elle génère dans l'environnement et sur les aliments que nous consommons. Les réglementations ont évolué afin de protéger le consommateur final des effets des résidus de pesticides en fixant des limites de quantité par gramme de produit ou par litre de liquide. En marge des techniques analytiques usuelles, comme la chromatographie, les capteurs chimiques et biologiques ont un rôle à jouer en tant que dispositifs peu encombrants et d'une grande robustesse, permettant de réaliser des analyses fiables « sur le terrain ». Ces capteurs présentent une couche sensible, et un dispositif de transduction qui va traduire la reconnaissance moléculaire en un signal physique, optique ou électrique directement visible. Dans le but de détecter une molécule particulière, le capteur doit être spécifique, sélectif et sensible. La spécificité de reconnaissance peut être obtenue grâce à la technique de l'empreinte moléculaire. Ces pesticides posent un véritable problème de santé publique, et pas seulement pour les utilisateurs qui sont les plus exposés, mais aussi pour la population générale. En effet, les effets de faibles quantités de pesticide, en mélange, pendant des périodes longues posent de nombreux problèmes de santé. L'épidémiologie nous montre ainsi que les personnes exposées aux pesticides ont plus de risque de développer de nombreuses maladies que les autres : cancer, malformations congénitales, problèmes d'infertilité, problèmes neurologiques ou encore système immunitaire affaibli sont plus fréquents chez eux. Face à cette situation, une seule solution : mieux évaluer les pesticides pour interdire à priori tout ceux qui présentent un potentiel toxique pour l'homme avéré ou même suspecté et surtout

diminuer considérablement l'usage des pesticides en changeant d'urgence le type d'agriculture pratiquée dans notre pays.

I.2- DEFINITION DES PESTICIDES

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 ...) (**Calvet et al. 2005**).

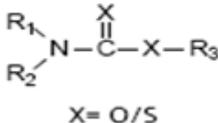
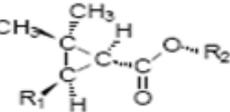
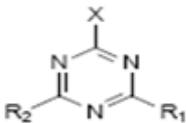
Les pesticides sont des produits phytosanitaires, naturels ou synthétiques, destinés à repousser, détruire ou combattre les ravageurs et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages aux denrées alimentaires, aux produits agricoles, au bois et aux produits ligneux, ou des aliments pour animaux (**OMS, 2011**).

Le terme agro pharmaceutique n'a plus cours aujourd'hui. L'industrie chimique parlera de produits phytopharmaceutiques et le monde agricole de produits phytosanitaires. Ces termes désignent les utilisations végétales des pesticides (agricoles ou non agricoles). Au sens du règlement (CE) n° 1107/2009 du 21 octobre 2009, encadrant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques applicable depuis le 14 juin 2011, ceux-ci, sous la forme dans laquelle ils sont livrés à l'utilisateur, sont composés d'une ou de plusieurs substances actives auxquelles peuvent être additionnées des phytoprotecteurs, des coformulants, des adjuvants ou des synergistes (**Règlement CE, 2009**). Le Glyphosate, substance active entrant dans plus de 200 produits, est réputé plus nocif par la formulation des produits que pour la substance active elle-même. Une substance active peut être un micro organisme ou être issue de la chimie de synthèse ou encore d'origine naturelle. Elle exerce une action générale ou spécifique sur les organismes nuisibles ou les végétaux. Dans ce rapport, une substance active sera également désignée par les termes, principe actif ou molécule. Le terme paramètre, utilisé lors du rendu des résultats d'analyse des eaux destinées à la consommation humaine désigne une ligne de résultat qui sera une substance active ou un métabolite. La liste des substances actives autorisées en Europe figure dans le règlement d'exécution n° 540/2011 de la Commission du 25 mai 2011 portant application du règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil, en ce qui concerne la liste des substances actives approuvées. L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation. En France, il existe aujourd'hui près de 8000 formulations commerciales dérivées à partir de 500 substances actives différentes. Préalablement à leur mise sur le marché, ces formulations sont soumises à une procédure d'évaluation de leur efficacité sur leurs cibles supposées et des risques que leur emploi peut présenter pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement (**INRA et Cemagref, 2005; Ifen, 2007**).

I.3- CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Les pesticides regroupent plusieurs familles de produits dont l'usage est différent. Il s'agit des insecticides, des herbicides, des fongicides et des produits algicides (**Palaprat, 2006**). Les principales molécules actives appartiennent à plusieurs classes chimiques (**tableau 1-1**) qui diffèrent par leur mode d'action et leur toxicité.

Tableau I.1 : Les différentes familles chimiques de pesticides.

Classes de pesticides	Exemples de molécules et d'application	Mode d'action/ effets
Carbamates  $X = O/S$	Chloroprothame (herbicide) Pommes de terre Aldicarbo (insecticide) Asperge	Insecticides à large spectre. Toxicité par carbamylation de l'Acétylcholinestérase (AChE) ^[3] .
Pyréthrinoïdes 	Deltaméthrine (insecticide) Betteraves, tomates	Analogues d'un insecticide naturel, le pyrèthre. Pesticides sélectifs, toxicité pour les espèces aquatiques.
Organochlorés $R-Cl$	Procymidone (fongicide) Fruits, légumes Lindane (insecticide) Céréales	Interfèrent avec la fonction de neurotransmetteur de l'acide gamma-aminobutyrique (GABA). Persistants, bioaccumulables : susceptibilité d'être perturbateurs endocriniens et cancérigènes.
Organophosphorés	Dichlorvos (insecticide) Choux, Pois	Non persistants, peu sélectifs, inhibiteurs de l'AChE, toxiques.
Triazines 	Atrazine (herbicide) Maïs	Réduction de l'activité de la tyrosinase.
Phénoxy	Acide 2,4 dichlorophénoxyacétique(herbicide)	Sélectif, susceptible d'être cancérigène.

I.3.1- Les insecticides

C'est le plus grand groupe de pesticides, il se divise en plusieurs familles :

a) Insecticides organochlorés

Ces pesticides (comme le DDT – Insecticide organochloré interdit en Europe depuis 1972) sont issus de l'industrie du chlore, ce sont pour la plupart des POPs (Polluants Organiques Persistants) et certains font partie de la « sale douzaine » de substances introduites par l'ONU (Organisation des Nations Unies) dans la Convention de Stockholm. Ces pesticides sont normalement interdits d'utilisation en France à cause de leurs caractères persistants et bioaccumulables ayant des conséquences irrémédiables sur la santé et l'environnement.

L'utilisation de pesticides organochlorés en agriculture a connu une forte expansion jusqu'au début des années soixante. Depuis la révélation de Rachel Carson, dans son livre « Silent Spring » la production de ces pesticides a diminué mais on les retrouve encore partout dans l'environnement : dans l'air, dans l'eau, dans les poissons...et dans le corps humain.

b) Insecticides organophosphorés

Les pesticides organophosphorés (OPs) sont des pesticides de seconde génération dérivés de structures de gaz neurotoxiques. Bien que moins persistants que les organochlorés, ils sont cependant beaucoup plus toxiques (**Palaprat, 2006**). Les organophosphorés sont des pesticides qui ont en commun leur mode d'action sur le système nerveux des ravageurs. Ces insecticides ont en général une toxicité aiguë plus élevée que les organochlorés, mais ils se dégradent beaucoup plus rapidement. Dans cette catégorie de pesticides citons : le bromophos, le dianizon, le malathion, le phosmet, le dichlorvos...etc.

Les organophosphorés présentent une structure générale incluant un groupe P=O ou P=S, un groupe R₃ partant, sensible à l'hydrolyse et échangeable avec des réactifs nucléophiles, deux substituants R₁ et R₂ possédant une stabilité accrue vis-à-vis de l'hydrolyse (**Figure 1-2**).

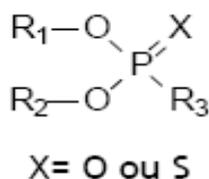


Figure I.2: Structure générale des organophosphorés.

La plupart des insecticides organophosphorés sont des organothiophosphates et nécessitent une activation métabolique qui transforme le P=S en P=O (**Muller et al., 1991**). Seuls les groupements P=O interagissent avec les estérases du type acétylcholinestérase. Leur action insecticide, tout comme leur toxicité pour les hommes, vient de l'inhibition de l'acétylcholinestérase (AChE). Il s'agit d'une enzyme terminant la neurotransmission en hydrolysant l'acétylcholine.

Lors des études menées en 2006 et 2007 et publiées en 2010 par l'Institut de Veille Sanitaire (**InVS, 2010**) par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (**ANSES, 2010**) et par l'Institut National de la Santé Et de la Recherche Médicale (**INSERM, 2009**), des résidus des pesticides recherchés (sauf le Lindane) sont retrouvés à des fréquences variables dans l'urine et le sang voir dans le lait maternel de près de 98 % de l'échantillon de population étudié. Ce sont principalement des insecticides organochlorés et organophosphorés.

Parmi les autres familles d'insecticides commercialisées, signalons les carbamates, les carbinols, les sulfones, les sulfonâtes, et quelques autres.

I.3.2- Les herbicides

Ce sont les plus utilisés en tonnage et en surface ; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques. Il en existe de très nombreuses familles : les phénols nitrés, les benzonitriles, les carbamates, les urées substituées, les amides, les triazines, les ammoniums quaternaires, les sulfonurées, etc. Le plus célèbre d'entre eux, et le plus vendu dans le monde, est le glyphosate, plus connu sous

le nom de Round Up. Les herbicides sont réputés comme étant généralement moins violemment toxiques que les insecticides (sauf des substances comme le paraquat et le diquat.). Ils sont néanmoins nombreux à être classés comme pesticides cancérigènes probables ou possibles (ex : alachlor, atrazine, simazine,.....). Ils sont également nombreux à être classés pesticides perturbateurs endocriniens.

I.3.3- Les fongicides

Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés, servant à combattre la prolifération des champignons pathogènes. Jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, on luttait contre les maladies des plantes principalement avec comme seuls produits de la bouillie bordelaise (un mélange de sulfate de cuivre et de chaux) et du soufre.

Ces produits sont encore utilisés de nos jours, mais ils ont été largement supplantés par les fongicides de synthèse. Il existe de nombreuses familles de ces pesticides: carbamates, dérivés du benzène, dérivés du phénol, quinones, amines, amides, triazoles, etc. Leur danger pour la santé est très divers. Certains, comme le captane ou le manèbe, sont considérés comme des pesticides cancérigènes probables.

I.3.4-Les autres pesticides

A côté de ces trois grandes catégories de pesticides, bien d'autres produits existent, pour lutter contre les limaces (les molluscicides), contre les rongeurs (les rodenticides), contre les nématodes (les nématicides), contre les corbeaux (les corvicides), pour désinfecter le sol (les fumigeants). Bref, il existe des pesticides contre tout ce qui peut nuire à l'agriculture intensive.

I.4- UTILISATION ET MODES D'ACTION DES PESTICIDES

1.4.1- Spécialités commerciales

Les substances chimiques (matières actives) ne sont jamais commercialisées à l'état pur (**Fournier, 1988**). Que ce soit individuellement ou, comme très souvent, en association, elles sont formulées sous forme plus ou moins diluée (le mélange global contenant de 0,05 à 90% de matières actives) dans des spécialités commerciales qui renferment des adjuvants. Ces adjuvants sont de trois types :

- Les activateurs, qui amplifient l'activité biocide (tensioactifs, mouillants, huiles,...)
- Les produits qui réduisent les pertes à l'épandage : ce sont les agents d'adhérence, les épaississants, les moussants,...qui diminuent les pertes par lessivage.
- Les adjuvants de commodité : ils rendent les manipulations plus aisées (antimoussants stabilisant les émulsions ou les suspensions, colorants,...)

Les spécialités commerciales se présentent sous forme de formulations liquides aqueuses ou non aqueuses (concentrés émulsionnables, concentrés solubles, suspensions concentrés,...), de formulations sèches (poudres pour poudrage, poudres mouillables, granulés

sol,...) ou d'aérosols. Récemment, les fabricants ont développé de nouveaux types de formulations afin de limiter au maximum l'emploi d'adjuvants toxiques (en particulier de solvants) et la formulation de poussières, et de diminuer les risques de pollutions générées par les emballages souillés.

I.4.2- Aspects réglementaires avant mise sur le marché

Depuis la directive européenne 91/414, l'évaluation du risque environnemental est une obligation réglementaire pour toute nouvelle substance active phytosanitaire (**Rivière, 2001**). L'homologation d'un produit se base sur l'évaluation de son efficacité, des risques sur l'opérateur, le consommateur et l'environnement. Avant mise sur le marché, le dossier doit en particulier comporter des informations sur les propriétés physico-chimiques de la substance active, les méthodes d'analyse, le comportement dans l'environnement (sol, eau et air) et les éventuels effets écotoxicologiques. La convention de **Stockholm** sur les polluants organiques persistants a été ratifiée par l'Algérie par Décret présidentiel n° 06-206 du 07 juin 2006. Son application s'est traduite par l'élaboration du Plan National de Mise en œuvre (PNM), afin de déterminer les priorités et les objectifs de gestion, et ce, en concertation avec les différents secteurs concernés (**CDD-19, Mai 2011**).

I.4.3- Application sur les cultures

Les produits phytosanitaires appliqués en fonction du type de formulation : le plus souvent par pulvérisation sur les cultures, recouvrant ainsi les parties aériennes des plantes et le sol, ou par incorporation dans le sol (granulés). Les doses appliquées varient en fonction d'un nombre important de facteurs tels que l'activité du produit, sa sélectivité, le type de culture et son stade de croissance. Depuis une vingtaine d'années, l'évolution des législations, des techniques agricoles, de la chimie de synthèse et de l'économie, ont entraîné une réduction des doses de matières actives utilisées à l'hectare. Les traitements peuvent être uniques à un certain stade de croissance de la culture, ou bien fractionnés. Dans ce dernier cas, le traitement peut se situer en pré-semis, en pré- ou post-émergence. La même culture peut ainsi recevoir plusieurs traitements au cours d'une année.

I.4.4- Mode d'action

Le mode d'action des produits phytosanitaires est fortement lié à leur nature. Ainsi, les herbicides ont deux types de comportement vis-à-vis des végétaux. Les uns demeurent sur les organes traités (feuilles, tiges du végétal) : il s'agit d'herbicides « de contact ». D'autres se déplacent à l'intérieur de la plante, soit par voie xylémienne, soit par le phloème : ce sont les herbicides « systémiques ». Leurs modes d'action sont nombreux et variés : ils peuvent provoquer des blocages de la division cellulaire, de la photosynthèse ou une inhibition de la biosynthèse de certains acides aminés. Les insecticides, quant à eux, agissent principalement par perturbation de la transmission de l'influx nerveux ou par inhibition de l'acétylcholinestérase. Les insectes absorbent les produits par contact, inhalation ou ingestion.

Enfin, les fongicides agissent soit par action directe sur l'organisme visé en troublant son métabolisme (respiration, biosynthèse des acides nucléiques, des stérols ou des protéines,...) ou sa physiologie (reproduction), soit après transformation en produits cytotoxiques par la plante.

I.5- UTILITE ET NECESSITE D'EMPLOI DES PESTICIDES

L'utilisation des pesticides est d'un intérêt considérable. En effet, ils ont participé à la progression des rendements agricoles, ils ont aussi contribué à :

- Limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires.
- Lutter contre la faim et protéger les récoltes et les réserves alimentaires.
- Assainir les locaux, le matériel, les véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale (OMS, 1991).

Les pesticides ont permis d'améliorer la productivité agricole et d'éviter les famines qui ravageaient encore l'Europe au début du XXe siècle. L'augmentation considérable de la productivité agricole à l'hectare en Europe depuis 1945 n'aurait pas été possible sans la généralisation de l'emploi des engrais et des pesticides. Les pertes dues aux insectes, champignons pathogènes et mauvaises herbes étaient estimées à 35% de la production agricole en l'an 2000. Les pertes annuelles dues aux mauvaises herbes se chiffrent en milliards de Dollars par an; ces pertes dépendent de la culture et de la région géographique ; les plus grosses pertes sont enregistrées sous les Tropiques où les conditions de culture sont bonnes et les mesures de lutte biologique faibles, ce qui permet aux mauvaises herbes de bien s'établir. Si l'on y ajoute les pertes après récolte dues à différents micro-organismes, insectes et rongeurs, la perte totale atteindrait 45%. Parmi les moyens de lutte contre les ennemis des cultures, la chimie a pris une place croissante. Aux usages agricoles, s'ajoutent aussi l'entretien des espaces verts et la voirie (Aubertot J.N. et al., 2005 ; INRA, 2005).

Tableau I.2: Pertes annuelles de production potentielle de 3 cultures dues à différents agents (INRA, 2005)

Cultures	Production potentielle (Mt)	Ravageurs	Pertes dues aux maladies(Mt)	Mauvaises herbes
Céréales	1468	204 (40%)	135 (27%)	167 (33%)
Cultures sucrières	1330	228 (36%)	232 (37%)	175 (26%)
Cultures légumières	280	23 (29%)	31 (40%)	24 (31%)

En plus de leur apport à l'amélioration quantitative et qualitative de l'agriculture à travers la planète, il est important de signaler que l'utilisation des pesticides a contribué, parallèlement, à la concrétisation de certains programmes de santé publique. En effet, certaines maladies répandues dans les zones intertropicales sont transmises par des vecteurs ou des hôtes intermédiaires, par exemple des insectes ou des mollusques qu'il est possible d'éliminer au moyen d'insecticides ou de molluscicides. Ils permettent ainsi de lutter contre les vecteurs de maladies et les parasites toxigènes (INRA, 2005).

I.6- L'UTILISATION DES PESTICIDES EN ALGERIE

Constituant l'un des majeurs problèmes que l'Algérie a connu au cours de ces dernières années, vu leur impact direct et durable sur le cadre de vie, de l'environnement et du développement économique, les pesticides sont gérés par plusieurs entreprises dont les plus importantes sont l'unité de Baraki (MOUBYDAL), et l'unité de Dar El- Beida (ASMIDAL).

A) Unité de MOUBYDAL

La production est assurée par une très grande entreprise dénommée MOUBYDAL qui a pour vocation la formulation et la distribution de produits pesticides à usage agricole et d'hygiène publique. (Promex, 2002). L'entreprise dispose de capacité de production importante en matière d'insecticides destinés tant à la lutte antiacridienne, qu'à l'agriculture et l'hygiène publique et domestique, commercialisés en vrac ou sous forme d'aérosols. (Promex, 2002).

Les insecticides destinés à la lutte antiacridienne sont conditionnés en fût de 50 et 200 litres, alors que ceux destinés à l'agriculture sont conditionnés à 50 litres, en bouteilles de 1 litre et en sacs de 25 Kg. Deux insecticides destinés à l'hygiène publique (le Fénilol et le Fénilox-aéro) sont conditionnés en fût de 50 litres. Les insecticides en aérosol utilisés pour lutter contre les insectes volants et rampants sont conditionnés en bombes de 400ml.

B) Unité d'ASMIDAL

L'Algérie recèle des ressources phosphatées importantes, ce qui permet de satisfaire les besoins de l'agriculture en engrais et l'exportation d'une quantité appréciable. La structure d'exploitation minière, l'entreprise nationale du fer et du phosphate, FERPHOS, est en mesure de fournir à ASMIDAL, l'entreprise de transformation et de production, des quantités de phosphate naturel couvrant ses besoins, avec un surplus pour l'exportation.

En Algérie, le groupe ASMIDAL est spécialisé dans la production, la commercialisation et le développement des engrais, de l'ammoniac et dérivés. Le groupe (ASMIDAL, 2004) dispose de capacités de production annuelles de :

- 1 million de tonnes d'ammoniac.
- 825 000 tonnes d'ammonitrates.
- 240 000 tonnes d'UAN. (solution composée d'urée et de nitrate d'ammonium)
- 800 000 tonnes d'engrais phosphatés (toutes formules confondues).

I.7- CHOIX ET UTILISATION DES PESTICIDES

Tout nouvel agent de contrôle des ravageurs et maladies des plantes cultivées doit pouvoir être intégré dans le système de lutte raisonnée s'il s'avère intéressant, ne perturbant ou nuisant pas aux équilibres en conformité avec la législation en vigueur dans les pays de production.

Le choix de ces produits est basé sur leur profil éco-toxicologique et sur les restrictions imposées par le client. Le producteur est tenu de suivre ces schémas, sauf avis contraire d'un technicien compétent. Il est également tenu de respecter les prescriptions réglementaires figurant sur l'étiquette du produit utilisé. Chaque producteur doit disposer d'une liste reprenant l'ensemble des produits agréés pour la culture. Si, en cours de saison, une nouvelle molécule est agréée ou si une formulation connaît une extension d'usage, cette agrégation peut être introduite au niveau de la fiche cultural afin de limiter les risques de contamination, les pulvérisations devront être réalisées dans de bonnes conditions climatiques.

I.8- SOLUBILITE DES PESTICIDES

La solubilité est la masse de pesticide dissoute dans un litre d'eau ; elle est exprimée en : g.L^{-1} , mg.L^{-1} , $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} , selon que le pesticide est très soluble ou très peu soluble dans l'eau (Calvet *et al.*, 2005). Elle dépend de plusieurs facteurs :

- La composition et la structure chimique des pesticides.
- La température.
- La composition chimique de la phase liquide (pH, sels, composés organiques).

En ce qui concerne les interactions des molécules organiques avec les molécules d'eau, deux catégories de pesticides sont distinguées :

- Les pesticides ionisables, très solubles dans l'eau quand ils sont sous la forme d'anions ou de cations, ce sont :
 - Soit des molécules d'acides faibles possédant notamment des groupes fonctionnels carboxylique, phénolique et thiol, qui s'ionisent par dissolution ionique pour donner des anions.
 - Soit des molécules de bases faibles possédant des groupes fonctionnels azotés qui s'ionisent par protonation pour donner des cations.
- Les pesticides non ionisables, beaucoup moins solubles que les précédents et dont la solubilité dépend de la présence de groupes fonctionnels hydrophiles et hydrophobes.

I.9- PERSISTANCE DES PESTICIDES DANS L'EAU

Quel que soit leur mode d'utilisation, la plupart des pesticides employés atteignent les eaux de surfaces et souterraines. Ces molécules peuvent ensuite être soumises à des réactions d'hydrolyse ou d'oxydoréduction (Lee Wolfert *al.*, 1990) qui sont fonction de leur persistance. Les produits très peu solubles dans l'eau ou qui se trouvent en suspension, résistent beaucoup plus aux phénomènes de dégradation en milieu aqueux (Marfak, 2003). Le tableau (I.3) montre la persistance dans l'eau de 10 catégories de pesticides.

Tableau I.3 : Persistance de certains pesticides dans l'eau

Familles des pesticides	Persistance
Organochlorés	2 à 5 ans
Dérivés de l'urée	4 à 10 mois
Triazines	3 à 18 mois
Acides benzoïques	3 à 12 mois
Amides	2 à 10 mois
Toluidines	6 mois
Nitriles	4 mois
Carbamates	2 à 8 semaines
Acides aliphatiques	3 à 10 semaines
Organophosphorés	7 à 84 jours

Les organochlorés très peu solubles dans l'eau ont une stabilité chimique très importante. Ils sont d'autant plus stables que le nombre d'atomes de chlore fixés est élevé.

I.10- TOXICITE ET DEVENIR DES PESTICIDES

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'application et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc.) et les conditions d'utilisation. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration et le devenir du produit dans l'organisme. La figure I.3 résume cet aspect toxico-cinétique (Periquet, 1986).

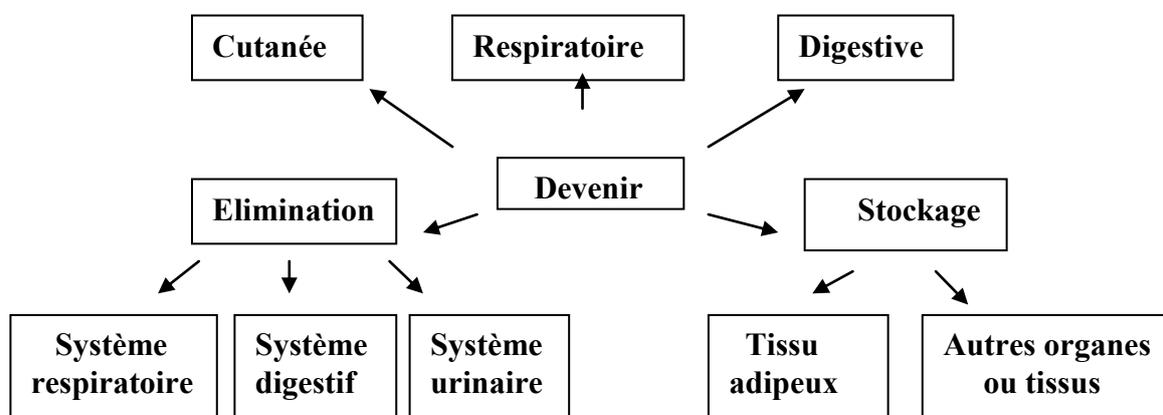


Figure I.3 : Toxicologie et devenir des pesticides

- La pénétration par voie respiratoire est la plus redoutable car l'air pulmonaire et le sang circulant sont directement en contact.
- La pénétration par voie cutanée dépend de l'affinité du produit pour la barrière cutanée, de l'état de la peau et de la surface exposée.
- Le mode de pénétration digestive est rare pour des quantités importantes (suicide), mais il est d'une importance capitale pour les ingestions répétées de petites quantités de produits.

Il est classique de distinguer deux formes de toxicité, l'une est dite aigüe, et correspond à l'adsorption massive d'une seule dose de poison, l'autre est dite chronique et survient à la suite d'adsorption de faibles doses de substances nocives durant plusieurs jours, plusieurs mois ou même plusieurs années. Pour les organochlorés, les intoxications chroniques sont beaucoup plus fréquentes.

1.10.1- Toxicité aigüe

La principale conséquence d'une intoxication aigüe est la mort des organismes contaminés qui ne peut s'évaluer que par un taux ou un coefficient de mortalité. Ce dernier n'est pas un caractère individuel, mais au contraire relatif à l'ensemble de la population. Les symptômes provoqués sont observés chez l'animal au cours de l'expérimentation au laboratoire et chez l'homme lors d'accidents. Les pesticides induisant cet effet sont extrêmement dangereux. Leur DL50 par voie buccale varie entre 50 et 500 mg/Kg de poids corporel et, par voie cutanée, entre 200 et 2000 mg/Kg.

1.10.2- Toxicité chronique

Le phénomène de toxicité chronique résulte de deux causes ; la cumulation et la sommation des effets. Les substances toxiques ingérées ne sont pas éliminées, mais sont accumulées dans l'organisme jusqu'à une dose seuil à partir de laquelle vont apparaître les troubles. Ce type d'intoxication est souvent lié à la présence de pesticides résiduels dans différents milieux et ne peut être mesuré scientifiquement que plusieurs années après l'homologation des produits. De nombreuses études scientifiques indiquent, malgré quelques réserves, que l'exposition chronique aux pesticides est susceptible d'augmenter l'incidence de dérèglement des systèmes reproducteurs (**Hieman B., 1994**), endocriniens (**Albrecht R., et al., 1974**), immunitaires (**Culliney T.W. et al., 1992**) et nerveux. Certains pesticides peuvent également induire des effets tératogènes (**Krieger R. et al., 2001**) ou cancérigènes (**Cousineau C. et al., 2002**). Le tableau (I.4) en annexe II montre les effets de quelques pesticides (**U.S.Environmental Protection Agency (EPA), 1997**).

I.11- LES NORMES

L'importance des pesticides dans l'augmentation du rendement agricole et l'effet néfaste qu'ils peuvent causer lorsqu'ils sont en surdose, ont amené à fixer une dose journalière admissible. Elle permet d'évaluer la quantité maximale de résidu de pesticides que peut absorber un être humain dans les aliments et/ou dans l'eau potable.

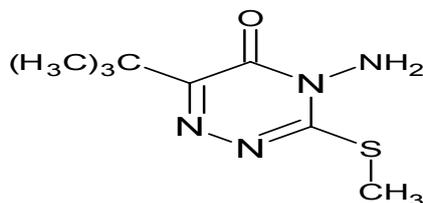
Les DJA sont fixées par les normes OMS et FAO. Elles sont régulièrement révisées selon l'évolution des connaissances relatives à la toxicité des différents pesticides. Depuis 1986, les pesticides qui ont été interdits d'utilisation en Algérie sont : Lindane, Captane, Méthyl-parathion, DDT et l'Arsenic. ET plus récemment, la plupart des organochlorées ont été ajoutés à la liste des interdits.

Concernant la Métribuzine la concentration maximale acceptable CMA est de 0,08 mg/L (80 µg/l), et sa DJA est de 0.025mg/kg/jour (**Bayer©AG, 2001**).

Pour les pesticides restants, les normes européennes prescrivent une LMR de 0.1µg/L pour chaque pesticide à l'exception d'Aldrine, de dieldrine, d'heptachlore, d'époxyde et d'heptachlore qui est de 0.02µg/L ainsi qu'une LMR de 0.5µg/L pour le total des pesticides mesurés (**Jacquin et Bittner, 1998**).

I.12- LA METRIBUZINE

La Métribuzine (C₈H₁₄N₄OS) est un herbicide de la famille des triazines, employée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles. Cette substance est la matière active de l'herbicide SENCOR®, elle représente 70% du poids total du produit commercial et se présente sous forme d'un solide cristallin blanc avec une légère odeur de soufre. Son nom chimique selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) est 4-Amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-1.2.4-triazine-5-one, sa formule est (**Bayer© AG, 2001**) :



La Métribuzine est absorbée par les racines et circule à travers la plante dans le courant de sève. C'est un herbicide polyvalent qui détruit les mauvaises herbes annuelles, son spectre d'activité est très large sur les graminées et les dicotylédones et aussi certaines vivaces. Ce groupe de pesticide agit essentiellement en bloquant la photosynthèse. Cette matière active est homologuée pour son utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois chiche, maïs de grande culture, lentille, petit-pois, pomme de terre, soja, tomate et blé), et sur les arbres fruitiers tel que : Pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier (**Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, 2005**).

I.13- EFFET DE LA METRIBUZINE SUR LA SANTE:

Malgré ses nombreux avantages, la Métribuzine est classée dans la catégorie des herbicides lesquels, par inhalation ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée, elle est nocive en cas d'ingestion. Ses premiers effets sur l'être humain après son inhalation sont la somnolence, l'affaiblissement et des maux de tête (**document interne Bayer, 2001**). L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement. La substance se décompose lors d'incendies, produisant des fumées toxiques (oxydes d'azote et oxydes de

soufre). L'inhalation de cette substance peut causer une dépression du système nerveux central (**Direction des opérations, 2005**).

En **1981 Hayes et al**, ont mené une étude échelonnée sur deux années et portant sur l'effet cancérigène de cette substance chez des souris albinos CD-1, des animaux (50 par sexe et par dose) ont reçu des aliments renfermant 200, 800 ou 3 200 ppm. Cependant les résultats d'une telle étude n'ont décelé aucune hausse significative d'un type spécifique de tumeurs à aucune des doses. L'Environmental Protection Agency (EPA) a procédé à une réévaluation de la Métribuzine et a conclu, en se basant sur les évaluations des risques sanitaires et environnementaux, qu'elle était admissible à un renouvellement de son homologation à condition que certaines mesures d'atténuation soient mises en place (**Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, 2005**).

Chapitre II

Procédés de traitement de rejets aqueux pollués par les pesticides



CHAPITRE II : PROCÉDES DE TRAITEMENT DE REJETS AQUEUX POLLUES PAR LES PESTICIDES

La production de pesticides a débuté vers 1940 et les premières études visant à l'élimination des pesticides dans l'eau ont commencé en 1945. (**Baldauf, 1993**). Différents procédés peuvent être utilisés pour éliminer, récupérer ou dégrader les pesticides dans l'eau. Les procédés les plus conventionnels sont le traitement physico-chimique par coagulation floculation décantation ou l'adoucissement à la chaux. L'oxydation par ozone est aussi largement utilisée dans la production d'eau potable. Les techniques d'adsorption sont également très répandues et de nombreux substrats solides ont été étudiés pour des applications d'élimination de pesticides.

II.1-TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUES

Les méthodes physiques les plus utilisées dans le traitement des eaux sont généralement conçues pour les matières flottantes ou en suspension ou d'autres molécules de taille suffisante ou ayant des propriétés particulières (ex. : volatile dans certaines conditions) pour entrevoir leur interception sur un milieu physique ou par voie physique. Parmi celles-ci, on peut citer la flottation, la décantation, la filtration, la sédimentation, le dégazage et l'évaporation. Les nitrates étant très solubles dans l'eau, les méthodes physiques seules ne peuvent suffire.

