

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

*Ecole Nationale Polytechnique*



*Département Génie de l'Environnement*

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat  
en Génie de l'Environnement

Présenté par

**Melle DILMI AMINA**

**Thème**

*Essais d'adsorption d'un pesticide  
« Le lindane » sur charbon actif en  
poudre.*

Proposé par :

**Dr. D. HARIK**

**Dr. R. BOUSSAHEL**

**Soutenu devant le jury composé de :**

**Présidente De Jury**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examinatrice**

**Examinatrice**

**Mme A. Hellal**

**Mme D. HARIK**

**Mr R. BOUSSAHEL**

**Mme L. KITOUS**

**Mlle J. ARRAR**

**Professeur, ENP**

**Maître de conférences, EI**

**Docteur, HCA**

**Chargée de cours, ENP**

**Chargée de cours, ENP**

**ANNEE 2003 - 2004**

## ملخص

إن الاستعمال المتزايد للمبيدات في مجال الزراعة أسفر على عواقب وخيمة و مشاكل عويصة إذ نجم عن هذا الاستعمال الواسع و المفرط في بعض الأحيان تلوث المحيط بصفة عامة و الأوساط المائية بصفة خاصة. تعتبر عملية الامتزاز للكربون الفعال من أنجع الطرق لاستئصال المبيدات المتواجدة في المياه من أجل احترام المعايير الصارمة التي وضعتها الهيئات الصحية الدولية . تهدف هذه الدراسة إلى إجراء مقارنة بين طاقة امتصاص كربونين فعالين على شكل غبرة ف400 و بيكازين و المبيد ليندان و كذا مدى تأثير المادة العضوية الموجودة و المادة المعدنية أيونات الكالسيوم على طاقة امتزاز هذه المواد. أظهرت النتائج التجريبية أن وجود المادة العضوية تؤثر سلبا على طاقة امتصاص الكربونين كما تأثير المعدنية كان ضعيفا. تبين هذه الدراسة أن الكربون ف400 يملك طاقات أحسن لامتصاص الليندان عكس البيكازين. الكلمات المفتاحية : مبيد، ليندان، امتزاز، مادة عضوية، مادة معدنية، حرارة ثابتة.

## Résumé :

L'augmentation de l'utilisation des pesticides en agriculture pose de très graves problèmes. Cette utilisation à grande échelle et parfois abusive a généré une pollution inquiétante pour l'environnement en général et pour les milieux aquatiques en particulier.

L'adsorption sur charbon actif est l'un des procédés les plus sûrs pour éliminer les pesticides présents dans les eaux afin de respecter les normes sévères fixées par les instances sanitaires internationales.

L'objectif de cette étude est de comparer la capacité d'adsorption de deux charbons actifs en poudre (F400 et Picazine) vis-à-vis d'un pesticide Lindane ainsi que l'influence de la présence de la matière organique (acides humiques) et minérale (ions calcium) sur les capacités d'adsorption de ces derniers.

Les résultats expérimentaux montrent que la présence de la MON influe négativement sur la capacité d'adsorption des deux charbons et que la matière minérale a une faible influence. Enfin cette étude montre que le charbon F400 présente de meilleures capacités d'adsorption du lindane que le Picazine.

**Mots clés :** Pesticide, lindane, adsorption, charbon actif, matière organique, matière minérale, isotherme.

## Summary

The increase of the pesticides use in agriculture poses a very serious problem. This use on a large scale is sometimes abusive and generate a worrying pollution for the environment and of the aquatic fields in particular. Adsorption on activated carbon is one the most used processes in the elimination of pesticides present in water, in order to respect the severe standards set by the international medical authorities. The objective of this study is to compare the capacity of two powder activated carbons (F400 and Picazine) in the adsorption of Lindane and also the influence of the presence of the organic matter (acid humic) and mineral (ions calcium) on these capacities. The experimental results show that the presence of NOM influences negatively the capacity of adsorption of two coals and that the mineral matter has a weak influence. Finally, this study shows that F400 coal has better capacities of adsorption that Picazine.

**Key words:** Pesticide, lindane, adsorption, activated carbon, organic matter, mineral matter, isotherm.

# Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique, dirigé par le Professeur KERBACHI.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma promotrice, Madame D. HARIK Maître de Conférences à L'ENP pour avoir bien voulu m'accepter dans son équipe de recherche, pour son aide et ses encouragements.

Je remercie profondément Monsieur RACHDI BOUSSAHEL Chef d'Unité de Toxicologie de l'Environnement de l'Hôpital Central de l'Armée, d'avoir co-diriger cette étude, pour sa disponibilité permanente durant la réalisation de mon travail, ses orientations et ses remarques fructueuses, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Madame A. HELLAL, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance

Je remercie également les membres de jury :

Mme L. KITOUS Chargé de cours à L'ENP.

Melle J. ARRAR Chargé de cours à L'ENP.

Je n'oublie pas dans mes remerciements Madame BALI et tout le personnel des laboratoires de l'environnement et de biotechnologie.

**LISTE DES ABREVIATIONS**

**AFNOR** : Association Française de NORmalisation  
**AMPA**: AminoMethylPhosphonic Acid  
**BET**: Brunauen-Emmett-Teller  
**BM** : Bleu de Methylene  
**CAF** : Charbon Actif en Fibre  
**CAG** : Charbon Actif en Grain  
**CAP** : Charbon Actif en Poudre  
**CE** : Comité Européenne  
**COD** : Carbone Organique Dissous  
**CODB**: Carbone Organique Dissous Biodégradable  
**COT**: Carbone Organique Total  
**COV** : Composés Organiques Volatils  
**2,4 D** : Dichlorophenoxyacetate  
**2,4 DB** : 2,4-Dichloropilenoxy Butyric  
**DDD** : Dichlorodiphenyldichloroethane  
**DDE** : Dichlorodiphenyldichloethylene  
**DDT** : Dichlorodiphenyltrichloroethane  
**DES** : Dose Sans Effet  
**DL50** : Dose Létale 50  
**EBC**: Equivalent Background Compound  
**FAO**: Food and Agriculture Organisation  
**1-HC** : 1-Hydroxychlorane  
**HCH**: Hexachlorocyclohexane  
**IFEN** : Institut Française de l'Environnement  
**IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry  
**OMS** : Organisation Mondiale de Santé  
**LMR** : Limite Maximale de Résidu  
**LUCA**: Layered Upflow Carbon Adsorbers  
**2,4 MCPA**: 2 Methyl-4-ChlorophenoxyAcetic  
**MCPB** : MethylChlorophenoxy Butyric  
**MEK** : Methyleneketone  
**MOD** : Matière Organique Diffuse  
**MON** : Matière Organique Naturelle

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	01
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	02
<b>I - GENERALITES SUR LES PESTICIDES</b>	03
I.1 - Définition	03
I.2 - Classification	03
I.2.1 - Selon le domaine d'utilisation	04
I.2.2 - Selon la cible visée	04
I.2.3 - Les dangers des pesticides pour la santé	05
I.2.4 - Nature et structure chimique	05
I.3 - Production et consommation	06
I.4 - Utilisation des pesticides en agriculture	06
I.5 - Toxicité des pesticides	06
I.5.1 - Toxicité pour l'homme	07
I.5.2 - Dangers pour l'environnement	08
I.6 - Législation en vigueur	09
I.7 - Différents types d'intoxication	09
- La toxicité aiguë	09
- La toxicité subaiguë	09
- La toxicité à long terme	09
I.8 - Outils toxicologiques	10
<b>II - LA POLLUTION DES EAUX PAR LES PESTICIDES</b>	10
II.1 - Pollution ponctuelle	10
II.2 - Pollution chronique	10
II.3 - Persistance des pesticides	11
II.4 - Niveaux de pollutions rencontrées dans les eaux	13

<b>III - TECHNIQUES D'ELIMINATION DES PESTICIDES PRESENTS DANS L'EAU</b>	<b>14</b>
III.1 - L'oxydation à l'ozone	14
III.2 - L'adsorption sur charbon actif	15
III.3 - Rétention membranaire	16
<b>IV - LINDANE</b>	<b>16</b>
<b>V - GENERALITES SUR L'ADSORPTION</b>	<b>19</b>
V.1 - Description du phénomène d'adsorption	19
V.2 - Isothermes d'adsorption	19
V.2.1 - Isotherme d'adsorption de Langmuir	20
V.2.2 - Isotherme d'adsorption de Freundlich	20
V.3 - Les charbons actifs	21
V.3.1 - Définition	21
V.3.2 - Fabrication	22
V.3.3 - Propriétés	22
V.4 - La capacité d'adsorption	23
V.5 - Les différents types de charbon actif	24
V.6 - Utilisation de charbon actif dans l'élimination des pesticides présents dans l'eau	25
V.7 - D'autres utilisations du charbon actif dans le domaine du traitement de l'eau	29

<b>CHAPITRE 2 : PRODUITS, MATERIELS ET METHODES</b>	32
<b>I - PRODUITS ET MATERIELS</b>	33
<b>II - LES CHARBONS ACTIFS EN POUDRE</b>	33
<b>III - PROTOCOLE EXPERIMENTAL</b>	34
III.1 - Equilibre d'adsorption	34
III.2 - Méthode d'analyse	34
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	36
<b>I - EVALUATION DE LA METHODE D'ANALYSE</b>	37
<b>II – EVALUATION DES CAPACITES D'ADSORPTION DE DEUX CAP</b>	38
II.1 - Adsorption du lindane seul	38
II.2 - Influence de la présence de la MON sur l'adsorption du Lindane	39
II.3 - Influence de la présence des ions calcium	41
<b>CONCLUSION</b>	44
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	45
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	50
<b>LISTE DES FIGURES</b>	51



## **Introduction générale**

C'est au milieu du siècle dernier que les premiers pesticides de synthèse sont apparus sur le marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles. Vingt ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé des gens et à l'environnement se firent entendre.

On estime que 2,5 millions de tonnes de pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes indésirables ciblés est minime. La plupart des chercheurs l'évalue à moins de 0,3%, ce qui veut dire que 99,7% des substances déversées s'en vont " ailleurs " [1]. Cette utilisation à grande échelle et parfois abusive a généré une pollution inquiétante de l'environnement en général et des milieux aquatiques en particulier. Les craintes des spécialistes se sont accrues surtout depuis que certains de ces produits chimiques se sont avérés cancérigènes et / ou mutagènes. Ces dangers obligent les instances sanitaires internationales à limiter sévèrement leur présence dans les eaux potables [2]. Ceci a poussé les producteurs d'eau à inclure dans leurs filières de traitement des procédés d'élimination des ces micropolluants organiques. Les méthodes utilisant la transformation comme principe (oxydation à l'ozone, seul ou couplé au peroxyde d'hydrogène) sont de plus en plus délaissée car elles sont difficiles à mettre en œuvre et surtout elles sont productrices de métabolites parfois plus dangereux que les molécules – mères.

*L'adsorption sur charbon actif* est l'un des procédés les plus sûrs pour réduire la concentration des divers micro-polluants, dont les pesticides, que l'on trouve dans de nombreuses ressources d'eau à potabiliser. Le charbon actif est généralement utilisé sous forme de poudre (CAP) ou de granulé (CAG).

L'objectif de cette étude est de comparer la capacité d'adsorption de deux charbons actifs en poudre (F400 et Picazine) vis-à-vis du lindane, un insecticide organochloré largement utilisé en Algérie, et de voir l'influence de la présence de la matière organique et minérale sur les capacités d'adsorption de ces derniers.

Nous présentons ce travail en trois chapitres. Dans le premier, nous exposons une synthèse bibliographique sur les pesticides, leurs dangers, les méthodes d'élimination, une brève présentation du lindane ainsi que des rappels théoriques sur l'adsorption. Dans le deuxième chapitre, nous exposons les produits, le matériel et les méthodes expérimentales utilisées. Enfin le troisième chapitre contient les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

**CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I - GENERALITES SUR LES PESTICIDES

### I.1 - Définition

Le terme « pesticide » est employé pour désigner un ensemble de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisées vis-à-vis de diverses espèces animales ou végétales considérées comme indésirables ou « nuisibles » [3].

Pour la plupart, les pesticides sont des produits chimiques utilisés en agriculture pour détruire les ravageurs, les plantes adventices et les agents phytopathogènes. Ces produits peuvent être des extraits de végétaux ou obtenus par synthèse [4].

Selon la FAO, un pesticide est une substance, ou un mélange de substances, utilisé pour empêcher d'agir, détruire ou neutraliser les ravageurs, un vecteur de maladie humaine ou animale, une espèce végétale ou animale nocive gênante au cours de la production, ou encore susceptible d'être administré à des animaux à la surface de leur corps ou à l'intérieur de leur organisme [4].

Mais le terme pesticide a pris une signification plus stricte et ne s'étend plus qu'aux produits à usage agricole. Ainsi l'AFNOR définit les pesticides comme étant les « substances ou préparations permettant de lutter contre les ennemis des cultures et des produits récoltés » [5]. Les pesticides sont aussi appelés produits phytosanitaires, ou encore produits agropharmaceutiques [6].