II.1.1- Filtration membranaire

Les techniques de filtration membranaire sont très variées et connaissent de multiples applications. La microfiltration, l'ultrafiltration (**Yahiaoui, 2011; Benhabiles, 2012**), la nanofiltration (**Grib, 2000**) et l'osmose inverse sont les plus répandues des techniques membranaires. Le colmatage des pores des membranes en est le principal inconvénient, mais une avancée technologique importante a eu lieu ces dernières décennies grâce à la synthèse de nouveaux matériaux membranaires.

La microfiltration s'effectue en général à basse pression (moins de trois bars) avec des pores de l'ordre du micromètre. Elle trouve des applications dans la clarification des eaux et l'épuration des eaux résiduelles de l'industrie papetière et municipales (bioréacteur à membranes immergées). L'ultrafiltration, dite tangentielle (où le fluide circule presque parallèlement à la membrane pour éviter les dépôts sur la surface de filtration), utilise de plus fortes pressions (3 à 10 bars). Les particules traversant la membrane ont des tailles de l'ordre de 2 à 10 nanomètres. L'ultrafiltration ainsi que la nanofiltration (pores moins de 2 nanomètres) sont utilisées à l'échelle industrielle dans la concentration et l'épuration d'effluents (récupération de peintures, bain de rinçage ou de dégraissage), ou la clarification des jus et des boissons (bière, vin et fruits). L'osmose inverse est une technique de séparation en phase liquide. Elle fait appel à des membranes semi-sélectives et semi-imperméables qui permettent un transfert de matière entre deux milieux sous l'effet d'une différence de pression osmotique. Le principe consiste à mettre dans une cellule une solution concentrée d'un côté et

une eau pure de l'autre côté de la membrane. L'eau pure migre alors vers la solution concentrée à une pression dite « pression osmotique » jusqu'à l'équilibre entre les deux solutions. L'osmose inverse consiste à appliquer une pression supérieure à celle de la pression osmotique dans la partie concentrée de la cellule, ce qui favorise une migration de la solution concentrée vers la solution diluée. Cette technique est utilisée spécialement dans l'élimination des herbicides et la production d'eau ultra-pure pour l'industrie pharmaceutique (**Bachgha T., 2010**).

II.1.2- Coagulation-floculation

L'un des procédés le plus important dans ce groupe de méthodes est la coagulation-floculation qui est utilisée autant pour le traitement des effluents municipaux que ceux industriels (agroalimentaire, textile, des pâtes à papier, etc.). Le principe consiste à ajouter un ou plusieurs composés chimiques (coagulants) et à servir parfois d'aide-coagulant (ex. : sable, bentonite). Les coagulants les plus usuels sont les sels métalliques trivalents d'aluminium (Al (III)) et de fer (Fe (III)) qui permettent de déstabiliser les particules colloïdales pour former des micro-flocons. Un adjuvant de floculation (ex. : polyélectrolytes), ajouté après le coagulant, permet d'obtenir des flocons plus volumineux, plus faciles à séparer par décantation ou flottation. Les coagulants les plus utilisés sont les sulfates d'aluminium ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), l'aluminate de sodium (NaAlO_2), le chlorure d'aluminium (AlCl_3), le sulfate ferreux ($\text{Fe}(\text{SO}_4)$) et le sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Les sels d'aluminium et de fer, en réaction avec l'alcalinité de l'eau, génèrent des hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) insolubles dans l'eau ayant généralement de bonnes propriétés de décantation (**Desjardins, 1997**). Il est aussi possible de substituer ces agents chimiques de coagulation et de floculation par des structures naturelles recyclables dans la nature comme le chitosane (**Assaad et al., 2007; Azzouz, 2009**). Selon **Ferhat (2012)**, le chitosane utilisé pour éliminer la turbidité générée par les suspensions de la bentonite, par la méthode coagulation/floculation, a montré une élimination qui dépasse les 99% au bout de 10 minutes de décantation.

Bien que la coagulation-floculation soit une technique utilisée fréquemment dans les stations, elle n'est toutefois pas spécifiquement employée pour l'élimination des nitrates en raison de son efficacité limitée à l'égard de ce polluant.

II.1.3- Oxydation par ozone et par procédés d'oxydation avancés

L'ozonation est une méthode couramment utilisée pour la dégradation de polluants organiques lors de la production d'eau potable ou le traitement d'eaux usées. Cette technique a été utilisée par de nombreux chercheurs (**Reynolds et al., 1989; Yao et al., 1991; Roche et Prados, 1995; Beltràn et al., 2000; Von Gunten, 2003; Venkala et al., 2015**). C'est une alternative à la chloration, elle permet d'éviter la formation de composés organochlorés. Cependant, souvent, des polluants réfractaires, incluant les pesticides résistants à l'ozone seule, demandent à être traités avec un oxydant plus puissant, ayant une plus faible sélectivité que l'ozone, tel que des radicaux hydroxydes. Ces radicaux sont générés par des procédés d'oxydation avancés tels que: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 , UV/O_3 , réactif fenton, ou

ozonation catalytique. Ces techniques ont été étudiées pour la dégradation de polluants organiques dans des eaux potables ou des eaux usées. (Badawy et al. 2006; Huber et al., 2005).

En 2003, Djerroud a étudié l'élimination de la Métribuzine par le procédé d'oxydation avancée UV/H₂O₂, qui fait intervenir l'action de la lumière pour photolyser l'eau oxygénée, pour générer des radicaux hydroxyles. Une étape décisive pour amorcer un enchaînement de réactions aboutissant à une minéralisation (complète ou partielle) de la Métribuzine. Pour des concentrations élevées en Métribuzine, elle a obtenu des taux d'abattement très intéressants atteignant les 98% après 120 minutes d'irradiation.

En 2011, Yahiaoui a obtenu après traitement par le réacteur électrochimique couplé au procédé d'oxydation avancée UV/H₂O₂, un taux d'élimination de la Métribuzine de l'ordre de 89% et un rendement de purification de l'ordre de 96%.

II.1.3.1-- Décomposition de l'ozone et production de radicaux hydroxydes

La dégradation des matières organiques et des micropolluants par oxydation utilise deux mécanismes de réaction. Le premier est une réaction directe de l'ozone avec les composés à dégrader, le second mécanisme d'oxydation est une dégradation de ces mêmes composés par des radicaux hydroxydes fortement oxydants et issus de la décomposition de l'ozone dans l'eau. La décomposition de l'ozone dans l'eau potable est expliquée en détail par Von Gunten (2003). La dégradation de l'ozone, et par conséquent, la production de radicaux hydroxydes dans les eaux usées a été étudiée en détail par Buffle et al. (2006). Ils observèrent qu'une augmentation du pH accélère la décomposition de l'ozone et la production de radicaux. Le diagramme dans la Figure II.1 montre les réactions d'ozonation :

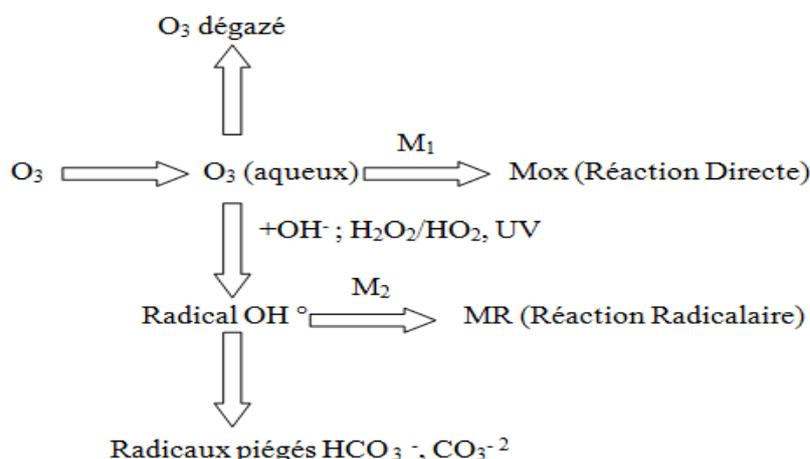


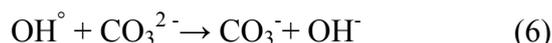
Figure II.1 : Oxydation et oxydation avancée

La décomposition de l'ozone dans l'eau implique un mécanisme en chaîne qui est initié par les ions OH⁻. Les étapes de décomposition de l'ozone sont expliquées par les équations ci-dessous:





Les radicaux OH° générés dans cette réaction sont soit 'capturés' par les ions $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ou impliqués dans les réactions d'oxydation radicalaire avec les réactions suivantes :



Les taux de traitement d'ozone doivent au moins être supérieurs à 2 g/m³, particulièrement en présence de matière organique. En effet, un des facteurs qui influence l'efficacité des réactions d'oxydation, est la présence de matière organique qui consomme de l'ozone et des radicaux libres. De même, la présence de carbonates et de bicarbonates limite l'oxydation des pesticides (**Duguet, 1992 ; Baldauf, 1993**).

II.1.4- Photolyse par rayonnement Ultra Violet

Une partie de l'action globale de ce traitement consiste en l'activation du composé à oxyder au moyen des photons introduits dans le milieu. Des études menées par certains auteurs ont montré que les rayons UV donnent dans l'eau, en présence d'oxygène, des réactions radicalaires en chaînes produisant des radicaux tel que -OH et -O₂H (hydroxyde, et hydro peroxyde) (**Dictionnaire encyclopédique, 1983**). Cette technique ne s'applique que pour la dégradation de certains pesticides et des eaux peu turbides très faiblement contaminées et qui ont subi des traitements préliminaires. En effet, pour avoir des rendements d'élimination importants, elle demande une forte consommation d'énergie. De plus, il y a risque de formation de sous produits plus toxiques que le pesticide lui-même (**Bourgine et al., 1997**).

II.1.5- Adsorption sur charbon actif

Etant donné que l'adsorption ne génère pas de sous-produits, l'adsorption de micropolluants organiques dans des solutions aqueuses est préférable à l'ozone. Les adsorbants utilisés pour ce procédé incluent: Sédiments et adsorbants organiques, gel de silice, carbone organique dissous, micromycètes, polymères, surfactants, charbon actif en poudre, charbon actif en grains, zéolites et argiles organiques et différents types de résines polymériques et résines macro réticulés (**Kyriakopoulos, 2003**). Les études sur l'utilisation du charbon actif en traitement d'eau date des années 1940. En 1945, **Carollo** a publié des résultats concernant l'élimination des pesticides organophosphorés par adsorption sur charbon actif (**Baldauf, 1993**). Même si cette technique est largement utilisée pour l'élimination des pesticides dans les eaux, chaque micropolluant a une affinité différente par rapport au matériau adsorbant. Eichelberger et Lichtenberg ont conclu de leur étude que l'adsorption était efficace pour les pesticides organochlorés mais peu intéressante pour les pesticides organophosphorés étudiés (**Osman et. al. 1980**).

II.2- TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Le principe du traitement biologique est le même que celui des milieux épurateurs naturels, où les polluants biodégradables sont employés comme éléments nutritifs et/ou source énergétique pour les organismes vivants tels que les bactéries et les plantes. Les procédés biologiques sont multiples et de conceptions variées. On peut citer les procédés intensifs à cultures libres, les lits bactériens, les disques biologiques, les procédés de lagunage et la biofiltration (**Burton et al., 2006**).

II.2.1- Biodégradation par microorganismes (*bactéries, champignons, levures*)

Grâce à leurs capacités digestives et oxydantes, les microorganismes dégradent les composés chimiques à l'aide de processus biologiques en présence d'air (biodégradation aérobie) ou non (biodégradation anaérobie). Le processus de nitrification, où l'azote ammoniacal est transformé en nitrites puis en nitrates, en est un exemple. La biodégradation se fait en culture bactérienne de type libre (boues activées) ou fixe (lit bactérien ou biofiltration). La dénitrification biologique transforme les nitrates en azote gazeux par une action bactérienne et ce, en milieu anoxique. La présence de métaux polluants ou autres composés présents peut inhiber l'action des microorganismes dans de tels processus. Les paramètres à considérer sont spécialement la composition du polluant, sa concentration, la toxicité de l'effluent pour les microorganismes et le volume à traiter (**Burton et al., 2006**).

II.2.2- Traitement par lagunage

Le lagunage est un système biologique d'épuration, qui consiste à déverser les eaux usées dans plusieurs bassins successifs de faible profondeur, où des phénomènes naturels de dégradation font intervenir la biomasse qui transforme la matière organique. La matière polluante, soustraite aux eaux usées, se retrouve en grande partie dans la végétation et les sédiments accumulés, et en faible partie dans l'atmosphère sous forme de méthane et d'azote gazeux (**GROSCLAUDE, 1999**).

Les procédés d'épuration utilisés en Algérie, dont l'objectif principal est d'éliminer la pollution organique sont à : 54 % procédé à boues activées ; 36 % lagunage naturel ; 10 % lagunage aéré. Parallèlement au procédé à boues activées et au lagunage aéré, qui sont de caractère intensif, le lagunage naturel présente par ses nombreux avantages, une alternative idéale pour notre pays, en réunissant toutes les conditions favorables à son bon fonctionnement (**Rapport, 2007**). Le lagunage est fortement dépendant des conditions climatiques (essentiellement de la température), et la qualité des rejets peut donc varier selon les saisons. L'emprise au sol est relativement importante. Les coûts d'investissement sont non seulement dépendants du prix du terrain, mais aussi de la nature du sol. Sur un sol perméable, il sera indispensable d'ajouter un revêtement imperméable, et dans ce cas, l'investissement peut s'avérer onéreux, voir difficilement abordable. Malgré ces défauts, le lagunage reste une technique efficace (également pour l'azote, le phosphore et germes pathogènes) bon marché, ne nécessitant pas de construction en dur (génie civil simple) et s'intégrant parfaitement au paysage. De plus, aucun apport d'énergie n'est requis si le terrain est en pente (**Tarmoul,**

2007). Le lagunage naturel ne suffit pas pour préserver l'environnement, il faut ajouter d'autres ouvrages d'épuration pour aboutir à la qualité requise pour la préservation de l'environnement, ou bien pour une éventuelle réutilisation. L'ajout des bassins de filtre planté à l'aval des bassins de lagunage naturel ont été proposés (Chachoua, 2013).

II.2.3- Inconvénients et limites des procédés biologiques

Les procédés biologiques présentent quelques inconvénients et limites d'utilisation, dont les plus importants sont les suivants :

- Coûts d'investissement, de fonctionnement et d'entretien généralement élevés;
- Temps de séjour hydraulique importants requis pour le traitement, d'où des surfaces de bassins étendues;
- Etanchéité des bassins nécessaire pour empêcher l'infiltration des polluants dans le sol (Requiert des investissements supplémentaires);
- Formation de quantités importantes de boues biologiques (biomasse) nécessitant une gestion particulière.

II.2.4- Quelques travaux de recherches

Concernant, la Métribuzine du sol, sa dégradation a été étudiée par des chercheurs qui ont constaté qu'elle serait rapidement détoxifiée par désamination par le champignon du sol *Cunninghamella echinlata* (Bayer©AG, 1990). Elle est également adsorbée modérément sur les sols à fortes teneurs en argile ou en matières organiques. Sa demi-vie dans les sols varie de 2,5 à 4 mois et dans les eaux stagnantes, elle est d'environ 7 jours (Bayer©AG, 1990). Cette dégradation peut se faire en culture mixte ou en culture pure, qui sont alors plus sensibles aux variations du milieu, donc plus fragiles (Drapeau et al., 1977).

Selon la plupart des recherches, le traitement biologique des matières organiques a été effectué par des systèmes à boues activées en raison de son efficacité et de la simplicité de sa mise en œuvre. C'est un système fonctionnant en continu durant lequel les micro-organismes sont mis en contact avec les eaux usées contenant des matières organiques. L'oxygène est injecté dans le mélange permettant de fournir aux bactéries cet élément vital à leurs besoins respiratoires (bactérie aérobie) (Arback et al., 1989).

Les récents progrès du génie génétique ont ouvert de nouvelles voies, il est maintenant possible de créer des souches épuratrices dotées de capacités cataboliques inédites, par exemple en rassemblant dans un même organisme hôte des enzymes provenant de diverses espèces (Chem et al., 1999). Des chercheurs (Serdar et al., 1985; Mulbry et al., 1994) ont utilisé pour la première fois les souches *Pseudomonas Diminuta* et *Flavobacterium ATCC 2755138* génétiquement modifiés pour dégrader des pesticides organophosphorés, ces souches possèdent un plasmide porteur du gène de l'organophosphate hydrolase (OPH) qui catalyse l'hydrolyse de ces pesticides.

Chapitre III

**Généralités sur l'adsorption
et les techniques électrochimiques
de traitement des eaux**

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES DE TRZITEMENT DES EAUX

III.1- DEFINITION

On parle d'adsorption lorsqu'il ya une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas ou il ya pénétration dans la masse on parle d'adsorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant tel que le charbon actif qui peut donc être utilisé pour enlever les phénols, les hydrocarbures saturés qui sont des molécules insolubles difficilement attaquables par l'ozone, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensio-actifs...

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption et représente la libération dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées (Figure III.1) (Chitour, 2004).

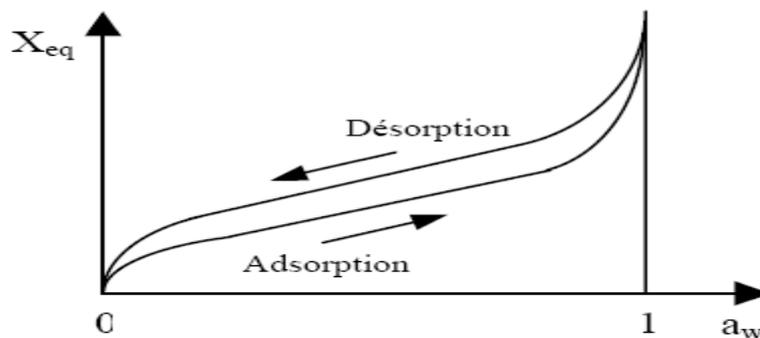


Figure III.1 : Allure générale des isothermes de sorption

III.2- LES APPLICATIONS DE L'ADSORPTION

L'adsorption est un processus où un solide est employé pour enlever une substance soluble de l'eau. Dans ce processus, le charbon actif est le solide. Ce dernier est produit spécifiquement pour couvrir une surface interne très grande (entre 500 et 1500 m²/g). Cette grande surface rend le charbon actif idéal pour l'adsorption. Il existe deux formes de charbons actifs: le charbon actif en poudre (PAC) et le charbon actif granulaire (CAG).

Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau, il peut adsorber les substances solubles suivantes :

- Adsorption des substances organiques et non polaires comme les huiles minérales, les BTEX, les poly-hydrocarbures aromatiques (PACs), les phénols (chlorure)
- Adsorption de substances halogénées : I, Br, Cl, H et F
- Odeur
- Goût
- Levures
- Divers produits de fermentation
- Substances non polaires (non solubles dans l'eau)

III.3- TYPE D'ADSORPTION

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant/adsorbat on distingue l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

III.3.1- Adsorption physique

L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant. L'adsorption physique parfaitement réversible se produit sans modification de la structure moléculaire (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : La première couche est due aux interactions adsorbant/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbant/adsorbant (Figure III.2).

Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieur à 100 kJ.mol^{-1}). Ces forces se divisent en deux catégories :

- Les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient les molécules adsorbables et le solide (du type des forces de dispersion de London: forces de Van Der Waals et forces de polarisation).
- Les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (de type électrostatique, comme le moment dipolaire, le moment quadripolaire, les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat).

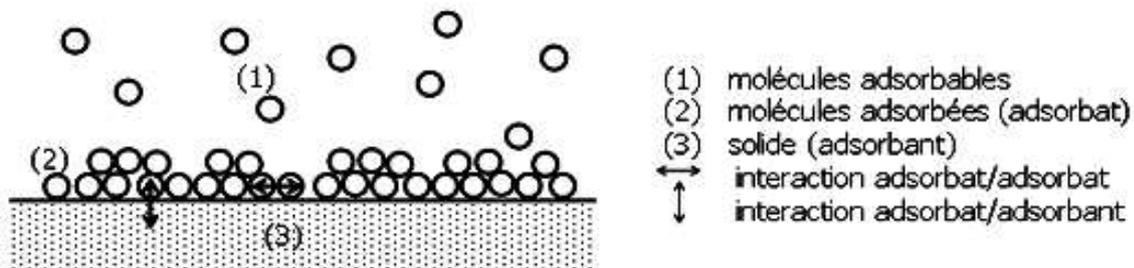


Figure III.2: Schéma de l'adsorption physique

III.3.2- Adsorption chimique

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 kJ.mol^{-1}) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme une seule couche au plus d'adsorbat, qui peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière

de l'adsorbant (site chimiquement actif). Le tableau III.1 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau III.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Ruthven, 2008)

Adsorption physique	Adsorption chimique
<ul style="list-style-type: none"> - Liaisons de Van Der Waals - Faible chaleur d'adsorption - Non spécifique - Monocouche et multicouche - Significative uniquement à de faible température - Rapide, sans activation, réversible 	<ul style="list-style-type: none"> - Liaisons chimiques - Chaleur d'adsorption élevée - Hautement spécifique - Monocouche seulement - Possible sur une large gamme de Température - Peut être lente, avec activation, irréversible

III.4- ADSORPTION DYNAMIQUE

III.4.1- Définition

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique (cas d'adsorption) soit endothermique (cas de désorption) (**Chitour, 1992**). Pour cela, la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Elle permet aussi de distinguer les différentes étapes d'une adsorption chimique (**Edeline, 1993**).

III.4.2- Méthode de la zone de transfert de matière

Ce concept a été élaboré par Michaels (**Michaels, 1952**) pour des lits de résines échangeuses d'ions, puis appliqué aux lits d'adsorbant par Lukchis (**Lukchis, 1952**).

Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 80% de l'échange de soluté entre les phases mobiles et fixes. Cette portion de lit nommée « Zone de Transfert de Matière » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation.

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement les corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique. Cette méthode ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées:

- Un lit uniforme
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide.
- Pas de changement de phase.
- Une énergie d'adsorption négligeable
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois zones dans le lit adsorbant :

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile.
- Une zone de transfert de matière où a lieu le phénomène d'adsorption.
- Une zone d'adsorption « vierge » non encore utilisée. La Z.T.M. avance progressivement jusqu'à saturation complète de l'adsorbant comme l'indique la figure III.3 (Michaels, 1952).

III.4.3- Courbe de percée

Elle représente l'évolution de la teneur en micropolluants en fonction du temps en amont et en aval des filtres de charbon actif en grains. Elle permet aussi de visualiser un dépassement de normes (fuite de charbon).

Le temps de percée est atteint au point t_p . Pour les applications industrielles l'adsorption sur colonne est réalisée sur des séries de colonnes jusqu'à atteindre le temps de saturation t_s lorsque la concentration du filtrat atteint la concentration d'entrée de la solution. Les paramètres t_p et t_s sont reliés par une relation linéaire aux volumes de percée (V_p) et au volume de saturation (V_s) qui sont recueillis au bas de la colonne.

L'interprétation du comportement du lit d'adsorption et de ses performances peut être évaluée par différents paramètres caractéristiques déterminés en utilisant les courbes de percée.

Les différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lits fixes et permettant de caractériser le système, sont obtenues à partir de la courbe de percée

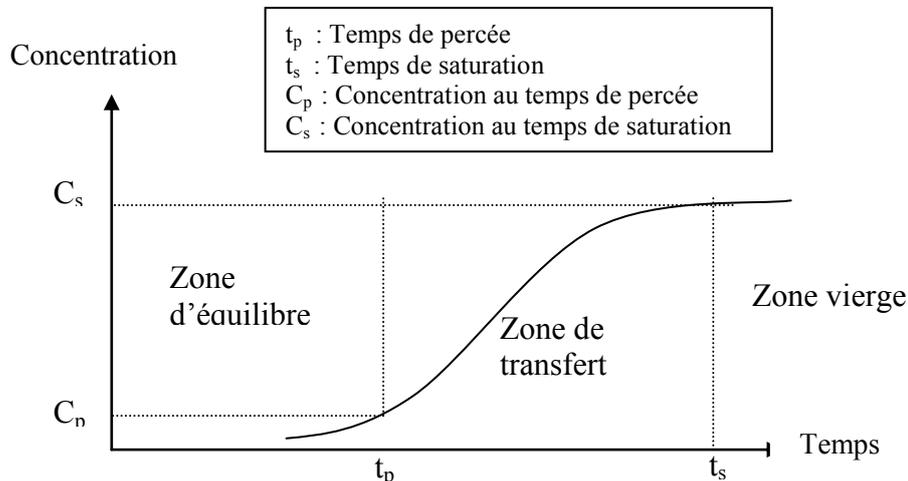


Figure III.3 : Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant (Papin, 1973)

. Ces relations sont rassemblées dans le tableau A.III (Annexe III).

III.5- LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES D'UN ADSORBANT

III.5.1- Structure poreuse

Un pore est une cavité fermée ou ouverte et plus profonde que large. La largeur d'un pore est sa dimension la plus faible ou limitant. On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes (figure III.4) :

Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$ (500Å)

Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$

Nanopores : $0,3 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 10 \text{ nm}$

Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

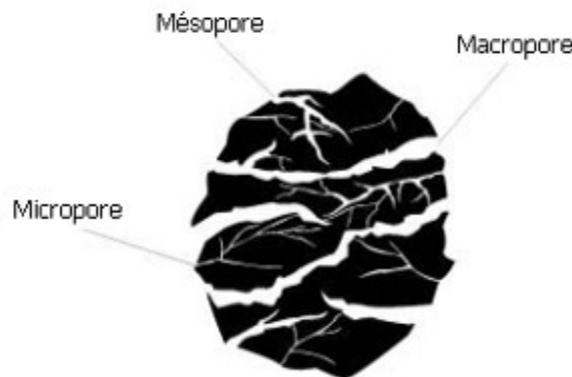


Figure III.4 : Représentation schématique des différents types de pores

III.5.2- Surface spécifique des adsorbants

L'aire spécifique est définie comme étant l'aire superficielle par gramme de solide, souvent notée en (m^2/g) . La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

III.5.3- Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration (C) à température constante (Scacchi *et al.* 1996). L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbat et en particulier des propriétés physico-chimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes et les plus importants sont :

- **Régime statique (bath équilibration)** : Qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le pesticide jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.
- **Régime dynamique (flow équilibration)** : Dans ce cas, on mesure après passage de la solution du pesticide à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Dans tous les cas, les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse du charbon actif (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_{eq}). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante (Equation III.1) :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m_{CA}} \quad (\text{III. 1})$$

Q_e : Quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol (ou g)/g CA)

C_{eq} : Concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g)/L)

C_0 : Concentration initiale de l'espèce (mol (ou g)/L)

V : Volume de solution introduit au départ (L)

m_{CA} : Masse de charbon actif (g)

Ainsi en faisant varier la concentration initiale de la solution introduite et en conservant une masse de charbon et un volume de liquide fixe (ou inversement), on obtiendra une courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption pour chaque espèce. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui permettront de bien représenter les isothermes obtenues dans la plupart des cas expérimentalement. Les différents types d'isothermes sont donnés en annexe IV.

III.6- LES MODELES D'ADSORPTION

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type **I** et **II**. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption (**Calvet *et al.* 1980**). Les modèles les plus appliqués sont de Langmuir, de Freundlich et polynomiale, et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

❖ Isotherme de LANGMUIR :

Le modèle d'isotherme proposé par LANGMUIR est le plus simple, il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène, chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat, et le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égale au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

L'équation (III.2) mise en jeu est la suivante :

$$\frac{1}{C_s} = \left(\frac{1}{C_{s \max} \cdot K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_{s \max}} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

C_s, Q_e : Capacité d'adsorption en g de soluté adsorbé par g d'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (g/L).

K_L : Constante d'équilibre de l'adsorption pour le couple adsorbant/adsorbat.

$C_{s \max}$: Capacité maximale d'adsorption en g de soluté adsorbé par g d'adsorbant.

De la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite on déduit la valeur des paramètres $C_{s \max}$ et K_L .

❖ Isotherme de FREUNDLICH :

Le modèle de FREUNDLICH a été suffisamment représenté au cours des études d'adsorption des pesticides (**Khafif et al. 1982 ; Smelt et Leistra, 1974**). La relation empirique de l'isotherme de FREUNDLICH est de la forme : (**Freundlich, 1970**)

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{III.3})$$

Avec : C_s, Q_e : Capacité d'adsorption en g de soluté adsorbé par g d'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (g/L).

$1/n$ et K_f : Coefficient et constante d'adsorption respectivement.

La constante de FREUNDLICH (K_f) traduit le pouvoir adsorbant d'une matrice vis-à-vis du pesticide considéré. Plus la valeur de K_f est élevée, plus l'adsorption est importante.

D'après **Gicquel et al. (1997)**, l'équation de FREUNDLICH implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Selon cette relation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration du soluté. En générale, même si ce modèle est peu applicable pour des concentrations élevées, il représente bien l'adsorption des substances diluées dans un solvant, ce qui est le cas des pesticides en milieu aqueux

❖ Isotherme de B.E.T. (Brunauer, Emmett, et Teller)

L'hypothèse de B.E.T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure III.5.

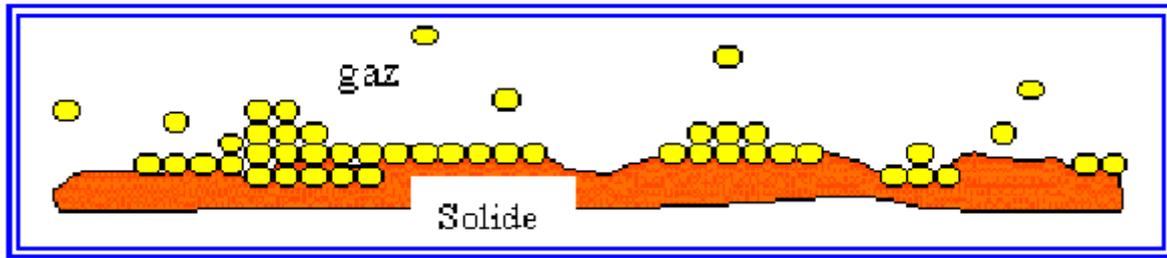


Figure III.5: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation. L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation (III.4) de l'isotherme d'adsorption de BET est la suivante :

$$X_0 = \frac{ACeX_0}{(C_s - Ce) [1 + (A-1) Ce / C_s]} \quad (III.4)$$

Où :

A : Constante déterminée empiriquement

C_s : Capacité d'adsorption en g de soluté adsorbé par g d'adsorbant

X_0 : Masse de soluté adsorbée par la première couche par unité de masse d'adsorbant

Après transformation on obtient la relation (III.5) suivante :

$$Ce / C_s = [1 / (AX_0)] + [(A-1) / (AX_0)] Ce \quad (III.5)$$

III.7- CHARBON ACTIF

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant les précurseurs et les conditions de

traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits chimiques, car actifs à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

III.7.1- Fabrication du charbon actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique (**Rodriguez-Reinoso, 1998**). Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café (**Boonamnuayvitaya et al. 2004**) ou les boues activées (**Rio et al., 2005**). Des travaux de recherche ont été entamés en vue de la production de CAG à partir de rejets solides d'huilerie ; à savoir le grignon d'olive (**Abdi, 2000**). Le CA est donc un matériau peu coûteux. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes :

- la carbonisation
- l'activation

La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations (**Wohler et al. 1986 ; Bird, 1987 ; Bansal et al. 1988**).

III.7.1.1- Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : Les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène).

III.7.1.2- Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

- **L'activation physique** : Elle permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.
- **L'activation chimique** : Elle est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une

pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : Les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

III.7.2- Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

III.7.2.1- Le Charbon Actif en Grains (CAG)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

III.7.2.2- Le Charbon Actif en Poudre (CAP)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. Le tableau III.3 résume les avantages et inconvénients de ces deux variétés.

Tableau III.2: Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif

En grains		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Peut être utilisé en lit fixe. - Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques. - Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique d'adsorption lente de certains produits. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique d'adsorption très rapide. - Prix plus intéressant que le charbon en grains. - Il favorise la floculation – décantation. - Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sa régénération est impossible lorsqu'il est récupéré mélangé avec des hydroxydes.

III.7.2.3- Le Charbon Actif Extrude

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrude est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

Depuis quelques années, les fibres de carbone suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004).

III.7.3- Propriétés physico-chimiques et caractérisations

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées dont les paragraphes suivants font une revue non exhaustive.

III.7.3.1- Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des poly cycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du CA. Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques (Stuber et al. 2005). Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne. Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K pour la micro- et méso-porosité et porosimétrie au mercure pour les pores les plus gros.

III.7.3.2- Propriétés chimiques

a) Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

- **Le taux de cendres :** Il est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion (le carbone étant difficile à mettre en solution), puis analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...).
- **La granulométrie :** Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusif vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible).