### I.2 - Classification

Il existe de nombreuses classifications des pesticides, en fonction de l'organisme visé, de la structure chimique du composé utilisé ou de la nature et de la gravité des risques correspondants pour la santé et aussi de leur domaine d'utilisation [4]. On distingue alors les classifications suivantes :

#### I.2.1 - Selon le domaine d'utilisation [3]

Dans les programmes de la santé publique contre les maladies à transmission vectorielle (*typhus, paludisme ou malaria, bilharziose*), dans l'agriculture, vis-à-vis d'insectes, parasites, champignons, mauvaises herbes, etc...estimés nuisibles à la production et la conservation de cultures et produits agricoles, pour l'usage lié au bien-être de l'homme (la désinfection des locaux domestiques et publics, le désherbage, etc...).

### I.2.2 - Selon la cible visée [7]

*Les insecticides* : substances destinées à tuer les insectes et les espèces voisines comme les acariens (acaricides), les pucerons (aphicides) et les substances qui perturbent le développement normal de ces espèces en empêchant l'éclosion des œufs (ovicides) et les larves (larvicides).

*Les herbicides* : ils détruisent les végétaux herbacés ou ligneux ou limitent leur croissance.

*Les fongicides* : ils s'attaquent aux champignons parasites des cultures.

*Les nématicides* : ils sont utilisés surtout dans le traitement des sols pour détruire les vers parasites.

*Les molluscides et les hélicides* : ils sont destinés à lutter contre les limaces et les escargots.

*Les rodenticides* (raticides et muricides) et *les taupicides* : ils sont destinés aux rongeurs.

*Les corvicides et corvifuges* : ils détruisent ou éloignent l'ensemble des oiseaux ravageurs vrais ou occasionnels des cultures.

### I.2.3 - Les dangers des pesticides pour la santé

Une classification a été établie à partir de la toxicité aiguë par voie orale et par voie cutanée (pour le rat) [4].

**Tableau I.1:** Classification des pesticides suivant les dangers qu'ils présentent pour la santé [4].

CLASSE	DL <sub>50</sub> (rat) mg /kg de poids corporel			
	Par voie orale		Par voie cutanée	
	Solides	Liquides	Solides	Liquides
<b>Ia Extrêmement dangereux</b>	5 ou moins	20 ou moins	10 ou moins	40 ou moins
<b>Ib Très dangereux</b>	5-50	20-200	10-100	40-400
<b>II Modérément dangereux</b>	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
<b>III Peu dangereux</b>	Plus de 500	Plus de 2000	Plus de 1000	Plus de 4000

### I.2.4 - Nature et structure chimique

La nature chimique des pesticides est très variée. Certaines matières actives sont groupées et classées selon leur utilisation principale et leur appartenance à différentes catégories chimiques [3,5].

**Tableau I.2** : Différentes familles chimiques de pesticides [8]

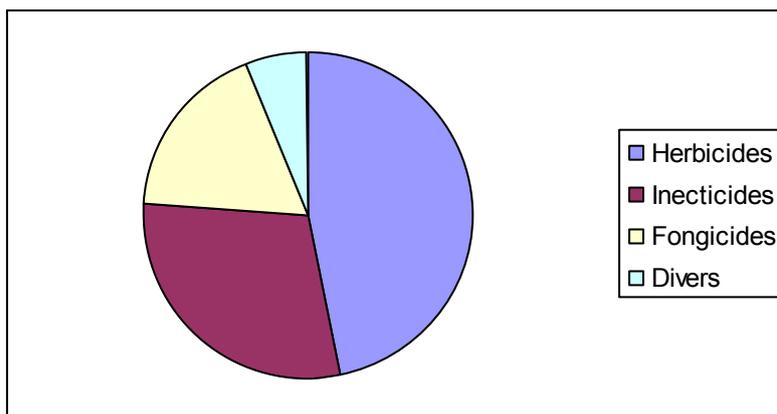
<b>Organiques naturels d'origine végétale</b>	<b>Inorganiques</b>	<b>Organiques de synthèse</b>	<b>Biopesticides</b>
Roténoïdes Nicotinoïdes	Soufrés Polysulfures Composés du cuivre Composés d'arsenic	Phénols Organochlorés Organophosphorés Carbamates Pyréthrinoïdes Triazines Phénylurées Amides	Entomophages Acarophages Préparation : Bactériennes Fongiques Virales

### I.3 - Production et consommation

La production mondiale de produits phytosanitaires a connu une croissance considérable depuis la fin de la dernière guerre mondiale. Une tendance au ralentissement s'est observée depuis les années 1990 dans les pays développés. Elle est liée en partie à la découverte de substances plus efficaces nécessitant donc des quantités épandues plus faibles (quelques g/ha pour les sulfonilurées), à la mise en œuvre et à l'évolution de la réglementation, à la mise en place progressive de l'agriculture raisonnée et à l'interdiction de certaines substances (cas des insecticides organochlorés dans la plupart des pays développés).

L'évolution des tonnages de substances actives vendues en France montre un tassement au cours des deux dernières années comparativement à la période 1997-99 [9].

La figure I.1 présente, au niveau mondial, la répartition des différentes familles de produits. Notons qu'en France, les fongicides représentent 41% du marché, les herbicides 38% et les insecticides 8%.



**Figure I.1** Répartition du marché mondial 2001 par catégorie de produits [9].

#### **I.4 - Utilisation des pesticides en agriculture**

Depuis une trentaine d'années, on a recours, partout dans le monde, aux produits chimiques pour détruire ravageurs et mauvaises herbes. De nombreux insecticides, fongicides, molluscides, bactéricides et herbicides notamment sous forme de fumigants, ont pris de l'importance en agriculture, principalement dans les pays développés mais aussi, de plus en plus, dans les pays en voie de développement [4].

#### **I.5 - Toxicité des pesticides**

L'effet de chaque pesticide est hautement spécifique et il est impossible de détailler ici les conséquences d'une intoxication par l'un ou l'autre d'entre eux. En outre, si les études épidémiologiques menées ont mis à jour des effets induits par l'ingestion de fortes doses, il est nettement plus délicat de tirer des conclusions quant à l'absorption de faibles quantités. Sur les bases de ces résultats, les normes concernant les concentrations maximales en pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine ont été établies en appliquant le principe de précaution.

On peut cependant établir une liste non exhaustive des effets que l'on peut attribuer aux pesticides : effets tératogènes, mutagènes, cancérigènes (estomac, foie, reins, prostate, thyroïde), atteintes du système nerveux central, troubles de la fertilité... [10]

##### **I.5.1 - Toxicité pour l'homme**

La gravité des effets nocifs éventuels résultant de l'exposition à un pesticide dépend de la dose, des modalités de l'exposition, du degré d'adsorption, de la nature des effets de la

matière active et de ses métabolites, ainsi que de l'accumulation et de la persistance du produit dans l'organisme [4].

Lorsqu'un pesticide atteint des zones non ciblées, ce qui peut arriver de pire est que des gens s'empoisonnent. On estime à un million par an le nombre d'intoxications accidentelles par pesticide dans le monde et à 20 000 celui de cas mortels. Si l'on ajoute les cas intentionnels (il s'agit surtout de suicides) on arrive à 3 millions d'empoisonnements, dont 220 000 morts [11].

Le plus souvent, le toxique est ingéré sous forme de résidus présents dans la nourriture ; mais l'absorption peut se faire dans l'eau de boisson, par l'air inhalé ou par contact de la peau avec le produit. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements risquent plus que le reste de la population d'être atteints par contact de la peau ou par inhalation [11].

### **I.5.2 - Dangers pour l'environnement**

Un pesticide, quel qu'il soit, provoque inéluctablement de profondes modifications dans l'ensemble de l'écosystème dans lequel il est introduit. Son action, comme on l'a déjà mentionné, n'est jamais univoque. Cela tient à un ensemble de particularités écologiques, communes à l'ensemble de ces substances [12] :

- Elles présentent dans la plupart des cas un spectre de toxicité étendu tant pour les espèces animales que végétales.
- Leur toxicité pour les vertébrés à sang chaud est souvent élevée.
- Les quantités utilisées sont souvent nettement supérieures à celles nécessaires pour éliminer les ravageurs. Les surcharges volontaires étant considérées par les agriculteurs comme un gage d'assurance pour le traitement.
- Plusieurs d'entre elles peuvent persister dans les sols des mois et même des années, comme le montre le tableau I-3.
- Dans les eaux, on évalue à une dizaine d'années la durée de demi-vie du **DDT** et à plus de 20 ans celle de la **Dieldrine** [12].

**Tableau I.3:** Persistance de certains pesticides dans le sol [13].

<b>Insecticides</b>	<b>Durée dans le sol</b>	<b>Herbicides</b>	<b>Durée dans le sol</b>
DDT	4 à 30 ans.	Polorant	1 à 2 ans.
Dialdrin	5 à 25 ans.	Limuron	8 à 14 mois.
Lindane	3 à 10 ans.	Atrazine	10 à 12 mois.
Heptachlor	3 à 5 ans.	Almazine	10 à 12 mois.
Aldrine	2 à 3 ans.	Fenuron	8 à 10 mois.
Endosulfan	2 mois à 2 ans.	Molinuron	3 à 10 mois.
Carbaryl	4 à 6 mois.	Dicloenit	6 mois.

### **I.6 - Législation en vigueur**

Le responsable de la distribution de l'eau a une obligation de résultats concernant la qualité du produit fourni: elle consiste à respecter les valeurs limites fixées par les normes concernant les eaux destinées à la consommation humaine [10]. Les normes les plus utilisées dans ce domaine sont :

- Les valeurs guides de l'O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé) qui a fixé des seuils de recommandation par substance individualisée. Pour l'atrazine par exemple, la recommandation est fixée à 2 µg/l.
- La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 et sa transposition en droit français, à travers le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001, fixent à 0,10 µg/l la concentration maximale admissible pour chaque pesticide, avec une limite de 0,50 µg/l pour la concentration totale en pesticides. Il existe en plus une restriction pour un groupe de produits particuliers, pour lesquels la concentration maximale admise est de 0,03 µg/l. Il s'agit de l'heptachloroépoxyde, l'aldrine, la dieldrine et l'heptachlore [10].

Les coûts générés par la recherche de pesticides dans les échantillons d'eau font que celle-ci est effectuée en prenant en compte les spécificités régionales de leur utilisation et ne concerne en général qu'une dizaine de produits. Parmi ceux qui sont recherchés le plus fréquemment, on peut citer la liste diffusée par l'OMS (1994), qui donne des valeurs guides (voir tableau I.4) [10].

**Tableau I.4** : Valeurs guides de certains pesticides [10].

<b>Pesticide</b>	<b>Valeur guide (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Pesticide</b>	<b>Valeur guide (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>
Alachlore	20	Lindane	2
Aldrine/dieldrine	0,03	MCPA	2
Atrazine	2	Méthoxychlore	20
Bentazone	30	Métholachlore	10
Carbofurane	5	Molinate	6
Chlordane	0,2	Pendiméthaline	20
Chloroturon	30	Pentachlophénol	9
1,2 Dichloropropane	20	Perméthrine	20
1,3 Dichloropropène	20	Propanil	20
Heptachlore	0,03	Simazine	2
Hehachlorobenzène	1	Trifluralin	20
Isoproturon	9	2,4 DB	90

### I.7 - Différents types d'intoxication

Pour une même substance toxique, les êtres vivants peuvent présenter des troubles physiologiques variés selon les quantités absorbées et la durée de l'exposition :

**La toxicité aiguë** - La toxicité aiguë est celle qui provoque la mort ou de très graves troubles physiologiques après un court délai suivant l'absorption par voie transtégumentaire, pulmonaire ou buccale – en une fois ou en plusieurs répétitions – d'une dose assez importante d'un composé nocif [14].

**La toxicité subaiguë** – Diffère de la précédente par le fait qu'une proportion significative de la population peut survivre à l'intoxication, bien que tous les individus aient présenté des signes cliniques découlant de l'absorption du toxique [14].

**La toxicité à long terme** – Le champ même d'investigation de l'écotoxicologie concerne plus particulièrement les effets toxiques produits non pas par l'absorption en une brève période de dose assez fortes, mais au contraire, de l'exposition à des très faibles concentrations, parfois même à des doses infimes, à des substances polluantes dont la répétition d'effets cumulatifs finit par provoquer des troubles beaucoup plus insidieux [14].

## I.8 - Outils toxicologiques

Les paramètres principaux qui contrôlent la toxicité des résidus de pesticides dans l'eau et les aliments pour un pesticide et une matrice donnés sont :

- la **LMR (Limite Maximum de Résidus)** : Teneur à ne pas dépasser dans un produit alimentaire (en  $\text{mg.kg}^{-1}$  de produit frais ou ppm) [8].
- la **DL<sub>50</sub> (Dose Létale 50)** : quantité de substance nécessaire pour tuer 50% des animaux d'un lot expérimental (en mg ou  $\text{g.kg}^{-1}$  d'animal) [8].
- la **DJA (Dose Journalière Acceptable)** : Dose d'un produit qui peut être ingérée quotidiennement par un individu pendant sa vie entière ( $\text{mg.kg}^{-1}$  de poids corporel) [8].
- la **DSE (Dose Sans Effet)** : C'est la dose la plus élevée d'une matière active qui ne provoque aucun effet décelable chez deux générations d'animaux soumis à expérimentation (souris, rat, lapin,...) [15].

## II - La pollution des eaux par les pesticides

Les pesticides peuvent se trouver dans les milieux aquatiques de deux manières différentes : ponctuelle ou chronique.

### II.1 - Pollution ponctuelle

On considère que la majorité des pollutions ponctuelles d'origine agricole est liée à des erreurs, des difficultés de manipulation des produits et du matériel, avant et après le traitement, ou encore à une maîtrise insuffisante de gestion des emballages, souvent liées à une méconnaissance des risques [16].

### II.2 - Pollution chronique

La pollution chronique quant à elle est liée essentiellement aux traitements en plein champ. Cette pollution peut se produire soit par voie atmosphérique, soit par ruissellement ou par infiltration [16].

**Pollution par voie atmosphérique** : En règle générale, le traitement est effectué en plein air. Une fraction des quantités épandues peut alors manquer sa cible et être entraînée hors du champ par voie aérienne. Cette pollution atteint ensuite tout particulièrement les eaux superficielles et les eaux souterraines en relation rapide avec elle.

Dans ce phénomène de volatilisation, le plus important du point de vue environnemental est la capacité à se répandre dans l'atmosphère d'une grande partie des produits phytosanitaires appliqués sur le champ. Le fait que les molécules de pesticides puissent

être véhiculées très loin par les courants aériens est compensé par la dilution très rapide dans l'atmosphère.

**Pollution par ruissellement** : Constitue un mode de pollution directe des eaux de surface. Il affecte essentiellement les eaux superficielles au moment où les traitements sont les plus pratiqués (printemps, été). Cette pollution dépend d'un certain nombre de facteurs :

- Propriétés physico-chimiques des pesticides telle leur solubilité dans l'eau.
- La texture du sol.
- Le micro-relief (pente de la région traitée).

**Pollution par infiltration** : Le mécanisme élémentaire mis en jeu au cours de la diffusion par infiltration est celui de la pénétration, dans le sol et le sous-sol, de substances entraînées par l'eau. En profondeur, les phénomènes de dégradation (biologique notamment) deviennent souvent faibles et le délai de transfert au travers de la zone non saturée est alors un facteur principal de retard de contamination de l'eau souterraine. L'absence de certains produits dans les nappes relativement profondes ne signifie pas forcément l'absence de contamination du sous-sol mais peut être due au fait que les produits infiltrés ne les ont pas encore atteint [16].

### II.3 - Persistance des pesticides

La persistance d'un pesticide dans l'environnement après son application au cours d'un traitement dépend de la nature de la molécule chimique qui le compose ainsi que de certains facteurs tel le milieu du traitement : sol, eau ou atmosphère mais aussi des conditions biologiques, microbiologiques et physiques (température, pH,...). Les tableaux I-5 et I-6 donnent les durées de persistance de certains pesticides dans le sol et dans l'eau.

**Tableau I.5** : Persistance de certains pesticides dans les eaux de rivière [13].

Composé	Semaines				
	1	2	3	4	5
Pesticides Organochlorés					
Lindane	100	100	100	100	100
Heptachlore	100	25	0	0	0
Aldrine	100	100	80	40	20
Endosuflan	100	30	5	0	0
Dialdrine	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
DDD	100	100	100	100	100
Chlordane	100	86	86	86	86
Pesticides Organophosphorés					
Parathion	100	50	30	5	0
Methyl parathion	100	25	10	0	0
Malathion	90	25	10	0	0
Diethion	100	90	75	50	50
Trithion	100	0	0	0	0
Fenthion	100	50	10	0	0
Dimothoate	100	100	85	75	50
Merphos	80	0	0	0	0
Carbamates					
Sevin	90	0	0	0	0
Fenion	80	20	0	0	0
Metacyl	100	10	0	0	0
Monuron	80	20	0	0	0

Les chiffres donnés expriment le pourcentage de composé initial trouvé.

**Tableau I.6** : Persistance des insecticides organochlorés dans les sols [12].

INSECTICIDES	% PERSISTANT APRES 14 ANS
Aldrine	40
Chlordane	40
Endrine	41
Heptachlore	16
HCH	10
Toxaphène	45
Aldrine	28 (Après 15 ans)
Dieldrine	31 (Après 15 ans)
DDT	39 (Après 17 ans)

#### II.4 - Niveaux de pollutions rencontrées dans les eaux

Les pesticides sont présents sur 90% des points surveillés en rivières et 58% des points en eaux souterraines, selon l'Institut français de l'environnement (IFEN) qui vient de rendre public, son rapport annuel sur les pesticides dans les eaux et qui concerne les résultats des analyses effectuées en 1999 et 2000.

On retrouve 148 pesticides différents dans les eaux de surface (sur 320 recherchés) et 62 dans les eaux souterraines (sur 292 recherchés) ; mais les substances les plus fréquentes sont en majorité des herbicides de la famille des *triazines* (interdites en agriculture depuis 2003).

D'autres substances, bien que déjà interdites, comme le lindane, le dinoterbe ou le dinosèbe, sont encore présents, notamment dans les eaux souterraines, illustrant ainsi les délais parfois très longs de renouvellement de ces milieux. Le DDT, le lindane et leurs métabolites tendent à baisser dans les eaux littorales, mais les triazines sont présentes sur l'ensemble du réseau observé : zones côtières et estuariennes observées par l'Ifremer depuis 25 ans [17].

Les transferts de pesticides dans les eaux concernent donc essentiellement les désherbants. Le tableau I.7 montre le pourcentage de détection *supérieure à 0,1 µg/l* (norme retenue pour l'eau du robinet) et la teneur maximale trouvée, par exemple dans les rivières bretonnes pour 4 matières actives de désherbants utilisés par les particuliers.

**Tableau I.7** Etude de la contamination des eaux superficielles de Bretagne par les produits phytosanitaires en 2000 [17].

Type	% de détection	Teneurs maximales ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Atrazine	60	11,1
Glyphosate	56	1,13
Ampa (métabolite du glyphosate)	47	2,99
2,4 d	36	0,29

Les pesticides les plus fréquemment rencontrés dans les eaux appartiennent aux familles des triazines (atrazine, simazine), urées substituées (diuron, isotroturon,...), aryloxyacides (mécoprop, 2,4 MCPA) et des phénols et alcools (dinoterb).

Dans une moindre mesure, on trouve des organochlorés (lindane), des carbamates (carbofuran) et des amides (alachlore). A noter que ces triazines, présentes dans les eaux sous la forme des molécules-mères (atrazine, simazine) comprennent aussi des produits de dégradation : dééthylatrazine, déisopropylatrazine...) qui résultent de réaction d'oxydation naturelles. Ces sous-produits peuvent atteindre des concentrations équivalentes à celles des molécules-mères.

### III - Techniques d'élimination des pesticides présents dans l'eau

Aujourd'hui, trois techniques prévalent pour respecter les normes concernant les pesticides [10] :

- \* le procédé d'oxydation par l'ozone,
- \* les procédés d'adsorption mettant en œuvre du charbon actif en poudre ou en grain,
- \* les procédés membranaires : ultrafiltration et nano filtration.

#### III.1 - L'oxydation à l'ozone

L'ozone est un oxydant puissant qui dégrade les molécules avec cependant plus ou moins d'efficacité. Par exemple, il est totalement inefficace envers le lindane, à des doses compatibles avec des applications à grande échelle, et le taux maximal d'abattement atteint pour l'élimination de l'atrazine ne dépasse pas 60 %.

De plus, il faut prendre en compte les contraintes induites par la mise en œuvre d'une ozonisation, à savoir la nécessité de mettre en place une filtration sur charbon actif en

grains en aval afin de retenir d'une part, les sous produits d'oxydation nocifs, et d'autre part, les bromates (composés cancérigènes) qui peuvent se former si l'eau brute contient des bromures [10].

### III.2 - L'adsorption sur charbon actif

Il existe deux procédés distincts d'adsorption par le charbon actif ; l'un utilise le charbon actif en poudre (CAP), l'autre le charbon actif en grains (CAG). Tous les deux reposent sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du charbon des matières organiques contenues dans l'eau par interactions chimiques ou physiques. Chacun est utilisé dans des conditions bien spécifiques.

Le CAP est utilisé par injection de barbotine (mélange eau-charbon en suspension). Cette injection s'effectue en amont de la clarification afin d'obtenir le temps de contact le plus long possible. Il permet notamment de traiter des pollutions accidentelles.

La concentration de la barbotine est un paramètre important car l'apport d'alcalinité peut provoquer des précipitations du carbonate de calcium dans les conduites. Il faut aussi prendre en compte le taux de matières organiques contenues dans l'eau, matières qui peuvent entrer en compétition avec les pesticides et en limiter l'adsorption. Le choix doit donc se porter sur un CAP peu efficace vis à vis du COT. En outre, la chaîne de traitement doit comprendre une étape de décantation-filtration située après l'injection de charbon, de façon à retenir les particules de charbon. C'est pour cette raison que l'utilisation du CAP est particulièrement adaptée aux usines possédant une filière complète de clarification.

Le CAG est utilisé dans le cas de pollutions chroniques, mais pour des taux relativement faibles : afin de ne pas arriver trop rapidement à une saturation du matériau, les concentrations moyennes en pesticides doivent être inférieures à  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Il s'utilise en lits filtrants généralement placés en fin de chaîne de traitement, lits dans lesquels l'eau percole pendant dix à quinze minutes.

Il faut éviter que le CAG ne soit complètement saturé, ce qui nécessite une surveillance permanente de la concentration des pesticides en sortie du traitement. En général, on le remplace dès que cette concentration dépasse  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Le CAG utilisé est alors régénéré en usine via un traitement thermique qui lui permet de recouvrer ses propriétés adsorbantes. La mise en place d'une ozonisation en amont permet d'améliorer le rendement d'adsorption du charbon et de le protéger contre toute prolifération bactérienne [10].

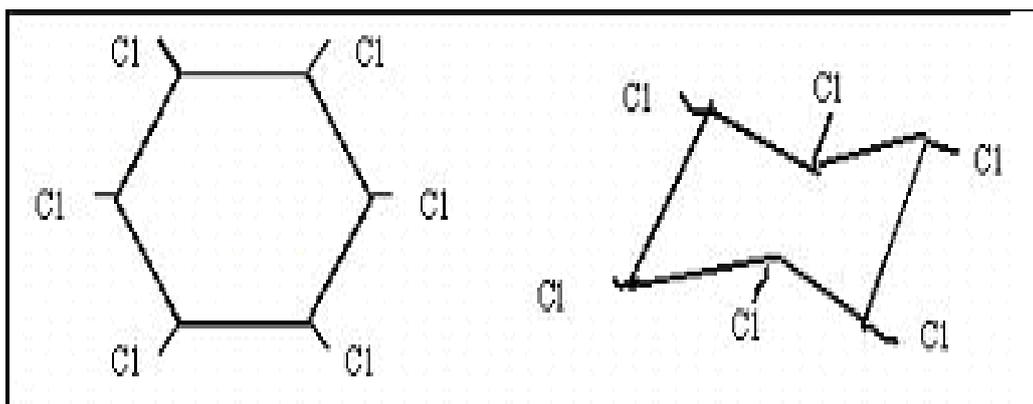
### III.1.3 - Rétention membranaire :

En ce qui concerne la nanofiltration, des études récentes ont montré que l'efficacité de la nanofiltration dépend non seulement de la structure des membranes, mais aussi de la matrice de l'eau : en effet, la matière organique que celle-ci contient (notamment les composés humiques) permet de former des complexes avec les pesticides à éliminer ; ces macro-molécules sont alors plus facilement retenues par les membranes. Par contre, il semble que la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  ne favorise pas la formation de ces complexes. La nanofiltration est surtout utilisée dans le cas d'eaux difficiles contenant des nitrates en plus des pesticides. De surcroît, elle permet l'élimination du CODB (Carbone Organique Dissous Biodégradable), ce qui limite la recroissance bactérienne dans les réseaux, ainsi que la demande en chlore [18].

Il est aussi possible de coupler un procédé membranaire avec du CAP : dans ce cas, on utilise des membranes d'ultrafiltration, une barbotine de CAP étant injectée dans une boucle de recirculation à des concentrations allant de 5 à 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . Comme dans le cas de la nanofiltration, cette configuration permet d'obtenir de bons rendements en terme d'élimination des pesticides mais est totalement inefficace pour adoucir l'eau et éliminer les nitrates. Par contre, l'exploitation de ce procédé est souple en terme d'adaptation des taux de traitement à mettre en œuvre par rapport aux concentrations en pesticides mesurées. De plus, il s'adapte parfaitement et rapidement aux variations des qualités de l'eau à traiter, comme par exemple pour les eaux karstiques nécessitant une clarification et une élimination des pesticides [10].