- **La dureté du matériau** : Elle exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

b) Fonctions de surface du charbon actif

L'hétérogénéité chimique du CA est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygènes, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique (Figure III.6). On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), laconiques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène.

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygènes de surface (certains éthers et carbonyles), tels que pyrone et chromène (figure III.7), mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène (Lopez-Ramon *et al.*, 1999). Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons (Moreno-Castilla, 2004).

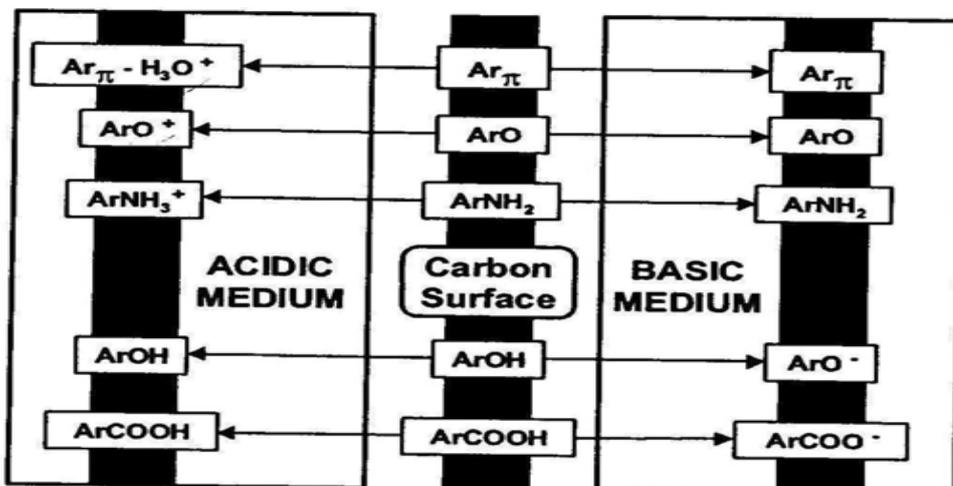


Figure III.6 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique (Radovic *et al.*, 2000)

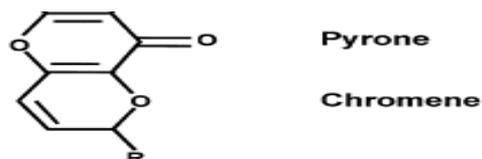


Figure III.7: Groupements oxygènes à caractère basique (Rodriguez- Reinoso, 1998)

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : Mesure du pH au point de charge nulle, spectroscopie infrarouge...etc. Selon **Bolger (1983)**, le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zéro Charge). Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si à la fois le charbon et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée (**Franz et al., 2000; Canizares et al., 2006**).

- Si $\text{pH} < \text{PZC}$ alors la charge nette est positive
- Si $\text{pH} > \text{PZC}$ alors la charge nette est négative

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles. Les groupements carboxyliques et laconiques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse (**Villacanas et al., 2006; Alvarez et al., 2005; Franz et al., 2000; Li et al., 2002; Nevskaia et al., 2004; Salame II, 2003**).

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygènes de type hétérocycles (pyrone ou chromene).

III.7.4- Structure interne du charbon actif

La structure interne du composé active est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites poly aromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés d'empilement de graphèmes, comme l'ordre dans lequel les graphèmes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure III.8), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau.

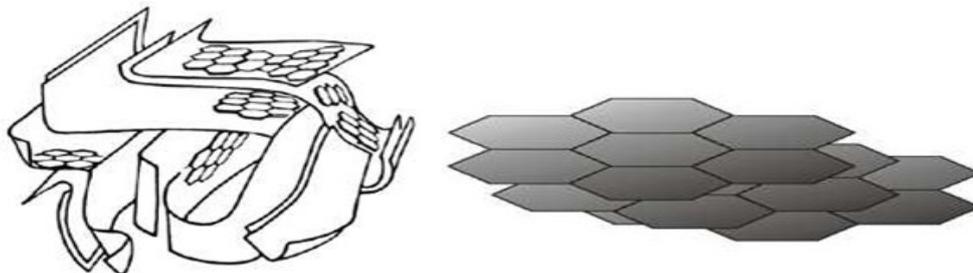


Figure III.8 : Représentation d'une microstructure de charbon actif (**Stoekli, 1990**).

III.7.5- La capacité d'adsorption de CAG

La capacité d'adsorption est non seulement fonction de la surface spécifique, mais également de la nature de la substance adsorbée et de sa concentration dans l'eau. Elle augmente lorsque (**Edeline, 1996**) :

- La concentration du soluté (adsorbable) augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- La solubilité du soluté diminue.
- Le PH diminue pour autant que cela l'accompagne d'une diminution de la solubilité.

Il faut toute fois remarquer que :

- Les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que les particules non ionisées.
- La présence du groupement OH^- réduit l'adsorption des particules qui les portent.
- Les molécules à chaîne ramifiée sont plus facilement adsorbées que celle non ramifiées mais de même dimension.
- Les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles.

III.7.6- Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : Thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. La revue de **Sheintuch et Matatov-Meytal, (1999)** décrit plus précisément ces différents procédés et en particulier ceux utilisant une régénération catalytique.

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques. Cette oxydation peut se faire après désorption préalable des molécules ou directement sur le charbon (**Matatov-Meytal et Sheintuch, 1998; Polaert et al., 2002**). Elle utilise soit des oxydants puissants - réactif Fenton (**Toledo et al., 2003; Huling et al., 2005**), ozone, soit l'oxygène de l'air (**Polaert et al., 2002**). Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique (**Matatov-Meytal et Sheintuch, 1998**).

III.7.7-- Utilisation des charbons actifs dans le traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents, des tensioactifs et des pesticides (**Le Cloirec, 1995**). Il est utilisé aussi dans le traitement d'effluents gazeux tels que le SO_2 , H_2S et CS_2 .

- ❖ **Traitement de l'eau** : Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau de consommation sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa

forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

- ❖ **Récupération des solvants organiques (Le Cloirec, 1995)** : Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux. Carboner des matériaux peut être efficacement appliqué dans le traitement des eaux usées et dans l'élimination de différents produits organiques qui sont des polluants très dangereux. Par conséquent, l'affinité des adsorbants carbonés vis à vis de telles substances est souvent discutée. (Pakula et al, 2006)

III.8-TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie a permis un développement important des techniques électriques de traitement des eaux. De ce fait, plusieurs méthodes électrochimiques sont applicables pour la décoloration des eaux.

III.8.1- Electrolyse

L'électrodialyse est une technique séparative mettant en jeu des membranes perméables aux ions dont la force de transfert est le champ électrique. L'électrodialyse se base sur le fait qu'elle permet d'éliminer ou de concentrer des électrolytes d'un milieu donné. Elle met en œuvre des membranes échangeuses d'ions par application d'un champ électrique.

L'électrodialyse comporte plusieurs compartiments séparés alternativement par des membranes échangeuses de cations (MEC) et échangeuses d'anions (MEA). En appliquant une différence de potentiel aux bornes du générateur, les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et les cations migrent vers la cathode en traversant les MEC, les compartiments extrêmes constituent les électrodes. La solution contenue dans le compartiment de dilution ou diluât s'appauvrit ainsi en ions tandis que celle du compartiment concentrât va augmenter sa teneur en ions (Rodier, 1984).

III.8.2- Electroflottation

L'électroflottation est la génération de fines bulles d'air qui se fait par électrolyse de l'eau au moyen d'électrodes alimentées en courant à basse tension (environ 10V). Les gaz produits sont en général l'hydrogène H₂ et l'oxygène O₂. Sur des électrodes, qui sont en général inertes (graphite, acier inoxydable, titane...), les dimensions des bulles sont très faibles (entre 20 et 40µm). L'électroflottation s'applique dans le traitement des eaux industrielles polluées. Il s'agit donc d'une technique qui est concurrente ou complémentaire à la décantation, la centrifugation et/ou la flottation.

Elle est d'une efficacité particulièrement remarquable pour les eaux chargées en produits insolubles (solides ou liquides) qui ont une densité très voisine de celle de l'eau et qui sont hydrophobes naturellement. On pourra donc l'utiliser pour :

- ▶ Les huiles insolubles finement dispersées (peinture par exemple).
- ▶ Des solides hydrophobes.
- ▶ Des solides fibreux de fines dimensions que l'on peut facilement rendre hydrophobes (fibres cellulose, amiante, textiles, fibres de verre, etc.).

III.8.3-- Electrochloration

Ce procédé consiste à former un agent bactéricide par électrolyse d'halogénure et plus spécialement de chlorure. Cette technique s'applique bien, particulièrement à l'eau de mer.

III.8.4- Electrophorèse

Fondamentalement toute séparation électrophorétique résulte de la possibilité de faire migrer des espèces à des vitesses différentes sous l'action d'un champ électrique dans un électrolyte. Le support de migration peut être une feuille de papier imprégnée dans une solution tampon. Pour l'identification des différentes espèces on pulvérise une solution spécifique aux espèces qu'on veut séparer.

III.8.5- Electrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé qui fonctionne selon le même principe, mais le coagulant est le produit de la réaction de l'oxydation du métal (aluminium ou fer) à l'anode d'une cellule électrochimique. Des potentiels de (20 à 80 volts) permettent de réduire la teneur en nitrates de 100-300 mg-N/L à 30 mg-N/L après 100 minutes (**Koparal et Ögütveren, 2002**). L'anode, en métal de fer, s'oxyde selon la demi-réaction d'oxydation ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$), et à la cathode a lieu la réduction de l'eau ($2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

Dans la solution, les Fe^{2+} réagissent avec OH^- pour donner les hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon la réaction $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$. Avec l'oxygène dissous dans la solution, l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) devient un hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) insoluble, qui va coaguler les particules de nitrates (**Drouiche, 2007**).

La pertinence d'une électrocoagulation pour le processus de retrait d'un antibiotique, a permis d'effectuer des expériences dans un réacteur discontinu électrochimique avec des électrodes en aluminium. Les résultats de cette étude ont également montré, que l'élimination de TC (tétracycline) à partir de l'eau a été fortement affectée par l'intensité du courant (**Ait Ouaisa et al., 2014**).

III.8.6- Electrosorption

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solution dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage, les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbât (**Lounici, 2002**). L'adsorption en fonction du potentiel électrochimique a été étudiée pour des adsorbants organiques en écoulement à travers des électrodes en fibres de charbon et des

électrodes de tissu charbon de haut secteur (**Ayranci et Hoda, 2004**). Les adsorbats testés comprennent les composés aromatiques à faibles poids moléculaires, les acides aminés, les peptides, les protéines, les anions contenant du S inorganique, et sulfocyanate. (**Ayranci et Conway, 2001**).

Selon **Woodard et al (1986)**, l'électrosorption est promise surtout pour des applications pratiques telles que :

- La séparation des petites quantités d'espèces organiques, pour le but d'une récupération ou d'une élimination.
- La concentration d'une solution
- La régénération d'un adsorbant

Selon ce même chercheur, les facteurs qui influent sur l'électrosorption comprennent : La distribution des pores, la fonctionnalisation de la surface de l'adsorbant, l'aire de la surface de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de l'adsorbant, les dimensions moléculaires, la concentration, la solubilité et l'ionisation de l'adsorbant et le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat.

La technique d'électrosorption a été récemment appliquée à la famille des colorants. Ainsi, l'adsorption sous polarisation du colorant anionique, orange acide 7, peut être menée en mode potentiostatique, en polarisation anodique et en prenant la précaution d'opérer en dessous de son potentiel de stabilité [**Han Y., 2008**]. Dans ces conditions, l'adsorption est nettement favorisée pour des potentiels appliqués compris entre +200 et +600 mV, et les quantités adsorbées sont alors doublées par rapport à l'adsorption sans polarisation.

L'électrosorption s'effectue sans modification du pH, ce qui suggère que la décomposition de l'eau n'a pas lieu et ne participe donc pas au mécanisme. L'adsorption s'effectue en préservant l'intégrité du soluté par un mécanisme d'attraction électrostatique entre la surface chargée positivement du carbone et l'anion.

Lorsqu'il s'agit du colorant cationique basic blue-7, l'électrosorption sous polarisation négative présente une cinétique bien plus élevée que lorsque l'adsorption est réalisée sans polarisation [**Bayram E., 2010**]. Sous polarisation positive, on note également une augmentation de la cinétique d'adsorption qui selon les auteurs provient de l'adsorption de la paire d'ions (colorant + anion sulfate). On peut penser que cela est plutôt dû à l'oxydation du carbone qui s'accompagne d'une augmentation en taille de pores.

Pour les aminoacides, comme la tyrosine, la phénylalanine, le tryptophane, la technique d'électrosorption reste applicable comme en témoigne le travail de Tsvetnov M.A. et ses coll. [**Tsvetnov M.A., 2001**]. Les systèmes sont alors plus complexes, car la présence à la fois de fonctions acides et basiques, amène à déterminer les charges effectives, positives et/ou négatives, en fonction de la zone de pH considérée. Il apparaît toutefois que la fonction acide prédomine et qu'en conséquence les possibilités d'interactions électrostatiques sous l'effet de la polarisation positive du carbone se font majoritairement avec les charges négatives des fonctions acides de l'acide aminé.

Enfin, l'étude de l'électrosorption de la bentazone, sur un tissu de carbone activé microporeux, a permis de montrer pour la première fois la possibilité d'électrosorption réversible d'un pesticide [Ania C., 2007 (1 et 2)].

III.8.7- Electroactivation

C'est une méthode nouvelle dans le domaine du traitement électrochimique des eaux et une technique mise au point par le laboratoire BIOGEP. Elle est toujours à l'échelle expérimentale et peu de publications ont fait mention de l'emploi de cette méthode. D'ailleurs ce procédé est l'objet de notre travail.

Cette méthode consiste à appliquer un potentiel électrochimique sur l'adsorbant avant la mise en contact avec la matière qu'on veut éliminer (l'adsorbât) de façon à améliorer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant et augmenter la capacité d'adsorption.

Autrement dit, l'électroactivation est une polarisation de la surface d'un adsorbant dans un électrolyte approprié, en présence d'un champ électrique qui pourrait dans une certaine mesure améliorer l'adsorption de quelques polluants organiques. (Ania et Beguin, 2007). En 2002, Lounici et al, étudièrent l'élimination des ions fluorures par l'alumine électroactivée utilisant une cellule d'électroactivation. D'une part, ils arrivent à améliorer l'efficacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine électroactivée de 71% en appliquant un potentiel électrochimique de +100mV/ECS sur l'alumine activée pendant 2 heures comparativement à une adsorption classique. Ils arrivent aussi à augmenter la capacité d'adsorption de 70% quand le pH du milieu passe de 11 à un pH de 5,5 en présence toujours d'un potentiel électrochimique de +100 mV/ECS. D'autre part, ils observent que la capacité d'adsorption diminue de 23%, dans le cas d'une électroactivation à -100 mV/ECS, ce qui permet de régénérer l'alumine activée dans des conditions très bénéfiques comparées à la régénération classique. A l'échelle industrielle, l'application d'un tel procédé présenterait un avantage économique certain, puisqu'il augmente la durée d'utilisation de cet adsorbant.

L'électroactivation est un procédé de séparation efficace et cyclique car l'ensemble l'adsorption et la régénération peuvent être accomplies par contrôle judicieux du potentiel électrochimique. L'application d'un champ électrique d'intensité faible mais de signe approprié permet de réaliser des cycles d'adsorption et de désorption. Le charbon actif est le principal adsorbant utilisé dans le traitement des eaux industrielles chargées le plus souvent en composés toxiques difficilement biodégradables tel que les pesticides. Toutefois c'est un produit coûteux qui nécessite une régénération classique réalisée par voie chimique ou thermique. Plusieurs ouvrages ont fait le point sur son utilisation, cependant, on est loin d'avoir une connaissance complète de tous les paramètres qui modifient l'efficacité de ce matériau.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption où il nous a paru intéressant d'étudier l'apport du potentiel électrochimique dans l'adsorption des pesticides sur charbon actif en grains et ce pour le traitement des eaux fortement et moyennement chargées en pesticides issues des usines de production de ces derniers.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

Notre travail consistera tout d'abord à étudier l'électrosorption qui est une nouvelle technique de couplage de l'adsorption avec un potentiel électrochimique, dont l'objectif est d'améliorer la performance de l'adsorption. Ensuite nous poursuivrons par l'étude de l'électroactivation qui consistera à faire subir au charbon actif une activation électrique avant d'entamer l'étude de l'adsorption.

En premier lieu, nous allons décrire toutes les caractéristiques des produits et du matériel utilisés tout au long de nos manipulations.

En second lieu, nous représenterons le dispositif expérimental pour l'adsorption classique et l'électrosorption des pesticides sur charbon actif en grains (CAG) respectivement, ainsi que pour l'électroactivation du CAG.

IV.1- DESCRIPTION DES PRODUITS UTILISES

IV.1.1- Pesticide

Le pesticide choisi est la *Métribuzine*. Il est d'origine allemande et provient de la firme Bayer©. Cet herbicide est utilisé d'une manière intense dans le domaine de l'agriculture en particulier pour la protection des cultures de la pomme de terre et de la tomate, et parmi les utilisateurs de ce produit nous retrouvons l'Algérie. Il en découle une contamination des eaux, suite à l'activité agricole. Le tableau IV.1 nous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de cet herbicide.

Tableau IV.1: Principales caractéristiques physico-chimiques de la Métribuzine (Bayer© AG, 1990).

Nom chimique (I.U.P.A.C.)	4-Amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5-one.
Nom commercial	Sencor©.
Pression de vapeur	Sa pression de vapeur à 20°C, est inférieure à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.
Coefficient de partage	Son coefficient de partage octanol-eau est de 1,7. Cependant il est probable que cette substance produirait une bioaccumulation importante.
Température de fusion	$T_f = 125,5 - 126,5^\circ\text{C}$.
Densité	$d^{25} = 1,28$
Masse moléculaire	214,28 g/mole

La Métribuzine est un produit soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. Cette solubilité dépend de la nature du solvant ainsi que de sa température. Le tableau IV.2 présente la solubilité de la Métribuzine dans les différents solvants.

Tableau IV.2 : Solubilité de la Métribuzine dans quelques solvants (Jacquin et Bittener, 1998).

Solvant	Solubilité en g/L de matière active
Eau	1,2 g à 20°C
n-hexane	0,1 – 1,1 g
Dichlorométhane	à partir de 200g
Propanol-2	50 – 100 g
Toluène	50-100 g

IV.1.2- Charbon actif en grains

Le charbon actif utilisé, provient de la firme OTV© de référence : **NFEN12915** avec une surface spécifique de l'ordre de 1183 m²/g. Avant de commencer tous les essais d'adsorption ou d'électroactivation, ce charbon a subi une préparation afin de désorber ses pores. Cette opération se déroule de la manière suivante :

- Chauffer le charbon actif jusqu'à l'ébullition dans de l'eau déminéralisée durant 3 heures.
- Séchage de l'adsorbant à 105°C dans l'étuve pendant 24 heures.
- Le mettre dans une enceinte hermétique afin qu'il puisse garder ses caractéristiques.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains: L'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total, la porosité et l'indice d'iode sont mentionnées sur le tableau IV.3.

Le mode opératoire pour déterminer ces caractéristiques physico-chimiques est donné dans la partie Annexe I.

Tableau IV.3 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains utilisé.

Propriétés	Résultats
Humidité (%)	4,2
Cendre (%)	5,25
Porosité (%)	27,0
Indice d'iode (mg/g)	1440
Densité réelle (g/cm ³)	1,59
Densité apparente (g/cm ³)	0,50
Volume poreux total (cm ³ /g)	1,38
Surface spécifique (m ² /g)	1183
Granulométrie (mm)	1,5

IV.2- DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE.

Les essais sont réalisés sur des eaux synthétiques dopées en pesticides. L'appareillage utilisé lors de nos manipulations est schématisé sur les figures IV.1, IV.2 et IV.3 pour l'électrosorption, l'adsorption classique et l'électroactivation respectivement.

La description des différentes parties composant la cellule d'électrosorption et d'électroactivation est la suivante :

- une colonne d'acier inoxydable jouant le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre électrode [E_c].
- Une tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne jouant le rôle d'électrode de travail [E_t].
- Une électrode de référence au calomel saturé immergée dans une solution saturée de KCl (3M).
- Un pont salin d'Agar-agar est utilisé afin d'assurer la mesure du potentiel électrochimique.
- Un potentiostat permettant l'alimentation du système par un potentiel contrôlé.
- Un millivoltmètre, placé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, permet une lecture plus précise du potentiel appliqué au charbon actif en grains que celle relevée sur le voltmètre intégré au potentiostat.

Nous résumons les différents matériels utilisés pour la réalisation de cette étude dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Matériels utilisés

MATERIELS	TYPE
Pompe péristaltique.....	Watson Marlow 503U
Electrode de travail.....	Tige en inox
Electrode auxiliaire.....	Colonne en inox
Electrode de référence.....	Electrode au calomel trempée dans une solution de KCl (3M)
Colonne de référence.....	Tube en Néoprène
Pont salin.....	Gélifiant: Agar-agar et sel de Nitrates d'ammonium
Millivoltmètre.....	phywe
Potentiostat.....	Tac Ussel PRT 20-2X

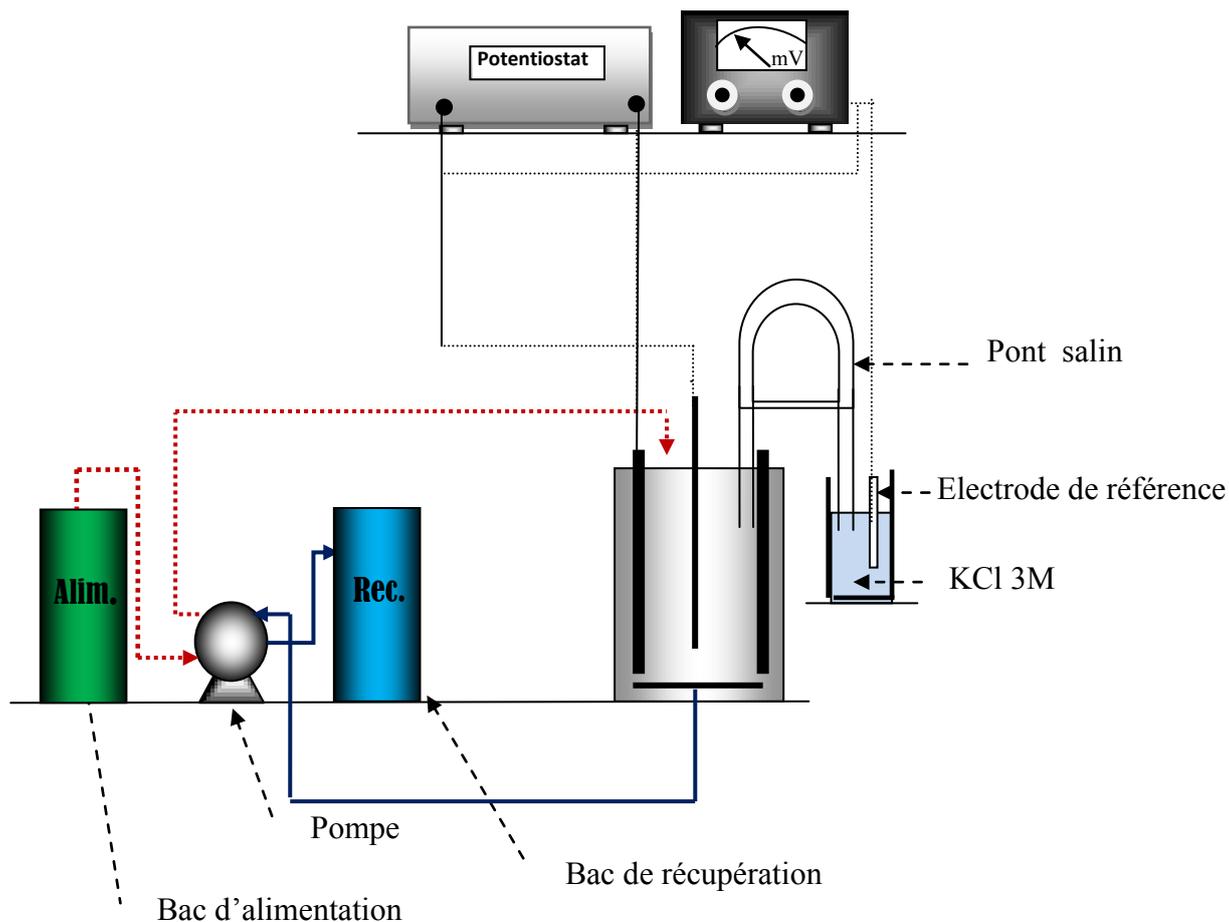


Figure IV.1 : Description de l'appareil utilisé pour l'électrosorption de la Métribuzine sur CAG

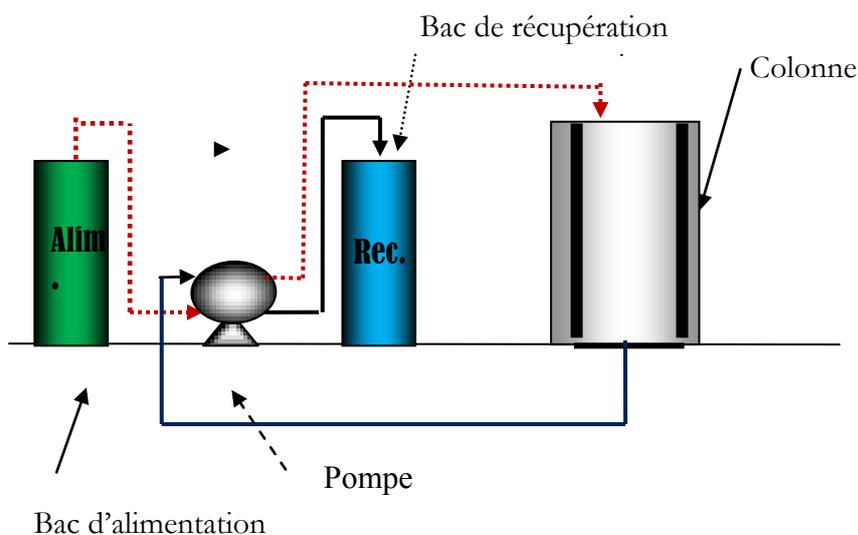


Figure IV.2: Description de l'appareil utilisé pour l'adsorption de la Métribuzine sur CAG

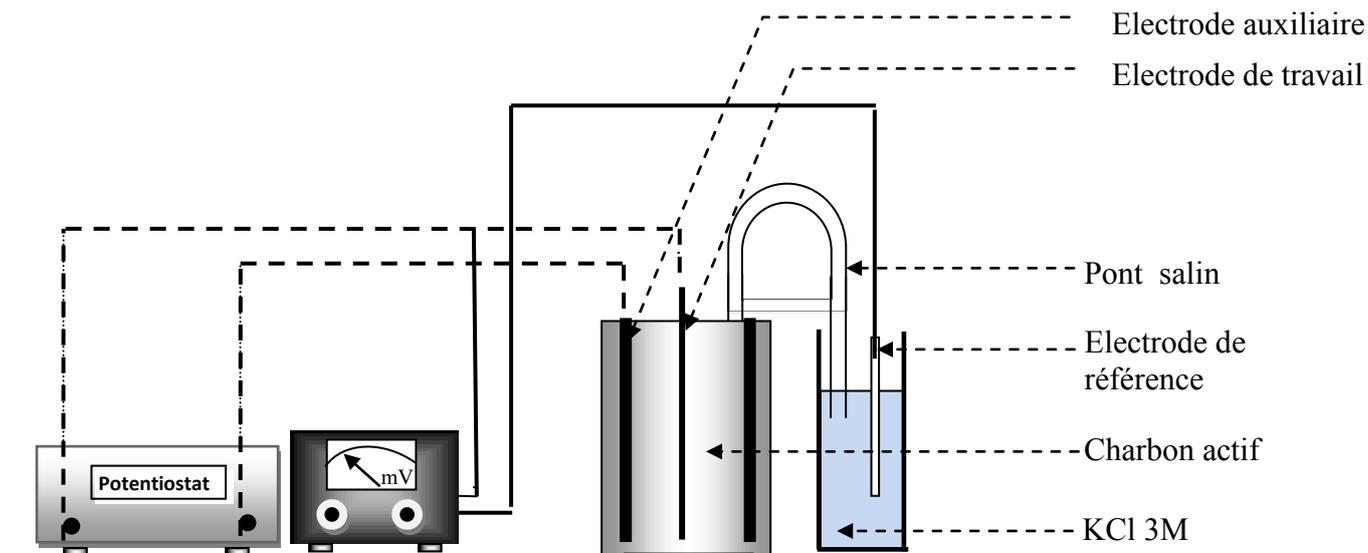


Figure IV.3 : Description de l'appareil utilisé pour l'électroactivation du CAG

IV.3- METHODOLOGIE DE TRAVAIL

IV.3.1- Traitement et analyse de la solution chargée en Métribuzine.

La procédure suivie pour chaque manipulation, est dans l'ordre chronologique suivant :

❖ Pour l'électrosorption :

- Peser une quantité de 5g de CAG,
- Tremper le charbon actif en grains dans de l'eau déminéralisée pendant un certain temps afin d'éviter le colmatage du lit et chasser les bulles d'air,
- Remplir la colonne avec le CAG,
- Mettre la pompe en marche, le tuyau d'alimentation est plongé dans la solution à traiter. Le potentiel de l'électrode de travail est fixé au moyen d'un millivoltmètre placé en parallèle de la colonne et de l'électrode de référence. Le potentiostat permet l'alimentation du système par un potentiel contrôlé.
- Les débits d'alimentation et de percolation sont maintenus constants à l'aide de la pompe péristaltique.
- Le perméat de la colonne, est récupéré dans un autre récipient.
- Prendre périodiquement un échantillon du perméat pour l'analyse de la Métribuzine.

L'obtention des valeurs désirées des débits se fait par simple calibrage du couple pompe Watson et diamètre des tuyaux utilisés. Au cours de nos manipulations nous avons prélevé à des intervalles réguliers des échantillons à la sortie de la colonne d'adsorption et chaque échantillon est ensuite analysé. Ainsi, nous pouvons déterminer la cinétique d'adsorption de la Métribuzine.

❖ Pour l'électroactivation du CAG :

- Peser une quantité de 3g de CAG et l'introduire dans la colonne.
- Remplir la colonne avec l'eau de robinet (eau non déminéralisée) et faire chasser les bulles d'air.
- Placer le pont salin comme il est indiqué sur la Figure IV.3.
- Fixer le potentiel de travail à la valeur voulue, l'activation peut alors commencer.
- Une fois l'opération terminée, le mélange CAG--eau non déminéralisée, est récupéré dans un récipient.
- Le CAG est séparé de l'eau et il est alors prêt à être utilisé pour effectuer la cinétique d'adsorption de la Métribuzine.

IV.3.2- Montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption.

Les expériences sont conduites en mode batch. Une quantité connue d'adsorbant sec est ajoutée à une solution synthétique de pesticide (volume 0,5 L) jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. L'effet des différents paramètres : Potentiel électrochimique (E), temps d'électroactivation (T_A), ratio des concentrations Métribuzine-CAG électroactivé (C_0/C_A) et l'effet de la salinité (C_s) sur la performance de l'adsorbant électroactivé, est déterminé.

L'appareillage utilisé pour cet objectif se compose d'un multi-agitateur équipé de 5 postes et qui nous permet d'entamer cinq expériences à la fois dans les mêmes conditions opératoires avec un contrôleur de vitesse ajusté à 350 tr/min.

Le système est constitué de 5 béchers de capacité de 500ml d'une solution de Métribuzine de différentes concentrations avec des masses de CAG choisies. Les solutions sont agitées à l'aide des barreaux magnétiques posés au centre des béchers, ces barreaux permettent d'avoir une bonne homogénéisation de la solution et d'augmenter le contact entre les particules de la Métribuzine et le CAG (couple adsorbant-adsorbât), dans le but d'augmenter la rapidité d'adsorption.