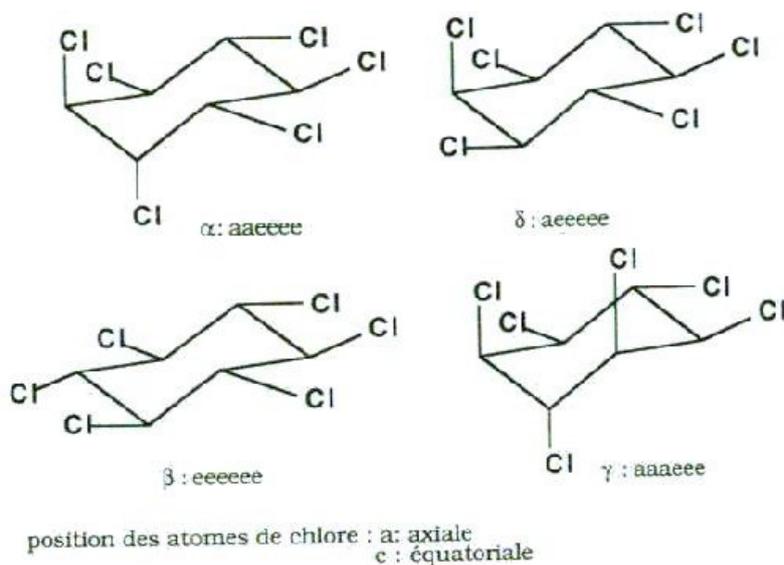
## IV - Lindane

C'est un insecticide appartenant à la famille des organochlorés. Le lindane ou  $\gamma$ -Héxachlorocyclohexane (HCH) de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , est connu comme insecticide depuis 1940 [6]. Ce dérivé de cyclohexane est un insecticide très puissant, plus toxique que le DDT. Il est employé notamment pour la protection des cultures [19]. Sa formule développée est donnée par la figure I.2.



**Figure I.2** La formule développée du lindane [20].

En fait, le HCH technique est constitué de plusieurs isomères (figure I.3) 60% de l'isomère ( $\alpha$ ), 10% de l'isomère ( $\beta$ ), 14% de l'isomère ( $\gamma$ ) appelé Lindane, le reste en isomère ( $\delta$ ) et produits chlorés. Seul l'isomère ( $\gamma$ ) présente une activité insecticide (le produit technique est prohibé en raison de la toxicité élevée et cumulative de l'isomère ( $\beta$ )) [6].



**Figure I.3** : Isomères du HCH [6].

La solubilité des isomères dans différents solvants a été très étudiée dans le but de trouver un moyen simple et économique de séparer le lindane des autres constituants du produit technique. Le lindane est plus volatil que le DDT (sa pression de vapeur à 20°C

est de  $9,4 \cdot 10^{-6}$  mbar contre  $1,9 \cdot 10^{-7}$  pour le DDT), ce qui accroît son activité initiale et sa durée d'action. Il est par contre un peu plus toxique que le DDT ( $DL_{50}$  de 76-200  $\text{mg.kg}^{-1}$ , contre 250-500 pour le DDT, sur le rat par ingestion). Le lindane est près de 10 000 fois plus soluble dans l'eau que le DDT ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$  contre  $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ ), et il est par ailleurs rapidement métabolisé et excrété par les vertébrés.

En fait, le véritable problème posé par le lindane est la présence de sous-produits toxiques. Pour les raisons écologiques et économiques évidentes, il est donc nécessaire de disposer d'un moyen de réduire tous les résidus chlorés autres que le lindane. Rhône-Poulenc a mis au point un procédé de craquage conduisant aux trichlorophénols) [6].

Les propriétés physico-chimiques du lindane sont décrites dans le tableau I.8 :

**Tableau I.8:** quelques propriétés physico – chimiques de lindane [21].

<b>Formule brute</b>	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$
<b>Masse atomique relative</b>	290,83 g
<b>Masse volumique</b>	$1,85\text{-}1,9 \text{ g.cm}^{-1}$
<b>Densité de gaz</b>	10
<b>Point d'ébullition</b>	$323,4^\circ\text{C}$
<b>Point de fusion</b>	$112,5^\circ\text{C}$
<b>Tension de vapeur</b>	$0,94 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ à $40^\circ\text{C}$ , $1300 \text{ Pa}$ à $176,2^\circ\text{C}$
<b>Solubilité : dans l'eau</b>	$7,3\text{-}7,8 \text{ mg.L}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}$
<b>    <i>dans le benzène</i></b>	$289 \text{ g.L}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}$
<b>    <i>dans l'oxyde d'éthyle</i></b>	$208 \text{ g.L}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}$
<b>    <i>dans l'acétone</i></b>	$435 \text{ g.L}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}$

## V - Généralités sur l'adsorption

### V.1 - Description du phénomène d'adsorption

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention d'un gaz dans un liquide ou solide). Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues « facilement ». La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure I.4). On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume [22].

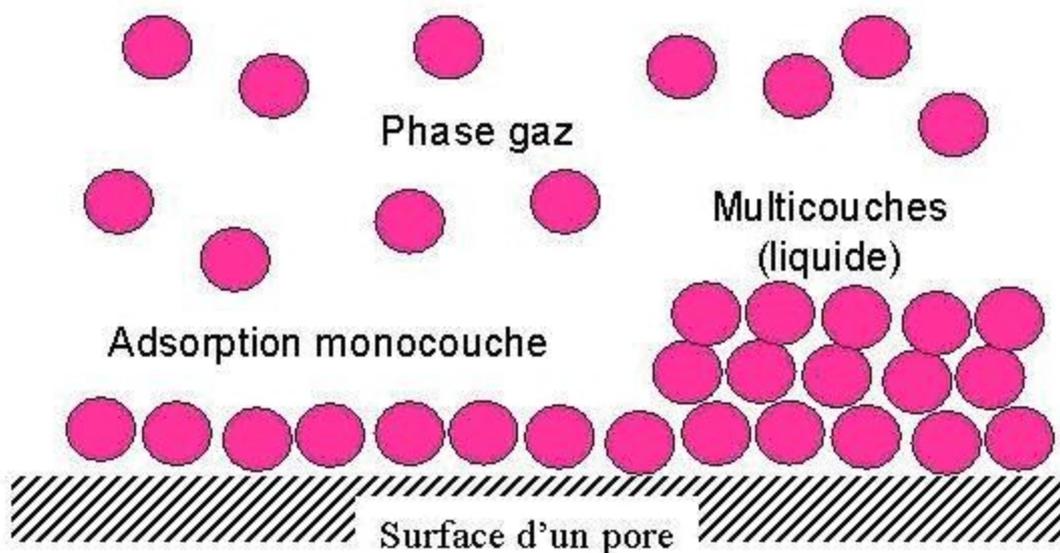


Figure I.4 Le phénomène d'adsorption [22]

### V.2 - Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impuretés en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de charbon activé dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impuretés en

solution. On peut calculer la quantité d'impuretés adsorbée à l'aide de l'équation suivante [23] :

$$X = (C_0 - C) V \quad (1)$$

Où  $C_0$  : concentration initiale d'impuretés (mg/L)

$C$  : concentration finale d'impuretés (mg/L)

$V$  : volume de solution (L)

$X$  : masse d'impuretés adsorbées (mg)

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de  $(X/m)$  en fonction de  $C$ ,  $m$  étant la masse de charbon activé utilisée. Les deux isothermes les plus connues sont celles de Langmuir et de Freundlich.

### V.2.1 - Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposé en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante [23] :

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

où  $q$  est la capacité d'adsorption de l'adsorbant en  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $q_m$  la capacité maximum d'adsorption de l'adsorbant en  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $b$  la constante d'équilibre de la réaction soluté / adsorbant et  $C_e$  la concentration libre de l'adsorbant en solution.

La linéarisation de l'équation (2) donne :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

### V.2.2 - Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante [23] :

$$Q = K_f C^{1/n} \quad (4)$$

Où  $K_f$  et  $n$  sont des constantes positives qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Les hypothèses de cette relation sont que l'adsorption est de nature physique et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvants, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau [24].

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique soit :

$$\log Q = \log K_f + 1/n \log C \quad (5)$$

### V.3 - Les charbons actifs

Le charbon est le plus important des adsorbants utilisés pour le traitement des eaux destinées à l'alimentation en eau potable. Il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à la surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, engendrés par l'activation du charbon. Le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores.

Les qualités adsorbantes du charbon activé sont fonction des matières premières, des procédés de transformation, et des procédés d'activation [23].

#### V.3.1 - Définition

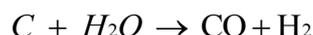
Le mot actif renvoie au procédé d'activation. Le procédé d'activation consiste à convertir des écorces de noix de coco, par exemple, en 'charbon actif' en utilisant des températures élevées, de la pression, de la vapeur et d'autres paramètres stricts. Le processus d'activation génère une grande surface par particule afin de permettre aux particules de

carbone d'attirer la plupart des impuretés organiques comme les sous produits pour l'épuration des eaux et les pesticides [25].

Le charbon actif peut être produit à partir de tout matériau contenant du carbone. Pratiquement, on utilise la houille, le bois, la coque de noix de coco, la lignite. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse : on calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores.

### V.3.2 - Fabrication

- **Procédé physique** : le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h. l'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 °C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. Le carbone est consommé par la réaction :



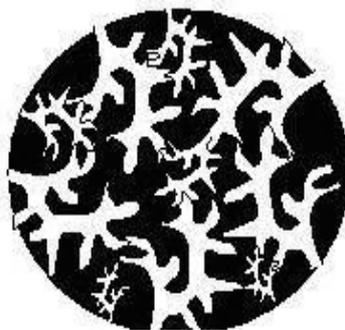
La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense. Elle crée des "tunnels", ce qui développe la microporosité.

- **Procédé chimique** : la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulacions, de tamisage et de conditionnement.

### V.3.3 - Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif [22]:

- **Le volume poreux et la taille des pores** (figure I.5) : selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes: les micropores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et les macropores de diamètre supérieur à 50 nm. Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K et par porosimétrie au mercure (pour les macropores). Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (50 à 70% en volume).



**Figure I.5** Vue (très schématique) d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée [22]

- **La surface spécifique** : c'est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme: de 500 à 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit la surface d'adsorption.

- **Les caractéristiques physiques** : elles permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge. La masse volumique du grain est de 0,6 à 1 g.cm<sup>-3</sup>. La dureté est un paramètre important qui conditionne sa résistance au tassement, à l'attrition et aux vibrations. Elle permet d'évaluer la formation de fines poussières, nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les tuyaux et vannes...).

- **Les fonctions de surface** : Ce sont des radicaux souvent oxygénés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Ils peuvent influencer la sélectivité du matériau pour certaines molécules.

#### V.4 - La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est non seulement fonction de la surface spécifique, mais également de la nature de la substance adsorbée et sa concentration dans l'eau. Elle augmente lorsque [26] :

- la surface spécifique de l'adsorbant augmente ;

- 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 toutefois remarquer que :

- les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que les particules non ionisées ;
- la présence du groupement OH<sup>-</sup> réduit l'adsorption des particules qui les portent ;
- les molécules à chaîne ramifiée sont plus facilement adsorbées que celles non ramifiée mais de même dimension ;
- les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles.

### V.5 - Les différents types de charbon actif

Il existe deux types de charbon actif : le charbon actif en poudre qui est surtout utilisé pour la purification des liquides, et le charbon actif en grain plus ou moins régulier, ou cylindriques s'il ont été obtenus par extrusion d'un mélange de la matière avec un liant qui peut être une résine organique ou du brai. Les charbons en grains sont utilisés essentiellement pour l'adsorption des gaz et des vapeurs [27]. Le tableau I.9 donne les avantages et les inconvénients de ces deux charbons.

**Tableau I.9** : Avantages et inconvénients des deux type de charbon actif [23, 28].

En grain		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisé sous forme de lit filtrant.</li> <li>- Facile à manipuler.</li> <li>- Sa régénération est possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cinétique d'adsorption lente.</li> <li>- Plus coûteux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cinétique d'adsorption rapide.</li> <li>- Moins coûteux.</li> <li>- Leur surdosage est possible en cas de pointe de pollution.</li> <li>- Il favorise la décantation en alourdissant le floc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sa régénération est impossible.</li> <li>- Production des boues à gérer.</li> </ul>

## V.6 - Utilisation de charbon actif dans l'élimination des pesticides présents dans l'eau

Sudhakar et al [29] ont étudié l'adsorption de l'endosulfan sur charbon actif obtenu à partir du bois et qui a subi un prétraitement par HCl et HNO<sub>3</sub>. Les résultats de cette étude montrent que le meilleur rendement est obtenu dans le cas de prétraitement par HNO<sub>3</sub>. La cinétique d'adsorption peut être d'ordre 1 ou 2 dans le cas de l'endosulfan. D'autre part, la capacité d'adsorption est fonction de plusieurs paramètres, elle augmente lorsque :

- la surface spécifique de l'adsorbat augmente ;
- la concentration initiale de soluté augmente ;
- la dose de l'adsorbant augmente.

Griffini et al [30] décrivent un procédé d'élimination de 21 pesticides dosés dans les eaux italiennes par CAP combiné à deux systèmes ; Pulsator système et Dorr système. Les résultats de traitements montrent que le premier est plus efficace. Le mode opérationnel du Dorr système est statique : le CAP est incorporé dans les floes ce qui réduit la vitesse d'adsorption des pesticides et aussi le temps de contact entre le CAP et le pesticide. Par contre le Pulsator système est basé sur un mode dynamique, le CAP et le floculant sont maintenus en suspension ce qui augmente le temps de contact et améliore ainsi l'adsorption des pesticides.

Sudhakar et Dikshir [31] ont étudié l'adsorption de l'endosulfan sur les cinq variétés de charbon en utilisant les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich, et BET. Les résultats montrent que les capacités d'adsorption varient en fonction de la nature du CAP.