Au cours de la cinétique, nous procédons à des prélèvements réguliers de la solution de pesticide durant 2 heures à l'aide des pipettes de capacité de 5ml. Après avoir filtré les échantillons prélevés avec un papier filtre et dilué le filtrat avec une eau déminéralisée, on passe à l'analyse pour déterminer les concentrations résiduelles du pesticide dans le milieu étudié par la méthode spectrophotométrique UV avec l'appareil Shimadzu, UV-VIS mini 1240CE (Japon) à la longueur d'onde $\lambda = 293\text{nm}$.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant (X) est calculée par l'équation (IV.1), en utilisant la concentration résiduelle atteinte à l'état d'équilibre (C_e), la concentration initiale en Métribuzine (C_0) et la concentration de l'adsorbant dans le réacteur (C_A).

$$X = (C_0 - C_e) / C_A \quad (\text{IV.1})$$

IV.4- METHODE D'ANALYSE DE LA METRIBUZINE :

Dans l'objectif d'étudier l'efficacité de nos deux techniques d'électrosorption et d'électroactivation aux traitements des eaux fortement chargées en pesticides issues des ateliers de fabrication de ces derniers, nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 400 mg/L qui peuvent être analysées par spectrophotométrie en ultraviolet (UV) à une longueur d'onde de 293nm. Cette longueur d'onde a été déterminée au niveau du laboratoire des biotechnologies sur le spectrophotomètre UV type SCHIMADZU, UV-VIS mini 1240CE. Le spectre obtenu sur un balayage de toute la gamme de longueur d'onde de 190 à 800 nm donne une courbe dont nous remarquons deux pics caractéristiques l'un à 254 nm et l'autre à 293 nm. L'absorbance est maximale à 293 nm. Cette valeur a été retenue pour déterminer les concentrations en pesticides des solutions.

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSION

Volet 1

Etude du procédé d'électrosorption

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1-ADSORPTION DE LA METRIBUZINE SUR LE CAG EN MODE BATCH

Une étude d'adsorption en mode batch doit être faite, avant toute étude expérimentale en mode continu. L'étude cinétique d'adsorption du couple adsorbant-adsorbât est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle permet également de déterminer la quantité de soluté éliminée par gramme d'adsorbant à une température donnée, appelée isotherme d'adsorption.

Les différents résultats et calculs nous ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur le CAG. La courbe obtenue est représentée sur la figure V.1.

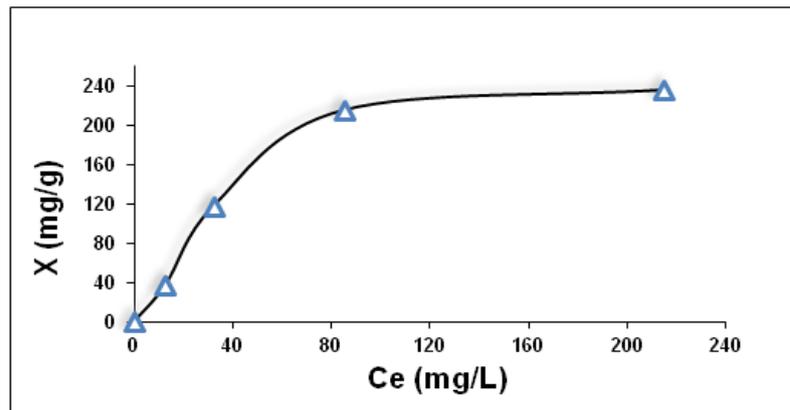


Figure V.1 : isotherme d'adsorption de la Métribuzine
($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, masse du CAG=1g, $C_0=50, 150, 300$ et 450 mg/L)

Nous remarquons bien que c'est une isotherme du type I. Elle correspond selon Ruthven (**Ruthven, 1984**) à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, indicatrice de couche monomoléculaire d'adsorption de la Métribuzine sur les sites actifs jusqu'à leur saturation.

D'après Langmuir, nous avons:
$$X = X_m \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad (\text{V.1})$$

X : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

X_m : Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

b : Constante fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté.

La capacité ultime (X_m) et la constante de Langmuir $K_D = \frac{1}{b}$ sont déduites de la linéarisation de l'équation (V.2) de Langmuir représentée sur la figure V.2.

$$\frac{c_e}{X} = \frac{K_D}{X_m} + \frac{c_e}{X_m} \quad (\text{V.2})$$

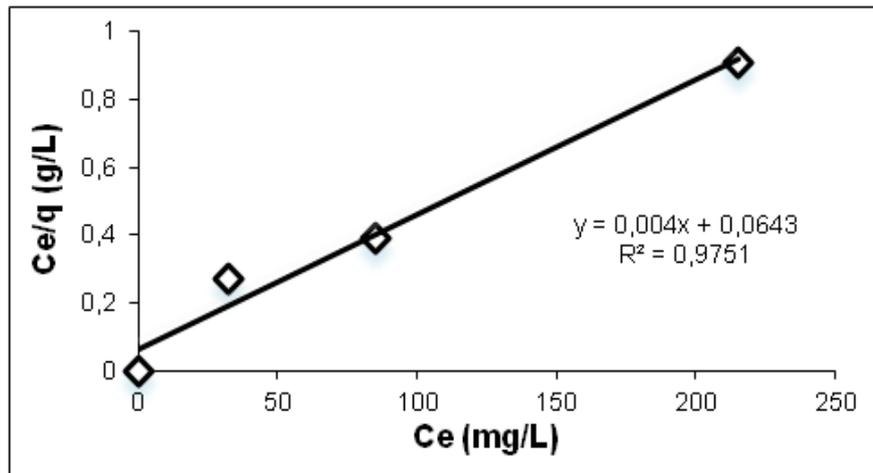


Figure V.2 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption de la Métribuzine sur charbon actif en grains

La capacité d'adsorption ultime de la Métribuzine est ainsi de l'ordre de $210 \text{ mg}_{\text{pesticide}}/\text{g}_{\text{CAG}}$. La constante de Langmuir b serait égale à 0.062 .

Selon **Gholamreza et al., (2013)**, la capacité maximale d'adsorption de diazinon sur le charbon actif, calculée par le modèle de Langmuir, est de l'ordre de 250 mg / g .

D'après **Adarsh et al. (2015)**, la capacité d'élimination de Pb (II) sur γ -alumine a été jugée maximale à pH 7. A partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir la capacité maximale d'adsorption du Pb(II) sur γ -alumine a été déterminée ($X_m = 65,67 \text{ mg / g}$).

L'isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur charbon actif en grains s'écrit sous la forme suivante:

$$X = \frac{15,55c_e}{1 + 0,062c_e} \quad (\text{V.3})$$

Le coefficient de corrélation R^2 étant très proche de l'unité, indique la représentativité satisfaisante de l'équation de Langmuir du phénomène d'adsorption rencontré pour le couple CAG-Métribuzine en milieu aqueux.

V.2- OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ELECTROSORPTION EN MODE CONTINU

V.2.1- Influence du potentiel électrochimique (E) sur la performance du CAG:

Nous avons choisi de fixer cinq paramètres (Débit, concentration initiale en pesticide, Hauteur du lit et masse du CAG) et de faire varier le potentiel électrochimique pour étudier son influence sur la capacité d'adsorption de la Métribuzine sur un lit de CAG:

Débit d'alimentation (D) : 10ml/min
Concentration initiale en pesticide (Co) : 200ml/L
Hauteur du lit (H) : 5 cm
Masse du charbon actif en grains (m) : 5 g
Potentiel électrochimique (E) : de -400 à +400 mV/ECS

La variation du potentiel électrochimique de -400 à +400 mV/ECS est choisie de manière à ne pas conduire à l'électrolyse de l'eau car aux potentiels anodiques et cathodiques élevés, il se produit une oxydation et la réduction de l'eau (Hazourli et al., 1996; Lussier et al., 1994).

L'évolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du temps, pour chaque potentiel électrochimique appliqué, est représentée sur la figure V.3.

Après étude de la courbe de percée, nous constatons l'effet du potentiel électrochimique et son aptitude à augmenter efficacement l'adsorption de la Métribuzine sur le CAG dans un intervalle de potentiel électrochimique bien défini.

Nous définissons les temps de percée et de saturation comme étant les temps au bout desquels la concentration de sortie du pesticide atteint 40 et 150 mg/L, respectivement.

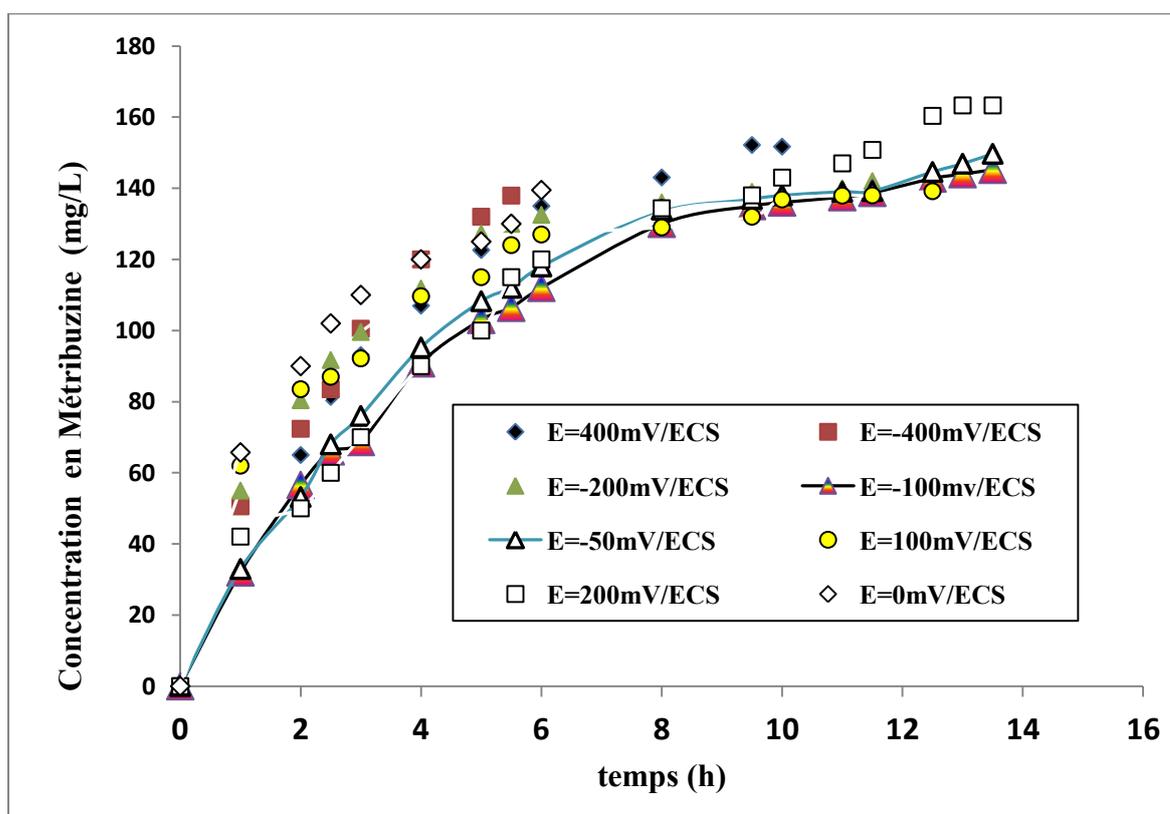


Figure V.3 : Evolution de la concentration du pesticide en fonction du potentiel électrochimique appliqué ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$, $m = 5 \text{ g}$, $H = 5 \text{ cm}$ et $D = 10 \text{ ml/min}$)

V.2.1.1- Capacité d'adsorption au temps de percée (X_p) et au temps de saturation (X_s)

La capacité d'adsorption au temps de percée X_p est définie comme étant la quantité de pesticide éliminée au point de percée par gramme de charbon actif et au temps de saturation X_s comme étant le rapport de la quantité de pesticide éliminée sur la masse de charbon actif. Nous la calculons respectivement par le biais des relations (V.4) et (V.5):

$$X_p = \frac{\int_0^{V_p} (C_0 - C_i) dv}{m} = \frac{DC_0 t_p - D \int_0^{t_p} C_i dt}{m} \quad (\text{V.4})$$

$$X_s = \frac{\int_0^{V_s} (C_0 - C_i) dv}{m} = \frac{DC_0 t_s - D \int_0^{t_s} C_i dt}{m} \quad (\text{V.5})$$

En sachant que :

C_i : Concentration instantanée en pesticide (mg/L).

t_p : Temps de percée correspondant à la concentration de sortie du pesticide égale à 40 mg/L.

t_s : Temps de saturation correspondant à 150mg/L.

Nous représentons les résultats obtenus des capacités d'adsorption X_p et X_s sur la figure V.4.

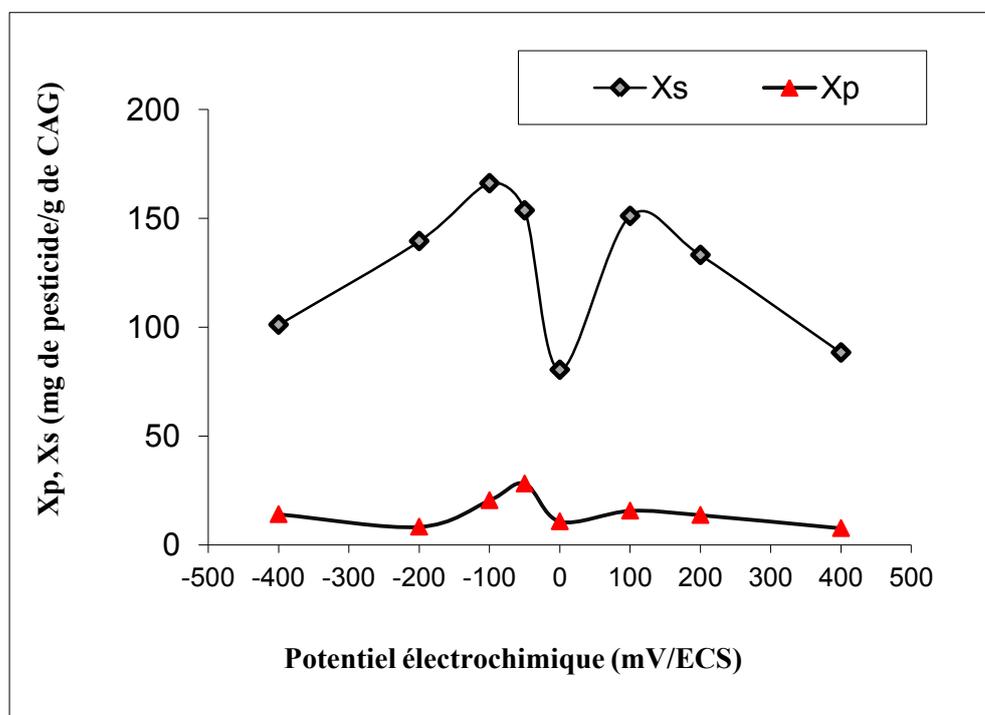


Figure V.4 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p et X_s en fonction du potentiel électrochimique appliqué

La détermination de la capacité d'adsorption calculée X_p et X_s à divers potentiels électrochimiques utilisés (Figure V.4) indique que les courbes ont une forme parabolique présentant un maximum dans la gamme de potentiel électrochimique de -100 à -50 mV/ECS.

Nous constatons que c'est la zone comprise entre -100 et -50 mV/ECS qui est efficace à l'électrosorption de la Métribuzine sur charbon actif en grains. Le potentiel $E = -50 \text{ mV/ECS}$, où l'adsorption du pesticide en présence d'un potentiel électrochimique est maximale, avec une capacité d'adsorption correspondant $X_p = 22 \text{ mg/g}$ de pesticide/g de CAG.

Cette performance comparée à l'adsorption classique ($E = 0 \text{ mV/ECS}$) sur colonne dans des conditions similaires, démontre que la vitesse et l'efficacité d'élimination ont augmenté de 100%. Effectivement, une valeur de $X_p = 11 \text{ mg/g}_{\text{CAG}}$ est obtenue dans le mode classique.

Il est clair que le processus d'électrosorption améliore avec succès le processus d'élimination de la Métribuzine. De plus la capacité d'adsorption au point de saturation (X_s) du lit fixe est de l'ordre de $X_s = 150 \text{ mg/g}_{\text{CAG}}$ aux conditions optimales sous le mode de l'électrosorption.

Hazourli et al., (1996), ont étudié l'adsorption et l'électrosorption du chloroforme sur CAG. Ils ont constaté que l'application d'un potentiel électrochimique négatif augmenterait l'adsorption du chloroforme tandis qu'un potentiel positif annulerait partiellement ou totalement cet effet.

Lounici et al., (1997), ont indiqué quant à eux, lors de l'étude de l'adsorption et de l'électrosorption des ions fluorures sur l'Alumine activée, que pour avoir un gain de rendement d'élimination de l'ordre de 60%, il suffisait de travailler en présence d'un potentiel électrochimique de l'ordre de +100 mV/ECS.

Chong-Hun Jung et al., (2011), ont confirmé que, lors de l'application d'un potentiel de -0,9 V, plus de 99% de l'uranium est sélectivement retiré d'effluent par électrosorption sur une fibre de carbone poreux activé. Plus de 99% des ions d'uranium adsorbés ont été désorbés à un potentiel de 1,2 V.

Dans le cadre de nos travaux, les résultats obtenus après application d'un potentiel électrochimique optimal comparés à ceux de l'adsorption classique sur CAG sont deux fois plus efficaces. Les valeurs obtenues au point de saturation X_s , variant entre 150 et 80 mg/g_{CAG} , avec à la fois l'électrosorption et le processus classique, sont moins efficaces que la capacité d'adsorption du CAG à l'équilibre (210 mg de pesticide/g de CAG), précédemment présenté en mode batch. Des résultats similaires ont été obtenus lors de la biosorption de Zn(II) par la biomasse *Streptomyces rimosus*. En effet la réduction de la capacité du biosorbant a été rapportée lorsque les expériences ont été transférées du mode batch au mode sur colonne (**Adour et al., 1999**).

Le potentiel électrochimique $E = -50 \text{ mV/ECS}$ est le potentiel optimal lors de l'électrosorption, et nous adoptons cette valeur à l'étude de l'influence du débit d'alimentation et de la concentration initiale en pesticide dans l'électrosorption de la Métribuzine sur un lit de charbon actif en grains.

V.2.2- Influence du débit (D) sur la performance de l'électrosorption sur un lit de CAG

L'étude de l'influence du débit volumique sur l'adsorption et l'électrosorption de la Métribuzine sur CAG, consiste à faire varier ce paramètre de 10 à 30 ml/min et de maintenir

constants tous les autres paramètres.

Débit d'alimentation (D)	:	de 10 à 30 ml/min
Concentration initiale en pesticide (C_0)	:	200 mg/L
Hauteur du lit (H)	:	5 cm
Masse du charbon actif en grains (m)	:	5g
Potentiel électrochimique (E)	:	-50mV/ECS

Cela nous a permis de tracer l'évolution de la concentration de sortie en fonction du débit volumique (Figures V.5 et V.6.) pour l'adsorption et l'électrosorption respectivement.

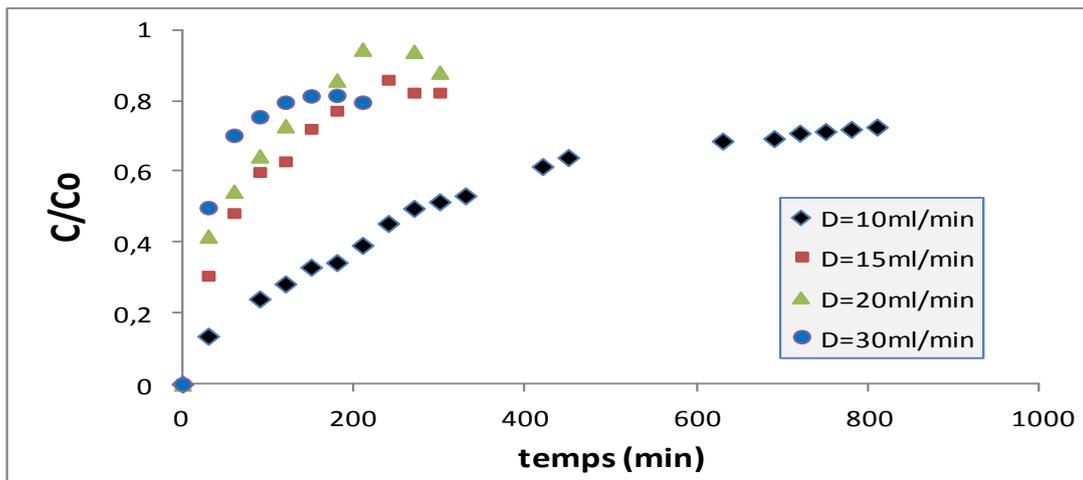


Figure V.5 : Influence du débit volumique sur la performance du processus d'adsorption ($C_0= 200 \text{ mg/L}$, $m= 5 \text{ g}$ et $H= 5 \text{ cm}$)

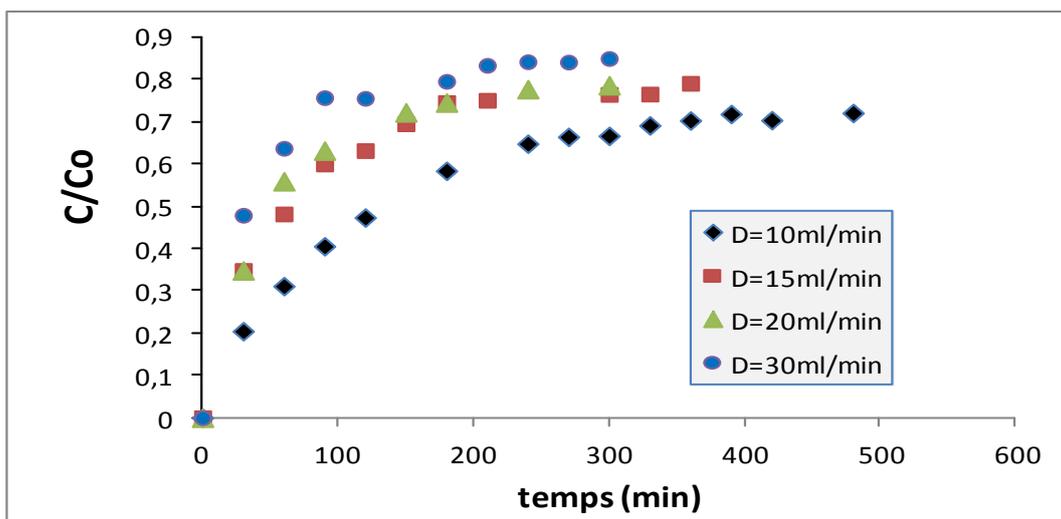


Figure V.6: Influence du débit volumique sur la performance du processus d'électrosorption ($C_0= 200 \text{ mg/L}$, $m= 5 \text{ g}$, $H= 5 \text{ cm}$ et $E= -50 \text{ mV/ECS}$)

Selon ces courbes nous remarquons qu'au faible débit (10 ml/min) nous avons des temps de percée plus élevés par rapport au grand débit (15, 20 et 30ml/min), donc la capacité d'adsorption est plus performante dans le domaine à faible débit. Pour étayer ces

observations, il est nécessaire de calculer les capacités d'adsorption au temps de percée et au temps de saturation.

V.2.2.1- Capacité d'adsorption au temps de percée (X_p) et de saturation (X_s)

On observe d'après la figure V.7 que cette capacité d'adsorption diminue au fur et à mesure que le débit augmente. Cependant, elle est plus importante aux faibles débits qu'aux grands débits. Alors qu'en adsorption classique la capacité d'adsorption au temps de percée est constante indépendamment du débit. Les résultats obtenus montrent que le débit volumique influence faiblement l'efficacité du processus d'élimination des pesticides. Effectivement, une augmentation de débit, induit une réduction du temps de contact dans la colonne.

Ce même résultat a été constaté par **Lounici *et al.*, (1997)**, en étudiant l'adsorption et l'électrosorption des ions fluorures sur l'alumine activée. Ils ont constaté que l'augmentation de la capacité d'adsorption en présence d'un potentiel électrique est observée surtout à de faibles débits volumiques car, ils supposent que dans ces conditions il se produit une distribution uniforme du potentiel électrochimique sur la surface de l'adsorbant.

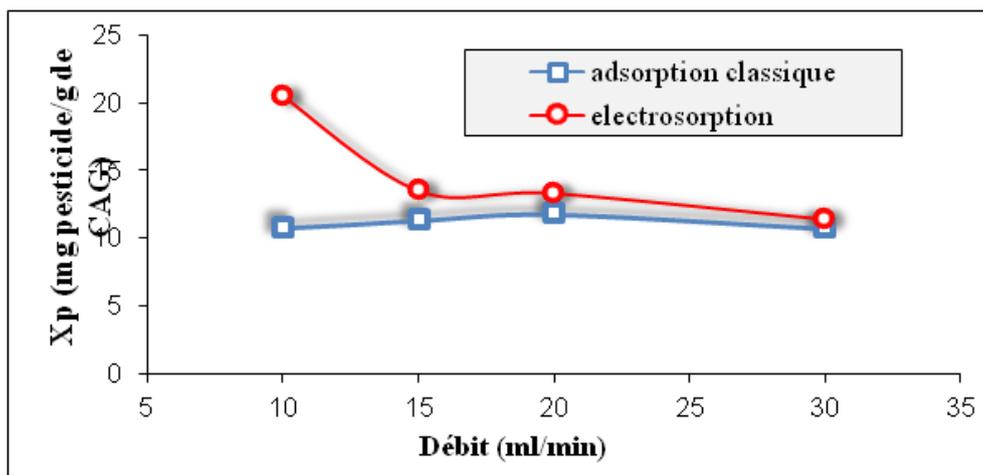


Figure V.7: Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction du débit

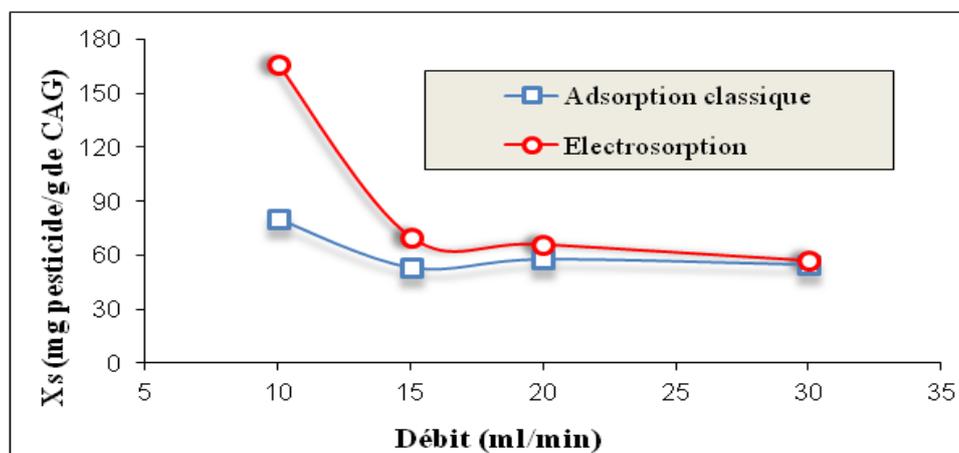


Figure V.8: Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction du débit

L'effet de l'application du potentiel électrochimique sur l'adsorption de la Métribuzine sur un lit de CAG est intéressant, selon la figure V.8 surtout pour un débit volumique de 10ml/min où la capacité d'adsorption au temps de saturation est amplifiée aux faibles débits par rapport à l'adsorption classique et se stabilise par la suite. Cela indique que le phénomène d'électrosorption accroît le nombre de sites actifs permettant ainsi des performances d'adsorption plus intéressantes.

En tenant compte de la faible cinétique d'adsorption, la réduction de l'efficacité du processus peut être expliquée par le fait que le pesticide n'a pas le temps de se fixer sur le CAG, puisque le temps de contact est trop court. Ainsi l'optimum du débit volumique, $D=10\text{ml/min}$ peut être retenu.

V.2.3- Influence de la concentration initiale de la Métribuzine sur la performance du procédé d'électrosorption.

Dans le but d'étudier l'efficacité de notre procédé d'électrosorption au traitement des rejets des eaux usées issues des usines de pesticides, nous avons élargi le domaine de concentration en faisant varier la concentration initiale de 100 à 400mg/L. Les autres paramètres ont été maintenus constants ($D = 10\text{ml/min}$, $m = 5\text{g}$ et $E = -50\text{mV/ECS}$).

Selon les résultats représentés sur les figures V.9 et V.10 pour l'adsorption classique et l'électrosorption de la Métribuzine sur CAG respectivement, nous remarquons que la teneur du pesticide influe réellement sur l'évolution de la concentration de sortie du pesticide, de plus le temps de percée diminue avec l'augmentation de la concentration et diminue encore plus dans le cas de l'électrosorption.

Nous pouvons conclure, qu'il serait plus avantageux d'opérer en électrosorption plutôt qu'en adsorption classique en termes d'efficacité du procédé.

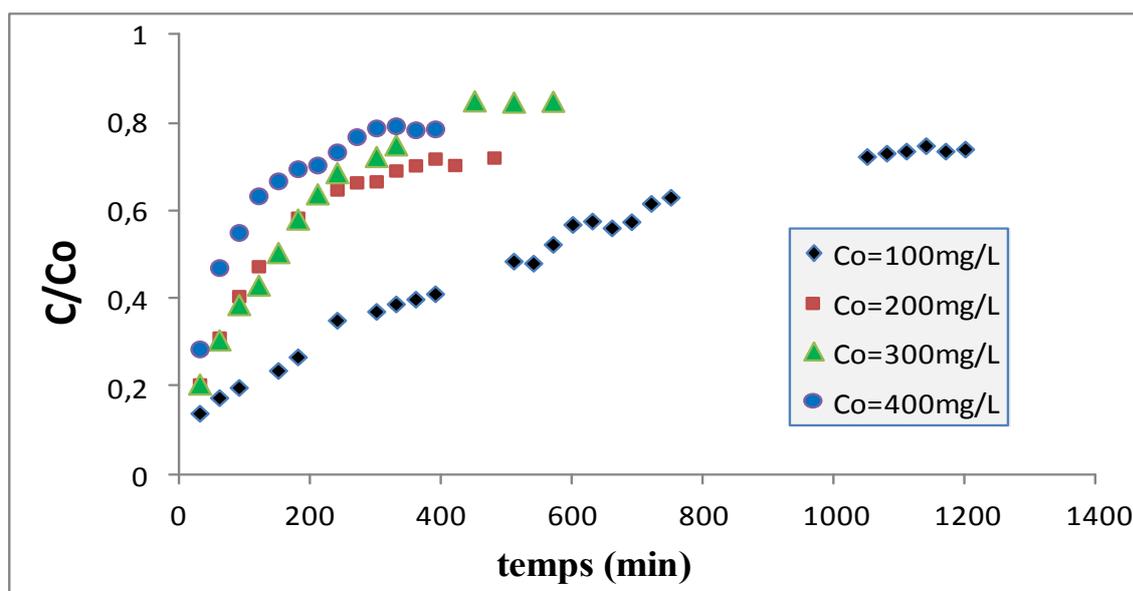


Figure V.9 : Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la concentration initiale en pesticide dans le cas de l'adsorption classique ($D= 10\text{ ml/min}$, $m = 5\text{ g}$ et $H = 5\text{ cm}$).

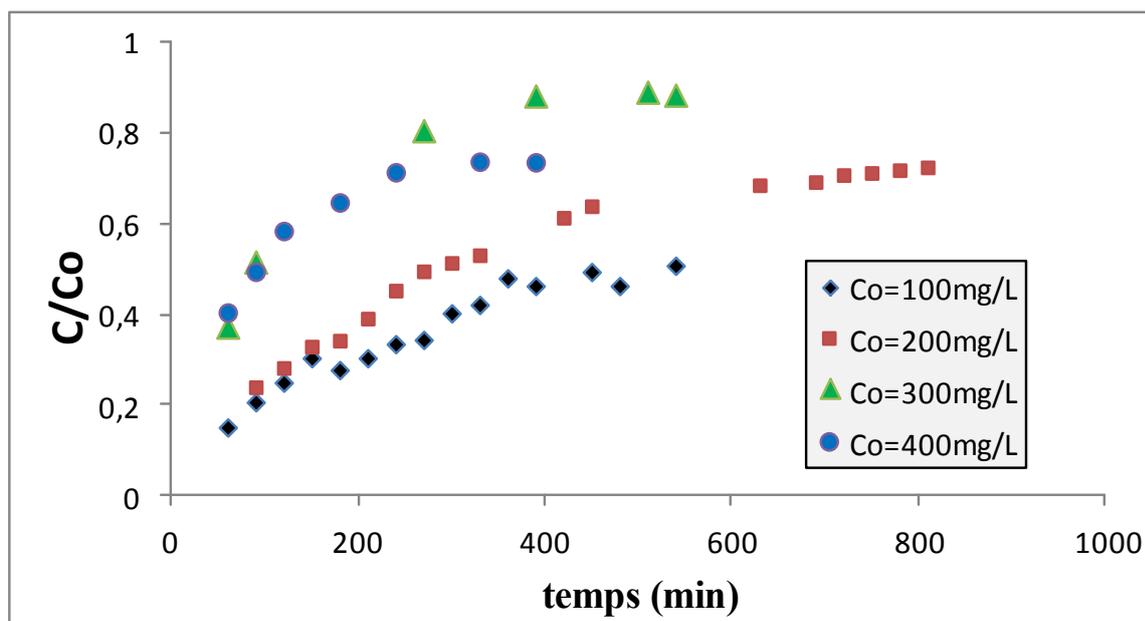


Figure V.10 : Evolution de la concentration du pesticide en fonction de la concentration initiale en pesticide dans le cas de l'électrosorption ($D = 10\text{ml/min}$, $m = 5\text{ g}$, $H = 5\text{ cm}$ et $E = -50\text{ mV/ECS}$)

V.2.3.1- La capacité d'adsorption au temps de percée (X_p) et de saturation (X_s)

La capacité de fixation du CAG, présentée sur les figures V.11 et V.12, indique que l'augmentation de la concentration des pesticides améliore très faiblement la capacité de fixation du CAG avec l'électrosorption et/ou la technique classique.