Jinxia et al [32] décrivent l'élimination de trois pesticides organophosphorés présents dans des eaux résiduaires par adsorption sur CAP. Les résultats concernant l'adsorption du carbone organique dissous (COD) montrent que les quantités de COD adsorbés augmentent avec l'augmentation des quantités de charbon.

De nombreuses études ont décrit l'influence négative de la concentration en MON sur l'élimination des micropolluants par le charbon actif. Muller et al [33] décrivent les essais fait au laboratoire qui ont montré que l'adsorbabilité de MON augmente avec l'augmentation de la dose de charbon. En présence de l'atrazine comme micropolluant, il se produit une adsorption compétitive entre l'atrazine et la MON qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption du charbon. Pour augmenter la capacité d'adsorption de celui-ci, un prétraitement de l'eau par l'ozone avant l'adsorption est préconisé. Les résultats montrent une augmentation de la quantité d'atrazine adsorbé et une réduction de celle de la MOD.

Pirbazari et al [34] décrivent l'emploi d'un lit fixe de charbon actif pour éliminer l'alachlore et de 1-HC (un de ses métabolites). Les résultats de cette expérience montrent que l'alachlore est mieux adsorbé que (1-HC) et selon l'isotherme de Freundlich la capacité d'adsorption diminue en présence de la MON ainsi que le coefficient de transfert et le coefficient de diffusion.

Pelocani et Snoeyink [35] ont étudié l'adsorption compétitive de deux composés de même taille : un pesticide 'l'atrazine' et le colorant 'bleu de méthyle (BM)' sur cinq variétés de charbon actif en fibre. Dans une première étape l'étude de l'adsorption du BM montre que la capacité d'adsorption augmente avec la taille des pores. La deuxième étape a consisté à étudier l'adsorption de l'atrazine sur les mêmes types de charbon mais avec deux concentrations différentes d'atrazine. Les résultats montrent que pour une faible concentration d'atrazine les meilleurs adsorbants sont le ACF-15 et le ACF-20. Pour une forte concentration c'est le MESO qui a montré les meilleures dispositions. Le dernier essai d'adsorption d'un mélange d'atrazine avec le BM sur les mêmes types de charbon a montré que :

- le BM est adsorbé sur les micropores primaires.
- l'atrazine est adsorbé sur les micropores secondaires.
- la présence du BM diminue la capacité d'adsorption de l'atrazine.

Sotelo et al [2] ont étudié l'adsorption du lindane sur CAG F-400 présent dans une solution aqueuse dans un système en batch, ainsi que l'influence de la dose du charbon et la concentration initiale du lindane sur la cinétique d'adsorption. La signification du coefficient externe de transfert de masse a été confirmée par la comparaison de la valeur estimée par régression non linéaire avec celle obtenue à partir de plusieurs corrélations de littérature. La diffusion extérieure est le mécanisme dominant dans le transport interne.

Baup et al [36] ont étudié l'adsorption de l'atrazine et le diuron sur quatre variétés de charbon en poudre et en grain. Selon les isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir, les résultats montrent que le CAP présente une bonne capacité d'adsorption par rapport à celle de CAG à cause de l'hétérogénéité du (CAG). Le diuron est mieux adsorbé que l'atrazine, dans les deux cas. Cette meilleure adsorbabilité du diuron peut s'expliquer par la structure même des pesticides étudiés. La cinétique d'adsorption dans le CAG est lente par rapport à celle d'un charbon actif en poudre (CAP). Les capacités à long terme du (CAG) sont comparables à celles du (CAP), cela témoigne du fait que le broyage du grain en poudre augmente la facilité d'accès aux sites d'adsorption sans en modifier le nombre et

que l'adsorption des micropolluants sur (CAG) fait appel à une double cinétique diffusionnelle .

Paillard et al [37] ont étudié l'élimination de l'atrazine par différentes filières. L'oxydation  $O_3/H_2O_2$  en amont d'un filtre de CAG pour éliminer l'atrazine devrait permettre d'augmenter d'un facteur de 4 à 5 la durée de vie du CAG et ont aussi montré que la combinaison  $O_3/H_2O_2$  produisait moins de sous produits d'oxydation de l'atrazine que l'ozonation seule. Pour l'ensemble de ces raisons le couplage  $O_3/H_2O_2$ -filtration CAG apparaît comme le meilleur traitement disponible pour combattre une pollution chronique en pesticides azotés.

Giry et al [38] ont étudié l'élimination du carbendazime (produit de dégradation de bénomyl) présents dans les eaux rejetées par les usines de conditionnement des pommes. Les résultats montrent une capacité maximale d'adsorption pour le charbon actif suivi par l'argile et par le charbon de bois. Cependant, l'utilisation d'argile dans l'élaboration d'un filtre est limitée par les risques de colmatage et les performances intégrales de ce matériau. Pour éviter ces problèmes, l'emploi d'un filtre de charbon de bois à la sortie de la station peut constituer une solution de traitement de ces eaux.

Pinker et Henderson [39] ont étudié la performance de deux CAG d'origines différents (bitumineux et noix de coco). Deux tests ont été utilisés pour évaluer les performances des deux charbons ; l'isotherme de Freundlich et un test accéléré en colonne. Les résultats de l'isotherme de Freundlich ont montré que le charbon bitumineux possède une capacité d'adsorption plus élevée que celle du charbon à base de noix de coco pour les mêmes concentrations d'atrazine. Ce travail, long et assez coûteux est remplacé par un test accéléré en colonne (TAC). Les résultats de ce test à aussi confirmé que les performances du charbon à base de noix de coco étaient inférieures à celle du charbon bitumineux. Ce dernier donne de meilleurs résultats pour l'adsorption des matières organiques et très sélectives pour l'adsorption des composés contenant des liaisons doubles carbone-carbone. Ce travail montre que la sélection d'un charbon actif et des conditions opératoires devrait être basée sur l'expérience ou des tests sur colonne, plutôt que sur les isothermes de Freundlich.

Ayele et al [40] ont étudié l'adsorption de quatre triazines (atrazine, simazine, terbutylazine et cyanazine) sur un CAP (F400) ainsi que l'influence du pH et la force ionique sur la capacité d'adsorption. Leurs résultats ont montré que la simazine est mieux adsorbée que l'atrazine, la terbutylazine et la cyanazine. Cela est dû au bas poids moléculaire de simazine ; l'augmentation de poids moléculaire diminue la vitesse

d'adsorption de ces composés. Les résultats montrent que dans un milieu très acide le potentiel zêta du charbon devient positif et que les triazines commencent à se protonner ce qui favorise la diminution de la capacité d'adsorption. L'augmentation de la force ionique du milieu par l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  diminue également l'adsorption de toutes les triazines.

Dalmacija et al [41] ont étudié la biosorption d'un insecticide organochloré (lindane) et un herbicide organophosphoré (quinalphos). La biosorption est un processus qui a un double rôle : l'adsorption sur charbon actif et la dégradation des polluants par les microorganismes.

Les résultats obtenus montrent que :

- le quinalphos est éliminé complètement dans l'eau et présente une grande vitesse de biodégradation et à la fin de traitement le charbon n'est pas saturé.
- la présence du lindane dans l'eau produit une inhibition partielle sur le processus microbiologique dans le biofilm.

Le processus de biosorption est plus efficace pour l'élimination des organophosphorés que des organochlorés.

Ayele et al [42] ont étudié l'adsorption des deux pesticides (atrazine et diuron) sur trois variétés de charbon actif (F-400, PICA, Ceca) et déterminé la cinétique et les isothermes d'adsorption selon les modèles suivants : direct (saturation), Langmuir, Freundlich, Adams-Bohart, Elovich, Kiselev et Fowler-Guggenheim. Les résultats obtenus montrent que :

- les capacités maximales d'adsorption déterminées par le modèle direct et celle de Langmuir sont identiques.
- Le F400 est un meilleur adsorbant pour les deux pesticides mais l'atrazine est mieux adsorbé sur (F-400) que le diuron. Cela est dû à la macroporosité du Ceca et à la microporosité du (F-400).

La capacité maximale d'adsorption dépend de la surface spécifique de l'adsorbant. L'addition des cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) n'influent pratiquement pas sur la capacité d'adsorption sauf dans le cas de diuron (environ 6%) cela peut être expliqué par la formation de complexes. Les résultats montrent aussi que le modèle de Langmuir est celui qui caractérise le mieux un charbon actif et que l'adsorption est un phénomène exothermique.

Vidard et al. [43] ont étudié l'adsorption de l'atrazine sur deux variétés de charbon. Les résultats de l'adsorption de l'atrazine montrent que le CAP est efficace mais ne permet pas de garantir une bonne qualité de l'eau traitée, de même que pour le CAG.

La variabilité des caractéristiques de la ressource ne permet pas de garantir avec l'un ou l'autre de ces traitements appliqué seul, une bonne qualité de l'eau traitée. Pour cela, ils préconisent un nouveau procédé qui couple les deux traitements. Le couplage (CAG+CAP) apporte la sécurité de traitement. L'intérêt de ce traitement est technique et économique :

- Le CAP réduit la concentration des pesticides,
- L'emploi de CAP augmente la durée de vie du lit de (CAG) et facilite sa régénération,
- La réduction des coûts de traitement et la production d'une eau potable de bonne qualité.

#### **V.7 – D'autres utilisations du charbon actif dans le domaine du traitement de l'eau**

Prados et al [44] ont développé une méthode nommée (EBC) pour évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif face à une concentration faible de micropolluant en présence de la matière organique. Ils ont abouti aux résultats suivants :

- avant d'appliquer un modèle il faut connaître le type d'eau et la concentration de micropolluant à traiter.
- la modélisation doit nous permettre d'évaluer la quantité du CAP utilisée et de déterminer d'une façon fiable et précise la durée de vie d'un charbon actif en grain.

Un nouveau procédé (LUCA) utilisé pour l'élimination des chlorures organiques comme les composés organiques volatils (COV) en présence de la matière organique sous forme de (COD) qui diminue la capacité d'adsorption. Le principe de (LUCA) est de mettre en série quatre colonnes de charbon actif en grains. Les résultats de cette étude montrent que dans un lit fixe le mécanisme de diffusion dans les pores est très important et augmente avec l'augmentation du profondeur du lit et aussi que ce procédé donne des rendements d'élimination élevés par rapport à un lit fixe [45].

Urano et al [46] ont étudié l'adsorption de sept composés organiques chlorés (chloroforme, carbontetrachlorite, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, *trans*-1,2-dichloroéthylène, trichloroéthylène et tetrachloroéthylène) sur six variétés de CAG (HC-30, Y-20, 005-S, 007-S, F-400 et ACW). Les résultats obtenus à partir de l'isotherme de Freundlich montrent que le tétrachloroéthylène est le mieux adsorbé de ces composés chlorés. Cela est dû à sa très faible solubilité dans l'eau. La capacité d'adsorption des composés chlorés est classée selon, l'ordre suivant : Tétrachloroéthylène > trichloroéthylène > *trans*-1,2-dichloroéthylène > 1,2- dichloroéthane > carbonatetrachloride > 1,1,1-trichloroéthane. Cette expérience a montré aussi que la constante k est proportionnelle au volume des pores et que la capacité d'adsorption diminue de (10-20%) en présence de la matière organique.

Habituellement, la dernière étape de traitement de l'eau potable est la filtration sur un lit de CAG pour enlever les goûts, les odeurs et autres micropolluants. En présence de la MON la capacité d'adsorption diminue. Pour éviter ce phénomène on a recours à un autre type de charbon actif qu'est le charbon actif en fibre (CAF). Ce dernier a une capacité d'adsorption et une cinétique plus élevées que celle de CAG, et cela est dû à la microporosité du CAF [47]. Brasquet et Cloriec (1997) ont comparé l'efficacité d'un CAF par rapport à un CAG pour l'adsorption statique des micropolluants aromatiques. Les résultats montrent que le premier présente une cinétique et une capacité d'adsorption plus élevées même en présence de la MON.

Bacaoui et al [48] ont étudié les caractéristiques et l'utilisation d'un charbon actif obtenu à partir des grignons d'olives activé par voie physique en présence de la vapeur. Les résultats obtenus montrent que le CAP-SuTa adsorbe mieux que le CAP-GO. Cette différence est expliquée par la différence de porosité. Pour améliorer la capacité d'adsorption de CAP-GO un prétraitement par l'acide chlorhydrique HCl est préconisé.

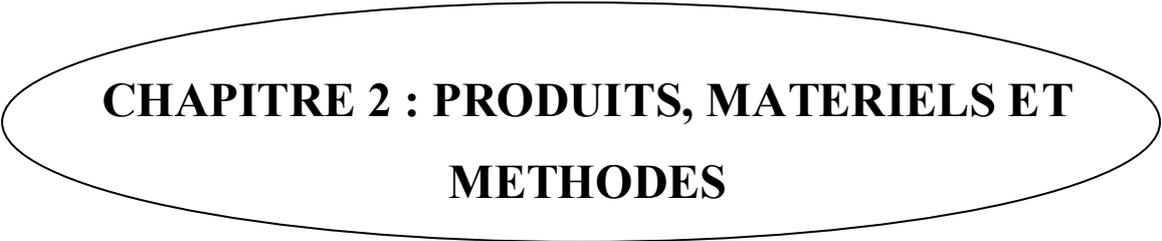
La nature poreuse de charbon actif favorise son application industrielle. Il est utilisé dans la purification de l'air, l'élimination des composés volatils, désodorisation, et le traitement des eaux potables ainsi que comme catalyseur ou support pour catalyseur dans les industries chimiques. Ehiang et al [49] ont déterminé les caractéristiques thermodynamiques d'adsorption de deux composés volatils (benzène et MEK) sur sept variétés de charbon actif et l'influence de la température. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'adsorption dépend du type de charbon et que l'adsorption diminue quand la température augmente.

Zhou et al [50] ont étudié l'adsorption de six composés aromatiques (nitrobenzène, benzaldéhyde, nitro-4-phénol, 4-crésol, phénol et aniline) et une représentation des isothermes d'adsorption sur le charbon actif selon des modèles à deux ou à trois paramètres. Les résultats montrent que la représentation de Freundlich est meilleure que celle de Langmuir pour les modèles à deux paramètres et de même que celle de Jossen-Myers par rapport à celle de Redlich-Pelerson pour ceux à trois paramètres. Ils montrent aussi que les équations à deux paramètres ne conviennent pas bien aux résultats expérimentaux lorsque les concentrations des solutés varient dans les rapports de plusieurs puissances de 10. Une meilleure prévision dans toute la gamme des concentrations étudiées peut être obtenue par les équations à trois paramètres.

L'emploi d'un réacteur Carboflux permet de résoudre les nombreux problèmes posés par l'utilisation du CAP. Les résultats montrent que ce procédé présente plusieurs avantages :

- il réduit pratiquement par dix la consommation du charbon actif ;
- élimine bien les micropolluants ;
- la qualité de l'eau traité est constante en fonction du temps.

En outre, la capacité du réacteur permet un gain économique à l'investissement avec une emprise au sol réduite, élément non négligeable pour certaines collectivités confrontées au problème de la taxe foncière et/ou de l'espace disponible [51].



**CHAPITRE 2 : PRODUITS, MATÉRIELS ET  
MÉTHODES**

## I - PRODUITS ET MATERIELS

- Spectrophotomètre (UV-Visible, UV mini 1240 (SHIMADZU));
- pH mètre MA 5730 (ISKRA);
- Agitateurs magnétiques (Fisherbrand) ;
- Papier filtre qualitatif grade 289 (Sartorius);
- Standard pur de lindane (98,5%) (Aldrich);
- Hexane pour analyse (Merck);
- Sulfate de sodium anhydre (Merck);
- Chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  (Merck) ;
- Acides humiques (Aldrich) ;
- Verreries courantes de laboratoire.

## II - Les charbons actifs en poudre

Les charbons actifs utilisés dans cette étude se présentent sous forme d'une poudre d'une granulométrie inférieure ou égale à 50  $\mu\text{m}$ . Ils proviennent des entreprises : Chemiviron pour le F400 et Pica pour le Picazine. Le tableau II.10 rassemble les principales caractéristiques physico – chimiques des deux charbons [42].

Les deux charbons ont été utilisés après un passage de 12 heures dans une étuve à 105°C pour éliminer toute l'humidité de l'air adsorbée.

**Tableau II.10** : quelques caractéristiques des charbons utilisés [42].

	<b>F400</b>	<b>Picazine</b>
<b>Origine</b>	huile bitumeuse	charbon de bois
<b>Activation</b>	haute température sous $\text{O}_2$	chimique à 500°C
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2.\text{g}^{-1}</math>)</b>	1050 - 1200	640
<b>Indice d'iode (<math>\text{mg}.\text{g}^{-1}</math>)</b>	1050	923
<b>Fonction de surfaces acides (<math>\text{mEq}.\text{g}^{-1}</math>)</b>	0,23	3,5
<b>Structure poreuse</b>	micro	micro

### III - Protocole expérimental

#### III.1 - Equilibre d'adsorption :

Les équilibres d'adsorption sont effectués dans des erlenmeyers contenant 250 ml de solution de concentration initiale de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $C_0$ ) du pesticide à étudier dans l'eau distillée et la dose de charbon est variable (de 50 à 150 mg pour le charbon F400 et le charbon Picazine). Ces solutions sont maintenues sous agitation continue à 50 tr/mn, à une température ambiante de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Ceci nous a permis d'effectuer des isothermes d'adsorption pour lesquelles la durée d'agitation et la concentration en pesticide sont constantes mais où les masses de charbon varient.

Après 3 heures d'agitation, les suspensions sont filtrées sur du papier filtre et les solutions sont analysées afin de déterminer la concentration résiduelle des pesticides  $C_r$ ; la concentration adsorbée est :

$$C_{ad} = C_0 - C_r \quad (6)$$

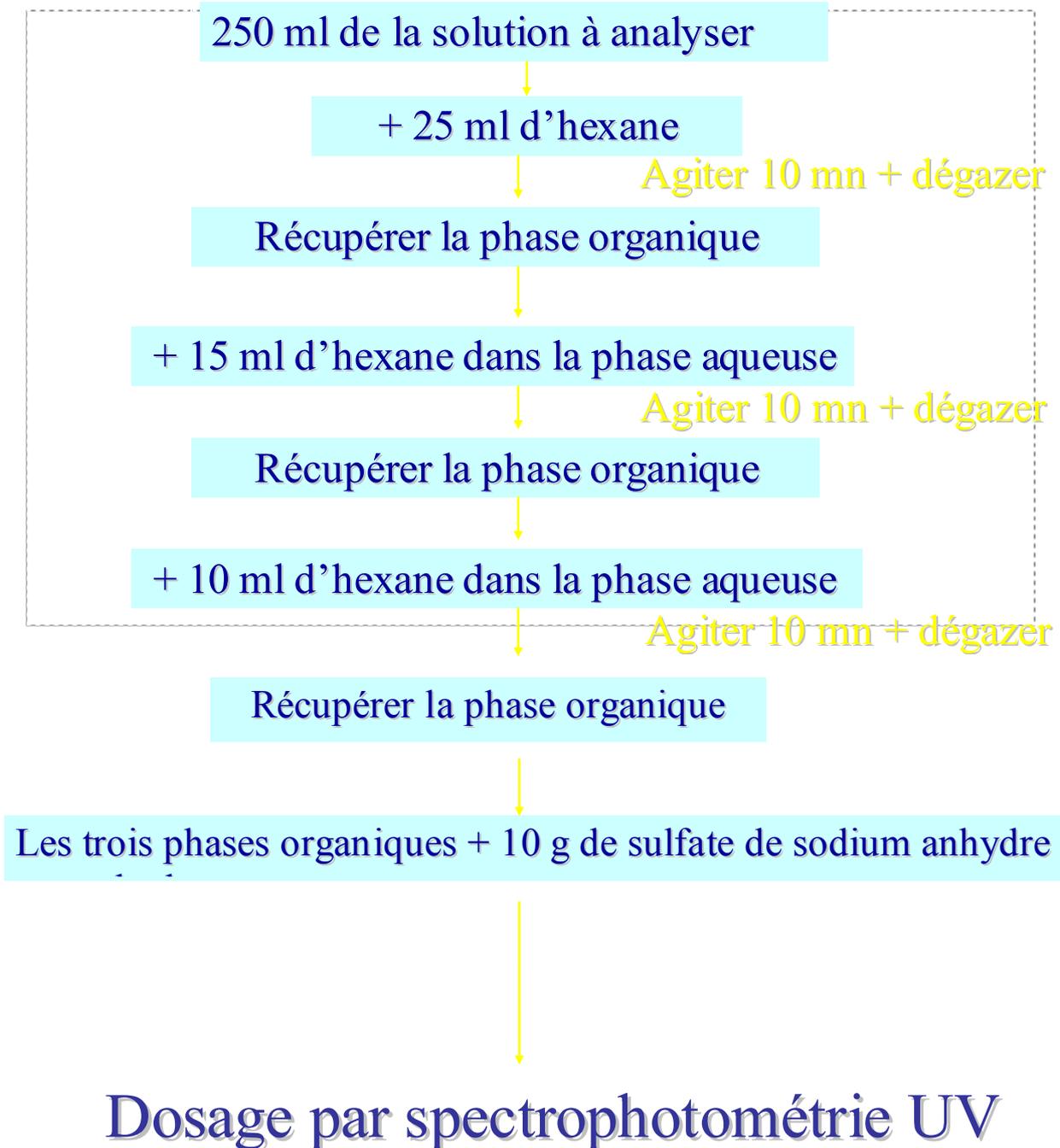
Afin de s'affranchir de toute erreur expérimentale, un flacon témoin sans CAP est traité dans les mêmes conditions. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois.

Pour l'étude de l'influence de la matière minérale sur l'adsorption, une eau synthétique de concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  a été utilisée. Quant à celle de la matière organique naturelle, une solution synthétique préparée à partir d'acides humiques commerciaux à une concentration de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  a été utilisée.

#### III. 2 - Méthode d'analyse

Le protocole expérimental utilisé est le suivant : un volume de 250 ml de la solution aqueuse obtenue après filtration est extrait successivement par trois volumes d'hexane (25, 15 et 10 ml) dans une ampoule à décanter. A chaque fois une agitation manuelle modérée de 10 minutes est appliquée. Après un dégazage, les phases organiques sont récupérées dans des erlenmeyers, déshydratées à l'aide de sulfate de sodium anhydre et dosées par spectrophotométrie UV. Cette méthode présente une très bonne linéarité ( $R^2 > 0,98$ ) entre 5 et  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## Protocole d'extraction



CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

### I - Evaluation de la méthode d'analyse

Un balayage spectral d'une solution à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  a permis de déterminer que la longueur d'onde d'adsorption maximale du lindane est à  $203,5 \text{ nm}$ .

Par la suite, une série de solutions étalons a été préparée à partir d'une solution mère de lindane à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dans l'hexane de manière que l'éventail de concentrations soit plus large que celui de la solution inconnue à analyser.

D'autre part, une série de 10 extractions de solution d'eau distillée dopées à  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du lindane dans l'eau distillée a été réalisée dans le but d'évaluer les capacités de la méthode d'extraction utilisée. Les paramètres suivants peuvent être calculés :

R : rendement d'extraction

$$R = C/C_0 \cdot 100 \quad (7)$$

$\sigma$  : écart – type

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C - C_i)^2}{n - 1}} \quad (8)$$

$C_i$  : la concentration obtenue après l'extraction.

n : nombre de mesure effectuées (n = 10 dans notre cas).

C : moyenne des mesures obtenues.

C.V : coefficient de variation en pourcentage :

$$C.V = \sigma / C \cdot 100 \quad (9)$$

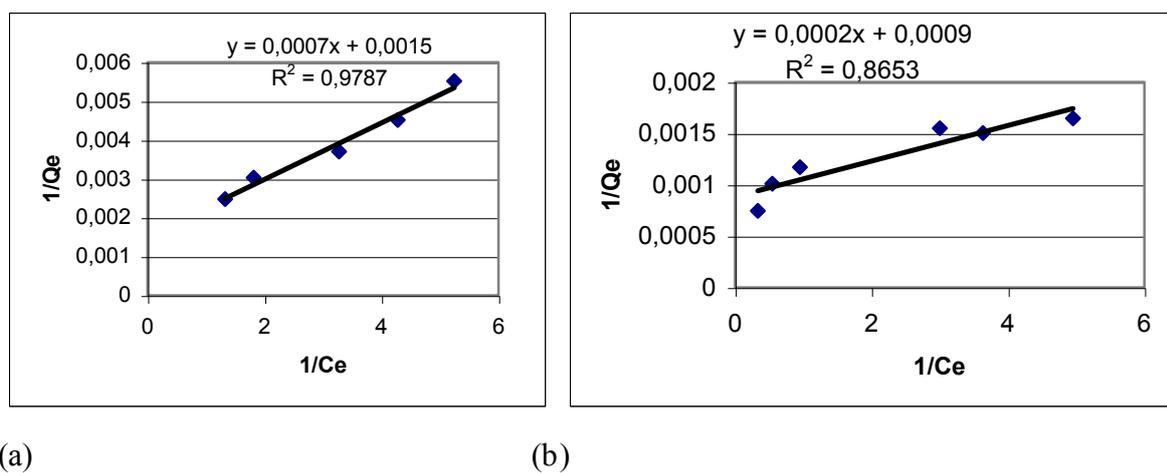
Le rendement d'extraction a été estimé à  $91,32\%$  avec un écart – type de  $0,611$  et un coefficient de variation de  $16,75 \%$ .

Le résultat obtenu (R =  $91,32\%$ ) montre que cette méthode permet une extraction satisfaisante du lindane.