Les résultats peuvent être expliqués par le fait que les courbes de percée à diverses concentrations initiales en pesticides sont réalisées avec un temps long expérimental de 12 heures et avec une solution concentrée de Métribuzine. Ainsi, la saturation des sites actifs de la colonne de CAG est pratiquement atteinte avec la plus faible concentration utilisée.

Nous notons que l'application d'un potentiel électrochimique permet d'obtenir des valeurs de la capacité d'adsorption nettement supérieures (un facteur de 10) à celles obtenues avec la colonne de référence et cela quelle que soit la concentration initiale utilisée. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs. En effet, **Hazourli et al. (1996)**, affirment lors de l'étude de l'adsorption et l'électrosorption du chloroforme sur CAG, que le passage de 10^{-4} mol/L à $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ entraîne une multiplication de la capacité d'adsorption par un facteur de 10 (144 contre 14,5 mg/g de CAG).

Et selon **Chong-Hun et al. (2011)**, Le potentiel négatif appliqué augmente la cinétique et la capacité d'adsorption, par rapport au potentiel de l'adsorption en circuit ouvert, des ions d'uranium sur une fibre de carbone poreux activé.

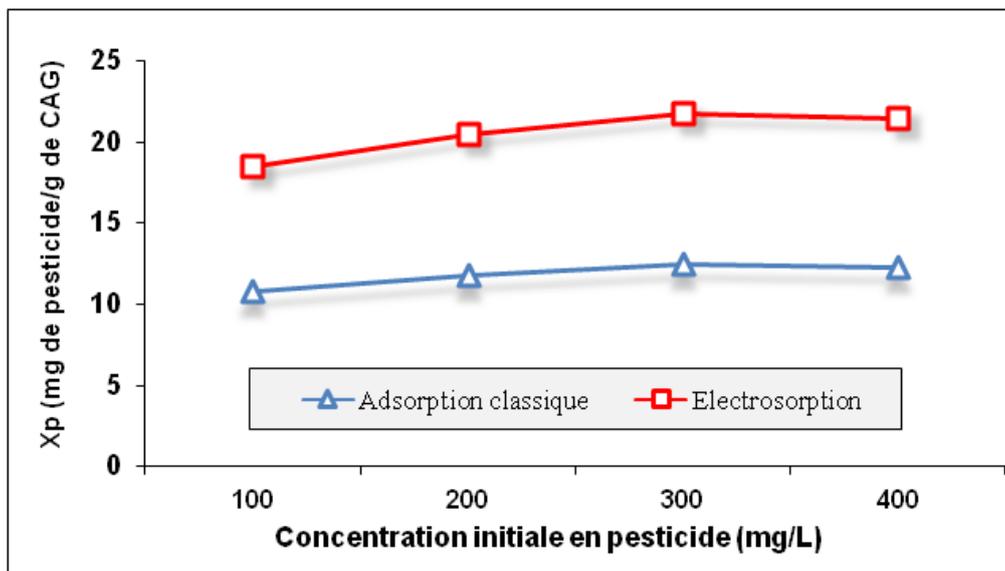


Figure V.11 : Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction de la concentration initiale en pesticide

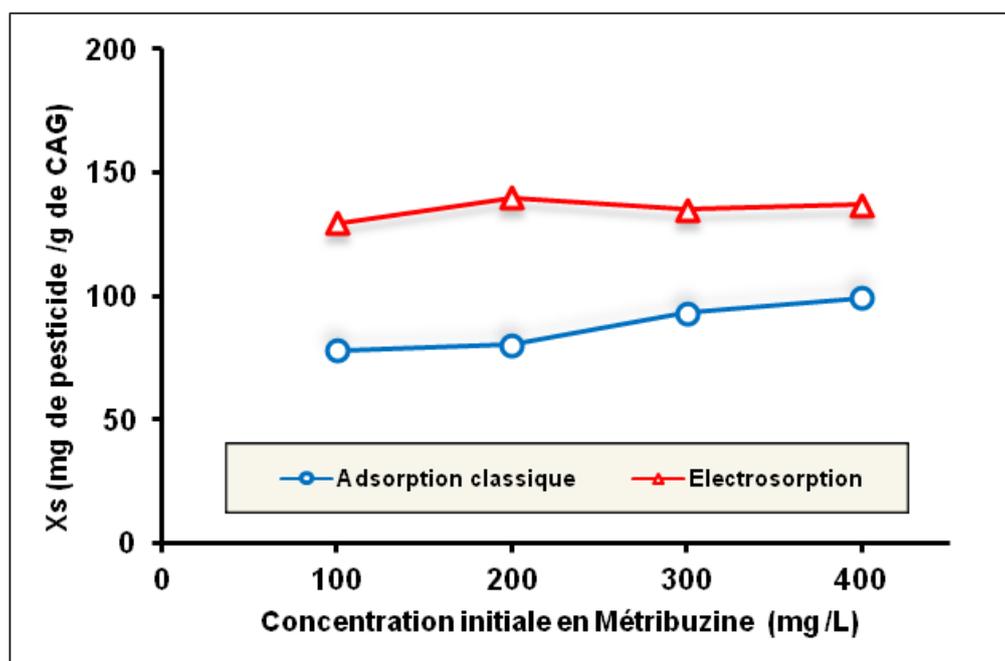


Figure V.12: Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction de la Concentration initiale en Métribuzine

CONCLUSION 1

L'influence de divers paramètres expérimentaux, tels : Le potentiel électrochimique, le débit volumétrique et la concentration initiale en Métribuzine, sur l'efficacité d'élimination de la Métribuzine sur un lit de CAG, a été déterminée.

Les résultats obtenus montrent que le procédé d'électrosorption est plus efficace que la technique classique. En effet, une amélioration considérable a été obtenue en termes d'efficacité et de capacité d'adsorption.

Les valeurs obtenues en électrosorption pour les capacités d'adsorption aux temps de percée et de saturation sont nettement supérieures comparées à celles de l'adsorption classique, ce qui confirme l'intérêt de l'application du potentiel électrochimique.

Enfin, l'extrapolation du mode batch au mode continu a été réalisée avec des pertes de capacité minime comparées à celles lors de l'utilisation de la technique classique.

Volet 2

Etude du procédé d'électroactivation

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.3- OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ELECTROACTIVATION DU CAG EN MODE BATCH

Le but de cette étude est d'augmenter la performance du charbon actif en grains (CAG) basée sur l'application d'un potentiel électrochimique, lequel améliore d'une manière significative la capacité de l'adsorbant.

Pour ce faire, nous étudions l'influence du CAG électroactivé dans l'élimination de la Métribuzine de l'eau et de déterminer les conditions optimales en mode batch.

V.3.1- Influence du potentiel électrochimique

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'électroactivation du CAG en appliquant différents potentiels électrochimiques allant de -400 à +600 mV/ECS pendant un temps d'électroactivation fixé arbitrairement à 120 minutes.

Dans une deuxième étape, autrement dit, après avoir fait varier le potentiel électrochimique, pour électroactiver le CAG, nous effectuons la cinétique d'adsorption. Pour cela, nous avons préparé des béchers de 500ml d'eau synthétique de Métribuzine, chaque bécher contient un échantillon de CAG électroactivé à un potentiel électrochimique bien précis. La durée de l'adsorption est de 9 heures, la concentration initiale de la Métribuzine étant de 100mg/L. La cinétique de l'adsorption est suivie pour chaque essai, dans les mêmes conditions opératoires, en procédant à des prélèvements réguliers de la solution, par la mesure de la concentration résiduelle de la Métribuzine.

L'effet du potentiel électrochimique sur la performance de l'adsorbant est déterminé en suivant la cinétique d'élimination des pesticides de l'eau à pH = 7 (Figure V.13).

Les résultats indiquent que les valeurs de la concentration limite en Métribuzine, sont atteintes après 120 min et pour chacun des potentiels électrochimiques utilisés, un temps de contact de 2 heures est ainsi sélectionné comme le temps d'équilibre pour toutes les expériences suivantes. La concentration résiduelle est en effet constante jusqu'à un temps de 540 min. Ces courbes déterminées, il est possible d'identifier le potentiel optimum qui donne la plus faible valeur de la concentration résiduelle en Métribuzine. Le potentiel électrochimique zéro représente l'adsorption classique (sans activation électrochimique). Cette représentation permet de comparer avec facilité la performance de l'électroactivation à l'adsorption classique.

La capacité d'adsorption de la Métribuzine sur l'adsorbant, est calculée par le biais de l'équation (V.6) suivante :

$$X=(C_0-C_i)_{\text{Pesticide}}/C_{\text{CAG}} \quad (\text{V.6})$$

C_0 : Concentration initiale de la Métribuzine (mg//L)

C_i : Concentration résiduelle de la Métribuzine à des intervalles de temps régulier (mg/L)

C_{CAG} : Concentration du CAG (g/L)

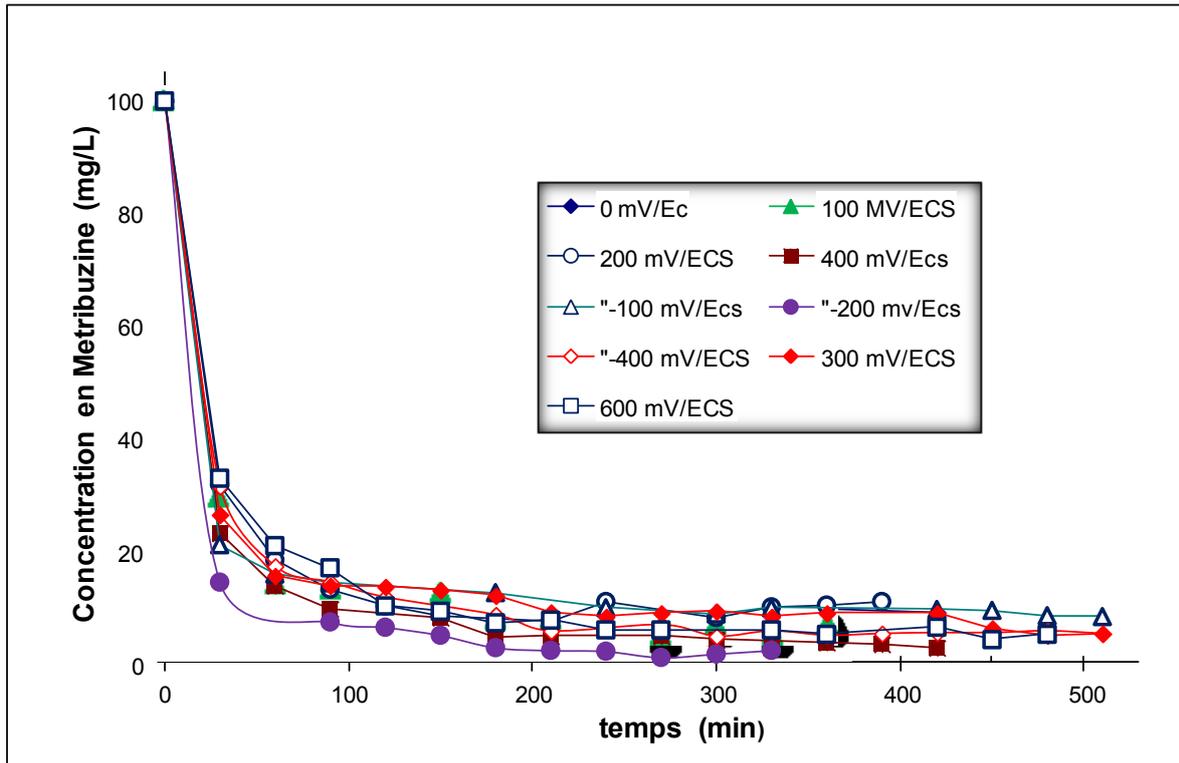


Figure V.13 : Influence du potentiel d'électroactivation sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine ($C_0=100\text{mg/L}$, $m_{\text{CAG}}=6\text{g/L}$, $TA=2\text{h}$)

La figure V.14a, confirme que l'activation électrochimique peut être utilisée pour améliorer la performance de l'adsorbant au voisinage de $E = -200 \text{ mV/ECS}$

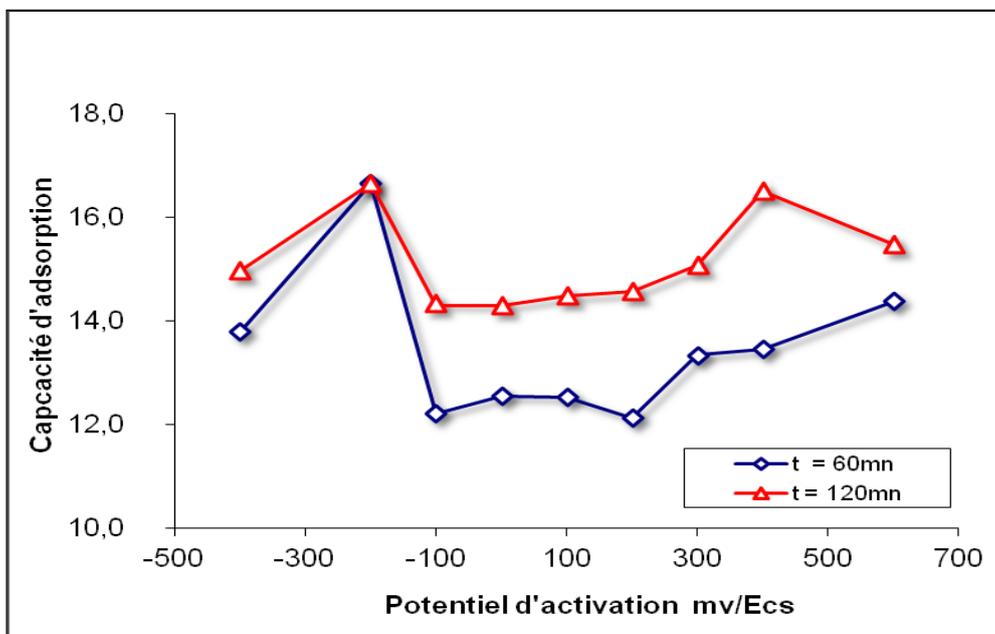


Figure V.14a: Influence du potentiel d'électroactivation sur la capacité d'adsorption

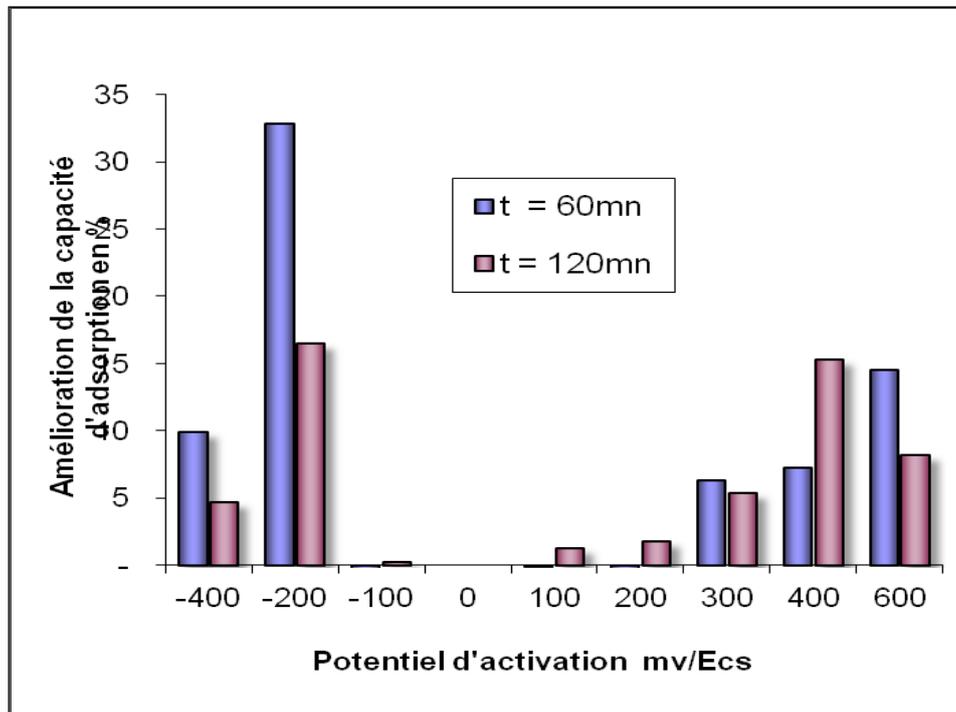


Figure V.14b : Amélioration de la capacité d'adsorption de la Métribuzine

Effectivement, une augmentation de la capacité d'adsorption de la Métribuzine de 30% environ est obtenue par l'activation au potentiel électrochimique dans la zone $E = -200$ mV/ECS. L'effet avantageux de l'électroactivation est confirmé en comparant l'augmentation de la capacité d'adsorption du CAG électroactivé à la performance obtenue avec CAG classique (Figure V.14b).

Nous pouvons donc conclure que le potentiel électrochimique $E = -200$ mV/ECS est retenu comme potentiel optimal lors de l'électroactivation de CAG.

Différents auteurs ont mis en évidence l'influence du potentiel électrochimique sur la capacité d'adsorption, parmi eux nous citons :

- Selon **FRUMFIN (1962)**, l'effet de la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrochimique résulte de la variation de la constante diélectrique et l'orientation des molécules d'adsorbant.
- **WOODARD et al. (1986)** ont remarqué que la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrochimique existe aussi bien pour les molécules chargées que pour des molécules non chargées.
- Selon **Lounici et al. (2002)**: un potentiel électrochimique de $+300$ mV/ECS est un potentiel optimal pour réaliser l'adsorption des eaux phénolées sur charbon actif en grains électroactivé préalablement.
- Selon **Lounici et al. (2004)**: un potentiel de $+100$ mV/ECS est un potentiel optimal pour réaliser l'adsorption des ions fluorures sur l'alumine électroactivée.

V.3.2- Influence du temps d'électroactivation

Cette partie de l'étude traite, l'influence du temps d'électroactivation (TA) sur la capacité d'adsorption de la Métribuzine sur le CAG. Le temps d'électroactivation est défini comme le temps de séjour de notre échantillon (CAG) dans la cellule d'électroactivation. Il faut savoir aussi que le temps d'électroactivation 0 min correspond au CAG n'ayant subi aucune électroactivation.

Une fois nos échantillons introduits dans la cellule d'électroactivation, nous suivons le procédé d'électroactivation. Le potentiel électrochimique est fixé à la valeur -200 mV/ECS, valeur optimale préalablement déterminée. Les échantillons sont électroactivés à des temps d'électroactivation compris entre 0 et 120 min.

Les courbes cinétiques obtenues en suivant la variation de la capacité d'adsorption du CAG pour différents temps d'électroactivation, indiquent que les capacités d'adsorption sont pratiquement similaires pour un temps de contact supérieur à 60 minutes (Figure V.15).

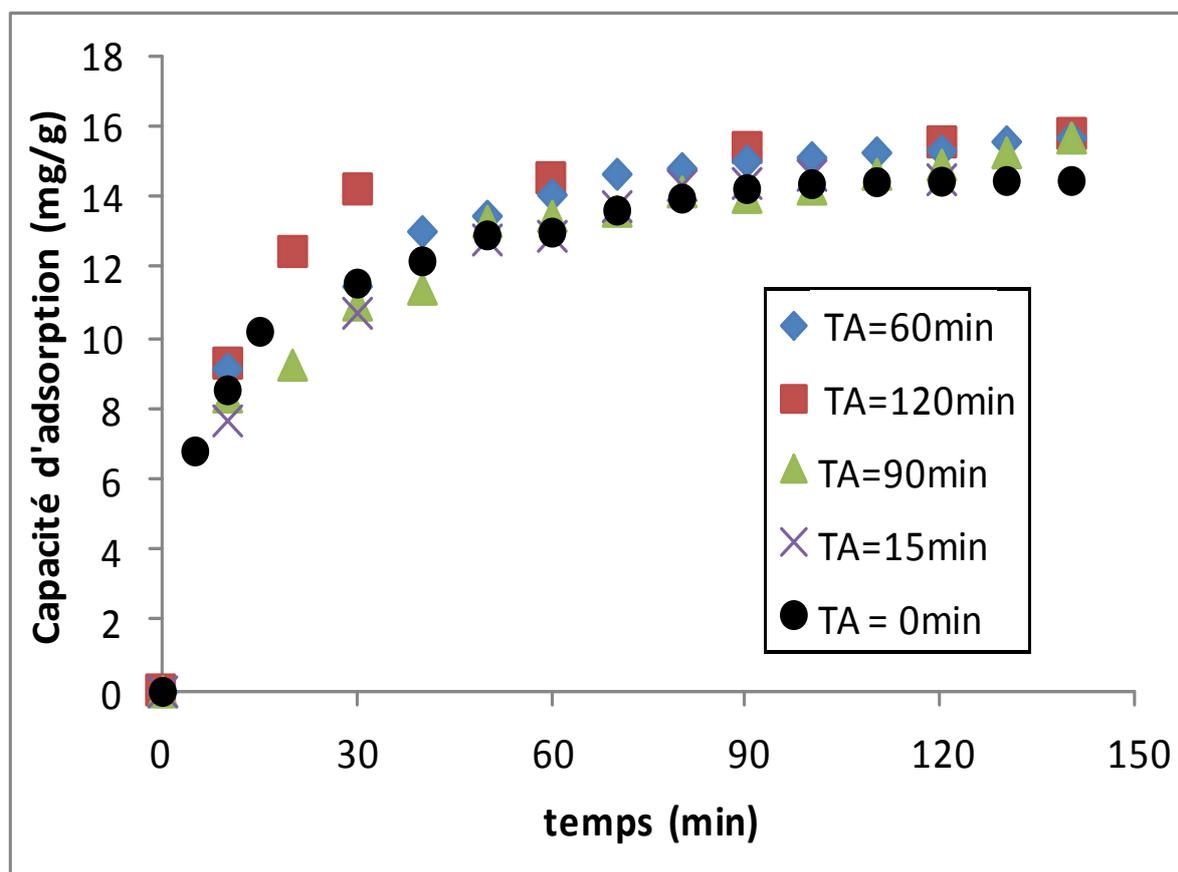


Figure V.15 : Influence du temps d'électroactivation du CAG sur la capacité d'adsorption de la Métribuzine ($C_{CAG} = 6$ g/L, $C_0 = 100$ mg/L et $E = -200$ mV/ECS)

Les résultats confirment que la valeur limite de la capacité d'adsorption de l'adsorbant est atteinte à partir de TA égale à 60 minutes. Ce temps d'électroactivation est ainsi sélectionné pour toutes les expériences ultérieures.

V.4- OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION DE LA METRIBUZINE SUR LE CAG ELECTROACTIVE ET NON ELECTROACTIVE

L'influence du ratio des concentrations de la Métribuzine et du CAG électroactivé $R=C_o/C_A$, la salinité et la durée de stockage, sur la performance du CAG en présence et en absence d'un potentiel électrochimique $E = -200$ mV/ECS, est examinée.

V.4.1-Influence du ratio R en absence et en présence d'une électroactivation.

Nous allons étudier l'influence du ratio R, représentant le rapport de la concentration en Métribuzine à la concentration en CAG dans la solution sur la cinétique d'adsorption en présence et en absence d'un potentiel électrochimique $E = -200$ mV/ECS.

Les essais d'adsorption ont été réalisés pour différents ratio liquide/solide. Nous avons choisi différentes concentrations de CAG allant de 2 à 20g/L, ainsi que différentes concentrations initiale en Métribuzine variant entre 100 et 300 mg/L, dans le but d'étudier l'efficacité de notre procédé d'électroactivation au traitement des eaux fortement polluées par des pesticides.

Les courbes de la figure V.16, représentant l'évolution de l'élimination de la Métribuzine en fonction du temps (en présence et en absence d'un potentiel électrochimique), pour des ratios allant de 5 à 50 mg de pesticide/g de CAG, montrent que l'amélioration apportée par l'effet de l'électroactivation du CAG est meilleure pour un ratio R supérieur à 10mg/g. Il ressort des résultats présentés sur les figures V.17 et V.18, que le rapport $R=C_o/C_{CAG}$ égale à 16,6 (mg de Métribuzine par g de CAG) correspondrait au meilleur rapport de Concentrations, avec un rendement de 20%.

Pour les ratios peu élevés (inférieur à 10 mg/g), l'effet de l'électroactivation n'est pas probant. Nous remarquons dans l'ensemble, que quelle que soit la charge du polluant, les cinétiques d'adsorption sont meilleures dans le cas où le charbon a subi une électroactivation ceci démontre d'une manière irréfutable, l'effet bénéfique induit par l'électroactivation.

Dans notre étude, un ratio dont la valeur serait de l'ordre de 16.6 $\text{mg}_{\text{pesticide}}/\text{g}_{\text{CAG}}$ peut être considéré optimal pour l'élimination de la Métribuzine dans l'eau. Nous adoptons cette valeur pour les expérimentations ultérieures.

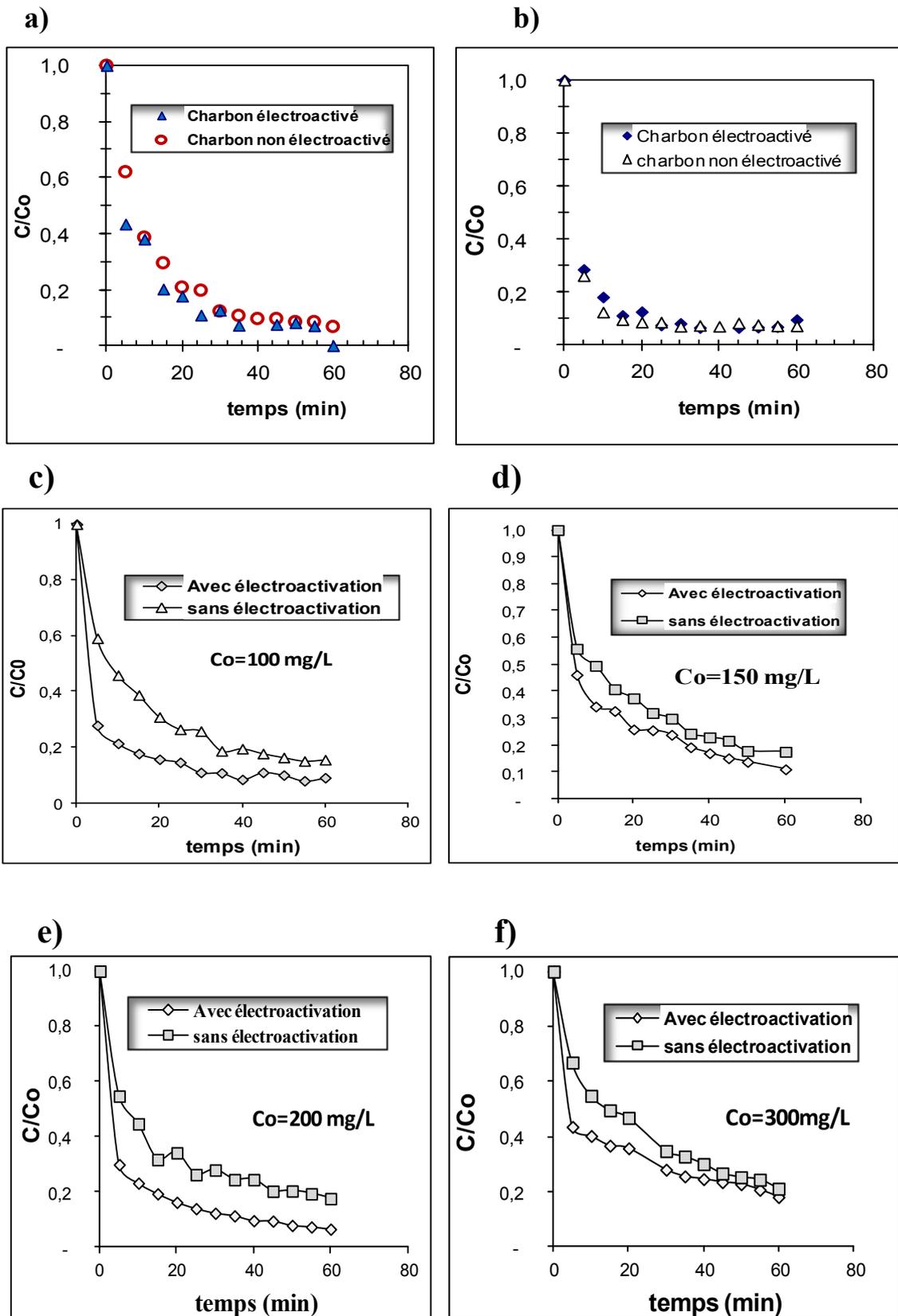


Figure V.16 : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine ($E=-200\text{mV/ECS}$; $TA=60\text{min}$; a) $R=10\text{mg/g}$; b) $R=5\text{mg/g}$; c) $R=16.6\text{mg/g}$; d) $R=25\text{mg/g}$; e) $R=33\text{mg/g}$; f) $R=50\text{mg/g}$)

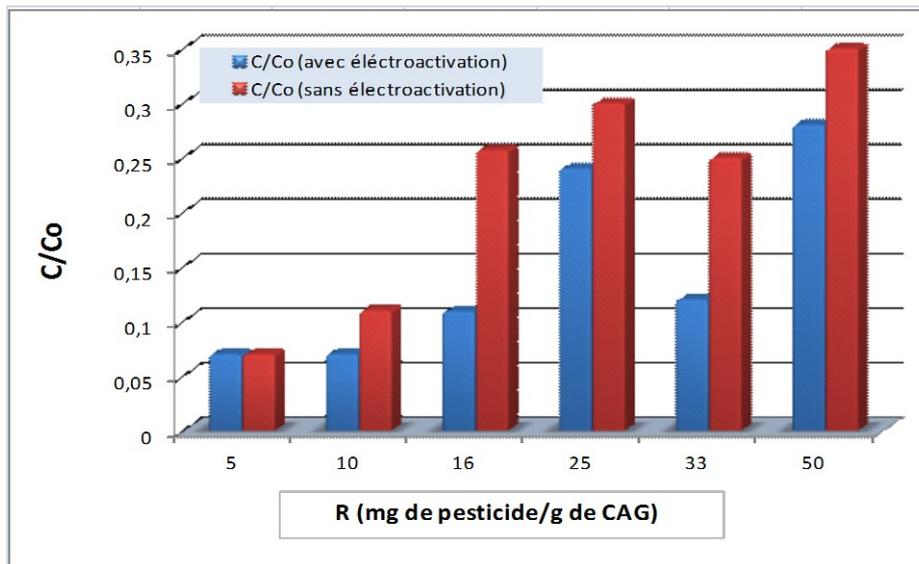


Figure V.17: Influence de l'électroactivation du CAG sur le ratio R

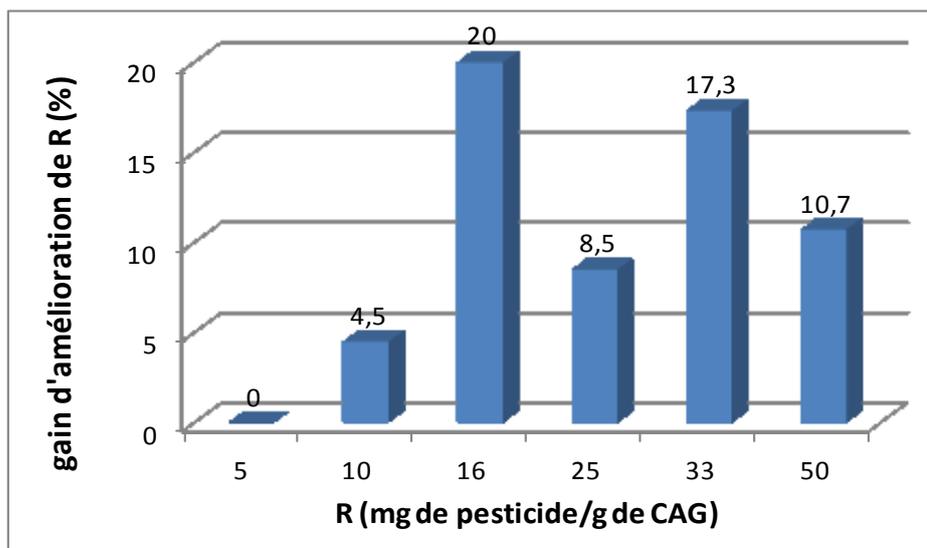


Figure V.18 : Evolution du gain d'amélioration en fonction de R

V.4.2- Influence de la salinité sur le phénomène d'électroactivation

Nous avons réalisé Jusqu'à présent, tous les essais de l'électroactivation du CAG dans de l'eau non déminéralisée, les électrolytes jouent un rôle fondamental en électrochimie. Ces solutions conductrices, favorisent le contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques (Miomandre et al., 2005). L'effet de la force ionique de la solution à la fois sur la cinétique d'adsorption et la performance du CAG avec et sans électroactivation a été étudié à pH= 7 en utilisant trois solutions salines KCl, NaCl et Na₂SO₄. Nous avons passé nos échantillons dans la cellule d'électroactivation avec un potentiel électrochimique de -200mV/ECS, pendant

60 minutes, en présence d'une solution de sel étudié à des concentrations choisies arbitrairement. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures V.19, V.20 et V.21.