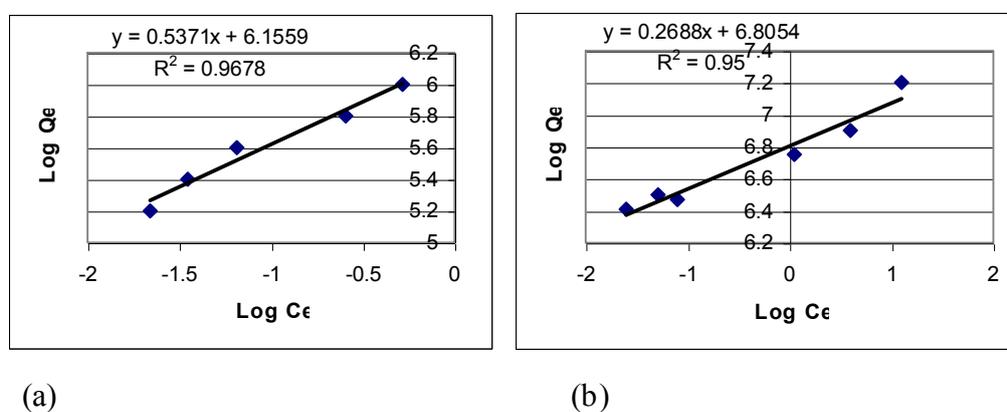
## II – Evaluation des capacités d'adsorption des deux CAP

### II.1 - Adsorption du lindane seul

Le tableau III.11 présente les résultats des isothermes obtenus par le protocole décrit dans le chapitre "matériels et méthodes". Les paramètres ont été déterminés par les modélisations de Freundlich et Langmuir après le tracé des graphiques (figure III.6 et III.7) à partir des couples (Log Qe, Log Ce) et (1/Qe et 1/Ce) respectivement.



**Figure III.6 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)



**Figure III.7:** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)

**Tableau III.11** : Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée avec les CAP F400 et Picazine par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ )

	Freundlich			Langmuir		
	$R^2$	$1/n$	$K_f$	$R^2$	$Q_m$	$b$
Picazine	0,97	0,54	471,5	0,98	666,7	2,14
F400	0,95	0,27	903,0	0,87	1111,0	5,00

Les résultats obtenus montrent les écarts d'adsorption entre les deux CAP, le F400 présente une meilleure adsorption pour le lindane.

L'adsorption d'un soluté sur CAP est fonction de la surface spécifique de ce dernier, de la distribution de sa porosité, de la nature et de la proportion des groupements de surface. Il faut ajouter la nature et la quantité en ions de surface en ce qui concerne les charbons bruts comme dans notre cas [42]. Le CAP F400 possède une surface spécifique supérieure à celle du Picazine, ce qui peut expliquer la meilleure adsorption du lindane.

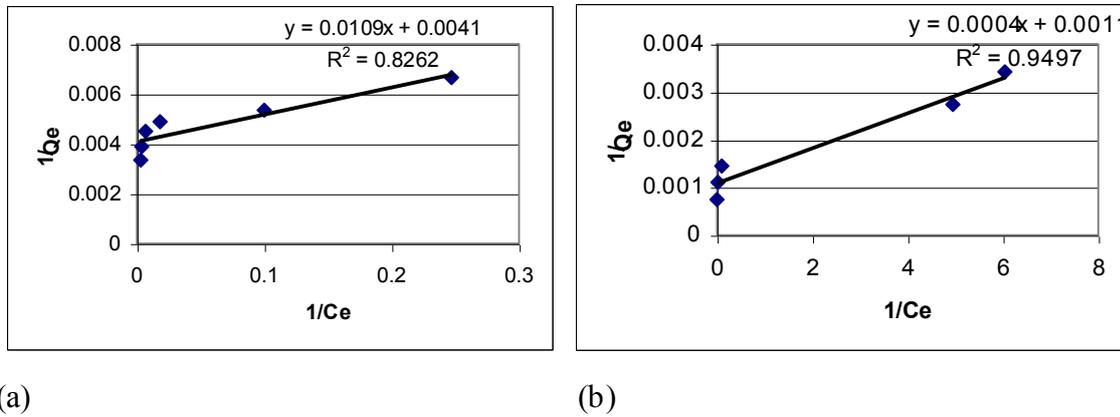
A la valeur du pH à laquelle nous avons travaillé (autour de 5,5), le lindane est sous la forme moléculaire et ne présente pas de charge électrique. Par conséquent, il n'y a pas de mécanisme de type ionique au cours de son adsorption. Il faudrait plutôt parler d'interaction de type physique mettant en jeu les forces de London-Van Der Waals dont il résulte une interaction de faible intensité appelée physisorption [52].

Par conséquent, l'adsorption de ce pesticide est de type hydrophobe directement liée à la surface spécifique des particules du charbon.

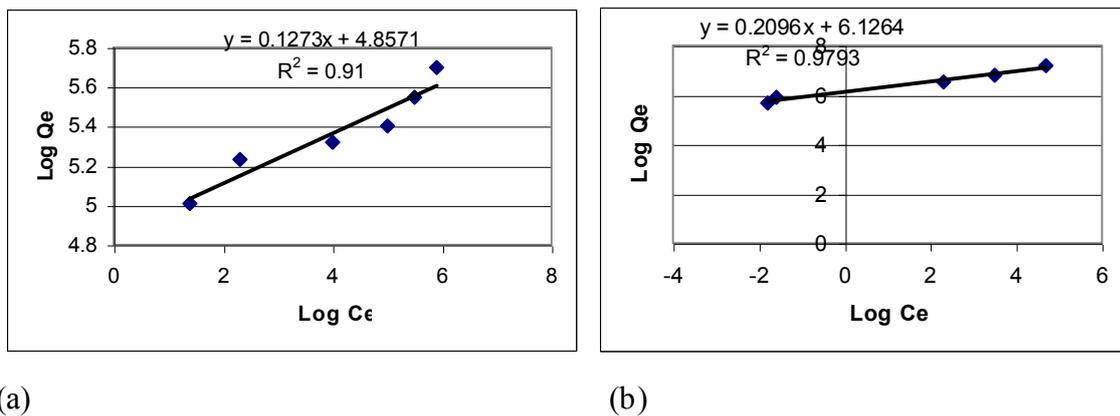
## II.2. - Influence de la présence de la MON sur l'adsorption du Lindane :

L'étude de l'influence de la présence de la MON sur l'adsorption du Lindane sur les deux CAP a été faite sur une eau synthétique préparée à partir d'acides humiques commerciaux (Aldrich) dans de l'eau distillée, d'une concentration de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  et a été par la suite dopée à un niveau de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du pesticide. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus ont été linéarisés

selon les deux modèles de Freundlich et Langmuir. Les paramètres obtenus après le tracé des graphiques (figure III.8 et III.9) à partir des couples (Log Qe, Log Ce) et (1/Qe, 1/Ce) sont rapportés dans le tableau III.12.



**Figure III.8 :** Isothermes d’adsorption (Langmuir) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)



**Figure III.9 :** Isothermes d’adsorption (Freundlich) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Tableau III.12 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l’eau distillée + la MON avec les CAP F400 et Picazine par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $mg \cdot g^{-1}$  et  $b$  en  $mg \cdot L^{-1}$ )

	Freundlich			Langmuir		
	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub>	b
Picazine	0,91	0,13	128,7	0,83	243,9	0,38
F400	0,98	0,21	458,0	0,95	909,0	2,75

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des deux CAP a diminué pour ce pesticide en présence des acides humiques par rapport à l'eau distillée. Ils montrent aussi que le F400, grâce à sa surface spécifique plus grande, présente toujours de meilleures capacités d'adsorption que le Picazine.

Les valeurs des pourcentages de réduction des capacités d'adsorption des deux CAP en présence de la MON par rapport à l'eau distillée sont les suivantes :

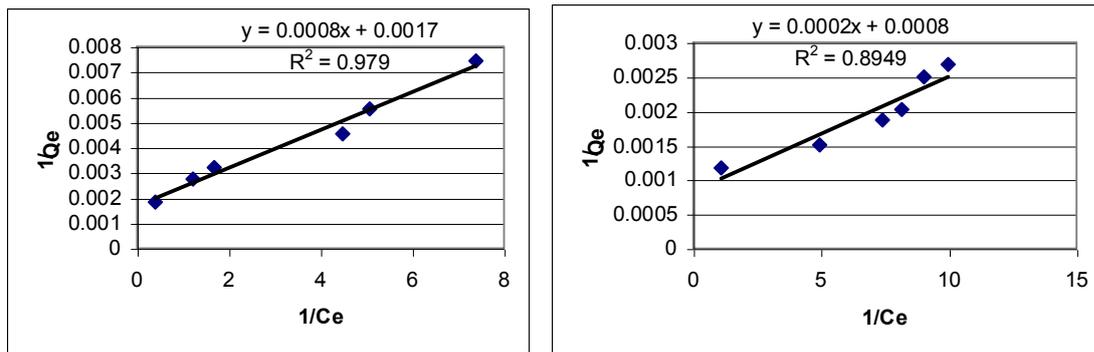
- Pour le Picazine : 69,17% (selon le modèle de Freundlich) et 63,42% (selon le modèle de Langmuir) ;
- Pour le F400 : 49,28% (selon le modèle de Freundlich) et 18,18% (selon le modèle de Langmuir).

La réduction des capacités d'adsorption est due en partie aux interactions pesticide -acides humiques. Leur association donne formation à des complexes et par conséquent modifie les caractéristiques de l'adsorption. Ce phénomène a été déjà signalé dans la littérature [53].

Les acides humiques sont par définitions des produits apolaires, très hydrophobes et de grande taille. Leur adsorbabilité a été déjà mise en évidence [54]. Elle dépend de leur nature, de leur origine et du type de charbon. Leur adsorption diminue le nombre de sites disponibles pour les micropolluants et pourrait même bloquer l'accès aux pores, diminuant aussi la capacité d'adsorption du CAP.

### II.3 - Influence de la présence des ions calcium :

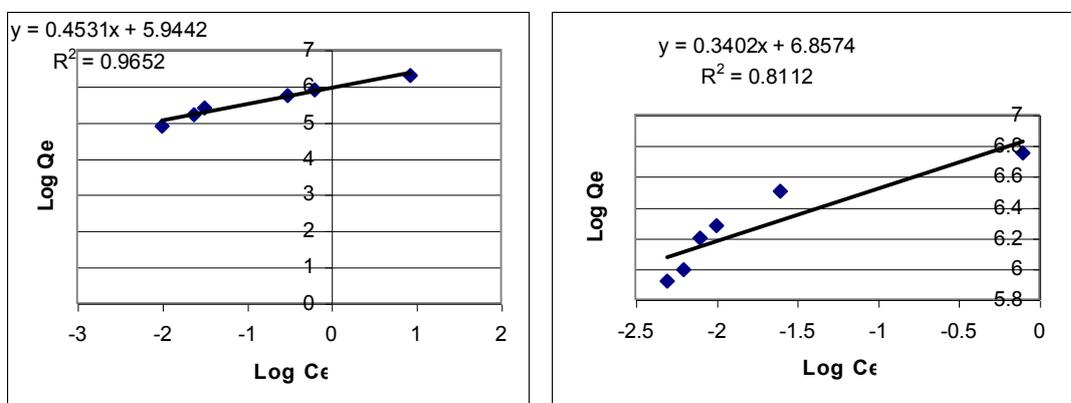
L'étude de l'influence des ions calcium sur l'adsorption du lindane pour les deux CAP a été faite sur une eau synthétique préparée à partir de  $\text{CaCl}_2$  dans l'eau distillée d'une concentration de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du lindane. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus ont été linéarisés selon les modèles de Freundlich et Langmuir. Les paramètres obtenus après le tracé des graphiques (figure III.10 et III.11) à partir des couples  $(\log Q_e, \log C_e)$  et  $(1/Q_e, 1/C_e)$  sont rapportés dans le tableau III.13.



(a)

(b)

**Figure III.10 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane +  $Ca^{2+}$  sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)



(a)

(b)

**Figure III.11 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane +  $Ca^{2+}$  sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)

**Tableau III.13 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée en présence des ions calcium avec les CAP F400 et Picazine par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $mg.g^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $mg.g^{-1}$  et  $b$  en  $mg.L^{-1}$ )

	Freundlich			Langmuir		
	$R^2$	$1/n$	$K_f$	$R^2$	$Q_m$	$b$
Picazine	0,97	0,45	381,5	0,98	588,2	2,13
F400	0,81	0,34	950,9	0,90	1250,0	4,0

Les ions calcium ont eu peu d'influence sur l'adsorption du lindane puisqu'ils ne modifient pas les capacités d'adsorption des deux CAP aux erreurs expérimentales près (évaluées à 16,75%).

Les valeurs des pourcentages de réduction des capacités d'adsorption des deux CAP en présence des ions calcium sont les suivantes :

- Pour la Picazine : 19,09% selon Freundlich et 11,77% selon Langmuir ;
- Pour le F400 : 5,04% selon Freundlich et 12,5% selon Langmuir.

Les ions calcium sont en effet déterminant du potentiel zêta des particules du CAP qu'ils peuvent neutraliser en favorisent ainsi l'adsorption des composés chargés négativement. Mais dans le cas des molécules non chargées (comme c'est le cas du lindane, au pH de travail), le potentiel négatif du CAP n'a pas d'influence déterminante sur leur fixation [55]. Par conséquent, les ions calcium n'ont que peu d'influence sur l'adsorption du lindane.

## **Conclusion générale**

L'augmentation considérable de la production des pesticides, leur utilisation à grande échelle et l'apparition sur le marché de nombreuses molécules nouvelles posent de très graves problèmes de contamination de l'environnement et des milieux aquatiques en particulier. Cette forme de pollution pose un problème de santé publique car ces micropolluants chimiques présentent un danger potentiel pour l'homme et leur élimination des eaux potables nécessitent un traitement fort coûteux. Dans ce contexte, l'utilisation du charbon actif (en poudre ou en grains) reste une méthode de choix et ce malgré son prix car il permet de s'affranchir des inconvénients des méthodes d'oxydation. D'autre part, il est facile à mettre en œuvre et permet d'éliminer un grand nombre de molécules.