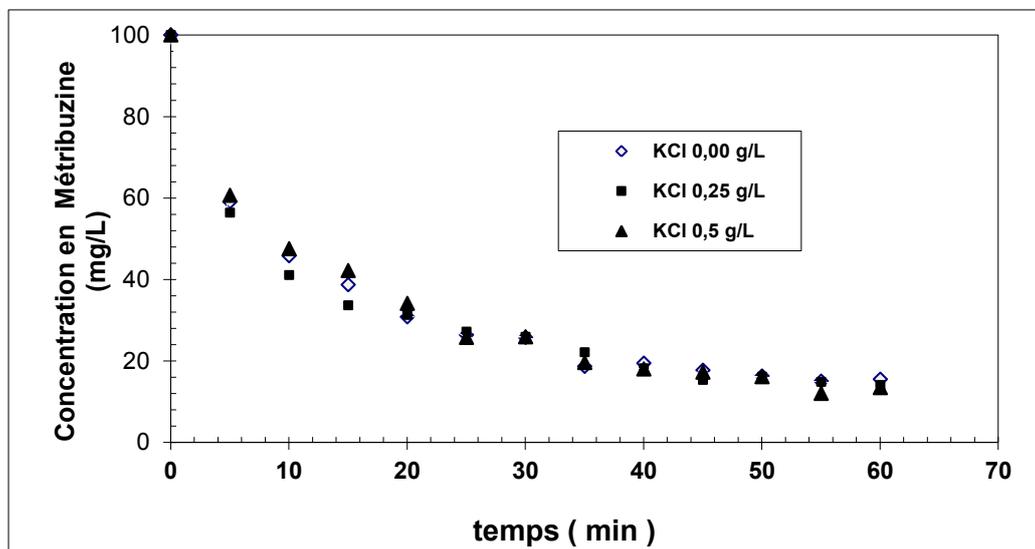


Figure V.19: Influence de la concentration en KCl sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine sur CAG électroactivé ($E=-200\text{ mV/ECS}$, $T_A=60\text{ min}$, $R=16.6\text{ mg/g}_{CAG}$)

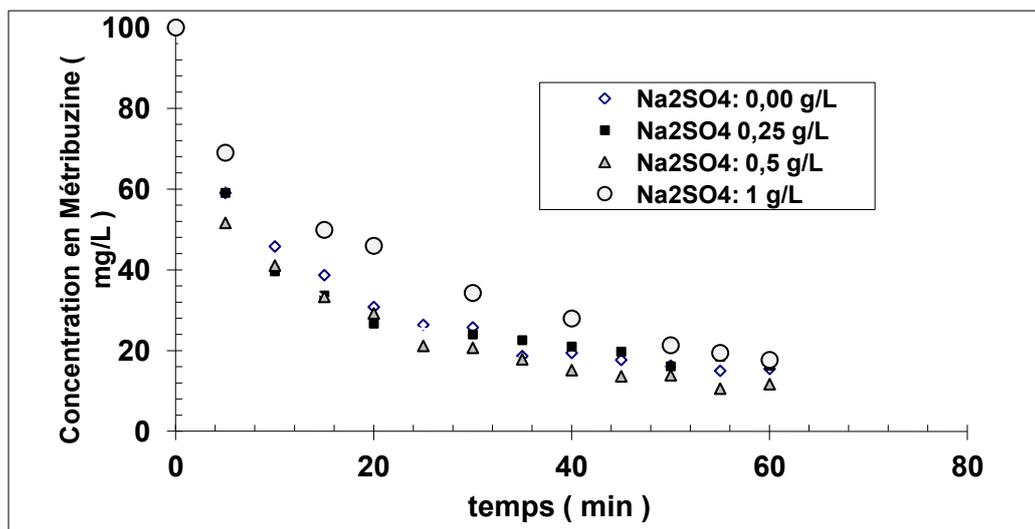


Figure V.20: Influence de la concentration en sel Na₂SO₄ sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine sur CAG électroactivé ($E=-200\text{ mV/CS}$, $T_A=60\text{ min}$, $R=16.6\text{ mg/g}_{CAG}$)

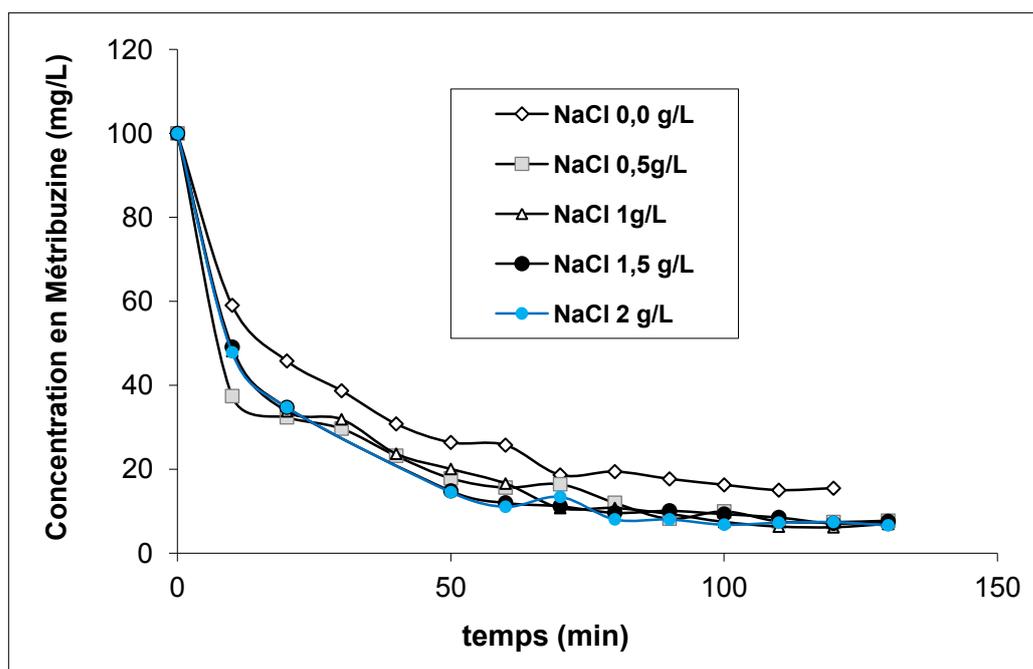


Figure V.21: Influence de la concentration en sel NaCl sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine sur CAG électroactivé ($E = -200\text{mV/ECS}$, $T_A = 60\text{min}$, $R = 16.6\text{ mg/g}_{CAG}$)

Les profils cinétiques obtenus avec des solutions de KCl et Na_2SO_4 étaient similaires pour les deux CAG électroactivé avec ou sans sels. Nous constatons que l'augmentation de la force ionique de la solution, induite par ces sels, n'a pas un effet considérable sur les performances du CAG électroactivé. Cependant, l'ajout de solution de NaCl, conduit à une augmentation significative de la capacité d'adsorption du pesticide sur le CAG électroactivé. La capacité d'adsorption de la Métribuzine sur le CAG promu par 30% après l'électroactivation, a été améliorée de 15% lorsqu'une solution de NaCl à 2g/L a été ajoutée. Ce résultat est, par conséquent, d'un grand intérêt en ce qui concerne le traitement des pesticides des eaux souterraines fortement minéralisées. Fait intéressant, l'ajout d'une solution de NaCl a considérablement favorisé la cinétique d'adsorption, par exemple, le temps de contact de 45minutes a été réduit à 25minutes dans une solution de NaCl à 2g/L.

Gholamreza et al. (2013) ont montré que l'effet de l'addition de NaCl à la solution de diazinon a entraîné une légère réduction de l'acide humique dans le processus d'adsorption.

Ces résultats sont intéressants pour le traitement de l'eau dans la région Nord africaine en raison de sa forte minéralisation. D'un autre côté, l'augmentation de la concentration du sel, améliore la performance de l'adsorbant traité par le processus électrochimique.

V.4.3- Influence du temps de stockage du CAG électroactivé

Nous avons jugé utile d'étudier l'influence du temps de stockage du CAG électroactivé, sur la cinétique et la capacité d'adsorption. En effet le temps de stockage est la

période intermédiaire entre le procédé d'électroactivation du CAG et l'opération d'adsorption de la Métribuzine sur CAG électroactivé. Il est à noter qu'un CAG électroactivé stocké 0 jour correspond à un CAG électroactivé le jour même.

Nous avons séjourné les échantillons de CAG dans la cellule d'électroactivation pendant 60 minutes et sous un potentiel électrochimique $E = -200$ mV/ECS. Après l'électroactivation, nous les avons conservés durant une période de 0 et 19 jours.

Nous représentons sur la figure V.22 la cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur le CAG électroactivé en fonction du temps de stockage de ce dernier.

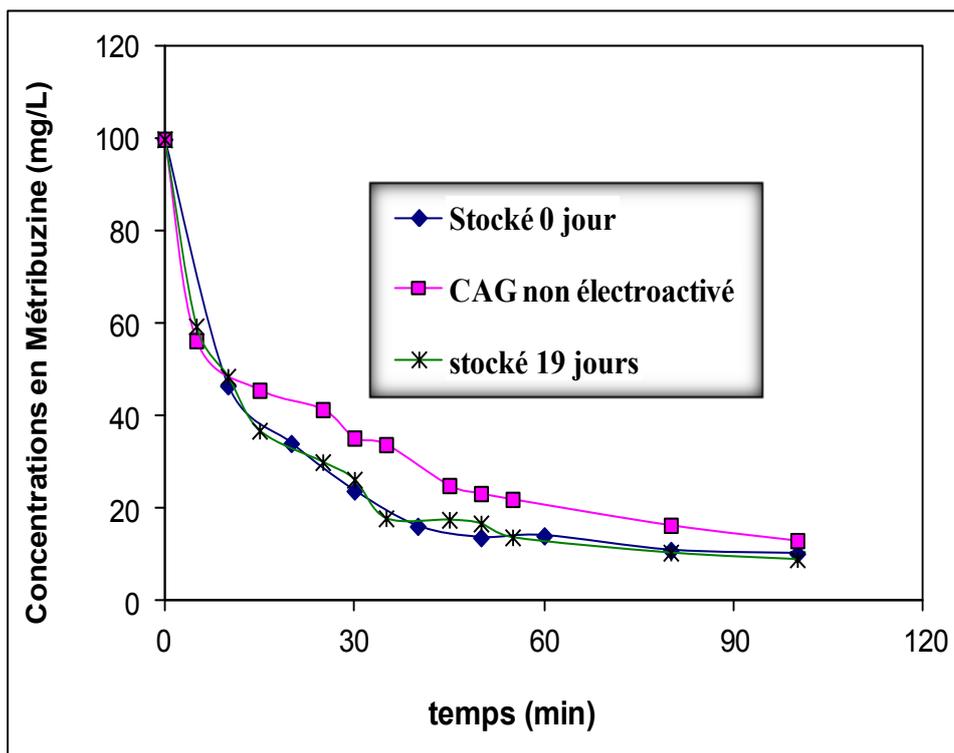


Figure V.22: Influence de la durée de stockage du CAG électroactivé sur la cinétique d'élimination de la Métribuzine.
($E = -200$ mV/ECS, $C_0 = 100$ mg/L, $C_{CAG} = 6$ g/L, $TA = 60$ min)

Nous constatons que la courbe représentant la cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur les CAG électroactivé stocké pendant 19 jours se superpose avec celle obtenue sur un CAG électroactivé non stocké. Ce qui nous amène à dire que le CAG électroactivé conserve ses performances pendant une période de 20 jours environ.

Conclusion 2

Cette étude démontre l'intérêt d'utiliser l'électroactivation comme une technique pour améliorer la capacité d'adsorption du pesticide sur CAG. Effectivement cette technique représente plus d'efficacité que la technique classique d'activation.

Les conditions optimales de l'opération de l'électroactivation du CAG ont été déterminées : Un temps d'électroactivation de 60 min et un potentiel électrochimique de -200mV/ECS .

L'optimisation du procédé d'adsorption de la Métribuzine sur CAG électroactivé et classique, nous a permis d'obtenir :

- Des cinétiques d'adsorption meilleures dans le cas d'un CAG électroactivé et ce quelle que soit la charge du polluant.
- Un ratio $R = 16,6 \text{ mg}_{\text{pesticide}}/\text{g}_{\text{CAG}}$, optimal

Et de remarquer que :

- La présence de Na_2SO_4 ou de KCl dans un milieu liquide d'activation n'a pas d'effet considérable sur la performance du CAG classique et électroactivé.
- Pour le couple CAG électroactivé et NaCl , une augmentation de la salinité induit une augmentation de la capacité d'adsorption du pesticide sur l'adsorbant électroactivé.
- Le CAG électroactivé peut être stocké durant une période de 20 jours environ sans perte de performance.

PARTIE NUMERIQUE

Chapitre VI

CONCEPTION

D'UN PLAN EXPERIMENTAL

CHAPITRE VI : CONCEPTION D'UN PLAN EXPERIMENTAL

VI.1- Introduction

Un plan expérimental sert à optimiser l'organisation des expériences afin d'en minimiser le nombre et en augmenter la fiabilité. Il vise à réaliser des expériences-clés dont les résultats permettront d'élaborer un modèle mathématique décrivant avec fidélité le processus étudié (**Goupy, 1999**). La conception du plan se base sur une sélection préalable rigoureuse des paramètres et leurs domaines de variation pour pouvoir étudier systématiquement les effets individuels, les interactions et la possible synergie de ces paramètres sur la fonction de réponse considérée.

Les matrices d'expériences factorielles complètes 2^k , obtenues en formant toutes les combinaisons des deux niveaux de chacun des k facteurs, permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leurs interactions. Parmi les avantages de ces matrices nous citons, la grande facilité de mise en œuvre et d'exploitation, l'utilisation de la même unité pour exprimer les effets et la réponse d'où la comparaison directe de leurs valeurs, l'orthogonalité de la matrice fait que tous les effets sont calculés de façon strictement indépendante (**Perrin, 1993**).

VI.2- Objectifs

Les résultats obtenus précédemment laissent supposer que le rapport C/Co est beaucoup plus affecté par l'application du potentiel électrochimique que par le rapport $R=C_{\text{pesticide}}/C_{\text{CAG}}$. Pour vérifier cette hypothèse et compte tenu des propriétés des matrices factorielles complètes 2^k , la construction d'une telle matrice d'expérience répond à notre objectif. Nous avons établi une matrice 2^2 où la réponse est l'évolution du rapport C/Co en fonction du temps d'adsorption de la Métribuzine sur CAG électroactivé.

L'avantage de cette façon de procéder est d'une part, une fois les courbes cinétiques tracés, de pouvoir construire des matrices 2^3 pour n'importe quelle temps d'adsorption rentrant dans le domaine des temps considéré, et ce par simple exploitation des résultats sans avoir recours à l'expérience. D'autre part, elle permet d'atteindre la cinétique de l'effet, alors qu'une matrice classique 2^3 donne une valeur de l'effet (**Benyoussef, 2000**).

Le suivi de l'évolution du rapport C/Co , pour les niveaux inférieurs et supérieurs des variables réduites X_1 et X_2 relatives au potentiel électrochimique et au rapport R respectivement, a donné les résultats récapitulés dans le tableau VI.1

Tableau VI.1 : Conception d'un plan factoriel 2^2

Paramètres	X_1	X_2
Niveau bas	-1	-1
Niveau haut	1	1

VI.3 -Les paramètres et la fonction-réponse

Le choix des paramètres est basé en général sur des données issues de recherches bibliographiques, supportée par des essais préliminaires. Chaque paramètre est varié sur deux niveaux: Bas et haut, symbolisés respectivement par -1 et +1. Chaque expérience sera réalisée avec une combinaison de paramètres et de niveaux. Ainsi, un plan expérimental avec la variation de deux paramètres sur deux niveaux sera du type factoriel 2^2 et sera constitué de 4 expériences. Ce nombre d'expériences représente toutes les combinaisons possibles entre ces deux paramètres et leurs deux niveaux. La fonction-réponse considérée est le rapport C/Co.

VI.4- Le rapport C/Co

La détermination du rapport C/Co passe par la mesure de la concentration du pesticide de la solution réactionnelle au début et à la fin de chaque essai expérimental réalisé dans des conditions opératoires déterminées. Le volume de la solution réactionnelle étant considéré pratiquement constant compte tenu des faibles volumes prélevés, l'expression du rapport sera donnée par la concentration du pesticide de chaque prélèvement rapportée à la concentration initiale.

VI.5-Détermination des paramètres et des intervalles de variation

Les essais préliminaires permettent également de dégager les paramètres les plus influents dans l'adsorption du pesticide sur charbon actif en grains électroactivé :

- Le rapport $R = C_{\text{pesticide}}/C_{\text{CAG}}$ (mg/g)
- Le potentiel électrochimique E (mV/ECS)

Les paramètres sélectionnés pour les essais d'optimisation et la modélisation sont le ratio R et le potentiel électrochimique E. Dans cette tentative de modélisation, et pour simplifier la démarche, le potentiel électrochimique comme valeur inférieure a été fixée à -200 mV/ECS. Cette dernière offre d'ailleurs de meilleure capacité d'adsorption. Les domaines de variations des paramètres retenus ont été fixés de telle manière à augmenter la probabilité d'inclure les valeurs optimales permettant d'obtenir des capacités d'adsorptions les plus élevées. Le tableau VI.2 regroupe les paramètres et les intervalles considérés pour la modélisation.

Tableau VI.2: Paramètres et niveaux

Paramètres	Potentiel électrochimique E (mV/ECS)	$R = \frac{C_{\text{pesticide}}}{C_{\text{CAG}}}$	
		Domaine 1	Domaine 2
Variables	X ₁	X ₂	X ₂
Niveau bas (-1)	-200	16,6	25
Niveau haut (+1)	0	33	50

VI.6- Construction du modèle mathématique

Le modèle mathématique (équation VI.1) adopté est une fonction polynomiale qui relie la fonction-réponse (variable-réponse) aux paramètres choisis comme suit :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i X_i + \sum_{i,j=1}^m a_{ij} X_{ij} + \sum_{i=1}^m a_{ii} X_{ii}^2 \quad (\text{VI.1})$$

Où m est le nombre de paramètres (égal à 2 dans la présente étude). La forme de cette équation pour deux paramètres est donnée par l'équation VI.2 :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 \quad (\text{VI.2})$$

Le tableau VI.3 définit les deux paramètres et la réponse.

Tableau VI.3 : Paramètres de modélisation

X ₁	X ₂	Y
E	R	C/C ₀

L'utilisation d'un plan factoriel complet 2² consiste à déterminer en premier lieu les coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_{12} pour la fonction-réponse C/Co. Les formules mathématiques (Azzouz, 2001, Assaad *et al.*, 2007) des coefficients détaillés ainsi que les résultats des calculs de ces coefficients en fonction du temps sont récapitulés dans les tableaux VI.4, VI.5 et VI.6 pour les domaines expérimentaux 1 et 2 définies dans le tableau VI.2.

Tableau VI.4 : Formules mathématiques pour le calcul des coefficients

Coefficients	Formule
a_0	$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^4 Y_i}{4}$
Coefficients individuels	
a_1	$a_m = \frac{\sum_{i=1}^4 X_m Y_i}{4}$
a_2	
Coefficients binaires	
a_{12}	$a_{12} = \frac{\sum_{i=1}^4 X_1 X_2 Y_i}{4}$

Tableau VI.5 : Valeurs des coefficients pour le domaine 1

t	a_0	a_1	a_2	a_{12}
5	0,43	0,14	-0,005	-0,015
10	0,3375	0,1175	0,0025	-0,0075
15	0,27	0,085	-0,015	-0,02
20	0,2425	0,0825	0,0075	0,0075
25	0,2025	0,0575	-0,0025	0,0025
30	0,1925	0,0775	0,0075	0,0025
35	0,165	0,055	0,015	0,015
40	0,155	0,065	0,02	0,01
45	0,1475	0,0425	0,0025	0,0075
50	0,135	0,045	0,005	0,015
55	0,1225	0,0475	0,0075	0,0125
60	0,1225	0,0425	0,0025	0,0125

Tableau VI.6 : Valeurs des coefficients pour le domaine 2

t	a_0	a_1	a_2	a_{12}
5	0,5325	0,0825	0,0225	0,0325
10	0,445	0,075	0,03	1,388E-17
15	0,4025	0,0525	0,0325	0,0125
20	0,365	0,055	0,05	0
30	0,2925	0,0325	0,0225	0,0025
35	0,255	0,03	0,04	0,005
40	0,2375	0,0275	0,0375	-0,0025
45	0,2175	0,0275	0,0325	-0,0075
50	0,2	0,015	0,04	-0,005
60	0,1675	0,0225	0,0275	-0,0075

Le traitement mathématique des résultats obtenus, nous a permis de suivre l'évolution des effets individuels et conjugués des deux paramètres étudiés avec le temps d'adsorption de la Métribuzine sur le CAG électroactif et ce pour les deux domaines expérimentaux. Nous présentons ces évolutions sur les figures VI.1 et VI.2.

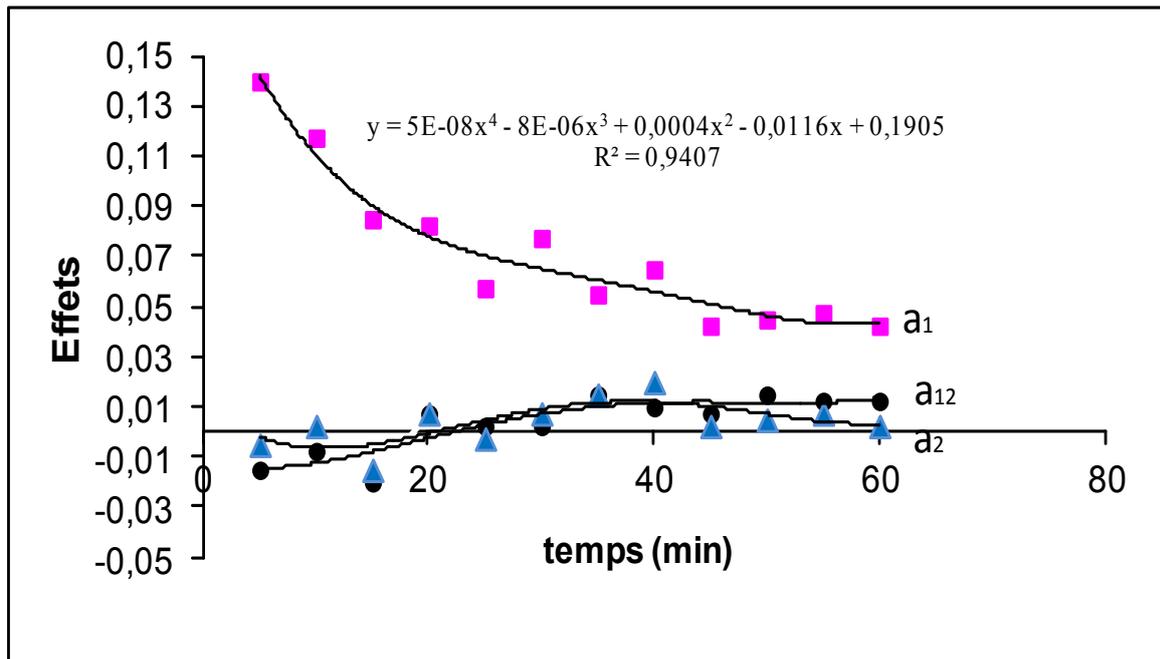


Figure VI.1 : Cinétique des coefficients du modèle mathématique dans le cas du domaine 1

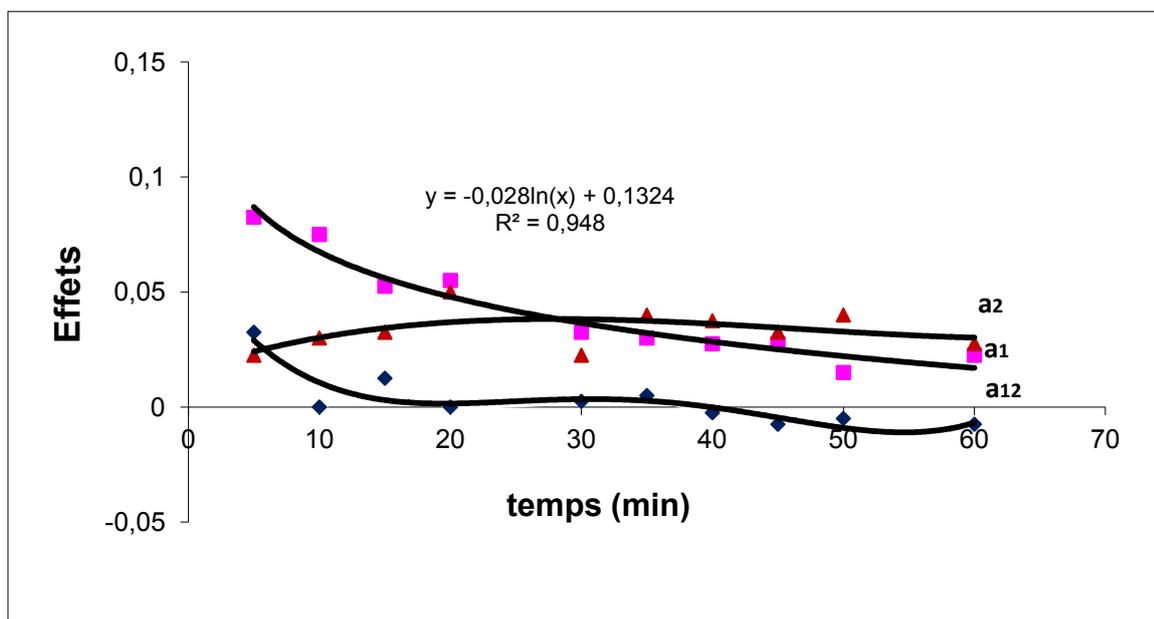


Figure VI.2 : Cinétique des coefficients du modèle mathématique dans le cas du domaine 2

VI.7- Effets des paramètres

Les coefficients a_1 et a_2 mesurent l'effet individuel (effet direct) de chaque paramètre qui est mis en jeu (Amdoum et al., 2009). Un effet significatif est observé pour le paramètre X_1 (le potentiel électrochimique) et il est plus accentué, durant la première demi heure d'adsorption, dans le domaine 1 que dans le domaine 2.

Pour le paramètre X_2 (le Ratio R) dont l'effet est négligeable par rapport au potentiel électrochimique comme le montrent les figures VI.1 et VI.2, ce qui explique son élimination du modèle.

Le coefficient a_{12} décrit l'interaction binaire des deux paramètres X_1 et X_2 , il est possible d'affirmer que le coefficient a_{12} représente un effet défavorable.

Tel qu'attendu, les résultats montrent que la meilleure capacité d'adsorption de la Métribuzine sur CAG électroactif, est obtenue durant les 30 premières minutes avec un potentiel électrochimique de -200 mV/ECS et un rapport $R=16,6$ mg/g.

Chapitre VII

MODELISATION

DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

CHAPITRE VII: MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles mathématiques décrivant le processus d'adsorption ont été rapportés dans la littérature. Certains auteurs ont utilisé un modèle cinétique simple du premier ou deuxième ordre pour simuler l'adsorption des métaux lourds sur des solides poreux, en supposant que le processus cinétique est contrôlé uniquement par l'étape d'adsorption (Ho et Mac Kay, 1999; Aksu, 2001; Talal, 2014). Différents modèles de diffusion ont été utilisés pour simuler l'adsorption sur des solides poreux, étant donné que l'étape limitante du processus est la diffusion (Van Vliet et al., 1980; Mattews et Weber, 1984; Mac Kay et Bino, 1988; Glover et al., 1990; Mac Kay et Allen, 1990; Weber et Morris, 1962; Mac Kay et Poots, 1980; Urano et Tachikawa, 1991).

Dans une étude sur la bioaccumulation du chrome, une équation empirique avec deux constantes de temps, a été proposée. Les deux constantes de temps correspondent à deux étapes cinétiques, la première étape rapide suivie d'une seconde plus lente (Principale et al., 2004).

Selon le mécanisme rapportés dans la littérature (Van Vliet et al., 1980; Mattews et Weber, 1984; Mac Kay et Bino, 1988; Glover et al., 1990; Mac Kay et Allen, 1990), un modèle a été élaboré en tenant compte des différentes étapes et leur contribution à la cinétique globale du processus.

La cinétique d'adsorption est principalement contrôlée par diverses étapes, notamment les processus de diffusion. Trois étapes peuvent être énumérées comme suite:

- Etape 1: Le transfert des ions métalliques à partir du film entourant la surface de la particule où aurait probablement une liaison, et qui constituerait une résistance au transfert de masse. Une bonne agitation ou un écoulement turbulent, peut réduire considérablement l'épaisseur du film et sa résistance devient négligeable.
- Etape 2: Transfert des ions métalliques à partir de la surface vers les sites actifs de l'intra-particule. Cette étape est contrôlée par la diffusion.
- Etape 3: La fixation des ions métalliques sur les sites actifs par complexations, sorption et des phénomènes de précipitation des intra-particules, qui est généralement une étape rapide non limitatif.

Le transfert d'un soluté à partir d'une solution vers un solide poreux est en accord avec le mécanisme décrit ci-dessus et il correspond à la plus lente étape qui contrôle le taux de transformation. Les modèles cinétiques, basés sur la capacité d'adsorption, supposent que les sites d'adsorption sont facilement accessibles et ne concernent pas les propriétés diffusionnelles. Cependant, les modèles de diffusion, considèrent que la diffusion des intra-particules est l'étape limitative de transfert de masse. Dans le cas de particules ayant une géométrie sphérique, l'équation de diffusion pour une diffusivité constante prend la forme:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (\text{VII.1})$$

Pour $u = r.C_s$, l'équation (VII.1) devient:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (\text{VII.2})$$

- 1 - Les particules solides sont assimilés à des sphères de rayon caractéristique R.
- 2 - La masse volumique de la matière solide reste constante pendant toute la diffusion.
- 3- La température reste constante.
- 4 - L'agitation fait que la résistance au transfert de masse en phase liquide est négligée. (Le débit de liquide ou d'agitation doit être fixé de telle sorte que son influence sur les courbes cinétiques soit négligeable)
- 5 - La distribution du soluté en solution est considérée comme uniforme (en raison de l'agitation dans un écoulement turbulent).
- 6 - A l'interface, l'équilibre thermodynamique est atteint instantanément.
- 7 - Prise en compte du problème de symétrie, la concentration en soluté ne dépend que de la variable spatiale (r) et du temps (t).
- 8 - Le coefficient de diffusion est supposée constant tout au long du processus de diffusion.

L'équation (VII.1) peut être résolu par l'intégration avec les conditions initiales et aux limites appropriées (**Treybal, 1985; Sherwood et al, 1975**).

Pour les cas géométriques simples tels que cylindre ou sphère, la solution est la suivante:

$$qt / q_e = A (1 - e^{-kt}) \quad (\text{VII.3})$$

Où k est une constante cinétique incluant le coefficient de diffusion effectif (mn-1). L'équation (VII.3) obtenue est identique à l'équation développée dans d'autres études en considérant que la capacité d'adsorption obéit à une loi de vitesse de premier ordre.

Dans ce cas, la constante k dans l'équation (VII.3) est remplacée par k_1 , celle-ci représente la constante de vitesse d'adsorption de premier ordre (min-1) (**Ho et McKay, 1983; Aksu, 2001; Largitte, 2015**). Ainsi, sous cette forme, l'équation (VII.3) peut décrire les deux phénomènes diffusionnel et sorptionnel.