Les résultats obtenus lors de ce travail montrent que l'utilisation d'un charbon actif en poudre pour éliminer le lindane (ou un autre pesticide) nécessite une étude préalable car l'efficacité de ce procédé est influencée par certains paramètres :

- le choix du type « charbon actif en poudre » : opter toujours pour un matériau avec une grande surface spécifique,
- bien connaître la composition de la matrice de l'eau surtout en matière organique car son adsorption influence négativement celle des pesticides (contrairement aux ions  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Ce travail doit être poursuivi avec d'autres molécules de pesticides pour voir l'influence de la co - adsorption et surtout tester d'autres types de charbons actifs fabriqués avec des matériaux locaux de récupération tels que les chutes de liège et la sciure de bois afin d'abaisser le prix de revient de ce procédé.

## Bibliographie

- [1] C. Delile, Transfert des pesticides dans les milieux aquifères, Savoie-Technoloc, Université de Savoie, 1999.
- [2] J. L. Sotelo, G. Ovejero, J. A. Delgado et I. Martinez, Adsorption of lindane from water onto GAC: effet of carbon loading on kinetic behavior, *Chimical Engireering Journal*, 87, 111-120, 2002.
- [3] Association française pour l'étude des eaux AFFE, les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales Rapport n°2 : les organochlorés et autres, Paris, 1981.
- [4] OMS, L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique, Genève, 1991.
- [5] B. Deymie, J. L. Multon et D. Simon ; Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires, volume n°4, Technique et Documentation, Paris, 1981.
- [6] G. Andre, V. Dartailh, F. Maksud, S. Pak-Blaés, J. Fournier ; Ecolochimie, Chimie appliquée à l'environnement, Association cultures et techniques : Nantes, 1994.
- [7] R. Boussahel ; Recherche et dosage des résidus de Delthamétrine dans certains aliments, Thèse de magister, ENP, Alger, 1996.
- [8] K.M. Moussau, R. Boussahel, D. Harik ; Pesticide et environnement. Utilisation, Contrôle, Recherche des résidus dans l'eau et les aliments, Bulletin International de l'Eau et de l'Environnement, *EDILINF-EAU*, 5-12, 1999.
- [9] C. Margoum, Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2003.  
[http : // www.lyon.cemagref.fr/doc/thèse/margoum/chapitre A.pdf](http://www.lyon.cemagref.fr/doc/thèse/margoum/chapitre_A.pdf)
- [10] Memotec n°8, L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable, 1-2, 2002.
- [11] H.M.G. Van Der Werf, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, courrier de l'INRA, N° 31, 5-22, août 1997.
- [12] F. Ramade, Mc Graw Hill, Elément d'écologie, Ecologie appliqué, Mcgraw-Hill, 3<sup>eme</sup> Edition, Paris, 1982.

- [13] Association française pour l'étude des eaux AFFE; les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales Rapport N°1 : les organophosphorés et autres, Paris, 1980.
- [14] F. Ramade, Ecotoxicologie, 2<sup>ème</sup> Edition, Edition Masson, Paris, 1979.
- [15] [http// : www.mce-info.org](http://www.mce-info.org).
- [16] CORPEN, Programme d'action contre la pollution des eaux par les produits phytosanitaire provenant des activités agricoles, octobre 1993.
- [17] Eau et rivières de Bretagne, Etude de la contamination des eaux superficielles de Bretagne par les produits phytosanitaires, CORPEN, 2001.
- [18] R. Boussahel, S. Bouland, M. K. Moussaoui et A. Montiel, Removal of pesticides residues in water using nanofiltration process, *Desalination*, Vol. 132, 205-209, 2000.
- [19] D. Gau - Jous ; La pollution des milieux aquatique, aide-mémoire, Technique et Documentation, 2<sup>ème</sup> Edition, Edition Lavoisier, Paris, 1995.
- [20] [http// : www.Ihobe.es/ Infra est uras/ HCH/](http://www.Ihobe.es/Infra%20est%20uras/HCH/)
- [21] Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets des polluants sur l'environnement, Manuel sur l'environnement, Catalogue des normes anti-pollution, Volume 3, Ministère fédéral de la coopération économique et du développement, Edition Vieweg, Alman, 1996.
- [22] G. Grévilot, Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux, Culture Sciences - Chimie, Laboratoire des sciences du génie chimique – CNRS - ENSIC, Nancy, 2004.
- [http: //culturessciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article](http://culturessciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article) Traitement COV Sol Micropor.html
- [23] R. Desjardins ; Traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> Edition, Edition Lavoisier, Paris, 1990.
- [24] D. Raveau et M. Baudu, Etude de la compétition entre la matière organique d'eaux naturelles et les pesticides lors de l'adsorption sur charbon actif, Proceeding des Journées d'Information sur l'Eau de Poitiers, Communication N° 80, 16 p, 1998.
- [25] [http// :www.brita.be/fr/on\\_tap/questions\\_ontap.html](http://www.brita.be/fr/on_tap/questions_ontap.html)
- [26] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux, 3<sup>ème</sup> Edition, Edition CEBEDOC SPRL, Liège, 1996.
- [27] R. Perrin et J. P. Scharff ; Chimie industrielle, tome 2, Edition Masson, Paris, Barcelone, 1995.

- [28] Degrémont ; Mémento Technique de l'eau, 8<sup>ème</sup> Edition, Technique et Documentation, Paris, 1978.
- [29] Y. Sudhakar et A. K. Dikshit, Kinetics of endosulfan sorption on to wood charcoal, *Journal of Environment Science and Health*, Vol. 34, N°4, 587-615, 1999.
- [30] O. Griffini, M. L. Bao, D. Burrini, D. Santianni, C. Barbieri et F. Pantanni, Removal of pesticides during the drinking water treatment process at Florence water supply, Italy, *Journal of Water SRT Aqua*, Vol.48, N°5, 177-185, 1999.
- [31] Y. Sudhakar et A. K. Dikshit, Adsorption selection for endosulfan removal from water environment, *Journal of Environment Science and Health*, Vol. 34, N°1, 97-118, 1999.
- [32] H. Jinxia et Z. Hongtao, Treating mixed waste water containing three organophosphorus pesticides by activated carbon adsorption, *Water Treatment*, N°4, 441-447, 1989.
- [33] U. Muller, F. Hess et E. Worch, Impact of organic matter adsorbability on micropollutant removal by activated carbon, *Journal of Water SRT Aqua*, Vol.45, N°6, 273-280, 1996.
- [34] M. Pirbazari, B. N. Badriyha et R. J. Miltner, GAC Adsorption desing for removal of chlorinated pesticides, *Journal of Environmental Engineering*, Vol.117, N°1, 80-100, 1991.
- [35] C. Pelekani et V. L. Snoeyink, Competitive adsorption between atrazine and methyl blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon 38*, 1423-1436, 2000.
- [36] S. Baup, D. Wolbert et A. Laplanche, Adsorption de pesticides sur charbon actif : comparaison entre charbon actif en poudre et le charbon actif en grain, Proceeding des Journées d'Information sur l'Eau de Poitiers, Communication N° 78, 11 p, 1998.
- [37] H. Paillard, D. Cléret et M. M. Bourbigot, Elimination des pesticides azotés par oxydation et par adsorption sur charbon actif, Proceeding des Journées d'Information sur l'Eau de Poitiers, Communication N°12, 15 p, 1998.
- [38] G. Giry, J. Ayele et C. Gauthier, Elimination du carbendazime contenu dans les eaux de conditionnement de fruits par adsorption sur différents matériaux, *Environmental Science and Technology*, Vol. 22, N° 7, 803-811, 2001.
- [39] B. Pinker et W. D. Henderson, L'influence de la matière première sur les performances du charbon actif en grains utilise pour le traitement de l'eau potable, Proceeding des Journées d'Information sur l'Eau de Poitiers, Communication N° 9, 7 p, 1998.

- [40] J. Ayele, P. Levasseur et M. Mazet, Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre, *Journal of Water SRT Aqua*, Vol. 45, N° 1, 28-34, 1996.
- [41] B. Dalmacija, Z. Tamas, D. Miskovic, E. Karlovic et O. Petrovic, The biosorption of selected pesticides from water by biologically activated carbon, *Water Science and Technology*, Vol. 26, N° 9-11, 1991-1994, 1992.
- [42] J. Ayele, V. Leclerc et P. Coullault, Efficiency of three activated carbon for the adsorption of atrazine and diuron-use of some models, *Journal of Water SRT Aqua*. Vol. 47, N°1, 41-45, 1998.
- [43] V. Vidard et J. Magnin, Efficacité de l'adsorption des pesticides par le charbon actif, *L'Eau, L'Industrie, les Nuisances*, N° 161, 50-53, 1993.
- [44] M. J. Prados, P. Roche, G. Dagois et J. M. Philipot, Elimination de l'atrazine par adsorption sur charbon actif : modélisation du phénomène, *TSM*, N° 7-8, 427-429, 1994.
- [45] C. Munz et M. Boller, Design considerations for the removal of chlorinated organics with layered upflow carbon adsorbers (LUCA), *Water supply*, Vol.7, 191-202, 1989.
- [46] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa et K. Fujie, Adsorption of chlorinated organics compounds on activated carbon from water, *Water Research*, Vol.25, N°12, 1459-1469, 1991.
- [47] I. M. Gullon et R. Font, Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers, *Water Research*, Vol.35, N° 2, 516-520, 2001.
- [48] A. Baçaoui, A. Yaacoubi, C. Bennouna, A. Dahbi, J. Ayele et Mazet, Characterisation and utilisation of new activated carbon obtained from Moroccan olive wastes, *Journal of Water SRT Aqua*, Vol. 47, N°2, 68-75, 1998.
- [49] H. L. Ehiang, C. P. Huang, C. P. Chiang, The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon : thermodynamic aspects, *Chemosphere* 46, 143-152, 2002.
- [50] M. L. Zhou, G. Martin, modélisation de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en réacteur discontinu par le modèle de fixation en surface, *Environmental Science and Technology*., Vol. 14, N° 1, 71 – 81, 1993
- [51] J. Pérot, J. Magnin et M. C. Huaw, Traitement des micropolluants par un nouveau procédé : application à l'élimination des pesticides, *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, N° 210, 51-53, 1999.
- [ 52 ] V. Leclerc, Etude de la co-adsorption des molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 1995.

[53] J. Ayele, B. Fabre et M. Mazet, Influence de l'origine et de la nature des acides humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol. 6, N°4, 381-394, 1993.

[54] J. De Laat, Contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains, Interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1988.

[55] J. Ayele et J. Yaacoubi, sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bicarbonate, essai de modélisation, *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol 12, N°2, 389-406, 1999.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b> Classification des pesticides suivants les dangers qu'ils présentent pour la santé	04
<b>Tableau I.2 :</b> Différentes familles chimiques de pesticides	05
<b>Tableau I.3 :</b> Persistance de certains pesticides dans le sol.	08
<b>Tableau I.4 :</b> Valeurs guides de certains pesticides.	09
<b>Tableau I.5 :</b> Persistance de certains pesticides dans les eaux de rivière	12
<b>Tableau I.6 :</b> Persistance des insecticides organochlorés dans les sols.	13
<b>Tableau I.7 :</b> Etude de la contamination des eaux superficielles de Bretagne par les produits phytosanitaires en 2000.	14
<b>Tableau I.8 :</b> Quelques propriétés physico – chimiques de lindane.	18
<b>Tableau I.9 :</b> Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.	24
<b>Tableau II.10 :</b> Quelques caractéristiques des charbons utilisés.	33
<b>Tableau III.11 :</b> Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée avec les CAP F400 et Picazine par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $K_f$ en $\text{mg.g}^{-1}$ , $Q_m$ en $\text{mg.g}^{-1}$ et $b$ en $\text{mg.L}^{-1}$ )	39
<b>Tableau III.12 :</b> Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée + la MON avec les CAP F400 et Picazine par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $K_f$ en $\text{mg.g}^{-1}$ , $Q_m$ en $\text{mg.g}^{-1}$ et $b$ en $\text{mg.L}^{-1}$ )	40
<b>Tableau III.13 :</b> Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée en présence des ions calcium avec les CAP F400 et Picazine par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $K_f$ en $\text{mg.g}^{-1}$ , $Q_m$ en $\text{mg.g}^{-1}$ et $b$ en $\text{mg.L}^{-1}$ )	42

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Répartition du marché mondial 2001 par catégorie de produits	06
<b>Figure I.2 :</b> La formule développée du lindane.	17
<b>Figure I.3 :</b> Isomères du HCH.	17
<b>Figure I.4 :</b> Le phénomène d'adsorption.	19
<b>Figure I.5 :</b> Vue (très schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée.	23
<b>Figure III.6 :</b> Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)	38
<b>Figure III.7:</b> Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)	38
<b>Figure III.8 :</b> Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)	40
<b>Figure III.9 :</b> Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).	40
<b>Figure III.10 :</b> Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane + $\text{Ca}^{2+}$ sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)	42
<b>Figure III.11 :</b> Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane + $\text{Ca}^{2+}$ sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)	42