Afin d'évaluer la contribution de l'électroactivation sur la cinétique de rétention de la Métribuzine en général et en particulier sur les paramètres diffusionnels et cinétiques, le modèle développé a été appliqué aux différentes cinétiques obtenues dans cette étude. Les simulations des résultats des courbes cinétiques obtenus pour différentes conditions expérimentales sont présentées dans les figures VII.1 à VII.4.

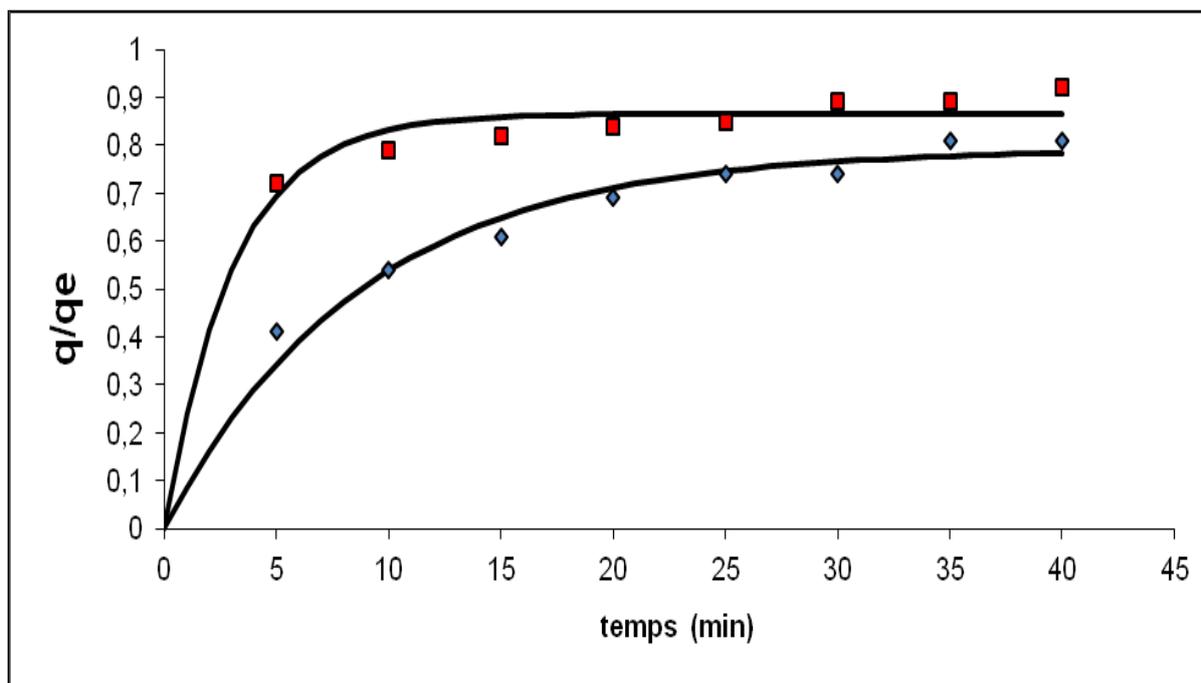


Figure VII.1: Simulation de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine par le modèle développé.
($R= 16.6 \text{ mg/g GAC}$, $TA=60 \text{ min}$, $E= -200 \text{ mV/SCE}$, ■ Adsorption sur CAG électroactivé,
◆ Adsorption sur CAG, — Modèle développé).

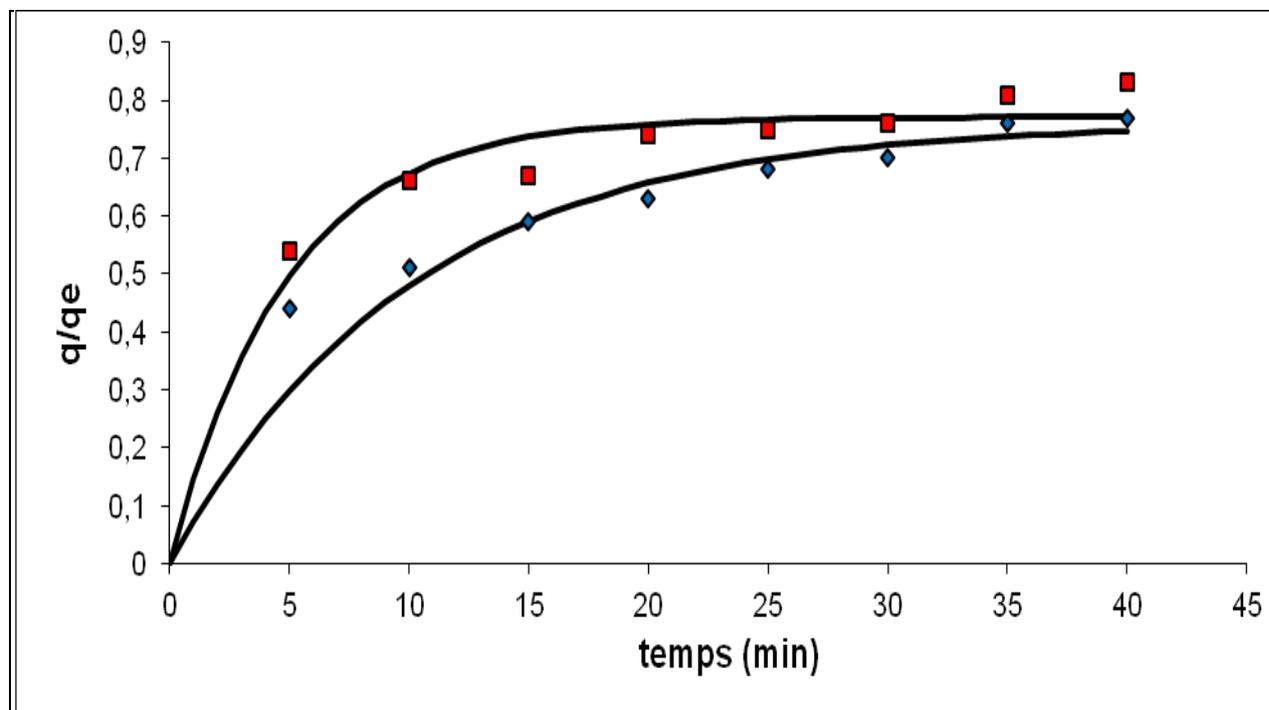


Figure VII.2: Simulation de la cinétique d'adsorption de la Metribuzine par le modèle développé
($R= 25 \text{ mg/g GAC}$, $TA= 60 \text{ min}$, $E= -200 \text{ mV/SCE}$, ■ Adsorption sur CAG électroactivé,
◆ Adsorption sur CAG, — Modèle développé)

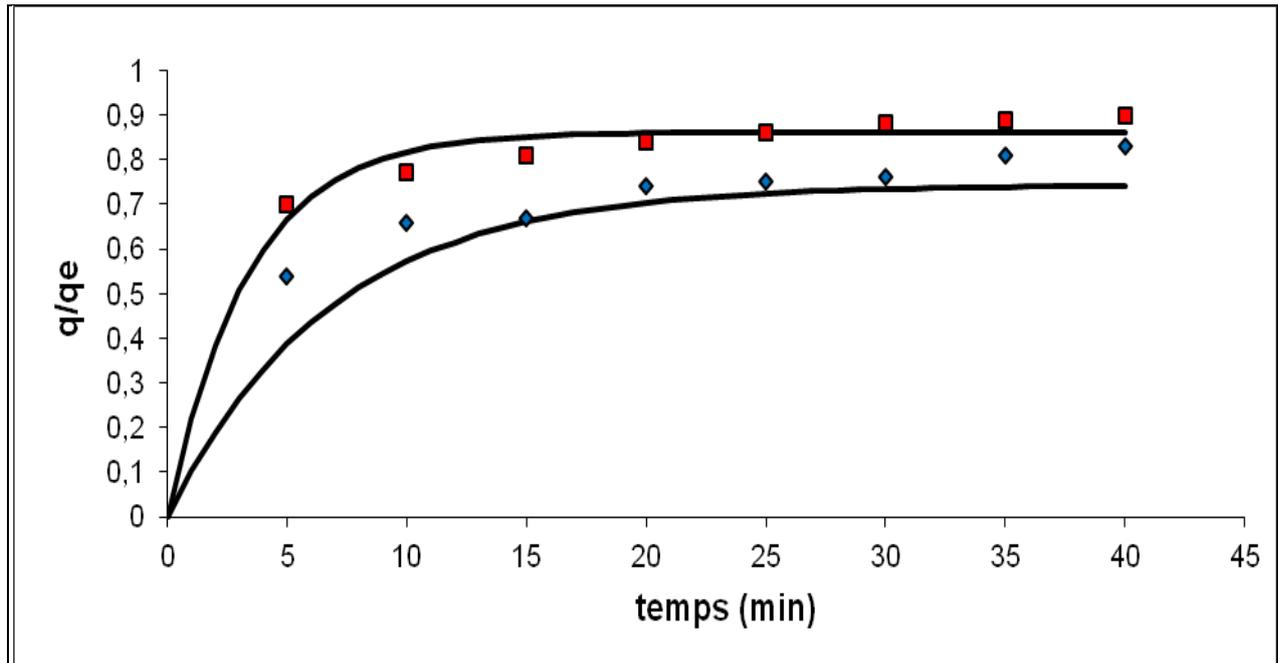


Figure VII.3: Simulation de la cinétique d'adsorption de la Metribuzine par le modèle développé ($R= 33 \text{ mg/g GAC}$, $TA= 60 \text{ min}$, $E= -200 \text{ mV/SCE}$, ■ Adsorption sur CAG électroactivé, ◆ Adsorption sur CAG, — Modèle développé)

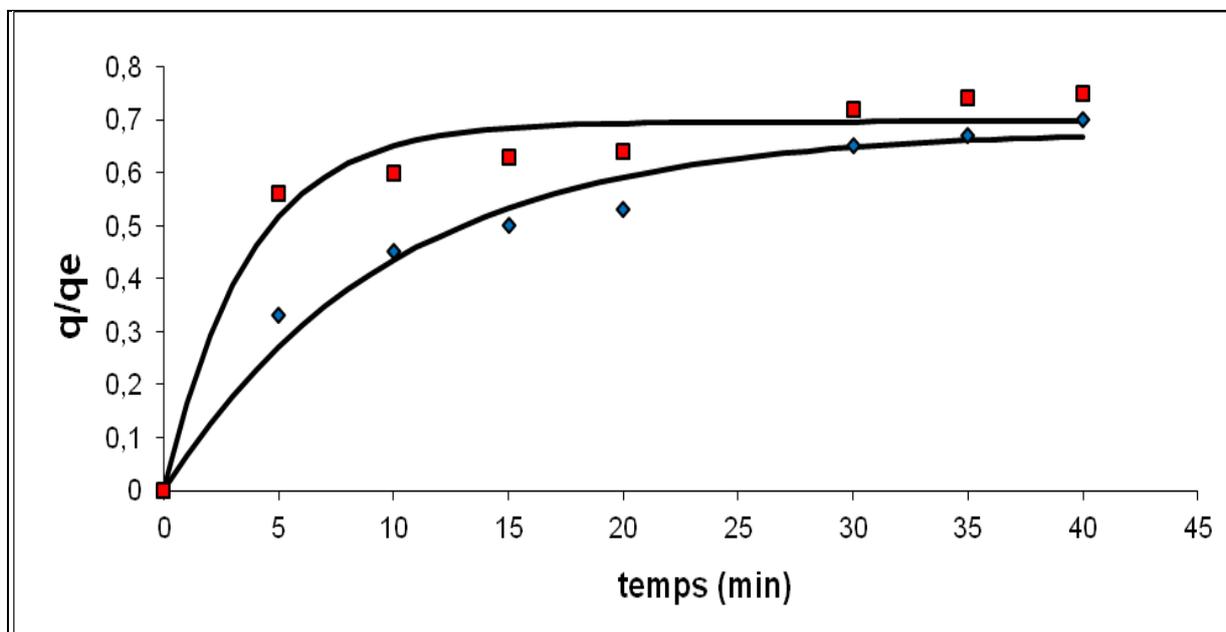


Figure VII.4: Simulation de la cinétique d'adsorption de la Metribuzine par le modèle développé ($R= 50 \text{ mg/g GAC}$, $TA= 60 \text{ min}$, $E= -200 \text{ mV/SCE}$, ■ Adsorption sur CAG électroactivé, ◆ Adsorption sur CAG, — Modèle développé).

Ces courbes montrent que les résultats expérimentaux correspondent à ceux simulés par le modèle adopté. Les valeurs des paramètres du modèle obtenues par l'équation VII.3 et la linéarisation des coefficients de corrélation pour les différentes conditions expérimentales ainsi que l'impact de l'électroactivation sur les paramètres cinétiques, sont résumés dans les tableaux VII.1 et VII.2.

Tableau VII.1: Paramètres du modèle

Potentiel (mV/ECS)	-200				0			
R (mg/g)	16.6	25	33	50	16.6	25	33	50
A	0,865	0,771	0,862	0,696	0,792	0,761	0,743	0,680
k (min ⁻¹)	0,326	0,207	0,295	0,271	0,114	0,100	0,147	0,102
R ²	0,982	0,969	0,984	0,954	0,982	0,981	0,983	0,970

Tableau VII.2: Influence de l'électroactivation sur les paramètres cinétiques

R (mg/g)	16.6		25		33		50	
Potentiel (mV/ECS)	-200	0	-200	0	-200	0	-200	0
A	0,865	0,792	0,771	0,761	0,862	0,753	0,696	0,680
A_{-200}/A_0	1,09		1,01		1,10		1,02	
k (min ⁻¹)	0,326	0,114	0,207	0,100	0,295	0,147	0,271	0,102
k_{-200}/k_0	2,86		2,08		2,01		2,67	

Les tableaux VII.1 et VII.2 donnent respectivement les paramètres du modèle et la comparaison entre les paramètres du modèle obtenus dans les études cinétiques effectuées avec et sans électroactivation du CAG et pour les différents rapports R. Ces résultats montrent que le facteur pré-exponentiel A n'est pratiquement pas affecté par l'électroactivation car les valeurs des paramètres obtenues dans les deux cas (avec et sans électroactivation) sont très similaires. Cependant, la comparaison des valeurs des constantes cinétiques montrent que l'électroactivation peut doubler ou tripler la constante k avec une moyenne de 2,4. Comme dans le cas où le processus est contrôlé par la diffusion et pour certaines conditions expérimentales, la constante cinétique est proportionnelle au coefficient de diffusion apparent, dans ce cas, le coefficient de diffusion dans le CAG électroactivé est au moins 2 fois plus élevé que celui obtenu dans le CAG non-électroactivé.

Ce résultat montre que le CAG électroactivé a accéléré le processus de rétention du pesticide. L'accélération du processus et l'augmentation des valeurs des constantes cinétiques confirment clairement les résultats des expériences de planification factorielles et expliquent la cause de l'effet favorable de l'électroactivation du CAG sur la rétention de la Métribuzine. La modélisation du premier ordre a montré que l'électroactivation conduit à augmenter de manière significative les constantes cinétiques et à accélérer le processus d'adsorption.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'étude de l'électrosorption : Une nouvelle technique d'élimination des matières organiques. Ensuite, nous avons abordé l'étude de l'électroactivation qui est une nouvelle autre technique d'amélioration des performances de la cinétique et de l'efficacité d'adsorption d'un charbon actif en grains, basée sur deux procédés : L'application d'un potentiel électrochimique sur un CAG, et l'adsorption de la matière organique sur le charbon électroactivé.

Lors de l'étude de l'électrosorption, nous sommes parvenus aux résultats suivants conduisant à une élimination intéressante de la Métribuzine :

- Amélioration de la capacité d'adsorption de la Métribuzine en utilisant un potentiel électrochimique conjointement avec l'adsorption sur une colonne de CAG. En effet la meilleure adsorption de la Métribuzine se manifeste à un potentiel électrochimique de -50mV/ECS .
- Au temps de percée, un maximum de 22mg de pesticide/g de CAG a été observé lors de l'évolution de la capacité d'adsorption, en fonction du potentiel électrochimique. L'amélioration obtenue en électrosorption est de l'ordre de 100% . comparativement à l'adsorption classique qui est de 11mg de Métribuzine/g de CAG. Ceci est dû à l'existence d'un phénomène d'adsorption compétitif entre les molécules d'eau à la surface du charbon actif et la Métribuzine, et à l'augmentation de la densité de charge négative à la surface du charbon et cela sous l'effet du potentiel électrochimique créant ainsi une attraction plus importante de la Métribuzine.
- Nous avons constaté que l'augmentation du débit fait diminuer la capacité d'adsorption dans le cas de l'adsorption et de l'électrosorption. Il serait préférable de travailler à faible débit de l'ordre de 10 ml/min afin d'assurer une meilleure adsorption de la Métribuzine. Aussi, il est par ailleurs important de noter que dans toute la gamme de débits utilisés, les capacités d'adsorption sont meilleures dans le cas de l'électrosorption.
- Il ressort de l'étude de l'influence de la charge initiale en pesticide sur l'adsorption et l'électrosorption de la Métribuzine sur un lit de CAG, que la capacité d'adsorption est nettement supérieure à celle obtenue avec la colonne de référence et cela quelle que soit la concentration initiale utilisée.
- L'extrapolation du mode batch au mode continu a été réalisée avec des pertes de capacité minime comparées à celles lors obtenues de l'utilisation de la technique classique.

Lors de l'étude de l'électroactivation du CAG, Nous avons remarqué que l'utilisation d'un potentiel électrochimique sur un CAG, a un effet bénéfique sur la capacité d'adsorption

du CAG ainsi que sur la cinétique de l'adsorption de la Métribuzine. En effet, le taux d'amélioration de la capacité d'adsorption est de 20% lors de l'application d'un potentiel électrochimique optimisé de -200mV/ECS comparativement à une adsorption classique.

Nous nous sommes intéressés ensuite, au temps d'électroactivation de ce charbon. Après étude de ce paramètre, nous avons adoptée la valeur d'une heure. Nous avons jugé que ce temps est suffisant pour avoir des conditions optimales d'adsorption.

Dans le but d'optimiser l'effet bénéfique de l'électroactivation du charbon actif en grains sur la cinétique de l'élimination de la Métribuzine et la performance du charbon, nous avons étudié l'influence de certains paramètres. Nous observons que :

- L'effet d'électroactivation du CAG est significatif, quelle que soit la charge du polluant utilisée.
- Le ratio $R=16,6 \text{ mg}_{\text{Pesticide}}/\text{g}_{\text{CAG}}$, est le rapport optimal dans le cas d'une adsorption en batch
- Lorsque des solutions de KCl et Na_2SO_4 ont été ajoutées, l'effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption et sur la cinétique a été pratiquement négligeable.
- L'addition d'une solution de NaCl de 2g/L, induit une augmentation de la capacité d'adsorption du CAG électroactivé de 15%, dont la capacité à son tour a été augmentée de 20% après électroactivation. Ces conditions de travail a permis une augmentation de 38% par rapport au CAG non électroactivé.

Et pour bien étayer l'effet bénéfique de l'électroactivation, nous avons utilisé un modèle mathématique, nous confirmant qu'effectivement le potentiel électrochimique a un effet significatif durant la première demi heure de l'adsorption de la Métribuzine sur CAG.

La simulation de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine par le modèle développé de premier ordre a donné un bon accord entre les données expérimentales et les résultats du modèle avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,95. Cette modélisation a montré que l'électroactivation conduit à augmenter de manière significative les constantes cinétiques et d'accélérer le processus d'adsorption. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors de la planification d'expériences factoriel et peut fournir des éléments de réponse sur les raisons de l'effet favorable de l'électroactivation du CAG sur la rétention de la Métribuzine.

Le travail réalisé jusqu'à présent ouvre des perspectives tel que :

- L'étude de la modélisation du procédé d'électrosorption
- L'étude de la mise en œuvre de ces deux techniques d'électrosorption et d'électroactivation à l'échelle « pilote », afin de mieux maîtriser ces procédés.
- L'étude Technico-économique.

Références bibliographiques

- **Abdi N., Hamdache F., Belhocine D., Grib H., Lounici H., Piron D.L., Mameri N.** (2000). *Enzymatic saccharification of solid residue of olive mill in a batch reactor*. Original Research Article Biochemical Engineering Journal, Volume 6, Issue 3, Pages 177-183.
- **Abegglen C., Siegrist H.** (2012). *Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Etapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration*. <https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/hal-01081195/document>.
- **Adarsh B., Gangadhar B. M., Christine T., Bhargava H., Jeevitha C., Chandrashekar S., Madhu G.M.** (2015). *Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using γ -Alumina*. Journal of Environmental Chemical Engineering (3): 30–39.
- **Adour L.** (1996). *Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée par application du potentiel électrique*. Thèse de magister, ENP.
- **Albrecht R., Manchon P.** (1974). *Environmental effect on metabolism of exogenous molecules in liver microsomes*. Ann. Nutr. Aliment. (28): 351-363.
- **Agüera A. and Fernandez A.** (1998). *GC-MS and LC-MC evaluation of pesticide degradation products generated through advanced oxidation process: An overview*. Analisis magazine, 26 (6): 123-130.
- **Alvarez P., Garcia-Araya J., Beltran F., Masa F., Medina F.** (2005). *Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, (283): 503-512.
- **Amdoun R., Khelifi L., Khelifi-Staoui M., Amroune S., Benyoussef E.H., Dao Vu Thi, Assaf-Ducrocq C., Goutier E.** (2009). *Influence of minerals and elicitation on datura stramonium L.tropane alkaloid production; Modelization of the in vitro biochemical response*. Plant Science (177): 81-87.
- **An T., Sun L., Li G., Gao Y., Ying G.** (2011). *Photocatalytic degradation and detoxification of ochloroaniline in the gas phase: Mechanistic consideration and mutagenicity assessment of its decomposed gaseous intermediate mixture*, Applied Catalysis B: Environ. (102):140-146.
- **Ania C., Béguin F.** (2007). *Electrochemically assisted adsorption/desorption of bentazone on activated carbon cloth*, Adsorption, 13, p.579-586.
- **Ania C. O., Béguin F.** (2007). *Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions*. Water Research (41): 3372-3380.
- **ANSES.** (2010). *Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France*, [en ligne], disponible sur : http://www.observatoirepesticides.fr/upload/bibliotheque/171959218396043870616875052847/exposition_population_generale_pesticides_2010_vdef.pdf
- **Arback w., Mark Kennedy c.** (1989). *Activated sludge to a phenol transient*. JWPCF, vol 62 (04): 476- 480.
- **ASMIDAL** (2004). Rapport d'ASMIDAL, Alger.

- **Association de Coordination Technique Agricole (ACTA).** (1999). Index phytosanitaire, 35^{ème} édition.
- **Association Française pour l'Etude des Eaux (AFEE).** (1980). *Les micropolluants organiques dans les eaux continentales*. Rapport n°1 les pesticides organophosphorés.
- **Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M.** (2005). *Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux*. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France), 64 p.
- **Ayranci E., Conway B.E.** (2001). *Appl. Electrochem.* (31): 257-266.
- **Ayranci E., Hoda N.** (2004). *Studies on removal of metribuzine, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth*. *Journal of Hazardous Materials* (B112):163-168.
- **Bachagha T.** (2010). *Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique*. Maîtrise en génie de l'environnement. M.ing. École De Technologie Supérieure Université du Québec.
- **BAYER© AG** (2001). *Documentation technique interne*, division phytosanitaire.
- **Bayram E., Ayranci E.** (2010). *Investigation of changes in properties of activated carbon cloth upon polarization and of electrosorption of the dye basic blue-7*. *Carbon*, 48, p.1718-1730.
- **Baldauf G.** (1993). *Removal of pesticides in drinking water treatment*. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* (21): 203-208.
- **Beltran F., Gonzalez M., Acedo B., Rivas F.J.** (2000). *Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 80, n° 1-3, pp.189-206.
- **Benhabiles M.S., Abdi N., Drouiche N., Lounici H., Pauss A., Goosen M.F.A., Mamerni N.** (2012). *Fish protein hydrolysate production sardine solid waste by crude pepsin enzymatic hydrolysis in a bioreactor coupled to an ultrafiltration*. *Unit. Materials Science and Engineering: C*, Volume 32, Issue 4, 1; Pages 922-928.
- **Benyoussef E.H., Beddek N., Belabbes R., Bessière J.M.** (2000). *Evolution des effets de certains paramètres opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau des graines de coriandre sur le rendement en huile essentielle*. *Entropie*, (229): 19-23.
- **Bird A.J.** (1987). *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, A.B. Stiles (Ed.), Buitenworths, Boston 104.
- **Boehler M., Zwickenpflug B., Hollender J., Ternes T., Joss A. and Siegrist H.** (2012). *Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon*. International Water Association, London, Royaume-Uni.

Références bibliographiques

- **Bolger J.C.** (1983). *Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds*. In: Mittal, L. Ed., *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Plenum, New York, NY, pp. 3-18.
- **Bourgine F., Chapman J., Martin S.** (1997). *Traitement des pesticides par photolyse U.V. TSM l'eau*, (7-8): 23-27.
- **Boussahel R., Bouland S., Moussaoui K.M. et Montiel A.** (2000). *Élimination des pesticides organochlorés, triazines et phénylurées par nanofiltration*. Vecteur environnement, section scientifique, 33 (4): 39-46.
- **Boussahel R.** (2002). *Recherche et Dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination*. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- **Brun A., Picarel J. et Plouzane M.** (2003). *Les sous-produits de dégradation des produits phytosanitaires*. Office International de l'Eau.
- **Burton C., Jaouen V. et Martinez J.** (2006). *Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs, bureaux d'études et exploitants*. Editions Quae.
- **Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y.** (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*. Ed. France Agricole. 637 p.
- **Calvet R., Terce M., Arvieu J.C.** (1980). *Mise au point bibliographique : adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants*. Ann. Agron., 31: 413 - 427.
- **Canizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A.** (2006). *Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400*. Journal of Hazardous Materials, (131): 243-248.
- **Chachouai M., SEDDINI A.** (2013). *Étude de la qualité des eaux épurées par le lagunage naturel en Algérie*. Afrique SCIENCE 09(3): 113 – 121.
- **Chem W. et Mulchandani A.** (1999). *La détoxification des pesticides*. Biofutur, (187): 41-43.
- **Chitour C. E.** (2004). *Physico-chimie des surfaces*. Édition OPU, tome 2.
- **Chong-Hun Jung, Hye-Young Lee, Jei-Kwon Moon, Hui-Jun Won, Yong-Gun Shul.** (2011). *Electrosorption of uranium ions on activated carbon fibers*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 287, Issue 3, pp 833-839.
- **Cousineau C., Reford A., Ruest Jutras F.** (2002). *Rapport du groupe de réflexion sur les pesticides en milieu urbain: pour la protection de la santé de l'environnement, la gestion environnementale en milieu urbain, Québec*.

- **Culliney T.W., Pimental D., Pimental M.H.** (1992). *Pesticides and natural toxicants in food*. *Agri., Eco. And Envir.* (41): 297-320.
- **Cyril et Gomella.** (1987). *Traitement des eaux publiques industrielles et privées*. Édition Eyrolles Paris, 2^{ème}Ed.
- **Danesharvar N., Aber S., Khani A., Khataee A.R.** (2007). *Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption into granular activated carbon using an on line spectrophotometric analysis system*. *Journal of Hazardous Materials* 144 (1-2), 47-51.
- **Delile C.** (1999). *Transfert des pesticides dans les milieux aquifères, Savoie-Technoloc*, Université de Savoie.
- **Desjardins E.** (1997). *Le traitement des eaux*. Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal., 2^{ème}Ed.
- **Deyne B., Multon J.L. et Simon D.** (1981). *Techniques d'analyses et de contrôle dans les industries agroalimentaires*. Volume n°4, Technique et documentation, Paris.
- **Dommergues Y. et Mangenot F.** (1970). *Biologie microbienne du sol*. Edition Masson Paris.
- **Dominique B. et Eric D.** (2006). *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. 2^{ème}Edition Lavoisier.
- **Draf** (2004). *Cellule régionale d'observation et de prévention des pollutions par les pesticides*. Direction régionale de l'agriculture Rhône-Alpes, Direction régionale de l'environnement (DIREN) Rhône-Alpes, Direction régionale des affaires sanitaires et sociales (DRASS) Rhône-Alpes, Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, Préfecture de la région Rhône-Alpes. Agir en Rhône-Alpes pour protéger la ressource en eau de la pollution par les pesticides; Espace non agricoles, 2pp.
- **Drapeau J. et Jankovic S.** (1977). *Manuel de microbiologie de l'environnement*. O.M.S. Genève, 191-195.
- **Dorea J.G., Cruz-Granja A.C., Lacayo-Romero M.L., Cuara-Leal J.** (2001). *Perinatal metabolism of dichlorodiphenyl dichloroethylene in Nicaraguan mothers*, *Environ. Res.* (86): 229-237.
- **Duguet J.P., Dussert J.P., Malleval J., Flessinger F.** (1987). *Polymerisation effects of ozone*. *WST*, (19): 919-930.
- **Duguet J.P., Anselme C., Bernazeau F., Baudin I., Malleval J.** (1992). *L'élimination des pesticides par de nouvelles techniques de traitement*. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, (153): 41-44.
- **Edeline F.** (1996). *L'épuration physico-chimique des eaux*. Édition Lavoisier, 3^{ème}Ed.
- **Eisenhauer R.H.** (1964). *Oxydation of phénolic*. *JWPCF*, 36 (09): 1116-1128.

- **Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W. and Poco J.F.** (1996). *Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes*. Journal of Applied Electrochemical, 26, (10): 1007-1018.
- **Ferhat M.** (2012). *Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculants minéral et biologique*. Mémoire de Magister, UMMTO, Algérie.
- **Fournier J.** (1988). *Chimie des pesticides*. 1^{ère} édition, Cultures et Techniques, Nantes.
- **Forastière F., Quercia A., Iceli M., Settini L., Terezoni B., Rapiti E., Faustini A., Borgia P., Cavariani F., Perucci C.A.** (1993). *Cancer among farmers in central Italy*. Scan. J. Work Environ. Health, (19): 382-389.
- **Frank A. Settle, Editor** (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*.
- **Frank C. Lu.** (1992). *Toxicologie, données générales, procédures d'évaluation, organes ciblés*. Ed Masson, Paris.
- **Franz M., Arafat H.A., Pinto N.G.** (2000). *Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon*. Carbon (38): 1807-1819.
- **Freundlich H.** (1970). *Über die Adsorption in Lösungen*. Z. Physik. Chem. (57): 385-470.
- **Fripiat J., Chaussidon J., Jelli A.** 1971. *Chimie-physique des phénomènes de surface*. 1^{ère} édition, Masson, Paris.
- **Frumkin A.** (1962). *Z. physik*: 788-792.
- **F Viel J., Richardson S.T.** (1993). *Lymphoma, multiple myeloma and leukemia among french farmers in relation to pesticide exposure*. Soc. Sci. Med., (37): 771-777.
- **Gao J.P., Maguhn J., Spitzauer J., Kettrup A.** (1998). *Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiber bond (southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH*. Water Res., (32): 1662-1672.
- **Gicquel L., Wolbert D., Laplanche A.** (1997). *Adsorption de l'atrazine par charbon actif en poudre: influence des matières organique et minérales dissoutes des eaux naturelles*. Environ. Technology, (18): 467-478.
- **Garabrant D., Held J., Langholtz B., Peters J.M., Mack T.M.** (1992). *DDT and related compounds and risk of pancreatic cancer*. J. Natl. Cancer. Inst., (84): 764-771.
- **Gholamreza M., Hiwa H., Ahmad Al.** (2013). *The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl -induced activated carbon*. Chemical Engineering Journal (214): 172-179.
- **Grosclaude G.** (1999). *L'eau: usage et polluants*. Edition INRA, 210p.
- **Gndrault S.** (2004). *Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine*. Thèse de Doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon.

- **Goetz V., Cambon, J.P., Sacco D., Plantard G.** (2009). *Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO₂*. Chem. Eng. Process. (48): 532–537.
- **Groupeement International des Associations nationales de fabricants de Produits Agrochimiques (GIFAP)** (1991). *Directives pour le stockage sans risque des produits phytosanitaires*.
- **Grévilot G.** (2004). *Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux*. Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS - ENSIC, Nancy, Site CulturesSciences-Chimie. Mars.
- **Grib H., Persin M., Gavach C., D.L Piron D.L., J Sandeaux J., Mameri N.** (2000). *Amino acid retention with alumina v nanofiltration membrane*. Journal of Membrane Science, Volume 172, Issues 1–2, 1; Pages 9-17
- **Han Y., Quan X., Chen S., Ruan X., Zhang W.** (2008). *Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration of acid orange 7 using activated carbon fibers*. Sep. Purif. Technol, (59): 43-49.
- **Hazourli S., Bonnacaze G. et Astruc M.** (1996). *Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain. Partie I. Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles*. Environmental technology, (17): 1275-1285.
- **Hennion M.C.** (1998). *Automation in multiresidue analysis of pesticides using on-line solid-phase extraction and liquid chromatography*. Analysis magazine, 26, (6): 131-137.
- **Hieman B.** (1994). *Environmental estrogens linked to reproductive abnormalities and cancer*. Chem. Eng. News, (72): 19-23.
- **Huling S.G., Jones P.K., Ela W.P., Arnold R.G.** (2005). *Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC*. Water Research (39): 2145-2153.
- **Iguechtal T.** (2002). *Conception et réalisation d'un réacteur électrochimique à électrodes bipolaires cylindriques. Application à la dégradation de la Métribuzine*. PFE, Génie de l'environnement, ENP.
- **IFEN.** (2002). *Les pesticides dans l'eau*. Institut Français de l'environnement Sixième bilan annuel. Etude et travaux, n°42.
- **IFEN.** (2007). *Les pesticides dans les eaux, données 2005, numéro D9*. 43 p.
- **Institut National de la Recherche Agronomique. (INRA)** (2000). *Dégradation ou accumulation : Que deviennent les pesticides au sein des sols ? Unité mixte INRA/INA-PG Environnement et grandes cultures*. Département Environnement et Agronomie, Centre de Recherche de Versailles-Grignon. Site Internet : <http://www.inra.fr/PRESSE/Mars00/nb1.htm>

Références bibliographiques

- **INSERM** (2009). *Exposition aux pesticides des femmes enceintes*, [en ligne], disponible sur : <http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/588230739391101959990271569914/29_poster_expo_chevrier.pdf>
- **InVS**, (2010). *Exposition de la population française aux polluants de l'environnement*, [en ligne], disponible sur : <http://www.invs.sante.fr/publications/2011/exposition_polluants_enns/plaquette_exposition_polluants_enns.pdf>
- **INRA** (2005). *L'Institut National de la Recherche Agronomique, l'Institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement (CEMAGREF). Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux*. En bref, 8p.
- **INRA et Cemagref**. (2005). *Pesticides, Agriculture et Environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Synthèse du rapport d'expertise collective INRA-Cemagref*. 714 p.
- **Institut National de Protection des Végétaux (INPV)** (1997). *Rapport sur les produits chimiques utilisés en agriculture*.
- **Jacquin N. et Bittener K.** (1998). *Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine*. Environnement et Technique, (177): 45-52.
- **JELLY M. et LURGI.** (1997). *Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération*. Information chimie n°166.
- **Jia Z., Li Y., Lu S., Peng H., Ge J., Chen S.** (2006). *Treatment of organophosphate-contaminated wastewater by acidic hydrolysis and precipitation*, J.Hazard. Mater. (129): 234-238.
- **Karmaus W., Wolf N.** (1995). *Reduced birth weight and length in the offspring of females exposed to PCDFs, PCP, and lindane*. Environ. Health Perspectives, (103): 1120-1125.
- **Khafif T-Coste C.M., Bastide J.** (1982). *Degradation reactions of a carbamate herbicide, chlorbufam: effect of soil factors*. J. Environ. Sci. Health B, (17): 153-170.
- **Kogevinas K., Kauppinen T., Winkelmann R., Johnson E.S., Bertazzi P.A., Bunéo de Mesquita B.H.** (1995). *STS and NHL in workers exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols and dioxins: two nested case-control studies*. Epidemiology, (6): 396-402.
- **Koparal, A.S., Ögütveren U.B.** (2002). *Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials, vol. 89, no 1, p. 83-94.
- **Krieger R., Doull J., Ecobichon D., Hodgson E., Reiter L., Ross J., Seiber J., Gammon D.** (2001). *Handbook of pesticide toxicology*. 2nd edition, Academic press, San Diego.
- **Kyriakopoulos G, Hourdakakis A, Doulia D.** (2003). *Adsorption of pesticides on resins*. Journal of Environmental Science and Health Part B- Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, vol. B38, n°2, pp. 157-168.
- **Laszlo P. et Stang P.J.** (1972). *Spectroscopie organique*. Collection méthodes, Hermann, Paris.

Références bibliographiques

- **Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C.** (2007). *Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (186): 34-40.
- **Le Cloirec P.** (1995). *Adsorption de Composés Organiques Volatils et régénération de charbons actifs*. Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès.
- **Lee-Wolfer N., Mingelgrin U., Miller G.C.** (1990). *Abiotic transformations in water, sediments, and soil*. In H.H.Cheng (Ed), *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modelling*, Soil Science Society of America Book, Madison.
- **Lewandowski R.** (1977). *L'elcoflot ou électro-coagulo-flottation*. *Cebedeau*, 407: 351-186.
- **Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U.** (2002). *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*. *Carbon*, (40): 2085–2100.
- **Lins H.** (1985). *Electrochemical method to remove fluoride from drinking water*. *Water*
- **Largitte J. Laminie.** (2015). *Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (3): 474–481.
- **Lopez-Espinosa, M.-J., Granada A., Carreno J., Salvatiera M., Olea- Serrano F., Olea N.** (2007). *Organochlorine pesticides in placentas from southern Spain and some related factors*. *Placenta* 28 (7): 631-638.
- **Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F.** (1999). *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*. *Carbon* (37): 1215-1221.
- **Lounici H., Adour L., Belhocine D., Elmidaoui A., Bariou B., Mameri N.** (2001). *Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions*. *Chem. Eng. J.* (81):153-160.
- **Lounici H., Adour L., Belhocine D., Grib H., Drouiche M., Pauss A., Mameri N.** (2004). *Fluoride removal with electroactivated alumina*. *Desalination*, (116): 287-293.
- **Lounici H., Aiouche F., Belhocine D., Drouiche M., Pauss A., Mameri N.** (2004). *Mechanism of phenol adsorption into electro activated carbon*. *Water Research*, (38): 218-224.
- **Lounici H., Adour L., Belhocine D., Grib H., Nicolas S., Bariou B., Mameri N.** (1997) « *Study of a new technique for fluoride removal from water*». *Desalination*, (114): 241-251.
- **Lounici H.** (2002). *Nouveau procédé de défluoration des eaux potables : l'électrocoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sahara Septentrional Algérien*. Thèse de doctorat, ENP.

- **Lukchis G.M.** (1952). *Adsorption Systems*. Part II". Chemical Engineering, (9): 83-90.
- **Lussier M.G., Schull J.C., Miller D.J.** (1994). *Activated carbon from cherry stone*. Carbon, 32 (8): 1493-1497.
- **Mailler R., Gasperi J., Rocher V., Gilbert-Pawlik S., Geara-Matta D., Moilleron R. and Chebbo G.** (2013). *Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal?* Environmental Science and Pollution Research, 1-12.
- **Marfak A.** (2003). *Radiolyse gamma des Flavonoïdes. Etude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools: formation de Depsides*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, France.
- **Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L. F., Abegglen C., Thoney D., Chèvre N., Schärer M. and Barry D. A.** (2013). *Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?* Science of the Total Environment 461–462(0): 480-498.
- **Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M.** (1998). *Catalytic abatement of water pollutants*. Ind. Eng. Chem. Res., (37): 309-326.
- **Meink F.** (1997). *Les eaux résiduaires industrielles*. Édition Masson. Paris.
- **Mechaels A.S.** (1952). *Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed*. Ind. Eng. chem., 358-364.
- **Mills P.K.** (1998). *Correlation analysis of pesticide use data and cancer incidence rate in California Counties*. Arch. Env. Health. (53): 410-413.
- **Miomandre F., Sadki S., Audebert P., Méallet R.** (2005). *Electrochimie des concepts aux applications*. Edition Dunod D, Paris.
- **Morison H.I., Wilkins K., Semenciw R., Mao Y., Wigle D.** (1992). *Herbicides and cancer*. J.Natl. Cancer.Inst. (84): 1866-1874.
- **Morison H.I, Wilkins K., Semenciw R.** (1994). *NHL and agricultural practices the prairie province of Canada*. Scand. J.Work. Env. Health. (20): 42-47.
- **Moreno-Castilla C.** (2004). *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon 42: 83-94.
- **Moumen A.** (1994). *Le contrôle des produits phytosanitaires*. I.N.P.V.
- **Muller U., Timpe H.J., Neuenfeld J.** (1991). European Polymer Journal, 27, 621.
- **Nevskaia D.M., Castillejos-Lopez E., Guerrero-Ruiz A., Munoz V.** (2004). *Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture from water*. Carbon, (42): 653-665.

Références bibliographiques

- **Organisation Mondiale de la Santé (OMS).** (1991). *L'utilisation des pesticides et ses conséquences pour la santé publique*. Genève-Suisse.
- **Osborn.S.** (2000). *Do pesticides cause lymphomas?* Lymphoma foundation of America, Arlington.
- **OMS.** (1994). *Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et de l'emballage des pesticides*. Id : 9242544388, 80p, Genève-Suisse.
- **Otawa T., Tanibata R. et Itoh M.** (1993). *Production and adsorption characteristics of Maxsorb: high surface area activated carbon*. Gas Separation & Purification, 7 (4): 241-245.
- **Pakula M.** (2006). *The influence of nonpolar organics adsorption on the electrochemical behaviour of powdered activated carbon electrodes in aqueous electrolytes*. Applied Surface Science.
- **Palaprat G.** (2006). *Polysiloxanes mésomorphes à empreinte moléculaire chirale: synthèse des squelettes polymères et des substituants; application à la séparation d'énantiomères*. Thèse Université Paul Sabatier.
- **Papin M.R.** (1973). *Information –chimie*. 118: 83- 89.
- **Periquet A.** (1986). *Toxicologie des résidus de pesticides*. In R. Derache (Ed), *Toxicologie et sécurité des aliments*. 1^{ère} édition, Technique et Documentation, Paris.
- **Perrin R., Scharff J.P.** (1993). *Chimie industrielle T.I*, Ed. Masson, Paris pp 280-286.
- **Perrin R. et Schar J.P.** (1995). *Chimie industrielle*. Édition Masson., Paris-Milan-Barcelone, Tome 2: 872-897.
- **Plakas K.V., Karabelas A.J.** (2012). *Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A. Review*, Desalination, (287): 255-265.
- **Poissant L., Kopivnjak J.** (1996). *Fate and atmospheric concentrations of α - and γ -hexachlorocyclohexane in Québec*. Environmental Science and Technology, 30 (3): 845-851.
- **Polaert I., Wilhelm A.M., Delmas H.** (2002). *Phenol wastewater treatment by a two step adsorption–oxidation process on activated carbon*. Chemical Eng Science, (57): 1585-1590.
- **Prisyazhnyuk B.L.** (1992). *Electrolytic defluorination of waste water and natural water using alternating current*. Khimicheskaya Promyshlennost, 24 (9): 520-521.
- **Promex.** (2002). *Etude de l'offre sur les articles d'ébergement, de protection personnelle et de ménage*, Alger.
- **P.Venkata Laxma Reddy, Ki-Hyun Kim.** (2015). *A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides*. Journal of Hazardous Materials 285; 325–335.

- **Quillet A.** (1983). *Dictionnaire encyclopédique*. Librairie A.Quillet. Paris, France.
- **Rapport.** (2007). *Étude de réutilisation des eaux usées épurées à des fins agricoles ou autres sur tout le territoire national*, Mission 2: Schéma directeur/ Établi par la Direction de l'Assainissement et de la Protection de l'Environnement (DAPE)/ Ministère des Ressources en Eau (MRE).
- **Rapport National De l'Algérie.** (2011). *19ème session de la Commission du Développement Durable des Nations Unies (CDD-19)*.
- **Règlement (CE) N° 1107/2009** du Parlement Européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil [en ligne], disponible sur <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:FR:PDF>
- **Reynolds G., Graham N., Perr Y.R., Rice R.G.** (1989). *Aqueous ozonation of pesticides: A review*. Ozone Science and Engineering, vol.11, pp. 339-382.
- **Rio S., Faur-Brasquet C., Coq L., Courcoux P., Cloirec P.L.** (2005). *Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation- application to air and water treatments*. Chemosphere (58): 423-437.
- **Rivière J.L.** (2001). *Ecotoxicologie et toxicologie des produits phytosanitaires de l'obligation réglementaire à la protection des milieux*, INRA, Structure scientifique mixte, centre de recherche de Versailles, France.
- **Robert L.** (1997). *Généralités sur l'adsorption*, p 2040-2780.
- **Rodier J.** (1984). *Analyse de l'eau*. 7^{ème} Ed Dunod, Paris.
- **Rodriguez-reinoso F.** (1998). *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon (36): 159-175.
- **Roche P., Prados M.** (1995). *Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ ozone*. Ozone Science & Engineering, vol. 17, pp. 657-672.
- **Ruthven D.M.** (2008). *Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids*. Molecular Sieves, 7, pp. 1-43.
- **Ruthven D.M.** (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John wiley & Sons Inc, New York, 208.
- **Ruel S. M., Choubert J. M., Budzinski H., Miege C., Esperanza M. and Coquery M.** (2012). *Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding and Water Framework Directive and future legislations*. Water Science and Technology 65, (7): 1179-89.

Références bibliographiques

- **Rouessac F., Rouessac A.** (2007). *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Second Edition, University of le Mans, France.
- **Salame II, Badosz T.J.** (2003). *Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons*. Journal of Colloid and Interface Science (264): 307-312.
- **San Miguel G., Fowler D.G., Dall'Orso M., Sollars J.C.** (2001). *Porosity and Surface characteristics of activated carbons produced from tyre rubber*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, (77): 1-8.
- **Sarathy S., Mohseni M.** (2010). *Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter*. Water Res. (44): 4087-4096.
- **Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J., Zahraa O.** (1996). *Cinétique et catalyse*. 1^{ère} édition, Tec et doc, Paris.
- **Serdar C.M. et Gibson D.T.** (1985). *Enzymatic hydrolysis of organophosphates cloning and expression of parathion hydrolase gene from Pseudomonas diminuta*. Biotechnology, (3): 567-571.
- **Shermer H., Linden KG.** (2006). *Degradation and by product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment*. Journal of Hazardous Materials 136 (3): 553-559.
- **Schreinemachers D.M., Creason J.P., Garry V.F.** (1999). *Cancer mortality in agricultural regions of Minnesota*. Health. Persp. (107): 205-211.
- **Smelt J.H.** (1974). *Leistra M. Conversion of methan-sodium to methyl isothiocyanate and basic data on the behavior of methyl isothiocyanate in soil*. Pestic. Sci., (5): 401-407.
- **Science et Technologie des poudres** (2008). *Isothermes d'adsorption*. Cours, Ecole des Mines et d'Albi, France.
- **Stuber F., Font J., Fortuny A., Bengoa C., Eftaxias A., Fabregat A.** (2005). *Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater*. Topics in Catalysis (33): 3-50.
- **Talal Shahwan.** (2014). *Sorption kinetics: Obtaining a pseudo-second order rate equation based on a mass balance approach*. Journal of Environmental Chemical Engineering, (2): 1001-1006.
- **Tarmoul F.** (2007). *Détermination de la pollution résiduelle d'une station d'épuration par lagunage naturel "cas de la lagune de beni-messous"*. Institut des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral - DEUA.
- **Toledo L. C., Silva A. B., Augusti R., Lago R. M.** (2003). *Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds*. Chemosphere (50): 1049-1054.

Références bibliographiques

- **Topp E., Mulbry W.M., Zhu H., Hour S.M., Cuppels D.** (2000). *Méthodes chromatographiques*. Technique de l'ingénieur, 1445.1-1445.6.
- **Tsvetnov M.A., Khabalov V.V., Kondrikov N.B.** (2001). *Sorption of amino acids from aqueous solution by a polarized carbon adsorbent*, Colloid Journal, 63 (2), p. 275-279.
- **U.S.Environmental Protection Agency (EPA).** (1997). *Special report on environmental endocrine disruptio: an effects assessment and analysis*. EPA, Washington.
- **Van Der Gulden J.W.J., Vogelzang P.F.G.** (1996). *Farmers at risk for prostate cancer*. Br. J. Urology, (77): 6-10.
- **Van Derverf H. M. G.** (1997). *Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement*. Courrier de l'INRA., (31): 81-96.
- **Van Hammée M.L. et Wattiez C.** (1999). *Pesticides à usage domestique, risques pour la santé*. Pesticide Action Network Belgium. Editeur responsable Wattiez C., Rhode-Saint-Genèse.
- **Varona S., Martín Á., Cocero M.J.** (2009). *Formulation of a natural biocide based on lavandin essential oil by emulsification using modified starches*, Chem. Eng. Process. (48): 1121–1128.
- **Villacanas F., Pereira M.R., Orfao J.M., Figueiredo J.L.** (2006). *Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons*. J. Colloid Interface Science, (293): 128– 136.
- **Von Gunten U.** (2003). *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation Kinetics and product formation*. Water Research, vol. 37, pp. 1143-1467.
- **Wohler O., Von Sturm F., Wege E., Von Kienle H., Voll M. and Kleinschmidt P.** (1986). Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry A5 VCH Weinheim 95.
- **Woodard F., Mackins E. and Jansson R.E.W.** (1986). *Electrosorption of organics on three dimentionnal carbon fiber electrodes*. J.Electroanal Chem. (214): 303-330.
- **Wolff M.S., Toniolo P.G., Lee E.W., Rivera M., Dubin N.** (1993). *Blood levels of organochlorine résidues and risk of breast cancer*. J.Natl. Cancer.Inst. (85): 648-652.
- **Wuithier P.** (1972). *Raffinage et Génie chimique*. Édition technip, tome 1, Paris.
- **Yahiaoui O., Aizel L., Lounici H., Drouiche N., Goosen M.F.A., Pauss A., Mameri N.** (2011). *Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation*. Desalination (270): 84–89.
- **Yahiaoui O., Lounici H., Abdi N., Drouiche N., Ghaffour N., Pauss A. and Mameri. N.** (2011). *Treatment of Olive Mill Wastewater by the Combination of Ultrafiltration and*

Références bibliographiques

Bipolar Electrochemical Reactor Processes." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. (50): 37-41.

- **Yao C.D., Haag W.R.** (1991). *Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants.* Water Research, vol. 25, pp. 761-773.
- **Yasmine Ait Ouaisa, Malika Chabani, Abdeltif Amrane, Aicha Bensmaili.** (2014). *Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption.* Journal of Environmental Chemical Engineering. (2): 177–184.
- **Yves J.** (2008). *Isothermes de sorption; modèles et détermination.*

ANNEXES

Annexe I

DETERMINATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF EN GRAINS

L'humidité : elle permet de savoir la teneur en eau du charbon actif en grains, cependant elle n'interfère pas lorsque celui-ci est utilisée dans le traitement des eaux.

L'humidité est calculée à partir de la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1) / M_1 \text{ (\%)}$$

Avec :

M_0 : Masse du charbon actif en grains avant séchage (g).

M_1 : Masse du charbon actif en grains après séchage (105°C dans l'étuve pendant 2 heures) (g).

Les cendres : Le taux de cendres permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif en grains.

Le taux de cendres est défini par :

$$\% \text{ cendre} = m/m_0$$

Tel que :

m_0 : 1g de charbon actif en grains.

m : masse de cendre pesée, après avoir été introduite dans un four à 625°C pendant deux heures.

La porosité : la porosité est liée à la présence de pores entre les grains constituant un solide. Elle est exprimée par le rapport du vide au volume total.

Mode opératoire :

Pour mesurer la porosité (ε), on utilise une éprouvette de 10 ml qu'on remplit de charbon jusqu'à un volume de 2 ml, soit une masse M_1 . On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité est calculée par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_1/V_t = [(M_2 - M_1)/d - V_2] / V_t$$

Avec :

$$V_t = 4 \text{ ml.}$$

$$V_2 = (4 - 2) \text{ ml.}$$

D : densité du méthanol = 0,792.

Indice d'iode : C'est le volume de l'iode adsorbé par gramme de charbon. La capacité d'un charbon dépend de la concentration du milieu adsorbé avec lequel il est en contact.

Mode opératoire :

Une quantité de 0,2g de charbon actif, préalablement séchée dans l'étuve à 105°C, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0.2 pendant 4 minutes et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est filtrée sur papier filtre type HA, puis 10 ml du filtrat sont prélevés et titrés avec du thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'à décoloration. L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I \text{ (mg/g)} = (20-A) \times 25,5 \times 5$$

Tel que A est le volume de thiosulfate (0,1N) versé correspondant à la quantité d'iode adsorbée.

La densité réelle: Elle permet d'étudier la préparation du volume poreux le développement global de ce dernier s'exprime par une diminution de la densité du matériau.

Mode opératoire :

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater, une quantité du produit sec à analyser est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite rempli de méthanol et pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon utilisé. Et connaissant le volume du pycnomètre, nous déduisons la densité réelle par la relation suivante :

$$d_r = M_o \times \rho / (P_2 - P_1).$$

Avec:

M_o : Masse du produit à analyser (g).

ρ : Masse volumique du méthanol ($\rho = 0,792 \text{ g/cm}^3$).

P_1 : Masse du méthanol à ajouter à M_o pour remplir le pycnomètre (g).

P_2 : Masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

La densité apparente : la densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{app} = M_o / V$$

Avec :

M_o : Masse du charbon actif en grains : $M_o = M_2 - M_1$ avec :

M_2 : Masse d'une éprouvette de 10 ml qui contient le charbon actif en grains (g)

M_1 : Masse de l'éprouvette vide (g).

V : Volume de l'éprouvette = 10ml.

Le volume poreux total (VPT) : Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V.P.T = 1/d_{app} - 1/d_r \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

Avec :

d_{app} : Densité apparente du solide adsorbant.

d_r : Densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant.

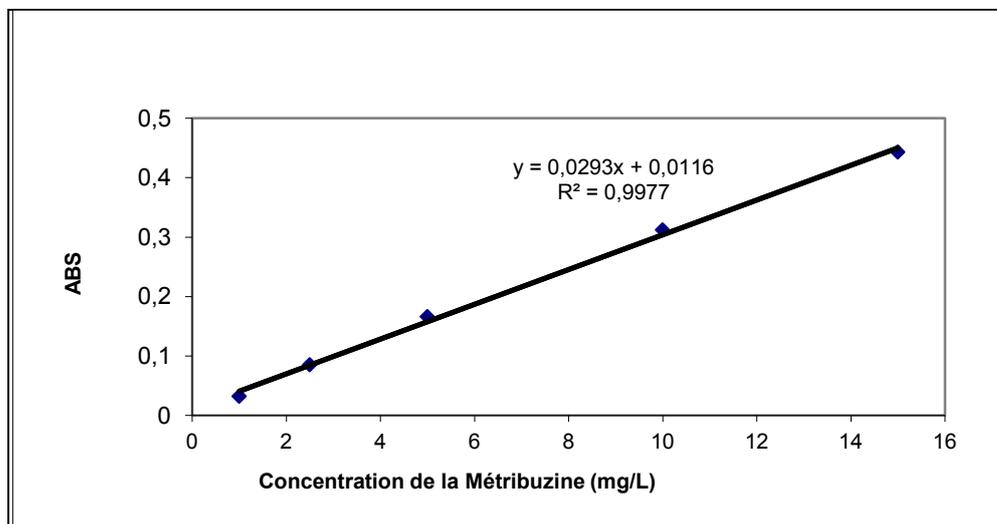
La surface spécifique : La mesure de la surface spécifique a été effectuée au niveau du laboratoire de l'Université Technologique de Compiègne. Le résultat indique que la surface B.E.T de notre charbon actif en grains est de l'ordre de 1183 m²/g.

Détermination de la courbe d'étalonnage

Une fois que les conditions de la loi de Beer-Lambert sont réalisées, nous procédons à la détermination de la courbe d'étalonnage de la manière suivante :

- Préparer des solutions étalons à différentes concentrations dans une eau déminéralisée.
- Faire passer chaque solution au spectrophotomètre UV à la longueur d'onde de 293nm et lire l'absorbance qui lui correspond.

L'allure de la courbe obtenue $ABS = f(c)$ est une droite représentée par la Figure suivante :



Courbe d'étalonnage lors du dosage de la Métribuzine par spectrophotomètre

Par le biais de cette courbe d'étalonnage, on arrive à déterminer les concentrations inconnues par interpolation.

Annexe II

Tableau AII : Pesticides et cancer chez l'adulte.

<i>Type d'affection</i>	<i>Nature de l'affection</i>
<i>Lymphome Non Hodgkinien</i> (groupe de cancers qui prennent naissance dans les cellules du système lymphatique)	-Plusieurs études prouvent des corrélations entre des herbicides spécifiques (2, 4-D) et l'apparition de LNH (Morison H.I., 1992) -Des études mettent en évidence une corrélation entre exposition à l'atrazine ou au glyphosate et un risque accru de LNH (Osborn.S., 2000). - Chez des riverains de zones d'application : au Canada une étude montre le doublement de la fréquence des LNH mortels dans des zones agricoles où sont pulvérisés des herbicides (Morison H.I. et al., 1994).
<i>Myélome multiple</i> (Prolifération tumorale monoclonale plasmocytaire localisée essentiellement au niveau de la moelle osseuse)	-Jusqu'à 5 fois plus de risque de contracter un M.M chez les utilisateurs d'herbicides (F Viel J. et al., 1993).
<i>Leucémie (Cancer du sang)</i>	-D'après le registre des cancers de Californie centrale il existe une corrélation entre l'utilisation des herbicides 2,4-D et atrazine et la leucémie chez les hommes d'origine historique (Mills P.K., 1998).
<i>Sarcome des tissus mous</i>	-Le développement de STM est fréquemment lié dans la littérature scientifique à l'exposition aux herbicides phénoxy (Kogevinas K. et al., 1995).
<i>Tumeurs du cerveau</i>	-la thèse du Professeur J.F Viel montre que : « la mortalité par cancer...du cerveau...et l'exposition aux pesticides utilisés dans les vignes... » sont statistiquement liées (Wolff M.S. et al., 1993).
<i>Cancers gastro-intestinaux</i>	-L'exposition aux pesticides organochlorés est liée à une variété de cancers gastro-intestinaux. Les professionnels exposés au DDT ont jusqu'à 7 fois plus de risque de développer un cancer du pancréas (Garabrant D. et al., 1992).
<i>Cancers de l'appareil urinaire</i>	-Le fait d'être exposé aux pesticides agricoles a été corrélé avec un risque accru de cancer du rein (Forastière F. et al., 1993).
<i>Cancer des testicules</i>	-Les enfants dont les parents ont une activité agricole ont une plus forte proportion de cancer des testicules. Les affections peuvent apparaître chez l'enfant ou le jeune adulte (Kristensen P. et al., 1996).
<i>Cancer de la prostate</i>	-De nombreuses études montrent la corrélation entre l'exposition aux pesticides et le cancer de la prostate (Van Der Gulden J.W.J. et al., 1996).
<i>Cancer de la thyroïde</i>	-Une région du Minnesota où sont largement utilisés les fongicides du type : Maneb, Mancozèbe... a un taux de cancers de la thyroïde trois fois supérieur à la « normale » (Schreinemachers D.M. et al., 1999).

Annexe III

Tableau A III : Relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe (Adour, 1996).

Caractéristiques	Notations	Définitions	Calculs mathématiques
La capacité fractionnaire d'un lit.	F	Mesure de l'efficacité d'élimination de l'adsorbant.	$F = \frac{\int_0^{v_s} (c_0 - c) dv}{c_0(V_s - V_p)}$
La hauteur de la zone de transfert.	H _z	Mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit.	$H_z = \frac{V_s - V_p}{V_p + [F(V_s - V_p)]}$
La vitesse de déplacement de la zone de transfert.	U _z	Mesure la vitesse de saturation du lit.	$U_z = \frac{H}{V_p + [F(V_s - V_p)]}$
Volume au temps de percée.	V _p	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée.	$V_p = Dt_p$
Volume au temps de saturation.	V _s	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de saturation.	$V_s = Dt_s$
Capacité d'élimination au temps de percée.	X _p	Mesure la quantité du soluté adsorbé jusqu'au temps de percée en mg par unité de masse d'adsorbant.	$X_p = \frac{\int_0^{v_p} (C_0 - C) dv}{m}$
Capacité d'élimination au temps de saturation.	X _s	Mesure la quantité du soluté adsorbé jusqu'au temps de saturation en mg par unité de masse d'adsorbât	$X_s = \frac{\int_0^{v_s} (C_0 - C) dv}{m}$

Annexe IV

LES DIFFERENTS TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en générale trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit (Figure AIV.1) :

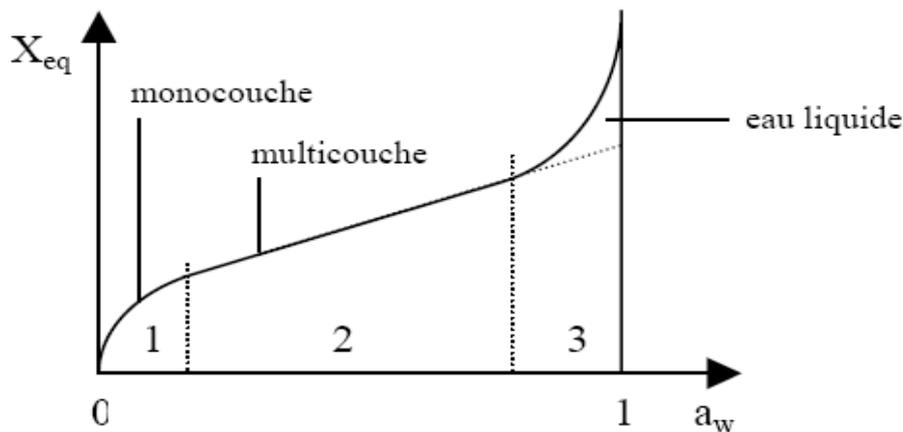


Figure AIV.1: *Différentes zones des isothermes de sorption*

- **Zone 1 :** Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van Der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau.
- **Zone 2 :** Adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.
- **Zone 3:** Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro capillaire constitue une phase continue.

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (figure A IV.2).

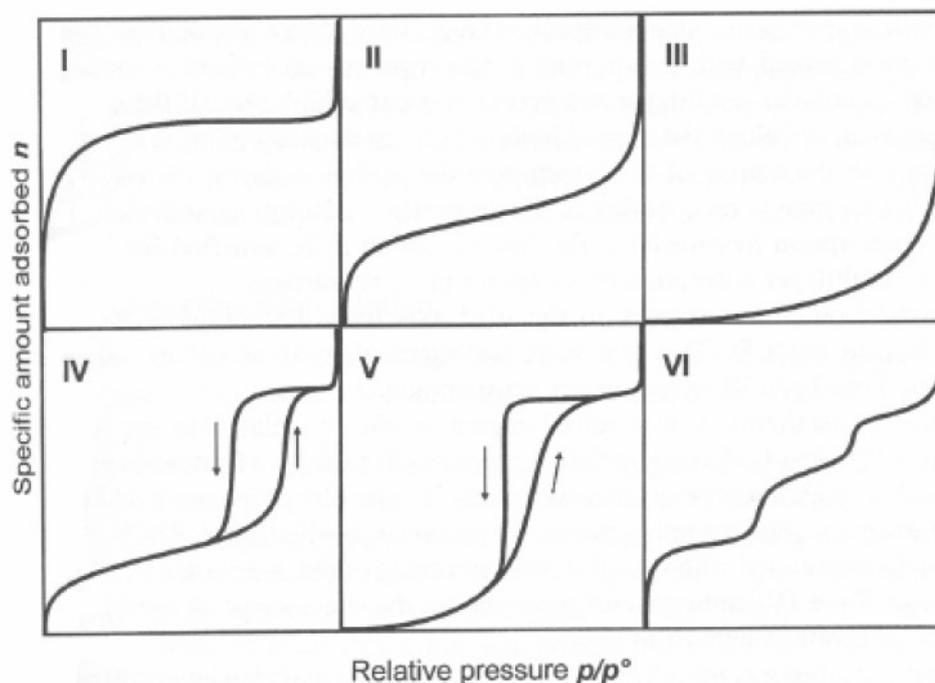


Figure AIV.2: Différentes type d'isothermes suivant la classification de L'IUPAC (Yves, 2008)

Quand les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules adsorbées l'isotherme est de type *I*. Les isothermes de types *II* et *III* sont observées dans le cas d'adsorbants possédant une large distribution des pores. Une isotherme de type *IV* suggère la présence de macropores comparativement à la taille des molécules à adsorber et à la formation de couches sur la surface externe ou encore sur les parois des pores. Occasionnellement, si nous avons interaction entre les molécules adsorbées, alors l'isotherme est de type *V*. L'isotherme en « marches » de type *VI* est très rare, il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes (STP, 2008). En général, l'adsorption évolue de la monocouche vers les polycouches pour se terminer finalement par la condensation.